

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



Université de Batna 2
Faculté de Technologie
Département d'Électronique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en SCIENCES
Spécialité : Électronique

OPTION

Microélectronique

Par

FAHIMA KHALED

THÈME

Effet de l'électrode transparente sur les propriétés des cellules
solaires en hétérojonction à base de silicium

Soutenue le 12/02/2017

Devant le jury composé de :

M. Abdelhamid Benhaya	Pr. Univ de Batna	Président
M. Abdesselam Bouloufa	Pr. Univ de Sétif	Rapporteur
M. Ramdane Mahamdi	Pr. Univ de Batna	Co-Rapporteur
M. Abdelhak Ferhat-Hamida	Pr Univ de Sétif	Examineur
M. Fayçal Djeffal	Pr. Univ de Batna	Examineur
M. Azeddine Chelouche	Pr. Univ de Bejaïa	Examineur
M. Kamal Djessas	Pr. Univ de Perpignan	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre d'un accord programme entre le laboratoire Electrochimie et Matériaux « EM » de l'université Ferhat Abbès de Sétif et le laboratoire PROCédés Matériaux et Énergie Solaire « PROMES » de Perpignan.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Kamal Djessas Professeur à l'université de Perpignan de m'avoir accueillie dans son laboratoire en mettant à ma disposition les moyens nécessaires pour l'accomplissement de mon travail.

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont à mon encadreur Monsieur Abdesselam Bouloufa Professeur à l'université Ferhat Abbès de Sétif pour sa grande disponibilité et son suivi tout au long de la réalisation de ce travail. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour toutes les opportunités qu'il m'a offerte pour mener à bien ce travail.

Je remercie également mon co-encadreur Monsieur Ramdane Mahamdi Professeur à l'université de Batna 2 pour son intérêt, ses conseils ainsi que ses remarques constructives dans la rédaction de ce manuscrit.

Mes vifs remerciements vont à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'en faire partie afin de juger ce travail de thèse:

M. Abdelhamid Benhaya Professeur à l'université de Batna 2 en qualité de Président.

M. Fayçal Djeflal Professeur à l'université de Batna 2 en qualité d'examineur.

M. Abdelhak Ferhat Hamida Professeur à l'université de Sétif en qualité d'examineur.

M. Azeddine Chelouche Professeur à l'université de Béjaïa en qualité d'examineur.

Au terme de ce parcours, je remercie tous ceux qui me sont chers pour leur attention, soutien et encouragements qui m'ont accompagnée tout au long de ces années.

Sommaire

Introduction générale	1
Références de l'introduction générale	4
Première partie	7
Chapitre 1	7
1 Cellule solaire photovoltaïque	7
1.1 Introduction	7
1.2 Rayonnement solaire	7
1.3 Absorption du rayonnement	8
1.4 Recombinaison et durée de vie des porteurs libres	10
1.4.1 Recombinaison radiative « bande à bande »	10
1.4.2 Recombinaison Auger	11
1.4.3 Recombinaison Shockley Read Hall	11
1.4.4 Longueur de diffusion des porteurs minoritaires	13
1.5 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	13
1.5.1 Absorption optique	15
1.5.2 Séparation des porteurs	15
1.5.3 Collecte des porteurs	16
1.6 Efficacité quantique	18
1.6.1 Réponse spectrale	18
1.7 Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque	19
1.7.1 Modèle à une diode	19
1.8 Paramètres d'une cellule solaire	20
1.8.1 Caractéristique courant-tension	20
1.8.2 Courant de court-circuit	21
1.8.3 Tension de circuit ouvert	22
1.8.4 Facteur de forme	22
1.8.5 Efficacité ou rendement	23

1.9	Effets résistifs	24
1.9.1	Effet de la résistance série	24
1.9.2	Effet de la résistance shunt	25
1.10	Effet de la température	25
1.11	Modélisation de la cellule solaire	26
1.11.1	Réduction des pertes optiques	26
1.11.2	Réduction des pertes de recombinaison	26
1.11.3	Modélisation du contact avant	27
1.12	Contraintes d'optimisation d'une cellule solaire	27
1.13	Filières photovoltaïques	28
1.13.1	Silicium monocristallin	29
1.13.1.1	Cellule solaire au silicium cristallin	29
1.13.1.2	Cellule solaire à haut rendement	31
1.13.2	Filière du silicium amorphe	32
1.13.3	Filière des chalcogénures	33
1.13.3.1	Filière du CdTe	34
1.13.3.2	Filière du CIS	34
1.13.4	Cellules III-V multijonctions	35
1.13.5	Filière organique et hybride	35
1.14	Conclusion	36
	Références du chapitre 1	37
Chapitre 2		41
2	Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	41
2.1	Introduction	41
2.2	Propriétés des OTC	42
2.2.1	Propriétés cristallographiques	43
2.2.2	Propriétés électriques et optiques	44
2.3	L'oxyde de zinc (ZnO)	45
2.3.1	Propriétés cristallographiques	46
2.3.2	Structure de bandes	48
2.3.3	Propriétés optiques	49
2.3.4	Propriétés électriques	50
2.3.4.1	Conductivité et mobilité	51
2.3.4.2	Dopage du ZnO	52
2.4	Techniques de dépôt	54
2.4.1	Dépôts chimiques	54
2.4.2	Dépôts physiques	55
2.5	Applications de l'oxyde de zinc	58

2.6 Conclusion	59
Références du chapitre 2	60
Deuxième partie	64
Chapitre 3	64
3 Élaboration des films ZnO:Al	64
3.1 Introduction	64
3.2 Protocole expérimental	64
3.3 Pulvérisation cathodique et effet magnétron	65
3.3.1 Principe de base et effet magnétron	66
3.3.2 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	66
3.3.3 Dispositif expérimental	68
3.4 Mode opératoire	69
3.4.1 Préparation des substrats	70
3.4.2 Dépôt des couches	71
3.5 Conclusion	72
Références du chapitre 3	73
Chapitre 4	74
4 Caractérisation des films ZnO:Al	74
4.1 Propriétés structurales	74
4.1.1 Diffraction aux rayons X	74
4.1.1.1 Principe de la diffraction par rayons X	74
4.1.1.2 Mode opératoire	76
4.1.2 Morphologie	80
4.2 Caractérisation optique	81
4.2.1 Principe du dispositif de mesure	81
4.2.2 Spectres de transmission optique	82
4.2.3 Détermination du gap	83
4.3 Caractérisation électrique	86
4.3.1 Principe de la mesure	86
4.3.2 Mesure par effet Hall	87
4.3.2.1 Principe de la mesure	87
4.3.2.2 Dispositif expérimental:	89
4.4 Conclusion	92
Références du chapitre 4	93

Chapitre 5	94
5 Simulation de la cellule superstrate	94
5.1 Introduction	94
5.1.1 Principe général de l'AMPS-1D	95
5.2 Simulation numérique	97
5.2.1 Structure et paramètres de la cellule solaire superstrate	97
5.3 Application à la cellule solaire au silicium	101
5.3.1 Simulation de la structure n-ZnO:Al/p-Si	102
5.3.1.1 Influence de l'épaisseur de l'absorbeur sur les performances de la cellule solaire superstrate	103
5.3.1.2 Influence du dopage de l'absorbeur	105
5.3.1.3 Contact métallique arrière	106
5.3.2 Structure de la cellule n ⁺ -ZnO:Al/p-Si/p ⁺ -Si/Al	109
5.3.3 Comportement de la cellule en présence du BSF	109
5.3.4 Effet de la variation de l'épaisseur de l'absorbeur en présence du BSF	110
5.3.5 Influence du dopage du BSF sur les performances de la cellule superstrate	111
5.3.6 Effet du BSF sur le comportement des minoritaires	112
5.3.7 Densité de courant des porteurs	115
5.3.8 Réponse spectrale de la cellule n ⁺ -ZnO:Al/p-Si/p ⁺ -Si/Al	116
5.4 Conclusion	117
Références du chapitre 5	118
Conclusion générale et perspectives	120

Liste des figures

1.1	Les types de recombinaison dans un semiconducteur a) bande à bande b) Auger c) Shockley Read Hall.	12
1.2	Mécanismes de capture et d'émission de porteurs (1): capture d'un élec- tron, (2): émission d'un électron, (3): capture d'un trou, (4): émission d'un trou, (1)+(3): recombinaison indirecte, (1)+(2): piégeage d'élec- trons, (3)+(4): piégeage de trous.	12
1.3	Effet photovoltaïque.	14
1.4	Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. . .	14
1.5	Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérojonction.	17
1.6	Efficacité quantique.	18
1.7	Schéma électrique équivalent du modèle à une diode.	20
1.8	Caractéristique $I - V$ d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairément.	21
1.9	Facteur de forme FF	23
1.10	Effet de la résistance a) série b) shunt.	25
1.11	Structure de bandes d'énergie dans la direction [100] et [111].	29
1.12	Structure de base d'une cellule solaire au silicium cristallin.	31
1.13	Réduction de la réflexion par texturation de La surface.	32
1.14	Cellule solaire à haut rendement PERL [29]	32
1.15	Cellule à base de silicium amorphe.	33
1.16	Structure d'une cellule à base de a) CdTe b) CIGS.	35
1.17	Cellule multijonctions GaInP/GaAs.	36
1.18	Rendements des différentes filières photovoltaïques.	37
2.1	Classification des oxydes transparents conducteurs.	43
2.2	Structure sphalérite (zinc blende) du sulfure de zinc.	44
2.3	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F.	46
2.4	Structures cristallines du ZnO:a) cubique rocksalt (B1), cubique zinc blende (B3) et hexagonale wurtzite (B4).	47
2.5	Structure des bandes d'énergie du ZnO.	48
2.6	Spectre de transmission du ZnO pour différents dopages.	50

2.7	Pulvérisation cathodique.	56
2.8	Dépôt par dip-coating.	57
2.9	Dépôt par spin-coating.	58
3.1	Dispositif expérimental de séchage pour l'élaboration des nanoparticules de ZnO:Al.	65
3.2	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.	67
3.3	Schéma de principe du pulvérisateur cathodique.	68
3.4	Dispositif expérimental du pulvérisateur cathodique.	70
4.1	Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'un cristal.	75
4.2	Diffractomètre de rayons X Philips PW 1729 a) technique de mesure b).	76
4.3	Spectre de diffraction aux rayons X de la poudre ZnO:Al (3%).	77
4.4	Spectre de diffraction aux rayons X de la couche ZnO:Al (3%).	78
4.5	Spectre de diffraction du ZnO:Al (3%) pour des différentes puissances.	80
4.6	Morphologie en surface de la couche ZnO:Al à 3%.	81
4.7	Spectrophotomètre (INSA de Toulouse).	82
4.8	Courbes de transmission des couches ZnO:Al dans les régions UV-Vis-IR a) pour différentes puissances b) pour $P = 50$ W.	82
4.9	$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour différentes puissances.	83
4.10	$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ a) $P=30$ W b) $P=40$ W.	84
4.11	$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ c) $P=50$ W d) $P=60$ W.	85
4.12	Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes.	87
4.13	Géométrie pour les mesures par effet Hall.	87
4.14	Appareillage des mesures électriques par effet Hall: a) Modèle HMS-5300 b) Montage de l'échantillon.	89
4.15	Affichage des paramètres électriques mesurés par effet Hall.	90
4.16	Graphe de mesures V-I par effet Hall.	91
5.1	Structure de la cellule superstrate au silicium microcristallin.	98
5.2	Réflectance en incidence normale de l'aluminium (Al), l'argent (Ag) et l'or (Au).	99
5.3	Spectre solaire standard AM1.5G a) Données exprimées en $W/m^2/nm$ b) Flux de photons en $cm^2/s/20 nm$	100
5.4	Fenêtre principale du logiciel AMPS-1D.	101
5.5	Caractéristique courant-tension de la cellule solaire superstrate à l'obscurité et sous illumination.	102

5.6	Variation des performances de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur: (a): J_{cc} et η ; (b): V_{co} et FF	104
5.7	Variation du rendement quantique en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur.	105
5.8	Caractéristiques courant-tension pour différents dopages de l'absorbeur.	106
5.9	Bandes d'énergie à l'interface métal/silicium: a) régime de déplétion b) régime d'accumulation.	107
5.10	Performances photovoltaïques de la cellule superstrate pour différentes barrières.	108
5.11	Caractéristique $J - V$ de la cellule solaire avec et sans BSF.	110
5.12	Performances de la cellule solaire en fonction du dopage de la fine couche p^+	112
5.13	Diagramme de bande de la cellule solaire superstrate sans BSF.	113
5.14	Diagramme de bande de la cellule solaire superstrate avec BSF.	113
5.15	Concentration des porteurs minoritaires (électrons).	114
5.16	Concentration des porteurs majoritaires (trous).	114
5.17	Densité de courant des trous.	115
5.18	Densité de courant des électrons.	115
5.19	Densité de courant totale.	116
5.20	Réponse spectrale de la cellule solaire superstrate avec et sans BSF et leur différence ΔQE	117

Liste des tableaux

2.1	Comparaison des propriétés du ZnO avec d'autres matériaux à large gap.	45
2.2	Propriétés électriques de films ZnO purs et dopés indium à température ambiante.	53
3.1	Paramètres de dépôt des couches ZnO:Al	72
4.1	Pics de diffraction de la poudre ZnO:Al (3%).	78
4.2	Pics de diffraction de la poudre ZnO:Al (JCPDS).	79
4.3	Mesures d'effet Hall en fonction de l'épaisseur.	91
5.1	Paramètres de simulation de la structure n-ZnO:Al/p-Si.	98
5.2	Barrières Schottky de jonctions métal/p-Si [4].	107
5.3	Performances de cellules solaires avec et sans BSF.	111

Introduction générale

De nos jours, les énergies renouvelables sous toutes leurs formes: éolienne, solaire thermique, photovoltaïque, hydroélectrique et biomasse suscitent un vif intérêt dans le monde entier car elles sont inépuisables à très long terme puisqu'elles proviennent directement de phénomènes naturels liés à l'énergie du soleil, de la terre ou de la gravitation.

En effet, l'augmentation du besoin énergétique mondial et par conséquent l'accroissement de la consommation de l'énergie primaire pousse à prévoir une diminution importante, voire même un épuisement des réserves d'énergie fossile sans oublier le risque des dangers potentiels de l'utilisation intensive des énergies fissiles.

Parmi ces différentes énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque représente aujourd'hui une sérieuse alternative aux énergies non renouvelables qui sont destinées à disparaître.

Le photovoltaïque est certainement la nouvelle technologie de l'énergie et probablement de toute l'industrie. Il possède un potentiel important et la plus forte dynamique en matière de recherche, développement et innovation grâce aux progrès considérables dans la production mondiale d'électricité qui repose sur la transformation directe des rayons lumineux du soleil en énergie électrique au moyen de cellules solaires photovoltaïques. L'enjeu majeur est l'augmentation du rendement photovoltaïque tout en diminuant le prix de revient des cellules solaires. Les recherches s'amplifient de plus en plus à travers le monde pour de nouvelles structures et de nouveaux matériaux pour la conception de telles cellules [1–3].

Bien que la première cellule solaire ait été réalisée aux années 50, la technologie photovoltaïque n'a été utilisée qu'une décennie plus tard pour des applications spatiales et ce n'est qu'au début des années 70 que la technologie du silicium est rapidement devenue attractive pour les applications terrestres [4]. Cette technologie domine toujours et constitue environ 90% du marché photovoltaïque mondial grâce à son développement intensif dans le monde de la microélectronique .

Dans ce contexte, une nouvelle structure de cellule solaire superstrate en hétérojonction est proposée pour faire l'objet de ce travail de thèse. Dans un premier temps, notre objectif est l'étude des performances d'une cellule de base de type n^+ -ZnO:Al/p-Si/Al formée d'une tranche de silicium de type p utilisée comme absorbeur et sur laquelle sera déposée une couche mince d'oxyde de zinc dopée aluminium à 3% servant de fenêtre optique et d'électrode transparente. Le contact métallique arrière étant l'aluminium.

Dans un deuxième temps, une fine couche de silicium fortement dopée est introduite en face arrière pour aboutir à la structure de type n^+ -ZnO:Al/p-Si/ p^+ -Si/Al. La simulation numérique des deux structures à l'aide du simulateur unidimensionnel AMPS-1D spécialisé dans l'analyse des structures microélectroniques et photoniques nous permettra d'optimiser les différents paramètres des cellules [5–7]. Une comparaison entre les deux structures déterminera l'influence du BSF sur les performances de la cellule et notamment sur le rendement.

Dans la première partie de ce manuscrit, des généralités sur la technique de conversion photovoltaïque ainsi que le principe de fonctionnement d'une cellule solaire sont abordés tout en spécifiant les différents paramètres constituant la cellule [8–10]. Les principales filières photovoltaïques ont également été explorées [11] depuis la première génération de cellules solaires correspondant à celle du silicium monocristallin

jusqu'aux filières organique et à colorant en passant par les cellules en couches minces et multijonctions [12–17].

Cette première partie s'achève après une étude sur les oxydes transparents conducteurs notamment le ZnO:Al qui a servi comme électrode transparente et fenêtre optique pour notre cellule solaire superstrate [18–20].

La deuxième partie de cette thèse est consacrée tout d'abord au dépôt de couches minces de ZnO:Al par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence [21–25] à partir d'une cible constituée d'une poudre d'oxyde de zinc dopée à 3% et élaborée par la technique sol-gel.

Les paramètres optiques des couches ainsi obtenues sont déterminés à partir d'un spectrophotomètre et des mesures par effet Hall ont permis de déduire les paramètres électriques. Ces résultats de caractérisation sont alors exploités dans la simulation numérique des cellules proposées afin d'étudier leurs performances et aboutir au meilleur rendement.

Références de l'introduction générale

- [1] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J.J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, and B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:112–123, 2013.
- [2] O. Schultz, S. W. Glunz, and G. P. Willeke. Multicrystalline Silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12:553–558, 2004.
- [3] P. Würfel. *Physics of Solar Cells From Principles to New Concepts*, 2005.
- [4] A. Goetzberger and V. U. Hoffmann. *Photovoltaic solar energy generation*, volume 112. Springer, 2005.
- [5] S. Fonash. *Solar Cell Device Physics*. Elsevier, 2010.
- [6] S. Fonash. A One-Dimensionnal Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures. 2006.
- [7] B. Sopori. Thin-film Silicon Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [8] H. Mathieu and H. Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Paris, Dunod, 6ème édition, 2009.
- [9] A. Ricaud. *Photopiles solaires. De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [10] S. M. Sze and Kwok. K.Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 3 edition, 2007.
- [11] A. Ricaud. Les dossiers de La Lettre du Solaire. *Cythelia*, 1:1–10, 2011.
- [12] M. A. Green. Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements. *Semiconductor Science and Technology*, 8:1–12, 1993.
- [13] H. Kanaan. Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs). Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2009.
- [14] D. M. Trung. Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, Etude des systèmes réticulables. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2009.

- [15] R. H. Bube. *Photovoltaic Material*, volume 1. Imperial College Press, UK, 1998.
- [16] D. Lincot. Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives d'application à l'habitat. 2008.
- [17] F. Abdo. Croissance de Couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2007.
- [18] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72:126501–126529, 2009.
- [19] Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. In *Proceedings of the IEEE 98*, volume 98, pages 1255–1268, 2010.
- [20] H. Morkoç and Ü. Özgür. *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. John Wiley-VCH, 2009.
- [21] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 351:247–253, 1999.
- [22] X -j. Wang, H. Wang, W. li. Zhou, x. Gang. Li, and Jun. Yu. Preparation and character of textured ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates by RF magnetron sputtering. *Materials Letters*, 65:2039–2042, 2011.
- [23] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira, and R. Martins. Characterization of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on polymeric substrates. *Vacuum*, 64:233–236, 2002.
- [24] D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma, Q. P. Wang, R. W. Gao, and H. L. Ma. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 158:43–48, may 2000.
- [25] Z. A. Wang, J. B. Chu, H . B. Zhu, Z. Sun, Y . W. Chen, and S. M. Huang. Growth of ZnO:Al films by RF sputtering at room temperature for solar cell applications. *Solid-State Electronics*, 53:1149–1153, 2009.

Première partie

Chapitre 1

Cellule solaire photovoltaïque

1.1 Introduction

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique de différentes longueurs d'ondes (allant des ondes radio aux rayons gamma) produit par les réactions thermonucléaires qui transforment dans son noyau, l'Hydrogène en Hélium. Cette énergie nous est transmise sur terre par rayonnement. Parmi les différentes sources d'énergie renouvelable, l'énergie photovoltaïque a une importance majeure. Elle est exclusivement dominée par les technologies des semiconducteurs utilisées dans les piles solaires. La demande croissante suscite une recherche permanente de cellules moins chères et plus efficaces.

1.2 Rayonnement solaire

Le soleil, source d'énergie quasi illimitée dont la température de surface est voisine de 5800 °C présente un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0,5\ \mu\text{m}$ pour une puissance d'environ $60\ \text{MW}$ soit un total de $9,5 \times 10^{25}\ \text{W}$ [1]. Cette irradiance est pondérée par divers facteurs à la surface de la terre: absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, conditions climatiques, latitude du lieu d'observation et saison. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques, il a été institué la notion d'Air Mass (AM) [2] qui permet de quantifier la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au

zénith.

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1.1)$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta=0^\circ$ et $AM=1$, la notation utilisée est $AM1$ alors que $AM0$ correspond à l'irradiance hors atmosphère.

$AM0$ est utilisé pour les applications spatiales basé sur ASTM standard E490. Le spectre utile pour les applications terrestres est le $AM1.5$ basé sur ASTM standard G173 [3].

Le spectre solaire $AM1.5G$ donne une irradiance de 970 W/m^2 arrondie à 1 kW/m^2 . L'intensité I_D reçue à la surface de la terre peut être calculée à l'aide de l'équation:

$$I_D = 1,353 \times (0,7^{AM})^{0,678} \quad (1.2)$$

1.3 Absorption du rayonnement

L'optimisation de la conversion de l'énergie solaire en électricité requiert que le matériau semiconducteur constituant la cellule photovoltaïque ait une capacité d'absorber le maximum possible de photons de différentes énergies du spectre solaire qui seront transformés en charges électriques libres. Ces dernières doivent diffuser dans le matériau sans se recombiner pour générer le photocourant, puis traverser une barrière de potentiel afin de contrôler la tension. La collecte des charges libérées fournit alors la puissance électrique [4].

Un photon d'énergie $h\nu$ au minimum égale au gap du semiconducteur E_G peut faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en cédant son énergie [5].

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} \geq E_G \quad (1.3)$$

où λ est la longueur d'onde du photon en μm , E_G l'énergie de gap en eV, h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. L'équation (1.4) permet de déduire la longueur d'onde maximale qui peut contribuer à la création de porteurs. Elle est

donnée par la relation:

$$\lambda \leq h \frac{c}{E_G} \approx \frac{1,24}{E_G} \quad (1.4)$$

L'intensité lumineuse $I(x)$ et le flux de photons $\Phi(x)$ à la distance x de la surface du matériau obéissent à la loi de BEER-LAMBERT donnée par l'équation (1.5).

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda).x) \Leftrightarrow \Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\alpha(\lambda)x) \quad (1.5)$$

où I_0 et Φ_0 sont respectivement l'intensité et le flux incident en $x=0$ et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption du matériau (m^{-1}) [6].

Le flux incident peut également être exprimé en fonction du coefficient de réflexion R du matériau selon l'équation:

$$\Phi(x) = (1 - R)\Phi_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.6)$$

L'absorption diminue lorsque la longueur d'onde λ augmente. Les faibles longueurs d'onde sont absorbées près de la surface du matériau créant des paires électron-trou près de la surface, alors que pour les grandes longueurs d'onde, les paires électron-trou sont générées plus loin de la surface.

Afin d'absorber tous les photons du spectre solaire y compris les photons infrarouges dont l'énergie est inférieure à 1eV, il est nécessaire de choisir un matériau semiconducteur parmi ceux à petit « gap ». Cependant, la valeur de la tension de sortie étant directement proportionnelle à la largeur de la bande interdite, un compromis s'impose sur la valeur de ce gap qui est généralement comprise entre 1 et 1,5 eV.

Lorsque l'énergie du photon incident est suffisante, un électron de la bande de valence est transféré vers la bande de conduction. L'énergie minimale du photon apte à réaliser cette transition est le seuil d'absorption optique. La transition de la bande de valence à la bande de conduction dépend de la nature du gap du semiconducteur selon qu'il soit direct ou indirect [7]. En supposant que chaque photon absorbé crée

une paire électron-trou, le taux de génération de porteurs est donné par:

$$G(x) = G_n(x) = G_p(x) = \alpha\Phi(x) = \alpha(1 - R)\Phi(x) \quad (1.7)$$

1.4 Recombinaison et durée de vie des porteurs libres

Lorsqu'un matériau semiconducteur est soumis à une excitation (thermique, lumineuse, etc.), son équilibre est rompu et des porteurs en excès apparaissent. Ces porteurs restent libres jusqu'à ce qu'ils perdent leur énergie, c'est-à-dire qu'ils se recombinaient [6]. Différents phénomènes de recombinaison peuvent exister au sein du semiconducteur. Certains sont intrinsèques au matériau comme les phénomènes Auger et radiatifs alors que d'autres dépendent de la qualité du matériau [8] [9].

Pour un porteur de type n, le taux de recombinaison R_n est:

$$R_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (1.8)$$

où τ_n est la durée de vie des porteurs de type n qui correspond au temps moyen entre la création d'une paire électron-trou et sa recombinaison et Δn représente la concentration de porteurs en excès exprimée en (cm^{-3}).

1.4.1 Recombinaison radiative « bande à bande »

Cette recombinaison est spontanée et correspond à la transition d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence avec émission d'un photon comme représenté sur la figure (1.1.a). Ce photon peut éventuellement être absorbé et engendrer la formation d'une nouvelle paire électron-trou [10].

1.4.2 Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est non radiative et implique l'interaction de trois particules. Lorsqu'une paire électron-trou se recombine, l'énergie libérée est transférée à un autre porteur libre (électron ou trou) sous forme d'énergie cinétique dissipée par la suite par interaction avec les phonons. La figure (1.1.b) donne un exemple de ce type de transition bande à bande dans le cas d'un transfert d'énergie à un électron libre [11].

1.4.3 Recombinaison Shockley Read Hall

Les deux premiers phénomènes sont intrinsèques au matériau et sont donc inévitables alors que la recombinaison Shockley Read Hall est directement liée à la qualité du matériau utilisé. C'est le type de recombinaison indirecte où un défaut du réseau ou une impureté située à une énergie E_R dans la bande interdite agit comme centre de recombinaison pour le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces défauts piègent des électrons et des trous libres qui se recombinent s'ils sont présents simultanément au voisinage du défaut. Un type de porteur peut facilement être capturé selon le niveau énergétique E_R introduit par les centres recombinants ainsi que par rapport au sommet de la bande de valence et par les sections efficaces de capture des électrons σ_n et des trous σ_p (figure 1.1.c).

La relation entre le taux de recombinaison et la durée de vie τ est donnée par le modèle de Shockley Read et Hall suivant l'équation (1.9) en tenant compte des quatre mécanismes possibles qui correspondent aux transitions de capture d'électrons (c_n) et de trous (c_p) sur le centre situé à l'énergie E_R ainsi que les transitions inverses d'émission d'électrons (e_n) et de trous (e_p) vers les bandes correspondantes (figure 1.2).

$$R_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} = R_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} = R \quad (1.9)$$

Lorsque les centres recombinants sont situés au milieu de la bande interdite (cas prépondérant) et les coefficients de capture c_n et c_p sont très proches, l'expression du

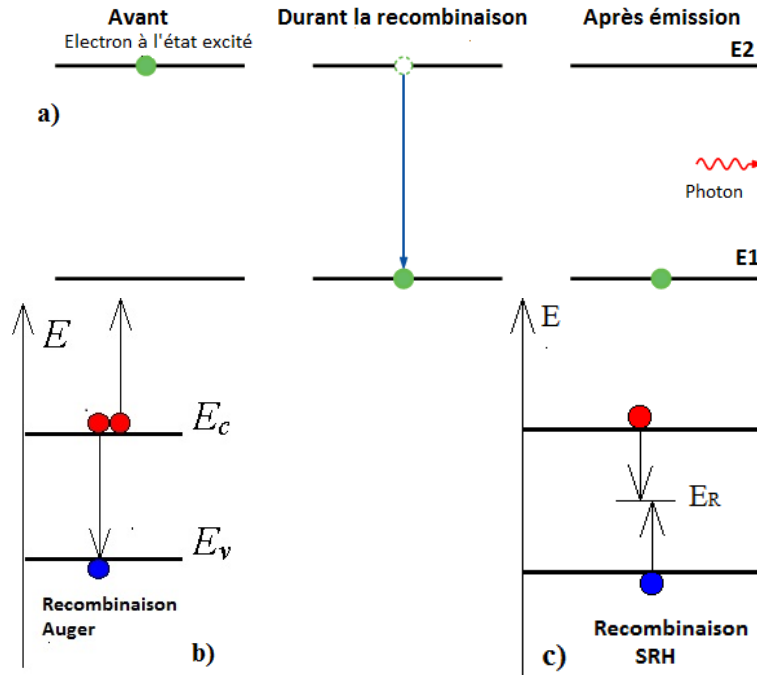


FIGURE 1.1 – Les types de recombinaison dans un semiconducteur a) bande à bande b) Auger c) Shockley Read Hall.

taux de recombinaison R se met sous la forme :

$$R = \frac{1}{\tau_0} \frac{np - n_i^2}{2n_i + n + p} \tag{1.10}$$

La durée de vie limitée τ_{SRH} dans le silicium type p est donnée par l'équation (1.11).

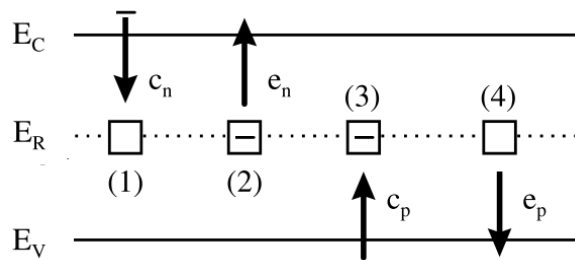


FIGURE 1.2 – Mécanismes de capture et d'émission de porteurs (1): capture d'un électron, (2): émission d'un électron, (3): capture d'un trou, (4): émission d'un trou, (1)+(3): recombinaison indirecte, (1)+(2): piègeage d'électrons, (3)+(4): piègeage de trous.

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{no}(p_o + p_1 + \Delta n) + \tau_{po}(n_1 + \Delta n)}{p_o + \Delta n} \tag{1.11}$$

Les paramètres τ_{no} et τ_{po} sont donnés par les équations (1.12) et (1.13).

$$\tau_{no} = \frac{1}{\sigma_n N_t v_{th,e}} \quad (1.12)$$

$$\tau_{po} = \frac{1}{\sigma_p N_t v_{th,t}} \quad (1.13)$$

Les termes n_1 et p_1 représentent les concentrations d'électrons et de trous réduites au niveau du défaut E_R .

1.4.4 Longueur de diffusion des porteurs minoritaires

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires (L_p dans un matériau de type n et L_n dans un matériau de type p) caractérise la distance que peuvent atteindre les porteurs photogénérés avant de se recombiner. Elle est donnée par l'équation:

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (1.14)$$

1.5 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Cette énergie se traduit par la création d'une paire électron-trou, ce qui entraîne une différence de répartition de charges créant ainsi une différence de potentiel électrique: c'est l'effet photovoltaïque (figure 1.3) [12].

Selon la région de leur création par les photons incidents (Emetteur, Zone de Charge d'Espace et Base), les porteurs libres possèdent un comportement différent.

Dans les zones électriquement neutres (p) et (n), les porteurs minoritaires générés par les photons diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace (ZCE) sont

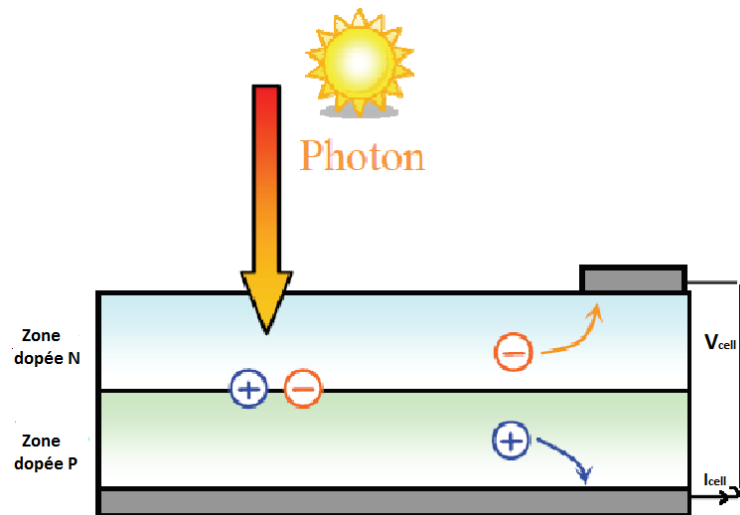


FIGURE 1.3 – Effet photovoltaïque.

propulsés par le champ électrique \vec{E} vers la région où ils deviennent majoritaires (figure 1.4). Ces porteurs de charges contribuent donc au courant de la cellule photovoltaïque par leur diffusion: cette composante est appelée « courant de diffusion » [13].

Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou créées par les photons sont dissociées par le champ électrique. L'électron est propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p, donnant naissance à un courant de génération [14].

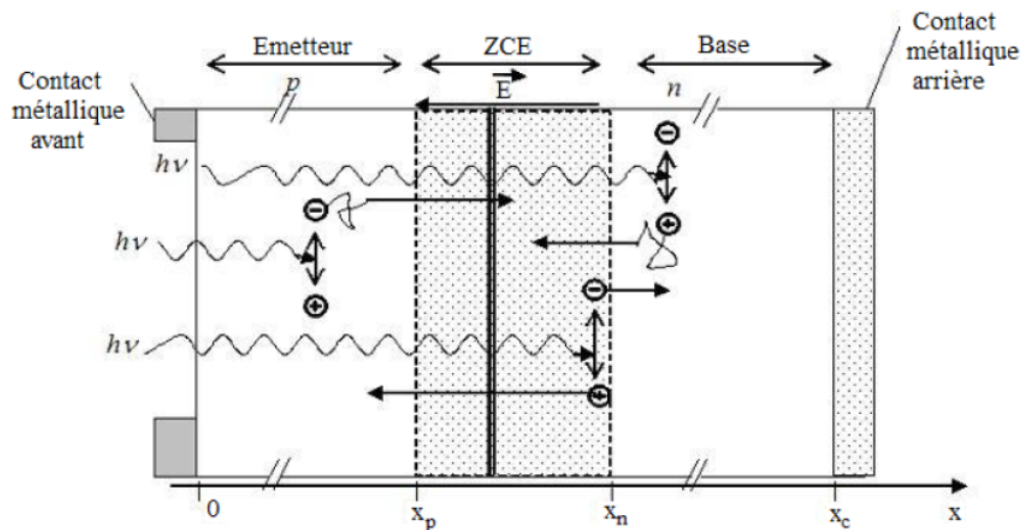


FIGURE 1.4 – Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Dans le but d'assurer un bon rendement de conversion, un dispositif photovol-

taïque doit permettre [12]:

1. L'absorption de l'énergie lumineuse incidente, ce qui nécessite un matériau qui doit absorber le maximum du spectre solaire. Pour un semiconducteur à grand gap, l'absorption sera limitée aux petites longueurs d'onde, dans l'ultra-violet, alors que la partie la plus importante du spectre solaire se situe dans le visible et le proche infra-rouge. Pour absorber un maximum de photons, il faudra donc un semiconducteur possédant un petit gap. Une valeur optimale du gap du matériau utilisé comme absorbeur se situe vers 1,5 eV.
2. La conversion de l'énergie absorbée en énergie chimique via la création de porteurs de charges libres. Le matériau doit donc posséder une transition possible entre les niveaux énergétiques correspondants à l'état lié et à l'état libre.
3. Le transport des charges libres à travers le substrat d'où une qualité cristalline et chimique élevée est requise pour le substrat.
4. La collecte des porteurs de charge libres dans un circuit extérieur à l'aide de contacts électriques très peu résistifs.

1.5.1 Absorption optique

Dans le processus de conversion photovoltaïque, l'absorption des photons constitue l'étape de base. Un photon d'énergie $h\nu$ (eV) excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau d'énergie plus élevée. Ainsi, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) représente une grandeur physique importante pour un matériau semiconducteur photovoltaïque. Ce coefficient est lié à l'énergie du gap E_G (eV) en fonction des énergies des photons incidents.

1.5.2 Séparation des porteurs

Le phénomène de séparation des porteurs a lieu grâce à un champ électrique permanent et indestructible. Le plus souvent, il est généré à l'interface de deux zones

d'un même semiconducteur dont les concentrations en porteurs libres sont différentes (Homojonction) ou de deux semiconducteurs de nature et de type différents (Hétérojonction) [15].

Dans le cas d'une hétérojonction, les matériaux semiconducteurs utilisés ont des gaps différents de manière que le gap du premier soit inférieur au gap du deuxième $E_{G1} < E_{G2}$.

En effet, les photons d'énergies inférieures à E_{G2} traversent le semiconducteur frontalement sans être absorbés. On dit que celui-ci agit comme une fenêtre optique (figure 1.5). Les discontinuités de bandes (effets de pics) gênent le passage des porteurs en créant une barrière de potentiel et un champ électrique antagoniste. Mais, ces barrières sont très minces et peuvent souvent être franchies par effet tunnel.

Dans la conversion photovoltaïque, il est important de noter que l'hétérojonction est nettement plus avantageuse que l'homojonction [16]. Cet avantage se manifeste surtout pour les faibles longueurs d'onde puisque celles-ci sont absorbées dans la zone de charge d'espace où le rendement quantique est maximal. Elles améliorent le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert d'une cellule photovoltaïque, car la majeure partie de la lumière est absorbée dans la région de la jonction où la collecte est très efficace.

1.5.3 Collecte des porteurs

Tout porteur de charge mobile ayant pu diffuser (par effet d'un gradient de concentration) jusqu'à la zone de charge d'espace sera vigoureusement drainé vers le côté n pour les électrons et le côté p pour les trous. Dès que les porteurs de charge se trouvent dans une zone de leur type, ils ne risquent plus de se recombiner autrement que par les défauts du réseau ou de la surface. Ils sont alors collectés par une grille métallique où ils peuvent circuler sans contrainte.

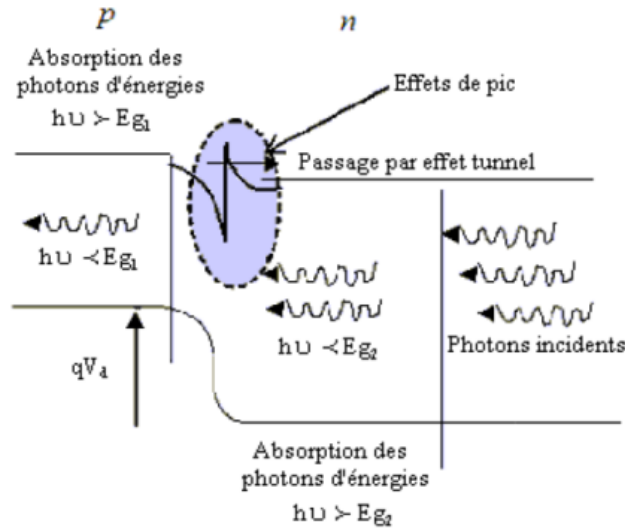


FIGURE 1.5 – Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérojonction.

Pendant la collecte, des courants de diffusion de trous et d'électrons se développent autour de la jonction et créent au voisinage immédiat de celle-ci une barrière de potentiel V_d qui s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Cette barrière de potentiel est définie par la relation (1.15).

$$V_d = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (1.15)$$

où N_A , N_D et n_i sont respectivement le nombre d'atomes accepteurs, donneurs et intrinsèques exprimés en (cm^{-3}), q la charge du porteur en Coulomb, T la température en Kelvin et k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). Le terme $V_T = \frac{kT}{q}$ représente le potentiel thermodynamique.

Lorsque l'équilibre est atteint, le champ électrique créé par la barrière de potentiel est suffisant pour équilibrer les courants de diffusion des porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires ce qui conduit à un courant de diffusion global nul.

1.6 Efficacité quantique

Le rendement quantique QE est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents.

Le rendement quantique interne IQE ne tient pas compte des photons perdus par réflexion et des photons transmis alors que le rendement quantique externe prend en considération ces deux phénomènes. Il est défini comme suit:

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda) E_{ph}(\lambda)}{\varphi(\lambda) q} = \frac{J_{cc}(\lambda) hc}{\varphi(\lambda) q\lambda} \quad (1.16)$$

où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ est le flux lumineux incident et E_{ph} l'énergie du photon donné par:

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.17)$$

Une représentation de l'efficacité quantique pour une cellule solaire idéale est donnée à la figure (1.6).

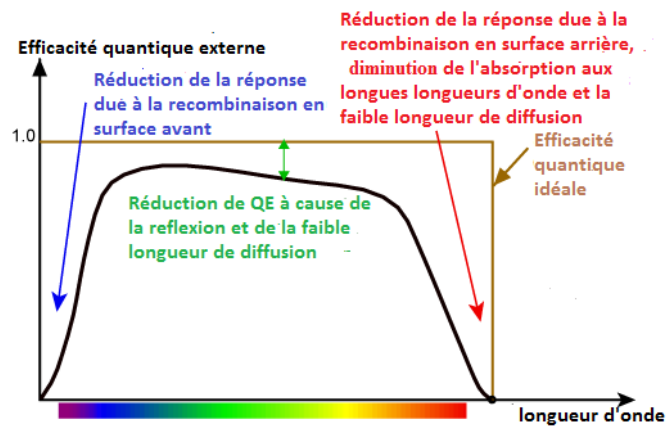


FIGURE 1.6 – Efficacité quantique.

1.6.1 Réponse spectrale

Le rapport $\frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)}$ de l'équation (1.16) définit la réponse spectrale de la cellule ($SR(\lambda)$) et représente la sensibilité de la cellule en fonction de la longueur d'onde.

L'équation (1.16) devient:

$$EQE = SR(\lambda) \cdot \frac{hc}{q\lambda} \quad (1.18)$$

1.7 Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque

Lorsqu'une jonction PN réalisée à partir de matériaux sensibles à la lumière est exposée à un flux lumineux, des paires électron-trou sont créées par les photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau semiconducteur. Elle présente la particularité de pouvoir fonctionner en générateur d'énergie [17]. Ce comportement en statique peut être décrit par l'équation électrique définissant le comportement d'une diode classique.

1.7.1 Modèle à une diode

Le régime électrique statique d'une cellule photovoltaïque constituée d'une jonction PN en silicium peut être décrit par le modèle à une diode représenté en figure (1.7). Il correspond à un générateur de courant imparfait qui présente une résistance shunt R_{sh} modélisant les courants de fuites de la jonction et une résistance série R_s qui caractérise les diverses résistances de contacts et de connexions. La caractéristique courant-tension se met sous la forme mathématique de l'équation (1.19):

$$J = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{V + R_s J}{nV_T}\right) - 1 \right] - \frac{(V + R_s J)}{R_{sh}} \quad (1.19)$$

où: J_s est la densité de courant de saturation de la jonction, n le facteur de non idéalité de la jonction, J La densité de courant fournie par la cellule, V la tension aux bornes de la cellule et J_{ph} le photocourant généré par le rayonnement

Il existe également un modèle à deux diodes [18] dont la description mathématique peut se mettre sous la forme:

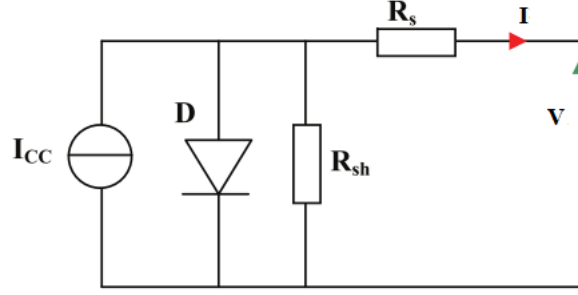


FIGURE 1.7 – Schéma électrique équivalent du modèle à une diode.

$$J = J_{ph} - J_{s1} \left[\exp \left(\frac{V + R_s J}{n_1 V_T} \right) - 1 \right] - J_{s2} \left[\exp \left(\frac{V + R_s J}{n_2 V_T} \right) - 1 \right] - \frac{(V + R_s J)}{R_{sh}} \quad (1.20)$$

J_{s1} , J_{s2} et n_1 , n_2 sont respectivement les densités de courant de saturation et les facteurs d'idéalité des deux diodes.

1.8 Paramètres d'une cellule solaire

1.8.1 Caractéristique courant-tension

La caractéristique $I - V$ de la cellule solaire est la superposition de la caractéristique $I - V$ de la cellule sous obscurité avec le courant photogénéré. Par convention, le courant d'obscurité I_{obs} est compté positivement et le photocourant I_{ph} négativement. Le courant total est donné par l'équation (1.21).

$$I_{tot} = I_{obs} + I_{ph} \quad (1.21)$$

D'après la figure (1.8), la cellule peut être considérée comme un générateur à tension constante dans la partie verticale de sa caractéristique et comme une source de courant constant dans la partie horizontale de sa caractéristique.

La mesure de cette caractéristique est essentielle pour évaluer les performances photovoltaïques de la cellule. Elle permet de déterminer les différents paramètres élec-

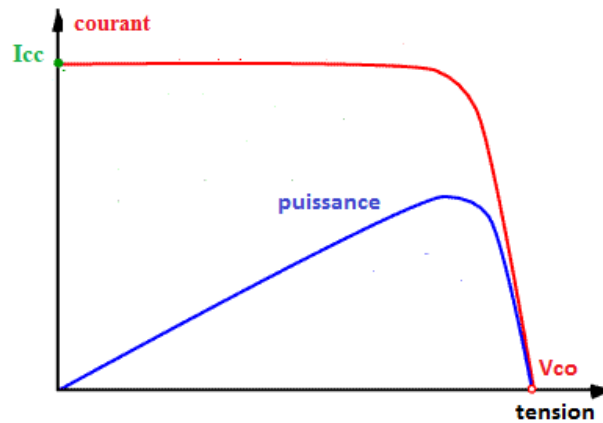


FIGURE 1.8 – Caractéristique $I-V$ d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage.

triques, à savoir le courant de court-circuit I_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η .

1.8.2 Courant de court-circuit

Le courant de court-circuit I_{cc} , comme montré sur la figure (1.8), est le courant qui correspond à une tension nulle (cellule court-circuitée). Ce courant est dû à la génération et la collecte des porteurs photogénérés ($I_{cc} = I_{ph}$). Il dépend de plusieurs facteurs qui sont:

1. La surface de la cellule solaire d'où l'utilisation de la densité de courant de court-circuit (J_{cc} exprimée en mA/cm^2) qui représente le courant de court-circuit par unité de surface.
2. Le nombre de photons de la puissance de la source lumineuse incidente.
3. Le spectre de la lumière incidente. Dans la plupart des cas, le spectre standard AM1.5 est utilisé.
4. Les propriétés optiques, à savoir l'absorption et la réflexion.
5. La probabilité de collecte des porteurs photogénérés qui dépend principalement de la passivation de la surface et de la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base.

1.8.3 Tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert V_{co} est la tension maximale dans une cellule solaire. Elle correspond à un courant nul (figure 1.8). V_{co} peut être calculée en mettant le courant à zéro dans l'équation de la cellule, on obtient alors l'équation suivante:

$$V_{co} = n \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.22)$$

L'équation (1.22) montre que V_{co} dépend du courant de saturation de la cellule solaire ainsi que du photocourant [8]. Comme le courant de saturation I_s dépend de la recombinaison dans la cellule solaire, V_{co} est donc une mesure du taux de recombinaison dans le dispositif. V_{co} peut être déterminée à partir de la concentration des porteurs selon l'équation (1.23).

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{(N_A + \Delta n) \Delta n}{n_i^2} \right] \quad (1.23)$$

1.8.4 Facteur de forme

Le facteur de forme FF permet de déterminer la puissance maximale d'une cellule solaire. La puissance fournie par la cellule est donnée par le produit:

$$P = VI = V \left(I_{ph} - I_s \left(e^{eV/kT} - 1 \right) \right) \quad (1.24)$$

Cette puissance est maximale au point P_m où la tension V_m et le courant I_m sont donnés par:

$$\left(1 + \frac{qV_m}{kT} \right) e^{qV_m/kT} = 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (1.25)$$

$$I_m = I_s \frac{qV_m}{kT} e^{qV_m/kT} \quad (1.26)$$

La puissance débitée est alors donnée par le produit $V_m I_m$ qui s'écrit:

$$P_m = V_m I_m = FF V_{co} I_{cc} \quad (1.27)$$

D'après l'équation (1.27), le FF peut être exprimé par le rapport entre la puissance maximale de la cellule et le produit de V_{co} et I_{cc} .

$$FF = \frac{I_{mp}V_{mp}}{V_{co}I_{cc}} \quad (1.28)$$

Le paramètre FF est le facteur de remplissage ou facteur de forme. Il mesure le caractère rectangulaire de la courbe $I(V)$. Une illustration de ce facteur de forme est donnée à la figure (1.9).

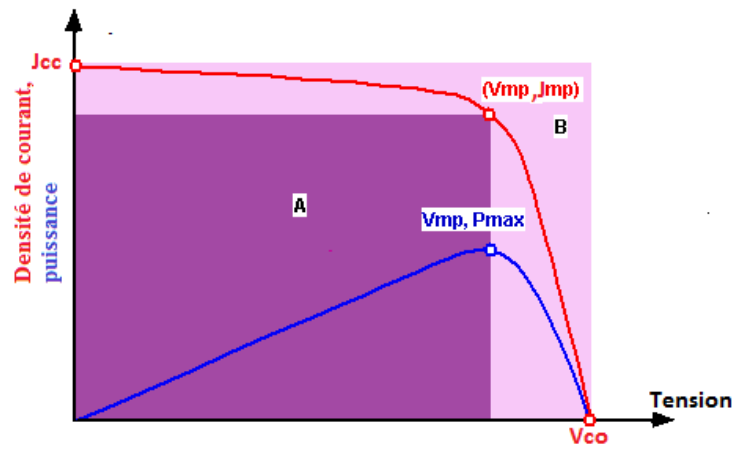


FIGURE 1.9 – Facteur de forme FF .

1.8.5 Efficacité ou rendement

Le rendement η est le paramètre le plus utilisé pour l'étude des performances des cellules solaires. Il exprime le rapport de la puissance maximale disponible à la puissance du rayonnement incident.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} \quad (1.29)$$

P_m est donnée par l'équation (1.27) ce qui conduit à:

$$\eta = \frac{FFV_{oc}I_{cc}}{P_{inc}} \quad (1.30)$$

Les paramètres de l'équation (1.30) sont fonctions d'une part des propriétés

spécifiques du matériau telles que le gap, les coefficients d'absorption et de réflexion, la longueur de diffusion des porteurs ou la vitesse de recombinaison en surface et d'autre part des paramètres technologiques tels que la profondeur de la jonction, la largeur de la zone de charge d'espace ou la présence de résistances parasites [16]. L'intensité de la lumière incidente ainsi que la température affectent également le rendement de la cellule.

1.9 Effets résistifs

Le rendement d'une cellule solaire peut être réduit par effet résistif en dissipant de la puissance dans des résistances.

Les résistances parasites les plus populaires sont la résistance série et la résistance shunt dont l'effet principal est la réduction du facteur de forme. La valeur et l'effet de ces résistances dépendent de la géométrie de la cellule solaire à son point de fonctionnement.

1.9.1 Effet de la résistance série

La valeur de la résistance série est gouvernée par la circulation du courant à travers l'émetteur et la base de la cellule, la résistance de la grille métallique et la résistance des contacts métalliques avant et arrière. Son effet est pris en compte d'après l'équation:

$$I = I_{ph} - I_o \exp \left[\frac{q(V + IR_s)}{nkT} \right] \quad (1.31)$$

La résistance série agit sur la pente de la caractéristique dans la zone où la cellule se comporte comme un générateur de tension. Elle ne modifie pas la tension de circuit ouvert, mais lorsqu'elle est élevée, elle peut diminuer la valeur du courant de court-circuit. L'effet de la résistance série sur la caractéristique $I - V$ est montré sur la figure (1.10.a).

1.9.2 Effet de la résistance shunt

La présence de la résistance shunt est principalement due aux défauts de fabrication. Il s'agit le plus souvent d'une conductance de fuite. La résistance shunt est en général très élevée, une faible résistance shunt entraîne des pertes en puissance à cause de la réduction de la tension de la cellule et du flux de courant à travers la jonction. L'effet de la résistance shunt est montré en figure (1.10.b) où l'on peut facilement percevoir une anomalie à la lecture de la caractéristique par la présence d'une légère pente au voisinage du point de courant de court-circuit.

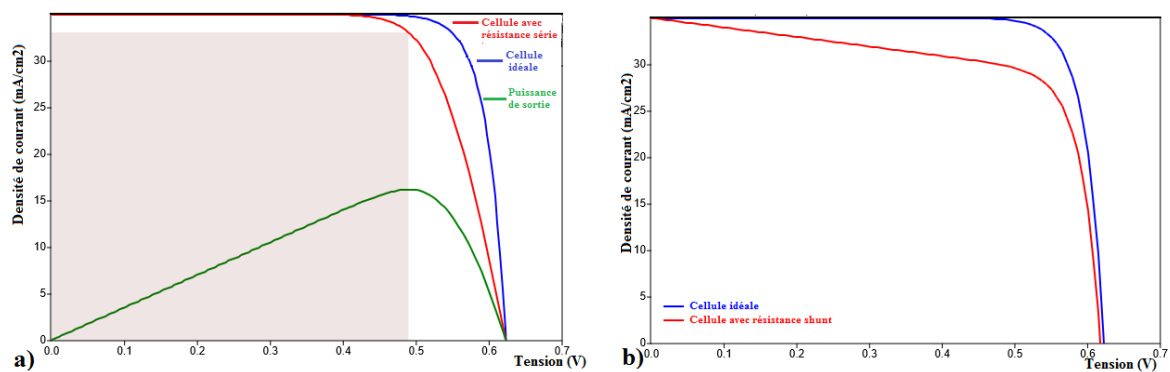


FIGURE 1.10 – Effet de la résistance a) série b) shunt.

1.10 Effet de la température

La température est un paramètre important dans le comportement des cellules solaires. En effet, une augmentation de la température fait diminuer le gap d'un semi-conducteur et par conséquent, la plupart des paramètres du matériau sont affectés et les performances électriques peuvent se dégrader. La diminution de la largeur de bande interdite entraîne une augmentation du photocourant ainsi qu'une diminution nette de la tension de circuit ouvert, ce qui se traduit par une baisse relative de la puissance [19]. Le paramètre le plus sensible à cette variation est la tension de circuit ouvert.

1.11 Modélisation de la cellule solaire

Modéliser une cellule solaire revient à spécifier un ensemble de paramètres dans le but d'améliorer le rendement. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir un maximum de photons qui seront transformés en porteurs de charge en réduisant les pertes optiques, augmenter la collecte de ces porteurs à travers la jonction par la réduction des pertes de recombinaison et enfin extraire le courant de la cellule avec le minimum de pertes résistives.

1.11.1 Réduction des pertes optiques

L'une des principales causes de la diminution du courant de court-circuit I_{cc} d'une cellule solaire est la perte de lumière due à une réflexion à la surface avant ou encore à l'absence d'absorption dans la cellule. Pour réduire ces pertes, plusieurs méthodes peuvent être utilisées telles que:

1. L'utilisation d'une couche antireflet à la surface avant.
2. L'augmentation de l'épaisseur de la cellule pour un maximum d'absorption.
3. L'augmentation de la longueur du chemin optique par texturation de la surface et piégeage de la lumière.

1.11.2 Réduction des pertes de recombinaison

Comme la surface présente une forte discontinuité de la structure du cristal, l'écart à la périodicité cristalline entraîne de nombreux défauts structuraux causant l'apparition de liaisons pendantes. Ces défauts font apparaître des niveaux énergétiques permis dans la bande interdite causant ainsi des recombinaisons. Dans les cellules solaires, les recombinaisons les plus fréquentes sont la recombinaison en surface et la recombinaison dans le substrat [5].

Afin d'être en mesure de recueillir tous les porteurs photogénérés, les pertes de recombinaison doivent être minimisées. Ces pertes agissent en même temps sur le

courant de court-circuit I_{cc} ainsi que sur la tension de circuit ouvert V_{co} .

Pour réduire les pertes en courant, le porteur doit être généré à une distance inférieure à la longueur de diffusion afin de pouvoir diffuser jusqu'à la jonction avant de se recombiner [20].

En plus, il est nécessaire de minimiser la densité d'état d'interface D_{it} ainsi que l'amplitude des sections de capture efficaces ou encore procéder à une passivation par effet de champ afin de réduire la concentration des porteurs minoritaires en surface [21].

1.11.3 Modélisation du contact avant

La dernière condition pour modéliser une cellule solaire à haut rendement est la réduction des pertes résistives parasites dues aux résistances série et shunt. Comme le problème de résistance shunt est dû aux défauts de fabrication, l'optimisation du rendement ne dépend que de la résistance série. Cette dernière doit donc être soigneusement conçue pour chaque type et taille d'une structure de cellules solaires afin d'optimiser son efficacité [22].

1.12 Contraintes d'optimisation d'une cellule solaire

Une cellule solaire de base peut être optimisée en tenant compte de différentes contraintes telles que: la réflexion en surface, la collecte des porteurs, la recombinaison et les résistances parasites [23].

1. **Matériau du substrat:** Le silicium cristallin est le matériau prédominant dans le marché du photovoltaïque. Malgré sa largeur de bande légèrement trop faible pour une cellule solaire optimale ainsi que son gap indirect et par conséquent son faible coefficient d'absorption, son abondance et sa domination dans l'industrie font de lui un concurrent difficile avec les autres matériaux [24] [25].
2. **L'épaisseur de la cellule:** Pour une cellule solaire optimale, l'épaisseur est de 100 μm . Cependant, pour des raisons de fabrication des wafers et de passivation de la surface, des épaisseurs entre 200 et 500 μm sont habituellement utilisées.

3. **Dopage de la base (p)**: Un fort dopage de la base conduit à des tensions de circuit ouvert élevées et des résistances faibles au détriment de la qualité du cristal.
4. **Texturation de la face avant**: La surface avant est texturée dans le but de réduire les réflexions et par conséquent augmenter le flux de lumière couplé dans la cellule [26].
5. **Épaisseur de l'émetteur(n)**: Placé à la surface de la cellule, une faible épaisseur de cette couche permet aux porteurs photo-générés d'être créés à l'intérieur de la longueur de diffusion et d'atteindre la jonction.
6. **Dopage de l'émetteur(n)**: Un dopage excessif de cette couche peut réduire la qualité du matériau, par conséquent, un niveau de dopage suffisant permet une conduction sans pertes résistives.
7. **La grille métallique**: Comme la résistivité du silicium est trop élevée pour faire conduire le courant photogénéré, il est nécessaire de placer à la surface avant une grille métallique de faible résistivité. Réalisée sous forme d'un peigne, elle n'occulte qu'une faible portion de surface pour une meilleure collecte de la lumière.
8. **Le contact arrière**: Comme il se trouve loin de la jonction, son importance est moindre par rapport au contact avant. Cependant, sa conception devient de plus en plus importante vu que les cellules deviennent plus minces et l'efficacité globale doit augmenter.

1.13 Filières photovoltaïques

Dans l'industrie photovoltaïque, le silicium cristallin constitue la filière historique et majoritaire. Une activité intense a été déployée dans le monde entier malgré le faible coefficient d'absorption. Selon la structure cristalline du matériau, le semiconduc-

teur peut être monocristallin, multicristallin, polycristallin ou amorphe. La majorité des cellules solaires sont fabriquées à partir de wafers monocristallins ou multicristallins.

1.13.1 Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est le substrat le plus utilisé en microélectronique grâce à la qualité du matériau. Le numéro atomique du silicium est $Z=14$ et son poids atomique est de 28,0855 g. La mobilité des électrons est trois fois plus importante que celle des trous et sa résistivité électrique à température ambiante est très importante, par conséquent, sa conductivité électrique est très faible [13]. Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect (figure 1.11). La largeur de la bande interdite à température ambiante vaut $E_G = 1,12$ eV et augmente faiblement quand la température diminue.

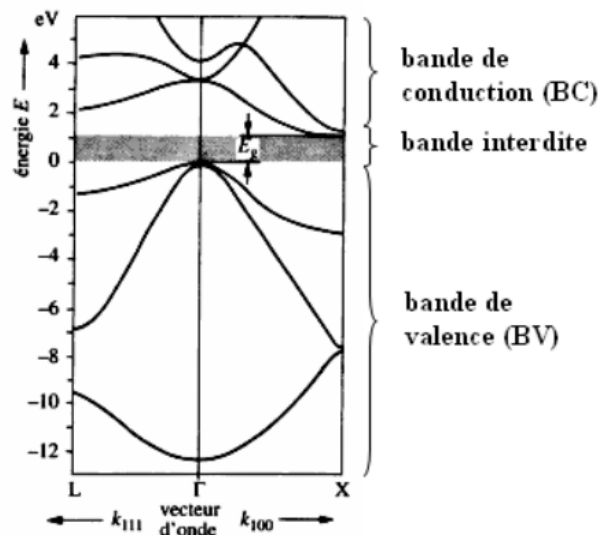


FIGURE 1.11 – Structure de bandes d'énergie dans la direction [100] et [111].

1.13.1.1 Cellule solaire au silicium cristallin

Une représentation de cette structure est donnée à la figure (1.12)

Les propriétés du matériau A température ambiante, le silicium cristallin possède un gap indirect fondamental de valeur $E_G = 1,17$ eV et un gap direct au dessus de 3 eV, ceci est responsable du faible coefficient d'absorption.

- **Le substrat:** Les meilleures performances ont été obtenues avec du silicium monocristallin. En plus d'une parfaite cristallinité, les impuretés (O,C,N) sont minimales dans le matériau ce qui se traduit par de longues durées de vie SRH de l'ordre du milliseconde mais qui restent toujours inférieures à la limite Auger.
- **Dopage du substrat:** Le dopage optimal du substrat dépend de la structure de la cellule ainsi que du mécanisme de recombinaison dominant. Dans le cas d'une recombinaison SRH, un dopage élevé est nécessaire puisque la recombinaison est proportionnelle à la densité en excès qui diminue lorsque le dopage augmente. Un dopage élevé permet également de réduire les pertes dues à la résistance série. Dans les cellules industrielles, les niveaux de dopage du substrat se situent dans la gamme de 10^{16} cm^{-3} et de hauts rendements sont obtenus avec des résistivités faibles ($1 \Omega \cdot \text{cm}$ pour les cellules PERL) et élevées du substrat.
- **Épaisseur du substrat:** Une épaisseur optimale du substrat dépend de la structure et de la qualité du matériau. Si la longueur de diffusion est supérieure à l'épaisseur, le problème majeur sera la recombinaison en surface S . Si S est supérieur à D/L , la réduction de l'épaisseur fera augmenter la recombinaison et la lumière absorbée diminue.

Face avant : Afin de recueillir les porteurs photogénérés à partir du substrat sans perte d'énergie, des grilles métalliques sont utilisées sur la face avant. La métallisation peut provoquer un ombrage élevé et des pertes de résistance. Un compromis entre la transparence et la résistance série conduit à la production de lignes métalliques très étroites mais épaisses et très conductrices avec une faible résistance de contact.

Utilisation de couches passivantes : Dans le but d'avoir une bonne passivation de surface, il est nécessaire de réduire les états d'interface D_{it} qui agissent comme des centres de recombinaison SRH, ou bien incorporer des charges fixes dans la couche passivante afin de réduire un type de porteur, ce qu'on appelle par passivation par effet de champ [27]. Deux approches peuvent être utilisées: la croissance d'oxyde de silicium

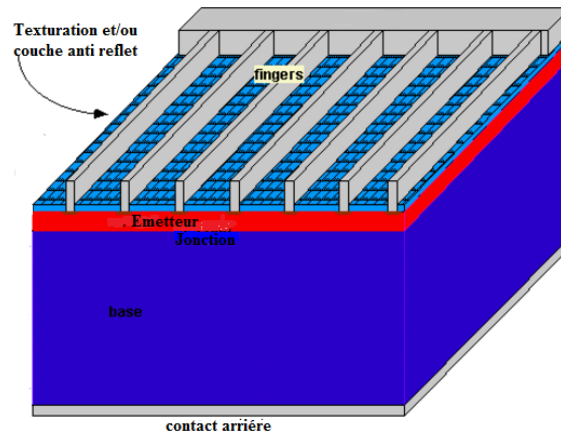


FIGURE 1.12 – Structure de base d'une cellule solaire au silicium cristallin.

SiO_2 [22] ou bien le dépôt de nitrure de silicium

Face arrière : Généralement, le contact arrière des cellules solaires industrielles est formé par une couche d'aluminium pleine surface déposée par sérigraphie. Un champ répulsif de porteurs appelé BSF (Back Surface Field) est formé dont le rôle est de diminuer la vitesse de recombinaison en face arrière.

La couche anti-reflet C'est une mince couche diélectrique conçue dans le but de supprimer la réflexion à l'interface Si (plus de 30%) due à l'indice de réfraction élevé du silicium. Une couche anti-reflet doit souvent présenter un minimum à la longueur d'onde 600 nm où le flux de photons est à son maximum dans le spectre solaire.

Texturation et piégeage de la lumière Dans le silicium, les photons de longueurs d'onde sont faiblement absorbés et peuvent ne pas contribuer à la photogénération sauf si les réflexions internes sont élevées (figure 1.13). L'opération de texturation vise à développer en surface un relief micrométrique permettant des réflexions multiples.

1.13.1.2 Cellule solaire à haut rendement

La cellule solaire haut rendement « PERL » (passivated emitter with rear locally diffused) a été développée à l'université de New South Wales « UNSW » [28]. Parmi les

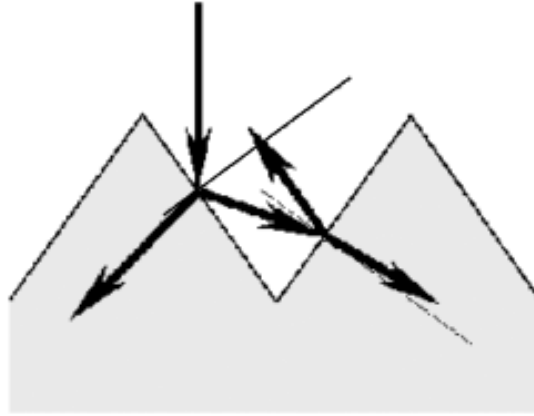


FIGURE 1.13 – Réduction de la réflexion par texturation de La surface.

avantages de la cellule PERL par rapport aux cellules conventionnelles, l'amélioration de la passivation de surface ainsi que la réduction de la recombinaison de surface du contact métallique arrière (figure 1.14). La cellule PERL permet d'atteindre un rendement de 24,7% considéré comme le rendement le plus élevé pour une cellule solaire en silicium [29].

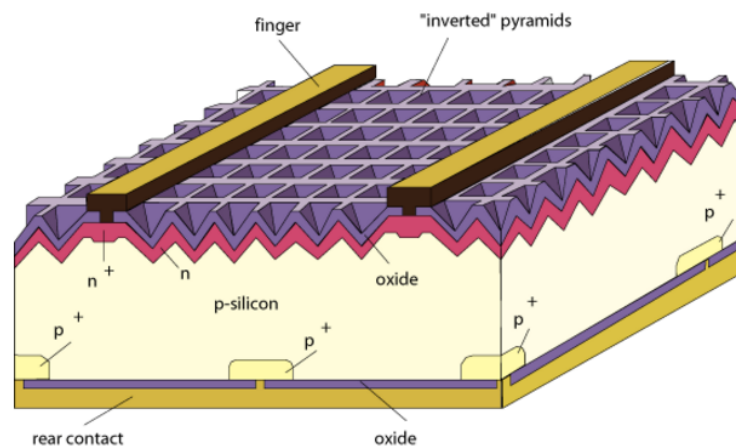


FIGURE 1.14 – Cellule solaire à haut rendement PERL [29]

1.13.2 Filière du silicium amorphe

La filière du silicium amorphe a-Si tend à se développer dans un contexte de forte demande et se positionne après les filières mono et polycristallines [30].

Le a-Si:H (Silicium amorphe hydrogéné) est considéré comme le choix judicieux pour les cellules solaires en couches minces grâce à son fort coefficient d'absorption, son aptitude à être déposé sur de grandes surfaces de l'ordre du mètre carré ainsi que la faible consommation énergétique durant sa production [31]. La première cellule solaire avec un rendement de 2,4% a été mise au point en 1976 sur une structure p-i-n (figure 1.15) par Carlson et Wronski et améliorée en 1977 pour atteindre un rendement de 5,5% par Carlson.

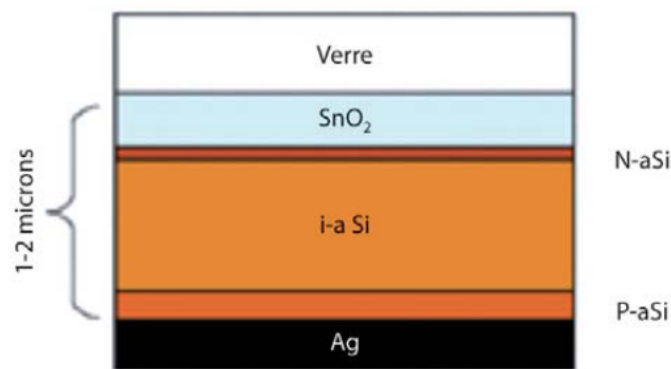


FIGURE 1.15 – Cellule à base de silicium amorphe.

Le faible rendement de conversion du a-Si:H par rapport à celui du silicium cristallin (9,5%) et la dégradation sous la lumière « l'effet Staebler-Wronski » [32] a conduit à une nouvelle structure de silicium amorphe qui contient environ 10% d'hydrogène [33]. La superposition de deux structures p-i-n ou de trois couches actives très minces « tandem » réduit la dégradation sous la lumière de 30% à 10% [34].

1.13.3 Filière des chalcogénures

Les chalcogénures sont dotés d'une absorbance optique élevée ce qui a permis de les utiliser sous une faible épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μm les rendant mieux adaptés à une utilisation en couches minces que le silicium cristallin. La cellule est constituée d'un ensemble de couches déposées sur un substrat rigide ou flexible. La première couche, généralement le molybdène sert de contact arrière opaque sur laquelle est déposée la couche chalcopyrite de type p dont le rôle est d'absorber la lumière, c'est l'absorbeur.

L'hétérojonction est formée par la déposition d'une très fine couche de type n appelée couche tampon « buffer » (généralement le CdS) et d'une couche fortement dopée comme contact transparent conducteur [35]. Selon le type de l'absorbeur, on distingue la filière du tellure de cadmium « CdTe » et celle du diséléniure de cuivre et d'indium « CIS ».

1.13.3.1 Filière du CdTe

Le tellure de cadmium est un élément du groupe IIB-VIA avec un gap direct de valeur $E_G = 1,45$ eV idéal pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire. A cause de son coefficient d'absorption plus élevé que celui du silicium amorphe ($>5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), quelques micromètres seulement de CdTe sont suffisants pour absorber toute la lumière incidente et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ peut assurer la collecte [35].

Une représentation de la structure d'une cellule à base de CdTe [36] est donnée en figure (1.16.a). Un rendement record de 22,1 % a été établi par First Solar et confirmé par le National Renewable Energy Laboratory « NREL ». Malheureusement, le tellure de cadmium présente une toxicité certaine qui peut être très nocive [37]. En plus, c'est un élément peu abondant et qui pourrait donc se tarir ou devenir très coûteux à extraire.

1.13.3.2 Filière du CIS

Les composés chalcopyrites comprennent une large gamme de bandes interdites couvrant la majeure partie du spectre visible et variable en fonction de la constante a du réseau. La nature directe de ces gaps les rend appropriés pour les matériaux absorbants des cellules photovoltaïques à couches minces avec un fort coefficient d'absorption optique de l'ordre de 10^5 cm^{-1} qui permet d'obtenir des rendements importants avec une épaisseur de matière minime (1 à $2 \mu\text{m}$) [14].

Cellule photovoltaïque à base de CIGS Outre les électrodes métalliques constituées du contact ohmique inférieur (molybdène) et du contact ohmique supérieur

(Ni/Al), la cellule photovoltaïque de la figure (1.16.b) est constituée principalement de trois éléments: une couche absorbante Cu(In,Ga)Se_2 , une couche tampon (CdS , ZnO) et une fenêtre optique ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) [38].

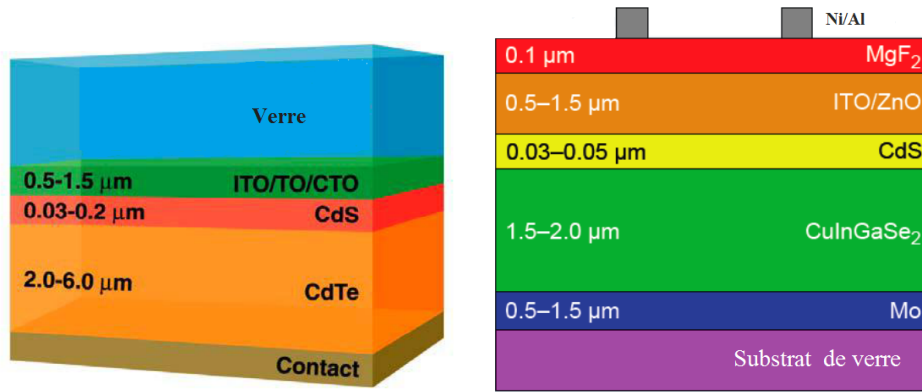


FIGURE 1.16 – Structure d’une cellule à base de a) CdTe b) CIGS.

1.13.4 Cellules III-V multijonctions

La filière des dispositifs multi-jonctions représente la filière de « troisième génération » principalement réservée aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l’empilement de cellules fabriquées à partir des composés III-V et leurs alliages ayant des bandes interdites différentes (1.17), chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire [17].

Ce type de cellules fonctionne sous concentration. Une concentration de la lumière est donc utilisée pour concentrer plusieurs centaines de fois le rayonnement solaire. Un système permettant un suivi précis du soleil est donc indispensable [39].

1.13.5 Filière organique et hybride

Bien que la filière organique soit vraiment récente et que le rendement est limité par la faible mobilité des porteurs de charges dans le matériau ainsi que la faible durée de vie des cellules, son développement risque de persister à l’avenir car elle présente

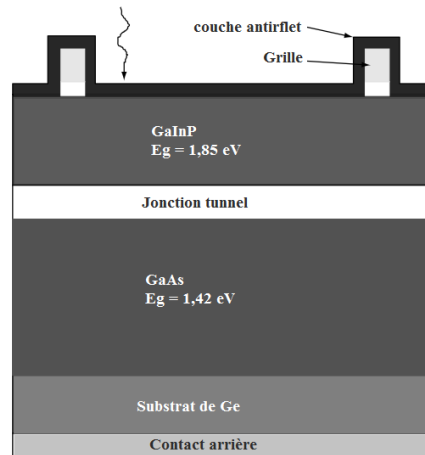


FIGURE 1.17 – Cellule multijonctions GaInP/GaAs.

une grande facilité de fabrication, une parfaite flexibilité d'utilisation et un abaissement potentiel du prix de fabrication [12].

Quant à la filière des cellules solaires hybrides à colorants (cellules de Grätzel), elle est inspirée par la photosynthèse où le matériau de base est une molécule organique pigmentée (colorant) qui absorbe la lumière et libère ainsi des électrons.

1.14 Conclusion

Dans ce chapitre, le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque a été étudié ainsi que les différents phénomènes physiques influant sur ses performances et les facteurs limitant son rendement.

Quant à l'évolution des différentes filières photovoltaïques, la figure (1.18) rassemble les rendements records (NREL). Les principales filières actuellement commercialisées sont basées sur le silicium. Celles au silicium cristallin pouvant atteindre des rendements de 25 % (en bleu sur la figure) représentent 80 % du marché [34]. Pour les filières couches minces, actuellement en plein développement, les rendements peuvent aller de 11 à 20 %.

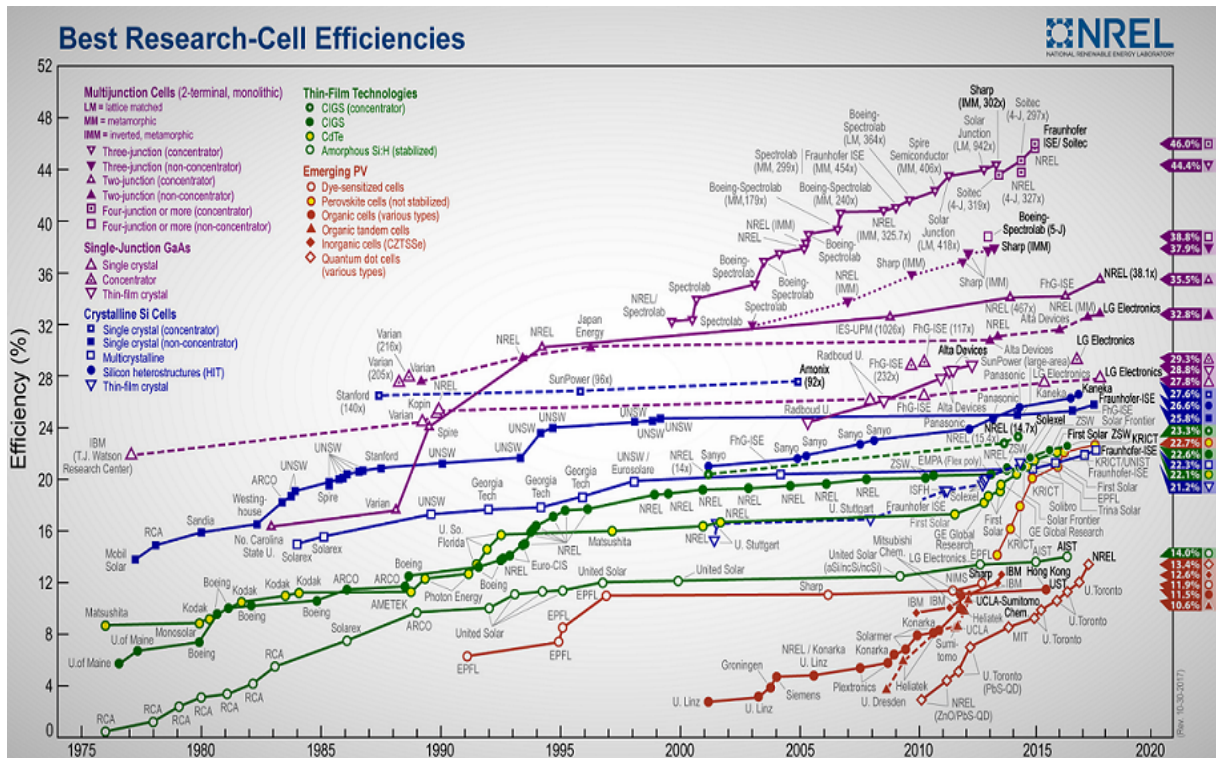


FIGURE 1.18 – Rendements des différentes filières photovoltaïques.

Références du chapitre 1

- [1] M. Grundmann. *The physics of semiconductors, An Introduction Including Nano-physics and Applications*. Springer, 2 edition, 2010.
- [2] A. Labouret. Solutions photovoltaïques autonomes. *Energie solaire photovoltaïque et son stockage. Technologies, enjeux et applications*, 2010.
- [3] L. Protin and S. Astier. Convertisseurs photovoltaïques. Technical report, 1995.
- [4] B. Eguer. *Energie solaire photovoltaïque. Physique et technologie de la conversion photovoltaïque*. Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture, Paris, France, 1991.
- [5] A. Goetzberger, J. Knobloch, and B. Voss. *Crystalline Silicon Solar Cells*. John Wiley & Sons, 1998.
- [6] A. Chovet and P. Masson. *Physique des SemiConducteurs*. 2005.
- [7] A. Ricaud. *Convertisseurs photovoltaïques*. 2007.
- [8] T. Desrues. Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2009.

- [9] M. Zanucoli. Advaned numerical simulation of silicon based solar cells. Thèse de doctorat, Université de Bologne, 2012.
- [10] V. Jordi. Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2011.
- [11] M. Haelterman. Physique des semiconducteurs II. 1998.
- [12] S. Petibon. Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 2009.
- [13] S. M. Sze and Kwok. K.Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John WileyY & Sons, 3 edition, 2007.
- [14] A. Bouloufa. Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{GaxSe}_2$ par Spectroscopie Photoacoustique. Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.
- [15] M. Green. *Third generation photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, volume 12. Springer, 2006.
- [16] H. Mathieu and H. Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Paris, Dunod, 6 edition, 2009.
- [17] D. M. Trung. Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, Etude des systèmes réticulables. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2009.
- [18] B. Thuillier. Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encres métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2001.
- [19] A. Ricaud. *Photopiles solaires. De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [20] S. Yassine. Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2009.
- [21] J. O. Schumacher. Numerical simulation of silicon solar cells with novel cell structures. Thèse de doctorat, Université de Constance, 2000.

- [22] Y. Veschetti. Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I ulp, 2005.
- [23] P. Würfel. *Physics of Solar Cells : From Principles to New Concepts*, 2005.
- [24] T. Markvart and L. Castañer. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd, 2003.
- [25] B. Sopori. Thin-film Silicon Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [26] I. Tobias, C. del Canizo, and J. Alonso. Crystalline Silicon Solar Cells and Modules. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [27] S. W.Glunz, A. Grohe, M. Hermle, M. Hofmann, S. Janz, T. Roth, O. Schultz, M. Vetter, I. Martin, R. Ferré, S. Bermejo, W. Wolke, W. Warta, R. Preu, and G. WillekeGlunz. Comparison of different dielectric passivation layers for application in industrial feasible silicon high-efficiency crystalline silicon cells. In *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Barcelona, 2005.
- [28] M. A. Green. Silicon solar cells: evolution, high-efficiency design and efficiency enhancements. *Semiconductor Science and Technology*, 8:1–12, 1993.
- [29] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green. Recent performance improvement of high efficiency PERL silicon solar cells. Technical report, Photovoltaics Special Research Centre, University of New South Wales, Sydney, Australia, 2000.
- [30] A. Namoda. Dégradation (effet staebler-Wronski) et caractérisation des cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Thèse de doctorat, Université de Metz, 1999.
- [31] R. H. Bube. *Photovoltaic Material*, volume 1. Imperial College Press, UK, 1998.
- [32] X. Deng and E. Schiff. Amorphous Silicon-Based Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [33] C. Ellert. Cellules solaires en silicium réalisées en technologie couche mince. 2011.
- [34] D. Lincot. Les filières photovoltaïques en couches minces et leurs perspectives d’application à l’habitat. 2008.
- [35] J. Poortmans and V. Arkhipov. *Thin Film Solar Cells: Fabrication , Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, 2006.

- [36] B. E. Mccandless and J. R. Sites. Cadmium Telluride Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [37] A. Ricaud. Modules photovoltaïques, Filières technologiques. Technical report.
- [38] T. Nakada. Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts. *Thin Solid Films*, 481:419–425, 2005.
- [39] J. M. Olson, D. J. Friedman, and S. Kurtz. High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.

Chapitre 2

Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

2.1 Introduction

Selon la théorie des bandes d'énergie, les trois états électriques possibles sont: métal, isolant et semiconducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent permettant la libre circulation des électrons. Par contre, l'existence de la bande interdite (gap) qui sépare la bande de valence et la bande de conduction dans le semiconducteur interdit le passage des électrons vers la bande de conduction. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, la bande de conduction est vide [1].

Cependant, tous les métaux standards sont très conducteurs et possèdent une réflectivité élevée dans le visible, par conséquent, ils ne sont pas transparents dans cette région spectrale. D'un autre côté, tous les matériaux standards de haute transparence dans le visible (verre) ne sont pas de bons conducteurs. Il existe cependant une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau [2]. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde,

soit par un dopage approprié. Ces oxydes sont appelés oxydes transparents conducteurs « OTC ».

Un OTC est un semiconducteur dégénéré, c'est à dire que son niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de celle-ci pour un OTC fortement dopé, ce qui signifie que la bande de conduction est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante le rendant ainsi conducteur. De plus, l'OTC possède un gap élevé, ce qui empêche l'absorption des photons ayant une énergie inférieure à ce gap le rendant transparent à la lumière visible [3].

Les OTC sont donc des semiconducteurs transparents et conducteurs à la fois. Ces matériaux de structure polycristalline ou amorphe sont souvent élaborés sous forme de couches minces sur un substrat de verre ou un polymère.

2.2 Propriétés des OTC

Plusieurs applications requièrent une combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, d'où la grande utilité des OTC dans la fabrication d'écrans plats, de fenêtres anti-gel, d'écrans de contrôle tactile, de cellules solaires, etc. En tant qu'absorbeur de lumière UV, le ZnO entre dans la composition de produits d'usage courant comme les crèmes solaires ainsi que la réalisation de dispositifs opto-électroniques émettant dans le proche UV [4].

Tout semiconducteur à large gap ($E_G > 3$ eV) et conducteur à cause de défauts intrinsèques ou par dopage d'impuretés est considéré comme un OTC, cependant, seuls quelques matériaux non toxiques et qui peuvent être aisément déposés sont intéressants.

Pratiquement, tous les OTC contiennent soit le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou l'indium (In). Le premier OTC était l'oxyde de cadmium (CdO) qui a été abandonné à cause de la toxicité du Cd; l'oxyde d'indium dopé étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) est considéré

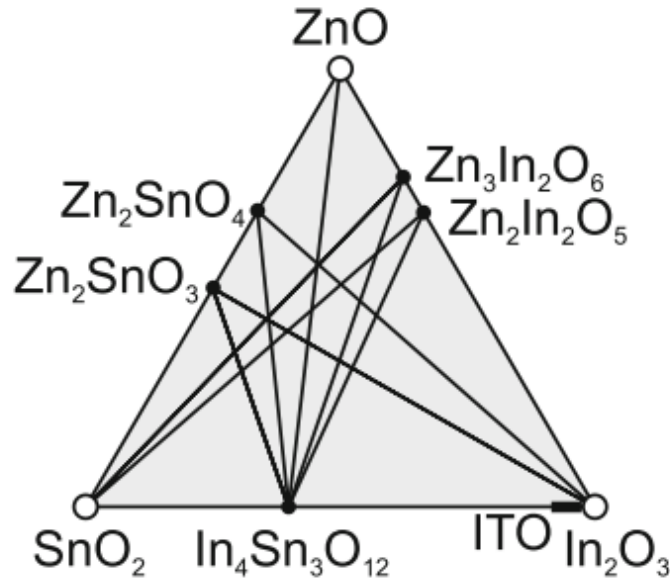


FIGURE 2.1 – Classification des oxydes transparents conducteurs.

comme l'OTC le plus utilisé mais en raison du coût et de la quantité limitée disponible d'indium, de la fragilité et du manque de flexibilité des couches minces d'ITO, l'alternative était l'oxyde de zinc dopé aluminium ZnO:Al (AZO).

Une représentation schématique des oxydes les plus utilisés est donnée sur la figure (2.1). Au sommet, on retrouve les composés binaires (SnO_2 , In_2O_3 et ZnO) et sur les côtés les multi-composés obtenus par combinaison de ces derniers [5].

2.2.1 Propriétés cristallographiques

La caractéristique commune aux semiconducteurs II-VI est la cristallisation dans la structure zincblende. Une illustration de cette structure appelée également sphalérite est donnée en figure (2.2) concernant le sulfure de zinc (ZnS). L'atome Zn se trouve à la position $(0, 0, 0)$ alors que l'atome S occupe la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et chaque atome Zn est lié à quatre atomes S et vice-versa.

La deuxième structure commune aux OTC est la structure wurtzite appelée « structure ZnS hexagonale » puisque le ZnS possède les deux modifications à la fois. Cette structure sera représentée dans la prochaine section.

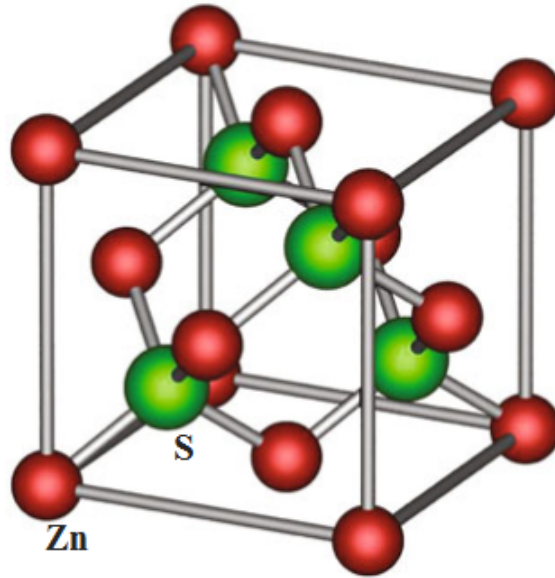


FIGURE 2.2 – Structure sphalérite (zinc blende) du sulfure de zinc.

Dans les cellules solaires, les OTC sont utilisés comme électrodes transparentes. L'OTC le plus utilisé depuis les années 80 est l'oxyde de zinc (ZnO) qui a remplacé le SnO_2 et l'ITO. En effet, le ZnO est préférable à plusieurs matériaux à grand gap grâce à sa stabilité aux rayonnements à haute énergie, sa non toxicité et son abondance sur terre ce qui en fait un atout indéniable qui permet de réduire considérablement les coûts de production. C'est un semiconducteur de type n en raison de défauts structuraux du processus de croissance tels que les vacances d'oxygène et les ions interstitiels de zinc. Une comparaison des différentes propriétés du zinc avec d'autres matériaux à large gap est donnée au tableau (2.1) [6].

2.2.2 Propriétés électriques et optiques

Les OTC possèdent une conductivité électrique proche de celle des métaux, une transmission optique élevée dans la région du visible et une réflectivité élevée dans les régions infrarouge et proche infrarouge du spectre.

Les propriétés électriques des OTC dépendent de la densité des porteurs. Une augmentation de la concentration des porteurs de charges induit une hausse de la conductivité du matériau mais une perte de sa transparence. Les OTC sont des se-

Matériau	ZnO	ZnS	ZnSe	GaN	6H-SiC
Structure	Wurtzite	Wurtzite	Zinc blende	Wurtzite	Wurtzite
Constantes	3,249	3,823	5,668	3,189	3,081
réseau a,c	5,207	6,261	–	5,185	15,117
Gap à T° ambiante (eV)	3,37	3,8	2,70	3,39	2,86(ind)
Énergie de cohésion (eV)	1,89	1,59	1,29	2,24	3,17
Point de fusion (K)	2248	2103	1793	1973	>2100
Énergie excitonique (meV)	60	39	20	21	–
Constante diélectrique	$\epsilon(0)=8,75$ $\epsilon(\infty)=3,75$	$\epsilon(0)=9,6$ $\epsilon(\infty)=5,7$	$\epsilon(0)=9,1$ $\epsilon(\infty)=6,3$	$\epsilon(0)=8,9$ $\epsilon(\infty)=5,35$	$\epsilon(0)=9,66$ $\epsilon(\infty)=6,52$

Tableau 2.1 – Comparaison des propriétés du ZnO avec d'autres matériaux à large gap.

miconducteurs de type n fortement dégénérées et leur meilleure conductivité se situe dans la gamme de $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Une représentation de la transmission, la réflexion et l'absorption en fonction de la longueur d'onde d'une couche fine de SnO₂ dopé Fluor d'épaisseur 1,14 μm est donnée en figure (2.3) [1].

2.3 L'oxyde de zinc (ZnO)

Parmi les éléments la famille des semiconducteurs II-VI, l'oxyde de Zinc a suscité un intérêt considérable dans le milieu de la recherche ces dernières années en raison de ses propriétés qualifiées uniques. Il présente une large bande interdite à gap direct de valeur minimale 3,1 eV, une grande énergie de liaison excitonique (60 meV), une conductivité électrique variable contrôlée par l'ajustement des paramètres d'élaboration et au moyen d'un dopage par des impuretés (les éléments III du tableau périodique tels que Ga, In ou Al) et une transmittance supérieure à 80% dans le visible [7].

Ce matériau n'est pas nouveau dans le domaine des semiconducteurs. L'étude de

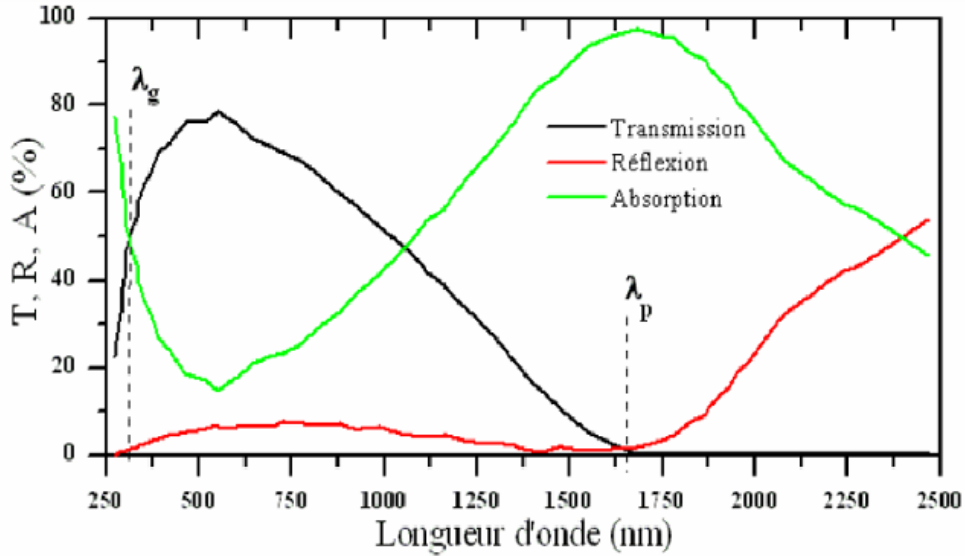


FIGURE 2.3 – Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F.

ses paramètres de maille par Bun date de 1935. Les études de ses propriétés vibratoires avec la diffusion Raman ont été menées en 1966 par Damen et *al.* En 1954, Mollwo a mené des études optiques détaillées et sa croissance par le transport chimique en phase vapeur a été étudiée en 1970 par Galli et Coker.

En termes de dispositifs, les barrières Au-Schottky ont été rapportées en 1965, les diodes électroluminescentes en 1967, les structures métal-isolant-semiconducteur (MIS) en 1974 par Minami et *al.*, les jonctions n-p ZnO/ZnSe en 1975 par Tsurkan et *al.* et les contacts ohmiques Al/Au par J Brillson ont été réalisés [8].

2.3.1 Propriétés cristallographiques

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique [9].

Les structures cristallines du ZnO possibles sont la structure wurtzite (B4) [10], zinc-blende (B3) et la structure rocksalt (B1) ou Rochelle salt (NaCl) où B1, B3 et B4 désignent les notations de Strukturbericht (journal de cristallographie allemand 1919-1939) relatives aux trois phases (figure 2.4) [11].

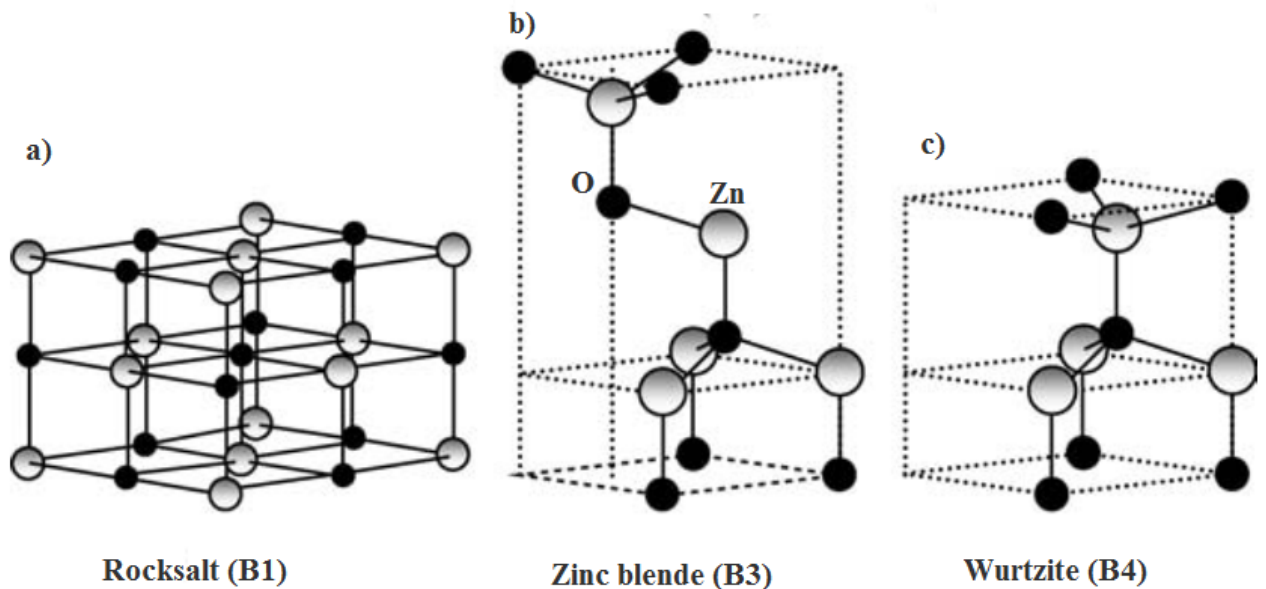


FIGURE 2.4 – Structures cristallines du ZnO: a) cubique rocksalt (B1), cubique zinc blende (B3) et hexagonale wurtzite (B4).

Aux conditions normales de température et de pression (CNTP), le ZnO cristallise selon la structure hexagonale wurtzite. Les paramètres de maille de cette structure sont: $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,2066 \text{ \AA}$, ce qui donne un rapport $\frac{c}{a}$ de l'ordre de 1,60 qui est proche de la valeur idéale $\frac{c}{a} = 1,633$ pour les cellules hexagonales.

Cette structure est représentée par des plans alternés (le long de l'axe c) composés par des liaisons tétraédriques d'ions O^{2-} et Zn^{2+} . Chaque anion d'oxygène est entouré de quatre cations de zinc formant les sommets du tétraèdre et vice-versa. La structure est anisotrope, elle présente une non symétrie centrale dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c [12] [5].

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable

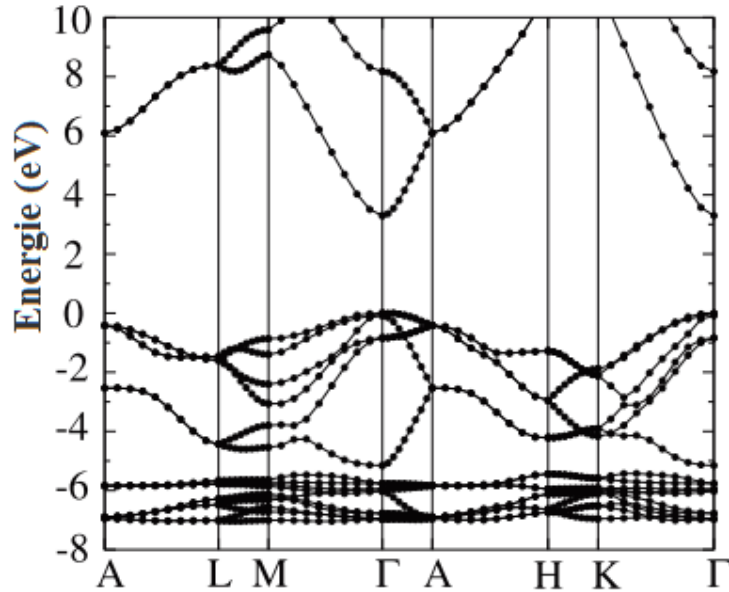


FIGURE 2.5 – Structure des bandes d'énergie du ZnO.

à cause de son anisotropie et autour de 10 GPa à température ambiante, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl [13]. Quant à la phase zinc-blende, elle reste peu étudiée et est accessible en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc blende.

2.3.2 Structure de bandes

D'après les structures électroniques de l'oxygène et du zinc, les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence alors que les états 4s du zinc constituent la zone de conduction. La figure (2.5) montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semiconducteur à gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.36 eV à température ambiante qui correspond à une transition dans l'UV à une longueur d'onde de 369 nm [4].

2.3.3 Propriétés optiques

Dans un semiconducteur, l'absorption fondamentale correspond au seuil inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible tandis que l'absorption des porteurs libres repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction [14].

Un OTC est donc caractérisé par l'existence d'une fenêtre optique qui couvre tout le domaine du visible et centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques λ_g et λ_p au delà desquelles la lumière n'est plus transmise. En effet, dans le domaine du proche ultra-violet (UV) où ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie supérieure ou égale à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permet d'atteindre la bande de conduction. Dans le cas où $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$, l'oxyde conducteur est transparent dans toute cette gamme qui englobe les longueurs d'ondes visibles et proche infrarouge. L'oxyde transparent conducteur joue le rôle d'une couche antireflet conductrice. Enfin, dans le domaine de l'infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. Cette diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude qui illustre la théorie classique des électrons libres. Dans ce modèle, les électrons libres sont assimilés à un plasma oscillant à la fréquence ν_p liée à la longueur d'onde λ_p donnée par l'équation suivante [1]:

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_o \quad (2.1)$$

ϵ : la permittivité électrique relative mesurée dans le visible.

λ_o : longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale.

La fréquence plasma λ_p s'exprime en fonction de la concentration des électrons libres n_e , des permittivités ϵ_1 et ϵ_o (permittivité du vide), ainsi que de la masse effective des électrons. Elle est donnée par l'équation (2.2).

$$\nu_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_o \epsilon_1 m^*} \right) \quad (2.2)$$

La relation entre la longueur d'onde λ_p et la fréquence plasma ν_p est:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\nu_p} \quad (2.3)$$

La permittivité diélectrique ϵ est liée à l'indice de réfraction n et au coefficient d'extinction k suivant l'équation:

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (2.4)$$

Les grandeurs n et k varient selon la gamme du spectre lumineux. Un exemple de spectre de transmission du ZnO est donné en figure (2.6).

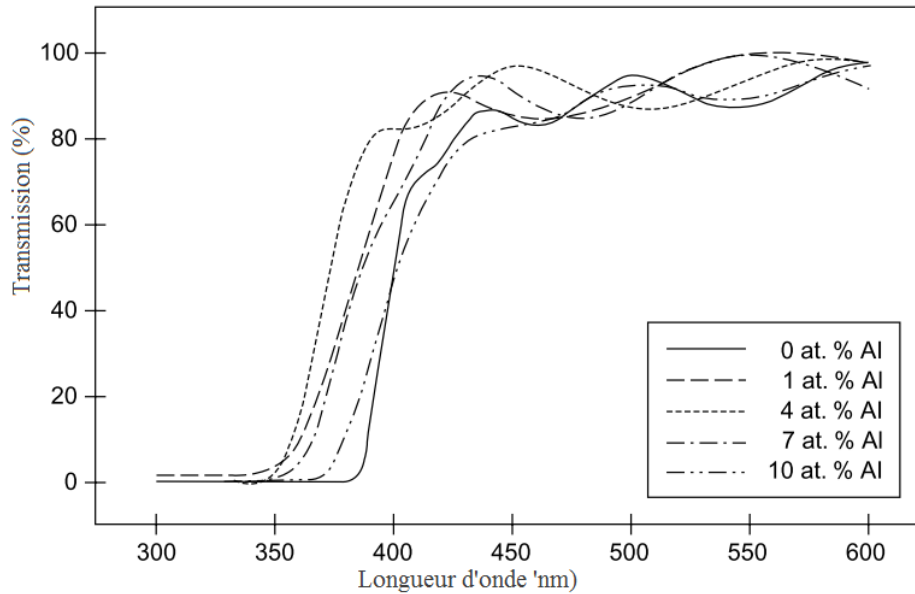


FIGURE 2.6 – Spectre de transmission du ZnO pour différents dopages.

2.3.4 Propriétés électriques

Dans la structure wurtzite, le ZnO est naturellement un semiconducteur de type n à cause de la déviation par rapport à la stœchiométrie due à la présence de défauts

intrinsèques tels que les vacances d'oxygène (V_o) et les atomes interstitiels de zinc (Zn_i).

2.3.4.1 Conductivité et mobilité

Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semiconducteur par une augmentation de la conductivité suite à l'ionisation d'impuretés donneurs ou accepteurs ou suite à la création thermique de paires électron-trou.

La conductivité σ exprimée en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ est donnée par l'équation (2.5).

$$\sigma = nq\mu = \frac{1}{\rho} \quad (2.5)$$

où n est la densité de charge des électrons en $[\text{cm}^{-3}]$, q est la charge électrique en $[\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$, μ est la mobilité des charges en $[\text{cm}^2.\text{V}^{-1}]$ et ρ la résistivité en $[\Omega\text{cm}]$.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [15].

Une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Plus μ est élevée, plus la conductivité σ des porteurs est élevée. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau et par conséquent ne peut être contrôlée directement. Plus ce phénomène est important, plus μ sera basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [16]:

- **La présence d'impuretés ionisées ou neutres:** plus la couche de ZnO possède d'impuretés comme les atomes de bore ou les atomes de zinc interstitiels, plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge.
- **La présence de joints de grains dans le matériau:** Ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallins. Ces liaisons incomplètes entre les atomes induisent un grand nombre de défauts qui sont des pièges pour les charges

libres. Après la capture d'électrons libres, ces pièges se chargent électriquement et créent une barrière d'énergie potentielle qui réduit la mobilité des charges libres. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis et donc plus leur mobilité est réduite.

- **La présence de phonons optiques ou acoustiques:** les diverses vibrations du réseau atomique du ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Si μ_i est la mobilité qui correspond au phénomène de diffusion i , la mobilité totale correspondant aux différents mécanismes cités ci-dessus est donnée par l'équation:

$$\frac{1}{\mu_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.6)$$

Dans les OTC et particulièrement le ZnO, la diffusion des électrons par les impuretés et par les joints de grains représentent les mécanismes les plus influents sur la mobilité [3].

2.3.4.2 Dopage du ZnO

La conductivité peut être encore améliorée par des mécanismes de dopage en utilisant les éléments du groupe III tels que l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In). Pour un dopage substitutionnel, ces atomes dopants vont remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène et les électrons restants de cette orbitale externe vont être cédés à la bande de conduction.

Des dépôts par pulvérisation cathodique de films ZnO dopés Indium (IZO) montrent d'après le tableau (2.2) que la conductivité augmente avec la concentration des atomes dopants et par conséquent une faible résistivité de $3,36 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ a été atteinte pour le dopage le plus élevé [17].

Échantillon	$\rho[\Omega\text{cm}]$	$n[\text{cm}^{-3}]$	$\mu[\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$
ZnO	$1,10 \times 10^{-1}$	$1,61 \times 10^{18}$	31,2
ZnO:In à 15%	$6,19 \times 10^{-3}$	$9,17 \times 10^{19}$	11,1
ZnO:In à 20%	$1,27 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{20}$	8,7
ZnO:In à 25%	$3,36 \times 10^{-4}$	$3,52 \times 10^{21}$	4,9

Tableau 2.2 – Propriétés électriques de films ZnO purs et dopés indium à température ambiante.

De même, une étude comparative des propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques de couches ZnO dopées respectivement aluminium, gallium et indium a mis en évidence l'amélioration significative des films AZO dans la réduction de la résistivité ($8,54 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) par rapport à GaZO et IZO et de la transparence dans la région du visible [18].

Il est également possible d'utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO. Parmi ces différents dopants, l'aluminium se révèle être le meilleur dopant car il produit des films avec une grande conductivité et une transparence élevée par rapport à tout autre dopant. Des recherches effectuées par Igasaki et *al.* ont prouvé que le dopage de type n du ZnO améliore non seulement sa transparence et sa conductivité mais aussi sa stabilité thermique [6].

Cependant, dans les matériaux à large bande interdite, il est difficile de réaliser les deux types de dopage (type p et type n). Un dopage de type p pour le diamant, le ZnTe et le CdTe est plus simple qu'un dopage de type n. De même, un dopage de type p pour le GaN, CdS, ZnS et ZnSe reste difficile à réaliser par rapport à celui d'un type n. Cette asymétrie provient du fait que les matériaux dont la bande de valence est relativement proche du niveau du vide auront une préférence de conductivité de type p alors que ceux dont la bande de valence est loin du niveau du vide auront une

tendance vers le type n.

En ce qui concerne le ZnO, l'obtention d'un type p reste encore controversé à cause de la tendance vers le type n. Néanmoins, plusieurs travaux portent sur les couches minces d'OTC de type p où le candidat le plus prometteur est l'azote (N) [11].

2.4 Techniques de dépôt

Différentes techniques peuvent être utilisées pour la déposition de couches minces d'oxyde de zinc, la méthode peut être chimique ou physique.

2.4.1 Dépôts chimiques

- **Dépôt chimique en phase vapeur « CVD »:** La technique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode très importante dans l'élaboration des composants à semiconducteurs. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide pour former un film solide déposé sur un substrat. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température comprise entre 500°C et 2000°C selon le matériau à déposer.
- **Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique « APCVD »:** Le système de la technique APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) est simple et fonctionne à basses températures. Les wafers sont placés horizontalement et le taux de dépôt est rapide.
- **Dépôt chimique en phase vapeur à faible pression « LPCVD »:** Dans la LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), la pression de travail est réduite et peut varier de 0.1 à 2 torr. Un grand nombre de wafers peut être traité avec un chargement horizontal ou vertical. Les films déposés présentent une pureté meilleure à celle de la APCVD et la PECVD.

- **Dépôt chimique en phase vapeur métallo-organique « MOCVD »:** La MOCVD (Métallo Organic Chemical Vapour Deposition) qui est une technique à pression atmosphérique ou à basse pression utilisant des précurseurs Métallo-Organiques [3] [19].
- **Dépôt par pyrolyse d'aérosol:** appelé également « spray pyrolysis », c'est une technique dans laquelle une solution de deux composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé.
- **Dépôt chimique par PECVD:** (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) où un plasma est introduit par radiofréquence ce qui fait augmenter la vitesse de dépôt.
- **Dépôt par couche atomique « ALD »:** (Atomic Layer Deposition) qui utilise deux précurseurs qui réagissent avec la surface du matériau d'une manière séquentielle [20]. Cette méthode peut être considérée comme l'une des meilleures techniques pour la croissance de films de l'ordre de quelques angströms. La ALD a permis de déposer des films de ZnO de très faibles épaisseurs sur des substrats de microbalance à cristal de quartz (MCQ) et des substrats de silicium dans le but d'être utilisés dans les détecteurs de gaz inflammables, toxiques et dangereux. Une épaisseur de 16 nm a été obtenue après 150 cycles de dépôt [21].

2.4.2 Dépôts physiques

- **L'ablation laser « PLD »:** (Pulse Laser Deposition) qui consiste à vaporiser sous vide une cible soumise à des impulsions laser dont la fluence et l'intensité (108 à 1015 W/cm²) permettent l'ablation du matériau la composant [22] [23].
- **L'épitaxie par jet moléculaire « MBE »:** (Molecular Beam Epitaxy) consiste à produire dans une enceinte à basse pression des jets thermiques d'atomes ou de molécules qui réagissent sur la surface d'un substrat porté à une température relativement basse pour former un film épitaxié L'avantage principal de cette méthode est le contrôle précis des paramètres de dépôt. Mais malheureusement,

deux points essentiels freinent son développement industriel: son système très sophistiqué et le coût très élevé [24].

- **La pulvérisation cathodique « sputtering »:** Moins performante que le procédé CVD, la pulvérisation cathodique (figure: 2.7) est une technique largement employée en milieu industriel. En plus d'être simple à mettre en œuvre, elle permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire en plus des matériaux difficiles à évaporer.

Le principe consiste à déposer un film sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible constituée du matériau à déposer. La cible et le substrat sont placés dans une chambre où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon).

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur permet de créer un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les ions positifs du plasma se trouvent attirés par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière en provoquant la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant élevée, donc l'incorporation d'impuretés est moindre [1].

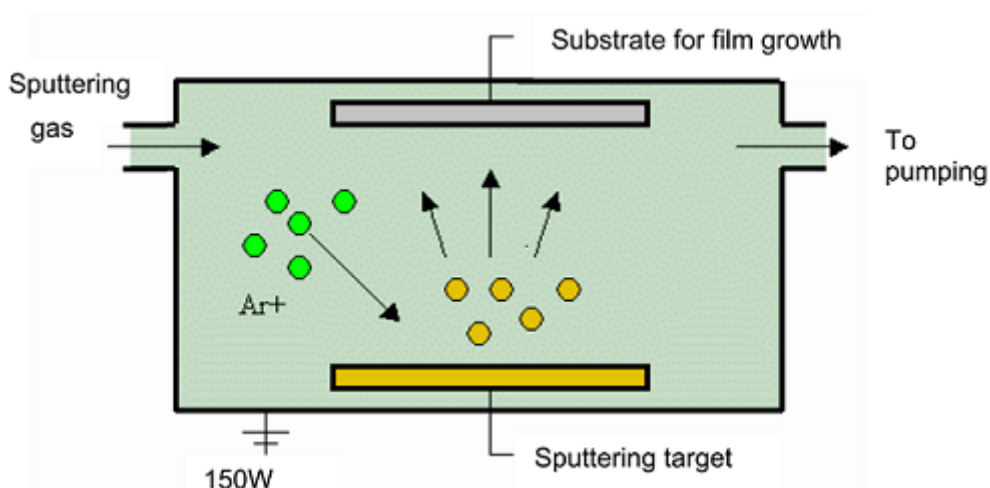


FIGURE 2.7 – Pulvérisation cathodique.

- **L'électrodéposition:** repose sur l'élaboration du matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments simples sous forme de sels. Les cations se déchargent dans un premier temps sur la surface de la cathode et lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe se met à croître pour former le cristal selon des directions privilégiées. Le problème de cette technique concerne les faibles propriétés de surface des couches minces après le recuit avec notamment l'introduction de nombreux défauts à l'interface [25].
- **La technique Sol-gel:** Cette appellation est une contraction des termes solution gélification. La voie sol-gel consiste à réaliser des films minces à partir d'une solution chimique contenant le précurseur. Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de ces couches avec un contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait « dip-coating » et l'enduction centrifuge « spin-coating ». La réalisation se fait à température ambiante et pression ordinaire et le contrôle de l'épaisseur des films est effectué par variation de la vitesse de dépôt [26].

1. **Le trempage (dip-coating):** Il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer afin de laisser une fine couche à sa surface et à le retirer ensuite avec une vitesse constante (figure 2.8). L'épaisseur du dépôt dépend de la vitesse verticale de trempage du substrat.

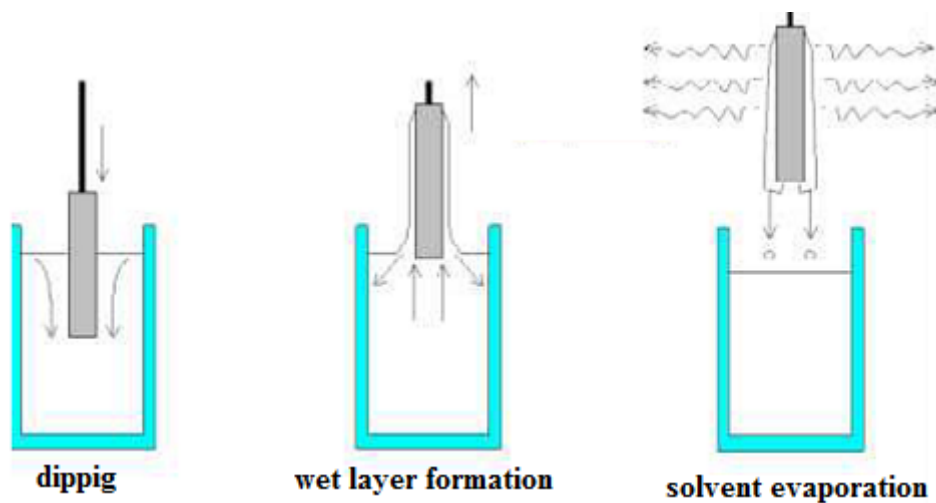


FIGURE 2.8 – Dépôt par dip-coating.

2. **La centrifugation (spin-coating):** Le film résulte de la rotation du substrat où l'on a déposé la solution. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge (figure 2.9). L'épaisseur peut être ajustée en contrôlant la vitesse de rotation, l'accélération et le temps de dépôt.

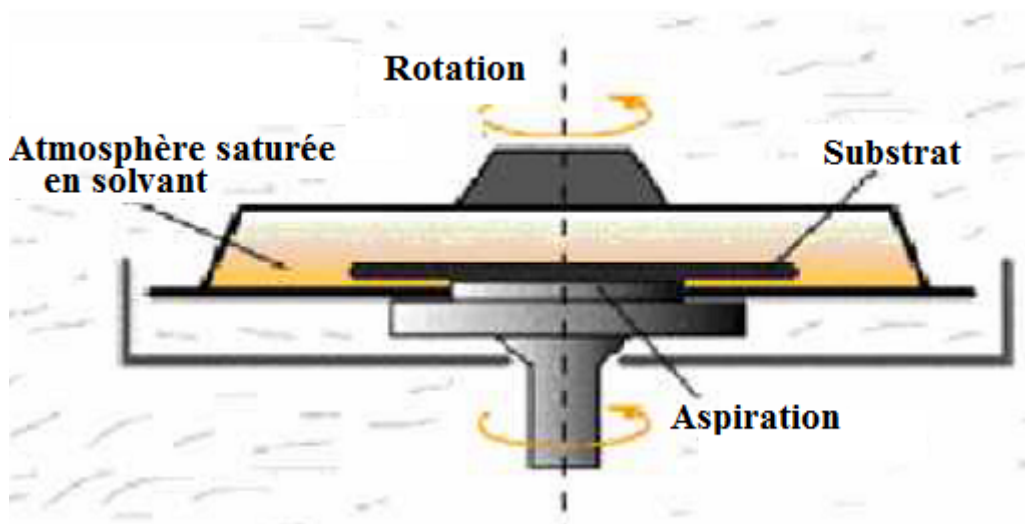


FIGURE 2.9 – Dépôt par spin-coating.

Dans les deux cas, l'évaporation du solvant est très rapide. Un traitement thermique de la couche est réalisé en dernier pour assurer le retrait complet du solvant [1].

2.5 Applications de l'oxyde de zinc

Il est clair que l'activité « oxydes semiconducteurs » est devenue centrée sur le ZnO en raison des propriétés fondamentales attractives ainsi que les progrès techniques réalisés en matière de synthèse de films minces. Sa structure et sa largeur de bande interdite lui confèrent une large utilisation dans diverses applications, parmi lesquelles, on cite:

- **Dispositifs optoélectroniques:** Le ZnO est un matériau prometteur pour une émission UV efficace à température ambiante. Sa largeur de bande interdite ainsi que son énergie de liaison excitonique lui permettent de fournir des émetteurs de

haute luminosité avec les meilleures performances aux températures élevées par rapport aux autres OTC [27]. Des efforts considérables ont été déployés afin de développer du ZnO de type p [28]. Cependant, un manque de crédibilité existe toujours en ce qui concerne ce type [8].

- **Les capteurs de gaz:** puisque ses propriétés électriques changent en présence de certains gaz tels que le dioxyde d'azote (NO₂), l'hydrogène (H₂), l'ammoniac (NH₃), le monoxyde de carbone (CO), le sulfure d'hydrogène (H₂S), l'éthanol (C₂H₅OH), etc.
- **Les revêtements:** Sa caractéristique de réflectivité dans le proche infrarouge et loin de l'infrarouge est exploitée pour la réalisation de dispositifs à base de couches réfléchissantes [29].
- **Cellules solaires:** Les films de ZnO sont employés comme électrode transparente. Ils permettent en premier lieu le transport des photons vers l'absorbeur grâce à leur haute transmission optique dans le visible, et en second lieu, le transport des charges photogénérées avec un minimum de pertes grâce à leur conductivité électrique. Le ZnO peut être présent dans les différents types de cellules solaires, depuis la cellule au silicium monocristallin jusqu'aux nouvelles générations telles que les cellules organiques.

2.6 Conclusion

L'oxyde de zinc est un matériau qui a fait l'objet de divers travaux de recherche afin de mieux comprendre ses propriétés physiques, électriques et optiques, ce qui permet de développer des films en couches minces de haute qualité pour les applications dans des dispositifs optoélectroniques ou encore pour la réalisation de nouvelles structures dans les cellules photovoltaïques. Les propriétés uniques des films de ZnO ainsi que certains avantages par rapport à d'autres matériaux à large gap leur permettent de contribuer à l'amélioration des performances des cellules conventionnelles (couches antireflet, fenêtres optiques).

Références du chapitre 2

- [1] J. Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, ParisTech, 2009.
- [2] H. Mathieu and H. Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Paris, Dunod, 6 edition, 2009.
- [3] S. Faÿ. L'Oxyde de Zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [4] P -M. Chassaing. Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 2009.
- [5] M. Grundmann. *The physics of semiconductors, An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Springer, 2 edition, 2010.
- [6] B. H. Haslinda. Fabrication, structural and electrical characteristics of zinc oxide (ZnO) thin films by direct current sputtering. Thèse de doctorat, Université des Sciences, Malaysia, 2009.
- [7] D. J. Rogers and F. H. Tehrani. ZnO: From Transparent Conducting Oxide to Transparent Electronics, 2010.
- [8] Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. In *Proceedings of the IEEE 98*, volume 98, pages 1255–1268, 2010.
- [9] M Kashif, M Niaz Akhtar, N Nasir, and N Yahya. Versatility of ZnO Nanostructures. In *Carbon and Oxide Nanostructures Synthesis, Characterisation and Applications*, volume 5. Springer, 2010.
- [10] Charles Kittel. *Physique de l'état Solide*.
- [11] H. Morkoç and Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. John Wiley-VCH, 2009.
- [12] L Li, T Zhai, Y Bando, and D Golberg. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells. *Nano Energy*, 1:91–106, 2012.
- [13] D. Tainoff. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon1 , 2009.

-
- [14] B. D. Ngom. Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés optiques des nanorods d'oxyde de zinc dopé au Tungstène préparés par ablation laser pulsé. Thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 2009.
- [15] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72:126501–126529, 2009.
- [16] S. M. Sze and Kwok. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 3 edition, 2007.
- [17] A. Singh, S. Chaudhary, and D. K. Pandya. High conductivity indium doped ZnO films by metal target reactive co-sputtering. *Acta Materialia*, 111:1–9, 2016.
- [18] M. Khuli, N. Fazouan, H. Abou El Makarim, G. El Halani, and H. Atmani. Comparative first principles study of ZnO doped with group III elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 688:368–375, 2016.
- [19] M. A. Boukadhaba, A. Fouzri, V. Sallet, S. S. Hassani, G. Amiri, and A. Lusson. Characterization of ZnO thin film grown on c-plane substrates by MO-CVD: Effect of substrate annealing temperature, vicinal-cut angle and miscut direction. *Journal of Superlattices and Microstructures*, 85:820–834, 2015.
- [20] J. Iqbal, A. Jilani, P. M. Hassan, S. Rafique, R. Jafer, and A. Alghamdi. ALD grown nanostructured ZnO thin films : Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University Science*, Article in, 2016.
- [21] S. I. Boyadjiev, V. Georgieva, R. Yordanov, Z. Raicheva, and I. Szilágyi. Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors. *Applied Surface Science*, 387:1230–1235, 2016.
- [22] D. Vaufrey. Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques. Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [23] J. M. Ashfaq, B. C. Hu, N. Zhou, J. Shaibo, C. Y. Ma, and Q. Y. Zhang. Extraordinary near-band-edge photoluminescence in the highly epitaxial ZnO films deposited by PLD. *Journal of Luminescence*, 178:192–195, 2016.
- [24] A. Bouloufa. Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par Spectroscopie Photoacoustique. Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.
-

- [25] M. Wang, J. Yi, S. Yang, Z. Cao, X. Huang, and Y. Li. Electrodeposition of Mg doped ZnO thin film for the window layer of CIGS solar cell. *Applied Surface Science*, 382:217–224, 2016.
- [26] P. Massiot. Le procédé Sol-Gel. Technical report, 1997.
- [27] S. Sharma, B. C. Bayer, and V. Skakalova. No Title. *IEEE Transactions on Electron Devices*, pages 1949–1956, 2016.
- [28] J . L. Pau, J. Piqueras, D . J. Rogers, F . H. Teherani, K Minder, and R Mcclintock. On the interface properties of ZnO/Si electroluminescent diodes. *Journal of Applied Physics*, 107:033719–033725, 2010.
- [29] A. Eshaghi, A. Graeli, and M. Hajkarimi. Fabrication of transparent conductive aluminum zinc oxide nanostructured thin film on polycarbonate substrate for heat mirror applications. *Journal of Optical Technology*, 82(1):51–54, 2015.

Deuxième partie

Chapitre 3

Élaboration des films ZnO:Al

3.1 Introduction

Dans le présent travail, les nanopoudres de ZnO:Al ont été préparées au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux appliquée à l'Environnement de Gabès en Tunisie par le procédé sol-gel, un procédé de synthèse qui permet d'éviter le coût élevé des cibles industrielles.

3.2 Protocole expérimental

Afin de synthétiser les nanoparticules de ZnO:Al qui vont servir de cibles de pulvérisation, on utilise 16 g d'acétate de zinc dihydraté comme précurseur dans 112 ml de méthanol (CH_3OH) considéré comme le solvant adéquat pour ce précurseur. Après 10 mn d'agitation magnétique à température ambiante, une quantité suffisante de nitrate d'aluminium -9-hydraté $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ correspondant à un rapport atomique $[\text{Al}]/[\text{Zn}] = 0,03$ a été ajoutée.

Après une agitation magnétique supplémentaire d'une durée de 15 minutes, la solution est placée dans un autoclave d'une capacité d'un litre et qui peut supporter une pression de 140 bars à une température voisine de 300 °C. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmateur de

température à vitesse variable (figure 3.1). La solution est alors séchée dans de l'alcool éthylique pour obtenir une poudre qui sera placée à l'intérieur d'un support de cible en cuivre de 50 mm de diamètre.

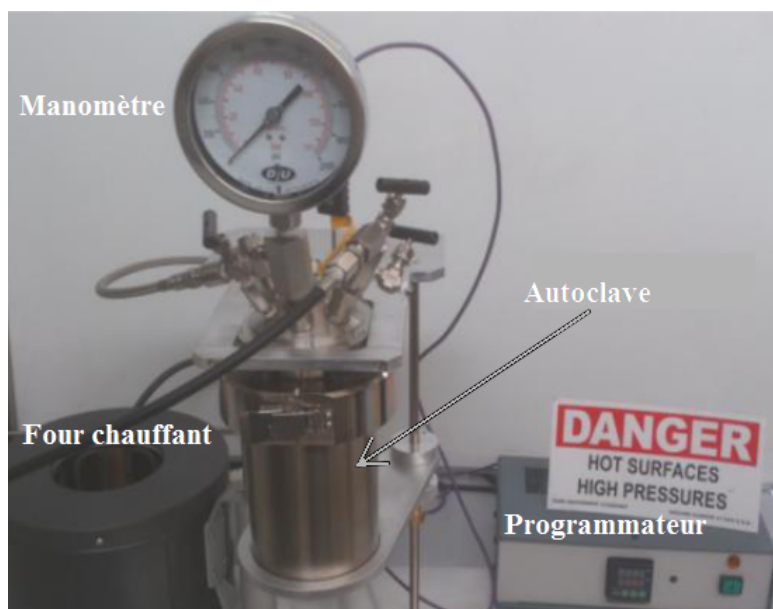


FIGURE 3.1 – Dispositif expérimental de séchage pour l'élaboration des nanoparticules de ZnO:Al.

3.3 Pulvérisation cathodique et effet magnétron

La pulvérisation cathodique est la technique la plus utilisée pour la déposition de films ZnO:Al [1–5]. Elle est très appréciée pour sa rapidité de mise en œuvre, sa flexibilité ainsi que la possibilité de faire varier rapidement un grand nombre de paramètres de dépôt. En plus, elle permet d'obtenir des dépôts de haute qualité à faibles températures du substrat.

La découverte de cette technique pour la première fois fût en 1852 par Grove, puis en 1858 par Plucker lorsqu'ils ont constaté qu'une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous très basse pression entraîne la formation d'un film

mince à l'anode constituée du même matériau que la cathode. Cependant, l'expansion de cette découverte ne vint qu'en 1972 lors de l'invention de la cathode magnétron.

3.3.1 Principe de base et effet magnétron

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible contenant le matériau à déposer avec des ions très énergétiques pour arracher les atomes de la cible qui vont se condenser sur un substrat pour former une couche mince.

Une cathode magnétron est dotée d'un aimant placé derrière la cible, ce qui permet de créer un champ magnétique qui va se superposer au champ électrique. Les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode augmentent considérablement, ce qui permet d'avoir un plasma plus dense et par conséquent une augmentation de la densité de courant sur la cathode. De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent ainsi être obtenus [6].

3.3.2 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Le schéma de principe est représenté en figure (3.2) où une différence de potentiel est appliquée entre la cathode et l'anode en présence d'un gaz plasmagène. Les électrons sont attirés par la cathode et suivent un parcours en spirale qui va augmenter la probabilité de collision grâce à l'utilisation de la cathode magnétron.

De même, les ions chargés positivement (Ar^+) vont frapper la surface de la cible (cathode) portée à une tension négative de 3 à 5 kV. Ces collisions provoquent l'expulsion des atomes de la cible en formant une vapeur métallique qui va se condenser sur le substrat. Le nombre d'atomes éjectés par particule incidente définit le rendement de pulvérisation S . Il dépend principalement de:

- la nature de la cible (matériau, état de surface);
- la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz

réactif);

- l'énergie des ions incidents;
- l'angle d'incidence.

$$S = \frac{\text{nombre d'atomes expulsés}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

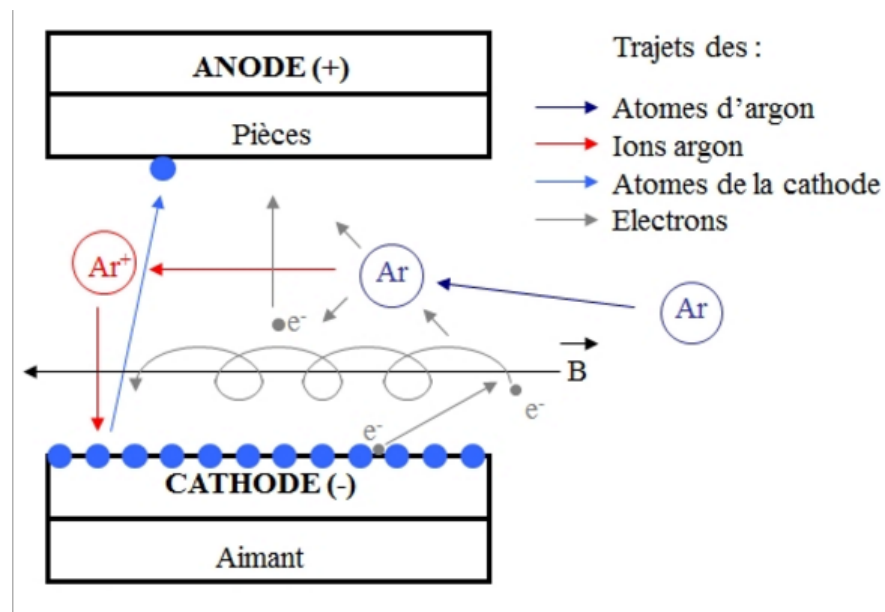


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

3.3.3 Dispositif expérimental

Le schéma du pulvérisateur cathodique rf-magnétron utilisé pour le dépôt des couches minces de ZnO:Al est représenté sur la figure (3.3). Il est constitué essentiellement d'une enceinte à vide, d'un système de pompage et d'un générateur RF.

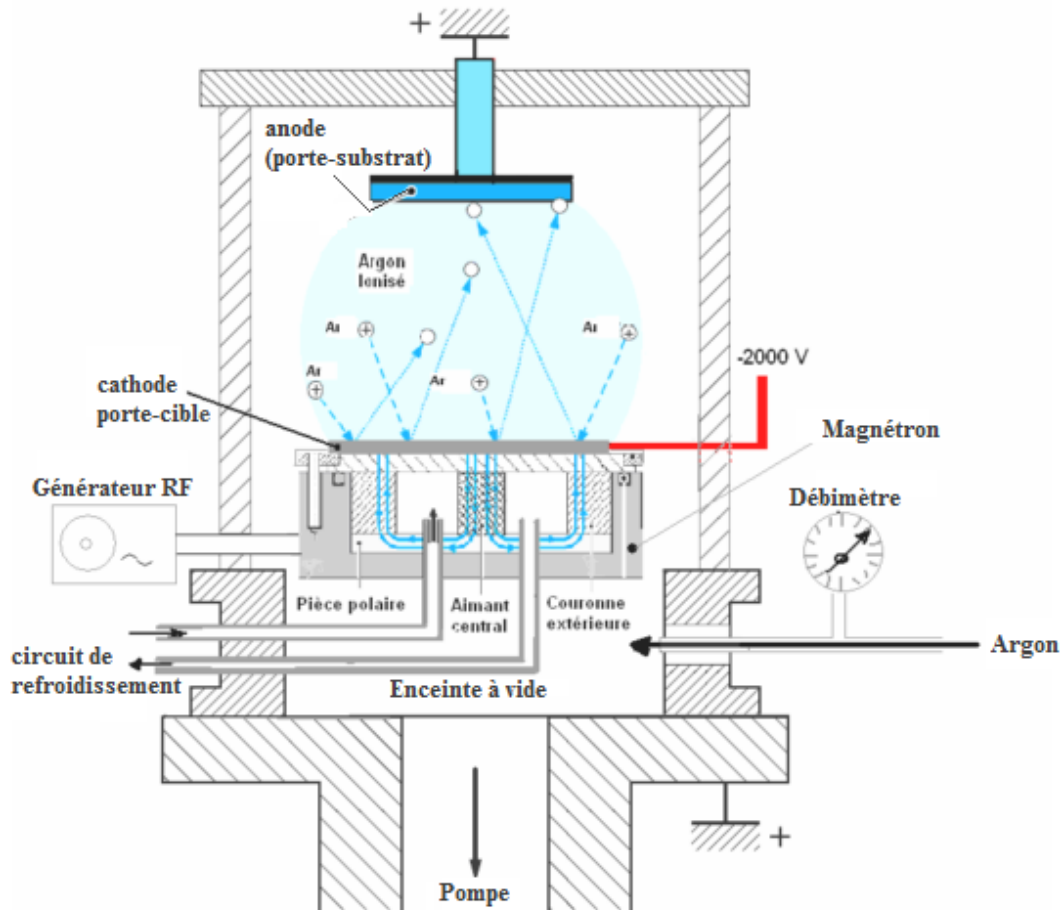


FIGURE 3.3 – Schéma de principe du pulvérisateur cathodique.

- L'enceinte à vide est en acier inoxydable et de forme cylindrique. Le vide est estimé à l'aide d'une jauge de pression. Un branchement permet l'introduction des gaz (argon et oxygène) dont le flux est régulé par un débitmètre.
- Le système de pompage est constitué de deux pompes, une pompe à palette qui permet de lancer le vide primaire dont la pression peut atteindre 2 mbar et une pompe turbo-moléculaire qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5}

mbar correspondant au vide secondaire.

- Le générateur de courant RF de fréquence 13,56 MHz et de puissance maximale 1 kW. Ce générateur permet d'appliquer une tension négative sur la cible afin de produire le plasma dans l'enceinte et par la suite déposer les couches minces de ZnO:Al.

Le matériau à pulvériser est placé dans la cible puis monté sur la cathode alors que l'anode joue le rôle de porte-substrat. L'épaisseur du dépôt est mesurée à l'aide d'une microbalance à quartz.

Un circuit de refroidissement à eau permet d'éviter l'échauffement du système de pulvérisation.

3.4 Mode opératoire

Le dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique utilisé pour l'élaboration des électrodes transparentes (films ZnO:Al) au niveau du laboratoire PROMES de Perpignan est représenté par la figure 3.4.

Avant de commencer le dépôt des couches, il est indispensable de procéder à un nettoyage minutieux du substrat afin d'éliminer toute sorte de polluants ou d'impuretés présents à la surface. Pour ce faire, le substrat est immergé dans un bain ultrasonique.



FIGURE 3.4 – Dispositif expérimental du pulvérisateur cathodique.

3.4.1 Préparation des substrats

Le substrat est choisi en fonction des mesures à effectuer sur les couches minces déposées. Dans notre travail, deux types de substrats ont été choisis:

- un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur qui permettra d'effectuer des caractérisations optiques des films ZnO:Al vu leur transparence élevée dans le domaine de l'UV, du visible et du proche infrarouge.
- un substrat de silicium monocristallin de type p.

Pour chaque type de substrat, un certain protocole de nettoyage est nécessaire.

- Dans le cas du substrat de verre, les impuretés visibles à l'œil nu sont tout d'abord essuyées avec de l'éthanol et du papier puis un premier rinçage à l'eau désionisée est effectué suivi d'un dégraissage dans un bain d'acide chlorhydrique pendant 15 mn. Un second rinçage à l'eau désionisée d'une durée de 5 mn est répété trois fois et enfin le nettoyage du substrat de verre se termine par un séchage à l'azote.

- Pour le substrat de silicium, le wafer est immergé dans un bain d'HF:H₂O dilué 1:95 pendant 3 min. Le rinçage à l'eau désionisée est effectué par cascade pendant 1 mn et enfin un séchage à l'azote.

3.4.2 Dépôt des couches

L'enceinte a été mise sous vide en utilisant une pompe rotative et une pompe turbo moléculaire. Une pression de 9.10^{-5} Pa a été atteinte avant l'introduction des gaz de pulvérisation. Les gaz d'argon et d'oxygène d'une pureté de 99.9999% sont introduits avec un débit de 30% pour l'argon et de 5% pour l'oxygène. Ces proportions sont basées sur des expériences antérieures effectuées au sein du laboratoire concernant des composés à base de ZnO. La distance cible-substrat a également été maintenue à 75 mm.

L'application d'une tension radiofréquence (13.56 MHz) entre la cathode et l'anode provoque l'ionisation des atomes du gaz. Les ions positifs Ar⁺ sont alors accélérés par la cathode et bombardent la cible préparée à partir des poudres de ZnO:Al. Des particules sont éjectées de la cible vers le substrat par transfert de quantité de mouvement et d'énergie cinétique.

La température de chauffage du substrat lors du dépôt est réglée à l'ambiante et contrôlée à l'aide d'un thermocouple fixé sur le substrat. Avant de commencer le dépôt, une pré-pulvérisation de la cible est effectuée afin de retirer toute contamination de la surface de la cible, stabiliser le système et atteindre les conditions optimales.

Les films sont alors déposés à différentes puissances RF (30 W, 40 W, 50 W et 60 W) afin de sélectionner la meilleure qualité de couche mince de ZnO. La durée du dépôt dépend des épaisseurs des couches déposées qui sont affichées sur la microbalance à quartz. Des épaisseurs de l'ordre de 200 nm, 310 nm et 500 nm ont été obtenues.

Le tableau 3.1 résume les différents paramètres de dépôt utilisés lors de la pul-

vérisation de la cible de ZnO:Al dopé à 3%.

Substrat	Verre, Silicium
Température	Ambiante
Pression	9×10^{-5} mbar
Puissances	30, 40, 50, 60 W
Épaisseurs	200, 310, 500 nm

Tableau 3.1 – Paramètres de dépôt des couches ZnO:Al

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence a été présentée. Cette technique à faible coût a été utilisée pour déposer sur des substrats de verre et de silicium de minces couches d'oxyde de zinc à partir d'une cible formée d'une poudre de ZnO:Al dopé à 3% et élaborée par la technique sol-gel.

Différentes épaisseurs de couches ont été obtenues à une température ambiante et une pression de 9.10^{-5} Pa. La puissance RF a été variée entre 30 W et 60 W.

Références du chapitre 3

- [1] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 351:247–253, 1999.
- [2] X. j. Wang, H. Wang, W. li. Zhou, x. Gang. Li, and Jun. Yu. Preparation and character of textured ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates by RF magnetron sputtering. *Materials Letters*, 65:2039–2042, 2011.
- [3] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira, and R. Martins. Characterization of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on polymeric substrates. *Vacuum*, 64:233–236, 2002.
- [4] D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma, Q. P. Wang, R. W. Gao, and H. L. Ma. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 158:43–48, may 2000.
- [5] Z. A. Wang, J. B. Chu, H . B. Zhu, Z. Sun, Y . W. Chen, and S. M. Huang. Growth of ZnO:Al films by RF sputtering at room temperature for solar cell applications. *Solid-State Electronics*, 53:1149–1153, 2009.
- [6] A. Bouloufa. Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par Spectroscopie Photoacoustique. Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.

Chapitre 4

Caractérisation des films ZnO:Al

4.1 Propriétés structurales

Ces propriétés structurales englobent la structure cristallographique ainsi que la morphologie en surface.

4.1.1 Diffraction aux rayons X

4.1.1.1 Principe de la diffraction par rayons X

L'état cristallin est caractérisé par l'agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Cette répartition ordonnée constitue les plans réticulaires h, k, l . Comme les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de l'angström (même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X), le cristal constitue un réseau 3D qui peut diffracter ces rayons.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg ont réussi à déterminer la structure cristalline de NaCl ainsi que de nombreux autres sels au moyen des rayons X. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de Physique en 1915.

Un faisceau de rayons X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires (figure 4.1).

Ces directions sont appelées pics de diffraction à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée. Elles peuvent être déterminées par l'intermédiaire de la loi de Bragg donnée par l'équation (4.1).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

où: θ est l'angle de Bragg qui détermine l'incidence du faisceau de rayons X sur ces plans réticulaires.

d_{hkl} est la distance interréticulaire.

λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident.

n est l'ordre de diffraction.

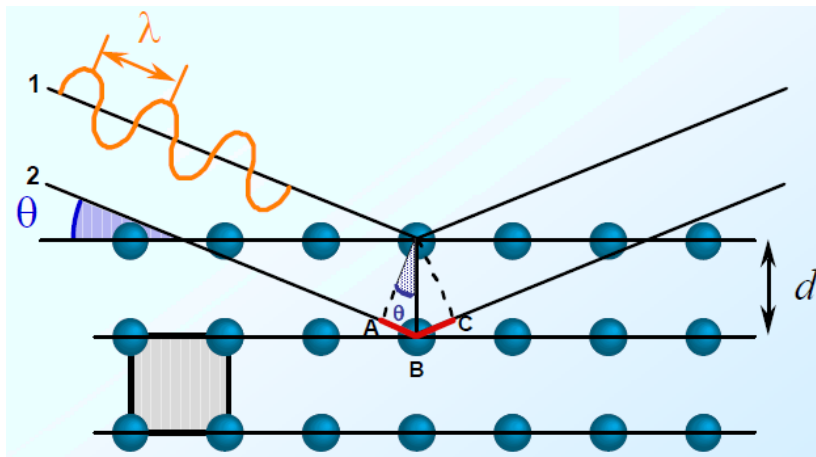


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'un cristal.

La position de ces pics de diffraction permet l'identification des structures ou des phases cristallines présentes et par conséquent la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé [1].

Du fait que notre matériau cristallise selon la structure wurtzite, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

où h , k et l sont les indices de Miller.

Les paramètres de maille a et c peuvent être déduits à partir des équations (4.1) et (4.2) et sont donnés par:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (4.3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (4.4)$$

4.1.1.2 Mode opératoire

Les propriétés structurales des poudres d'aérogel de ZnO et des films minces ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à géométrie horizontale de type Philips PW 1729 dans une configuration θ - 2θ . La source de rayonnement est une radiation monochromatique CuK_α de longueur d'onde 1.5406 \AA . La tension d'accélération est de 40 kV et le courant d'électrons de 40 mA [2].

Une représentation du dispositif utilisé est donnée à la figure (4.2.a).

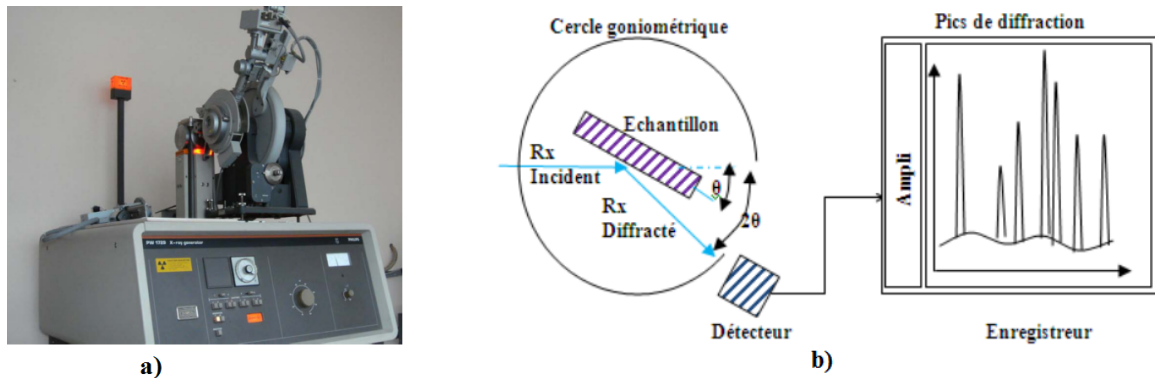


FIGURE 4.2 – Diffractomètre de rayons X Philips PW 1729 a) technique de mesure b).

Le matériau est bombardé par le faisceau de rayons X monochromatique dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Dans un premier temps, il est étalé sur une lame de verre sous forme de poudre puis sous sa forme en couche mince déposé sur un substrat de verre. L'échantillon tourne

d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan représenté par un cercle goniométrique (figure 4.2.b).

L'identification de ces raies indique les différents plans réticulaires.

Le spectre XRD de la poudre de ZnO:Al est représenté sur le graphe de la figure (4.3). Les différents pics de diffraction sont situés aux angles 2θ : 31.66°, 34.34°, 36.18°, 47.46°, 56.58°, 62.84° et 67.98°.

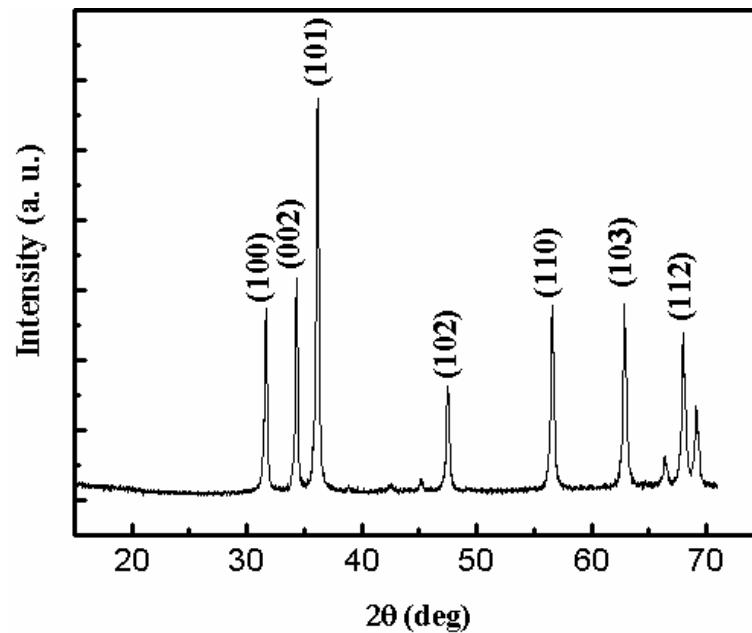


FIGURE 4.3 – Spectre de diffraction aux rayons X de la poudre ZnO:Al (3%).

Une comparaison entre le graphe de cette figure avec celui de la figure (4.4) qui représente le spectre XRD des couches ZnO:Al déposées à la température ambiante du substrat par pulvérisation cathodique radiofréquence indique que la poudre présente toutes les orientations possibles du ZnO:Al alors que les couches possèdent une seule orientation préférentielle.

En utilisant l'équation (4.1), les différentes distances interréticulaires sont calculées et affichées sur le tableau (4.1).

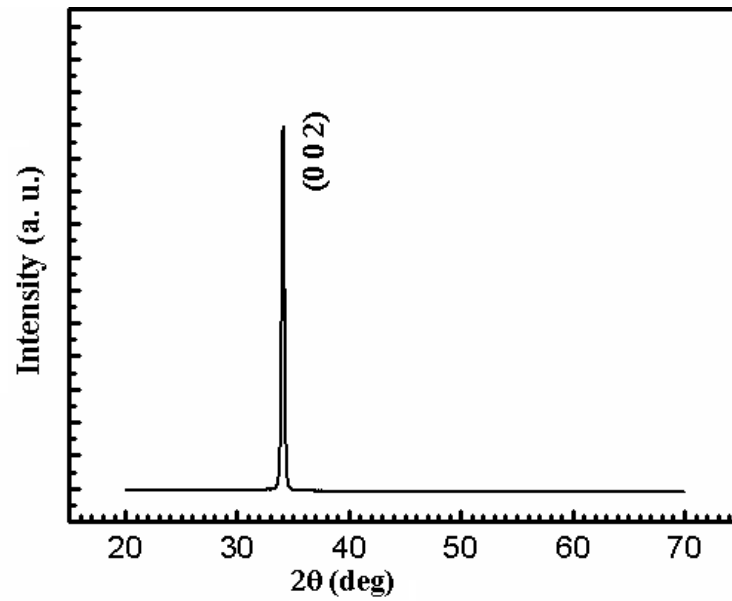


FIGURE 4.4 – Spectre de diffraction aux rayons X de la couche ZnO:Al (3%).

Angle de diffraction	Plan réticulaire	Distance interréticulaire
2θ ($^{\circ}$)	(hkl)	d_{hkl} (\AA)
31.66	(1 0 0)	2.8252
34.34	(0 0 2)	2.6106
36.18	(1 0 1)	2.4819
47.46	(1 0 2)	1.9150
56.58	(1 1 0)	1.6260
62.84	(1 0 3)	1.4783
67.98	(1 1 2)	1.3784

Tableau 4.1 – Pics de diffraction de la poudre ZnO:Al (3%).

A partir des données du tableau (4.1), on déduit les valeurs des paramètres de maille a et c calculées à partir des équations (4.3) et (4.4).

$$a = 3.2623 \text{ \AA} \quad c = 5.2212 \text{ \AA}.$$

Les valeurs trouvées sont très proches des données extraites de la base Joint Committee on Powder Diffraction Standards « JCPDS » et affichées sur le tableau (4.2).

Seuls les plans apparus sur le spectre XRD sont représentés.

$a = 3.2498 \text{ \AA}$		$c = 5.2066 \text{ \AA}$		
Distance interréticulaire	Indices de Miller			
$d_{hkl} (\text{\AA})$	h	k	l	
2.8143	1	0	0	
2.6033	0	0	2	
2.4759	1	0	1	
1.9111	1	0	2	
1.6247	1	1	0	
1.4771	1	0	3	
1.4072	2	0	0	
1.3782	1	1	2	

Tableau 4.2 – Pics de diffraction de la poudre ZnO:Al (JCPDS).

L'effet de la variation de la puissance sur le spectre XRD de la couche ZNO:Al déposée à la température ambiante pour des puissances allant de 30 W à 60 W est représenté sur la figure (4.5).

Il est clair que tous les pics présentent une orientation préférentielle correspondant au pic le plus intense (002), ce qui indique une orientation préférentielle selon l'axe c . Ces pics sont observés aux valeurs 34.08° , 34.12° , 33.28° et 33.3° de l'angle 2θ qui correspondent à un paramètre de maille c entre 5.26 \AA et 5.37 \AA . Ces valeurs sont proches de celles reportées en littérature [3]. Ceci indique une bonne cristallisation.

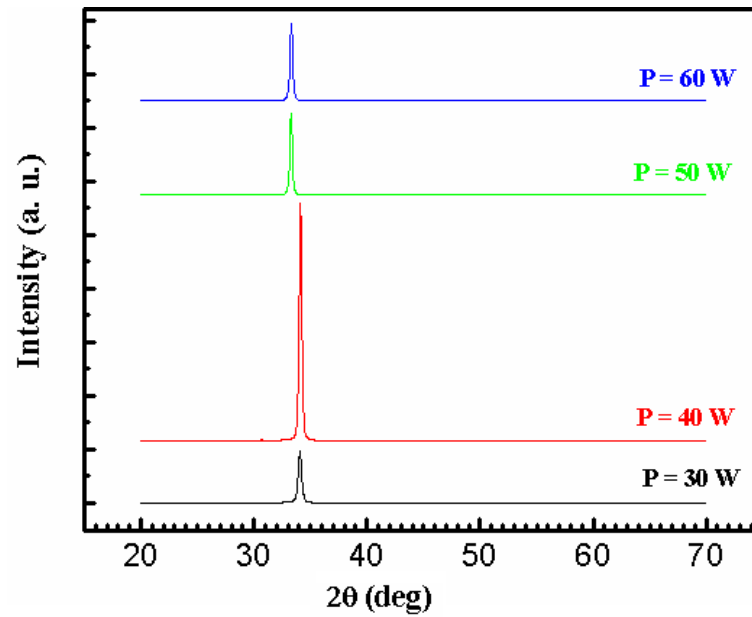


FIGURE 4.5 – Spectre de diffraction du ZnO:Al (3%) pour des différentes puissances.

4.1.2 Morphologie

Les analyses morphologiques ont été réalisées au moyen d'un microscope électronique à balayage « MEB » de marque HITACHI S-4500 caractérisé par une résolution qui peut aller jusqu'à 1.5 nm à 15 kV.

La morphologie en surface de la couche ZnO:Al (3%) représentée à la figure 4.6 montre que les grains sont denses et très fins (quelques dizaines de nanomètres). Les cristallites sont soudées et assez homogènes d'une taille de 100 nm approximativement.

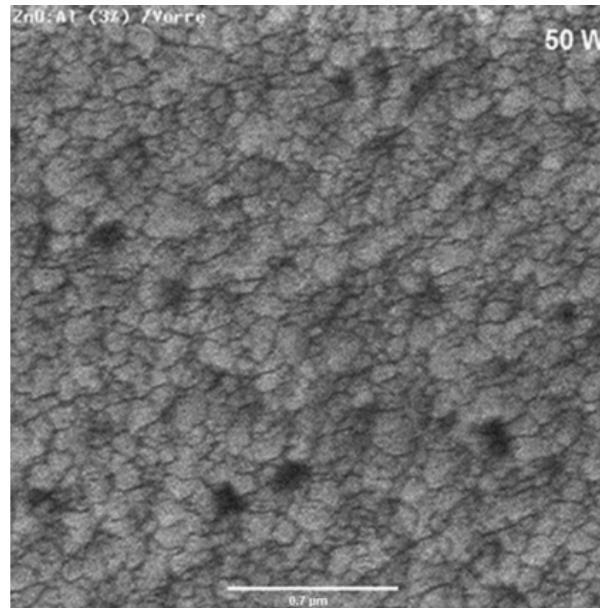


FIGURE 4.6 – Morphologie en surface de la couche ZnO:Al à 3%.

4.2 Caractérisation optique

La détermination des propriétés optiques des couches de ZnO:Al a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre sur une gamme de longueur d'onde couvrant l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge (UV-Vis-IR).

4.2.1 Principe du dispositif de mesure

Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation optique est le VARIAN Cary 5000 de l'INSA de Toulouse représenté sur la figure (4.7) [4].

Le principe de fonctionnement consiste à émettre une source de lumière dans le domaine UV-Vis-IR. Une lampe au Deutérium permet d'émettre les photons UV alors que la lumière visible et infrarouge sont générées par lampe halogène. Les deux lampes génèrent un signal incident I_0 selon la longueur d'onde émise et un signal transmis I est détecté.

Le rapport des deux signaux I/I_0 permet d'aboutir à la transmission T (%) correspondant à chaque longueur d'onde.



FIGURE 4.7 – Spectrophotomètre (INSA de Toulouse).

4.2.2 Spectres de transmission optique

Le spectre de transmission mesuré d'une couche d'oxyde de zinc dopée Al et déposée sur un substrat de verre pour différentes puissances est représenté sur la figure (4.8).

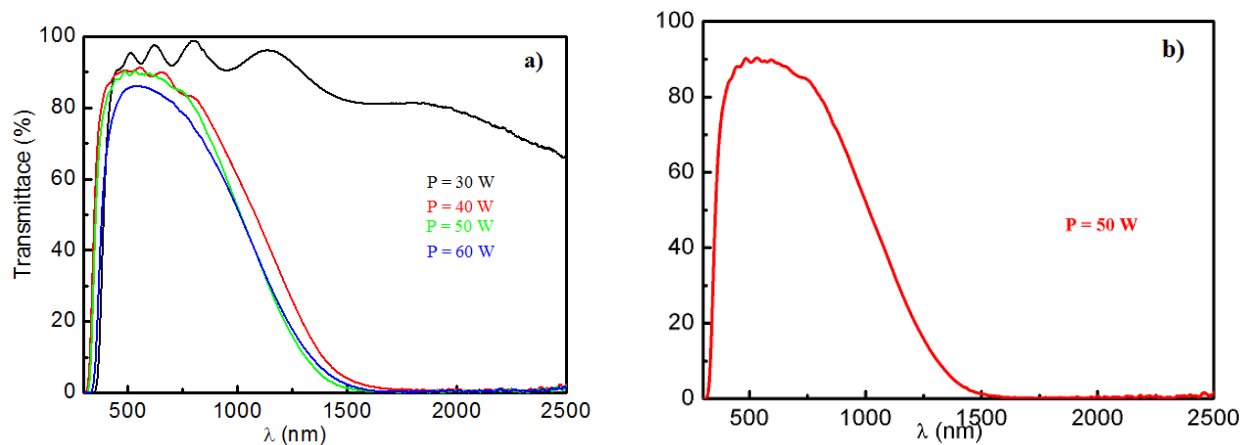


FIGURE 4.8 – Courbes de transmission des couches ZnO:Al dans les régions UV-Vis-IR a) pour différentes puissances b) pour $P = 50$ W.

Il apparaît que la meilleure transmission est obtenue dans la région du visible et atteint les 90% (figure 4.8.b).

A partir des données de transmission mesurées, il est possible de déterminer le gap optique direct E_G de la couche.

4.2.3 Détermination du gap

A l'aide des données mesurées en transmission, Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir de l'équation (4.5). La nature directe du gap de l'oxyde de zinc permet de représenter la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R^2)}{2T} + \left[\frac{(1 - R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right] \quad (4.5)$$

où d est l'épaisseur de la couche et R et T sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission.

La relation théorique entre le gap direct E_G et le coefficient d'absorption α est donnée par l'équation:

$$\alpha = A (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (4.6)$$

où A est une constante, h la constante de Planck et ν la fréquence de radiation

L'énergie de gap est alors extraite par interpolation linéaire des différents graphes représentés en figure (4.9) et obtenus pour différentes puissances. La tangente à chaque courbe permet de déterminer le gap E_G correspondant.

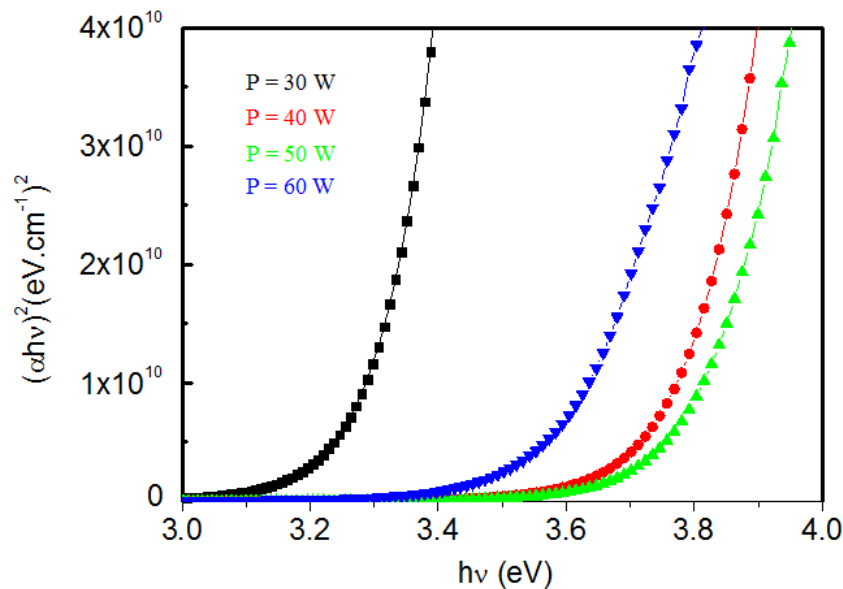


FIGURE 4.9 – $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour différentes puissances.

A partir des graphes des figures (4.10) et (4.11), on constate que les valeurs extrapolées de l'énergie de gap indiquent un gap optique situé entre 3,2 et 3,8 eV.

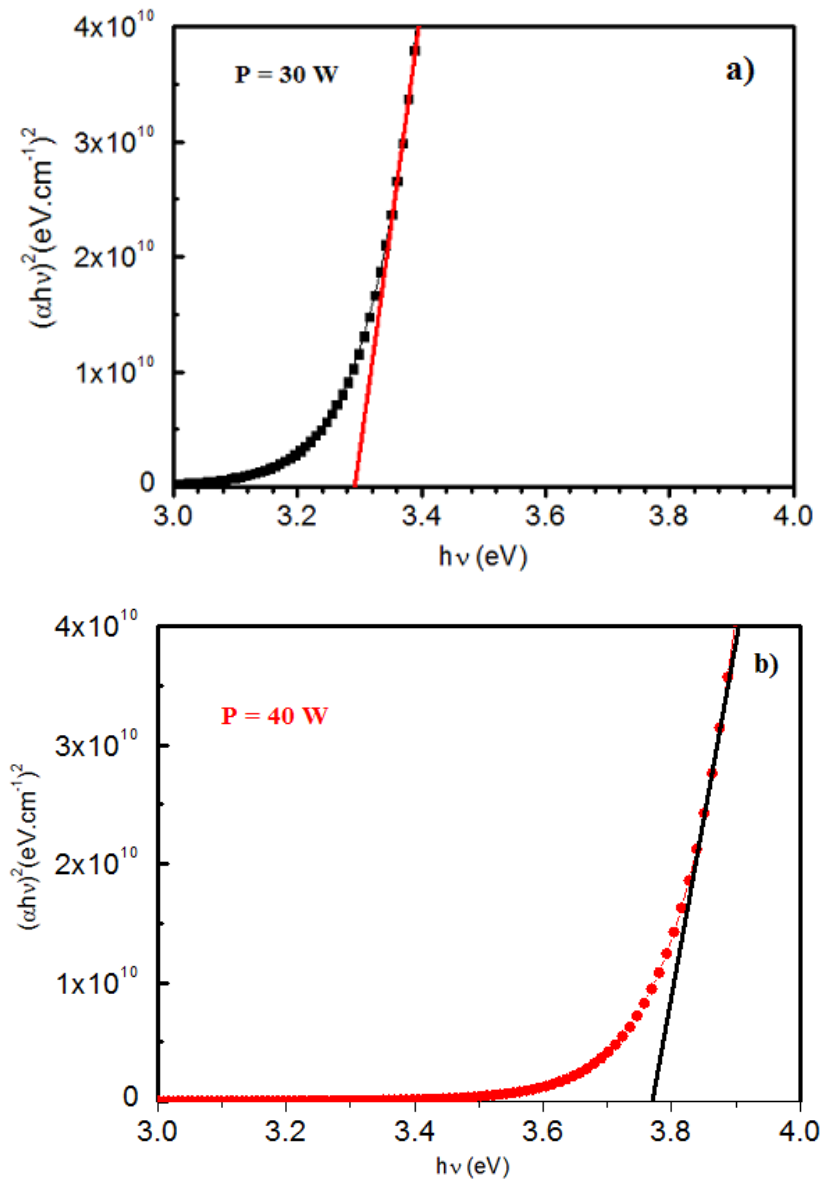


FIGURE 4.10 – $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ a) P=30 W b) P=40 W.

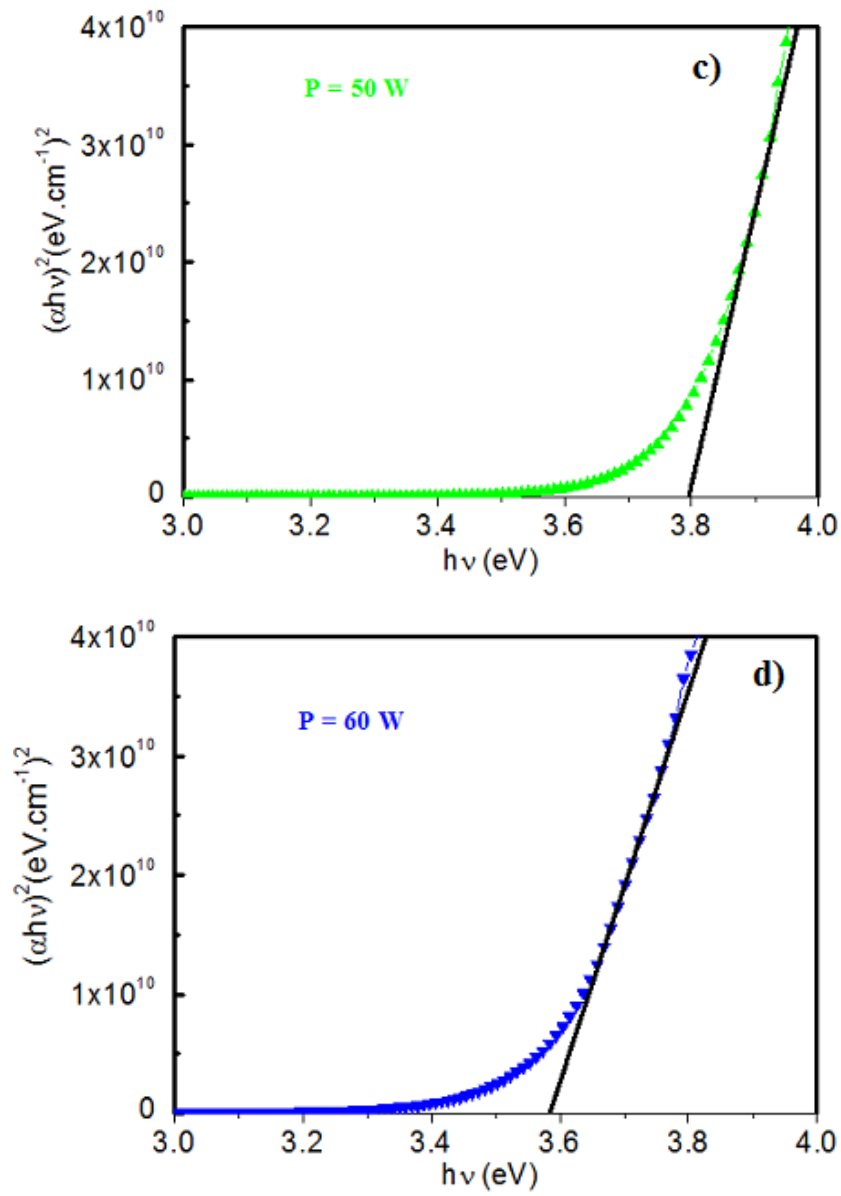


FIGURE 4.11 – $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ c) $P=50 \text{ W}$ d) $P=60 \text{ W}$.

4.3 Caractérisation électrique

Les paramètres électriques des couches ZnO:Al telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges, ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall.

4.3.1 Principe de la mesure

Selon la méthode de van der Pauw, la conductivité électrique σ est obtenue par la mesure de son inverse, la résistivité ρ . Le schéma de principe est donné sur la figure (4.12). Il comprend quatre pointes aux points A, B, C et D sur un échantillon d'épaisseur d . Un courant est injecté entre deux contacts et une tension apparaît aux deux autres bornes. Une répétition des mesures est effectuée entre les différentes bornes.

Si un courant I_{AB} est appliqué entre A et B, une tension V_{DC} apparaît entre D et C. De la même manière, lorsqu'un courant I_{BC} est appliqué entre B et C, une tension V_{AD} apparaît entre A et D. Deux résistances R_1 et R_2 sont alors définies suite à ces mesures [5]:

$$R_1 = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (4.7)$$

$$R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (4.8)$$

D'après Van der Pauw, la résistivité est donnée par:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{Ln2} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \cdot F \quad (4.9)$$

où F est une fonction de $\left(\frac{R_1}{R_2} \right)$.

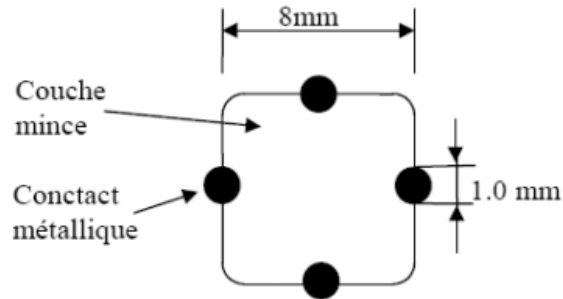


FIGURE 4.12 – Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode des quatre points.

4.3.2 Mesure par effet Hall

4.3.2.1 Principe de la mesure

Des mesures similaires à celles effectuées par la technique de Van der Pauw peuvent être réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall (figure 4.13) [6].

Sous l'action du champ magnétique, les porteurs de charge sont soumis à une force de Lorentz $\vec{F} = qv \wedge \vec{B}$. Cette force tend à séparer les charges positives et les charges négatives en contribuant ainsi à la création d'un champ électrique appelé champ de Hall et développe ainsi une tension mesurable appelée tension de Hall [7].

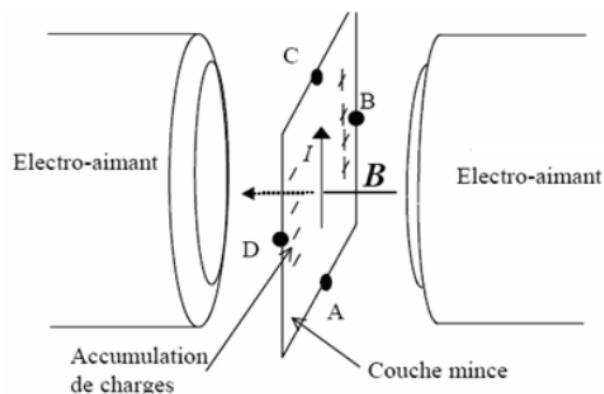


FIGURE 4.13 – Géométrie pour les mesures par effet Hall.

L'application du champ magnétique d'intensité B permet de définir le coefficient de Hall R_H donné par:

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_3 \quad (4.10)$$

où d est l'épaisseur de la couche mince et R_3 est définie par:

$$R_3 = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (4.11)$$

- I_{AC} : le courant appliqué entre A et C.
- V_{BD} : la tension mesurée entre B et D.
- ΔR_3 : la variation de R_3 lorsque le champ magnétique est appliqué.

Dans le cas où le courant est transporté par un type de porteur majoritaire, le signe de R_H indique le signe de la charge de ces porteurs (électrons ou trous), et la mesure de ρ et de R_H permet de calculer leur mobilité μ ainsi que leur concentration [8].

Dans le cas où les porteurs majoritaires sont des électrons, la concentration n est donnée par:

$$R_H = \frac{-1}{ne} \quad (4.12)$$

où e est la charge de l'électron ($e = 1.6 \times 10^{-19} C$)

La mobilité de Hall est donnée par:

$$\mu_H = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (4.13)$$

μ_H est indépendante de l'épaisseur de la couche mince.

4.3.2.2 Dispositif expérimental:

L'appareil de mesure utilisé pour la caractérisation électrique est le modèle HMS-5300 du laboratoire Electrochimie et Matériaux « EM » de l'université de Sétif. Le dispositif de mesure est représenté sur la figure (4.14.a) et un schéma du montage de l'échantillon à caractériser est donné en figure (4.14.b).

Le signal de Hall est mesuré à partir d'un champ magnétique de 0,56 Tesla. Différentes configurations sont utilisées afin de minimiser les erreurs. Le champ magnétique B et le signe du courant appliqué à l'échantillon sont inversés et les mesures sont répétées en appliquant le courant soit entre B et D, soit entre A et C.

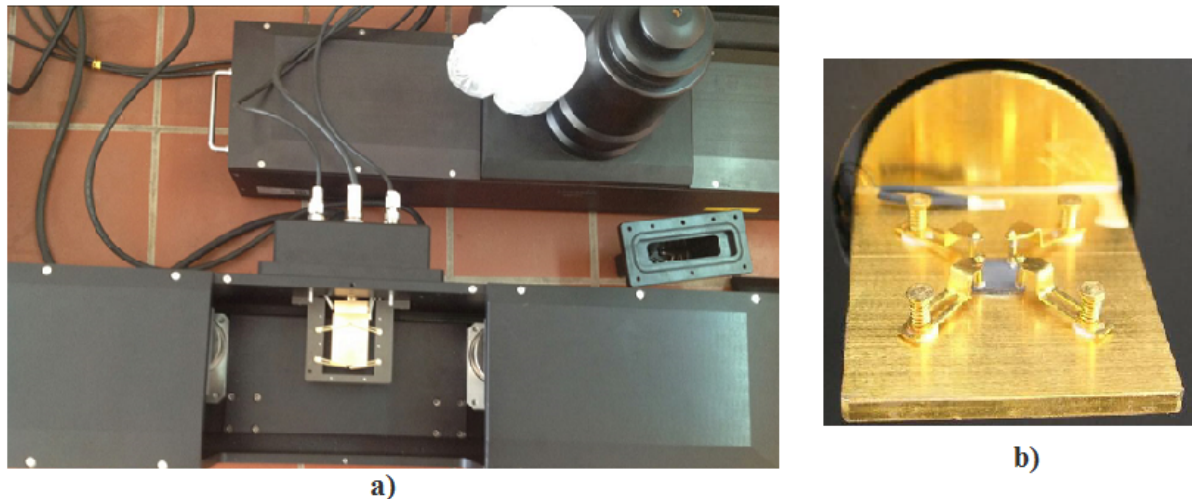


FIGURE 4.14 – Appareillage des mesures électriques par effet Hall: a) Modèle HMS-5300 b) Montage de l'échantillon.

Les paramètres électriques mesurés sont affichées sur l'écran du système d'acquisition automatique illustré à la figure (4.15).

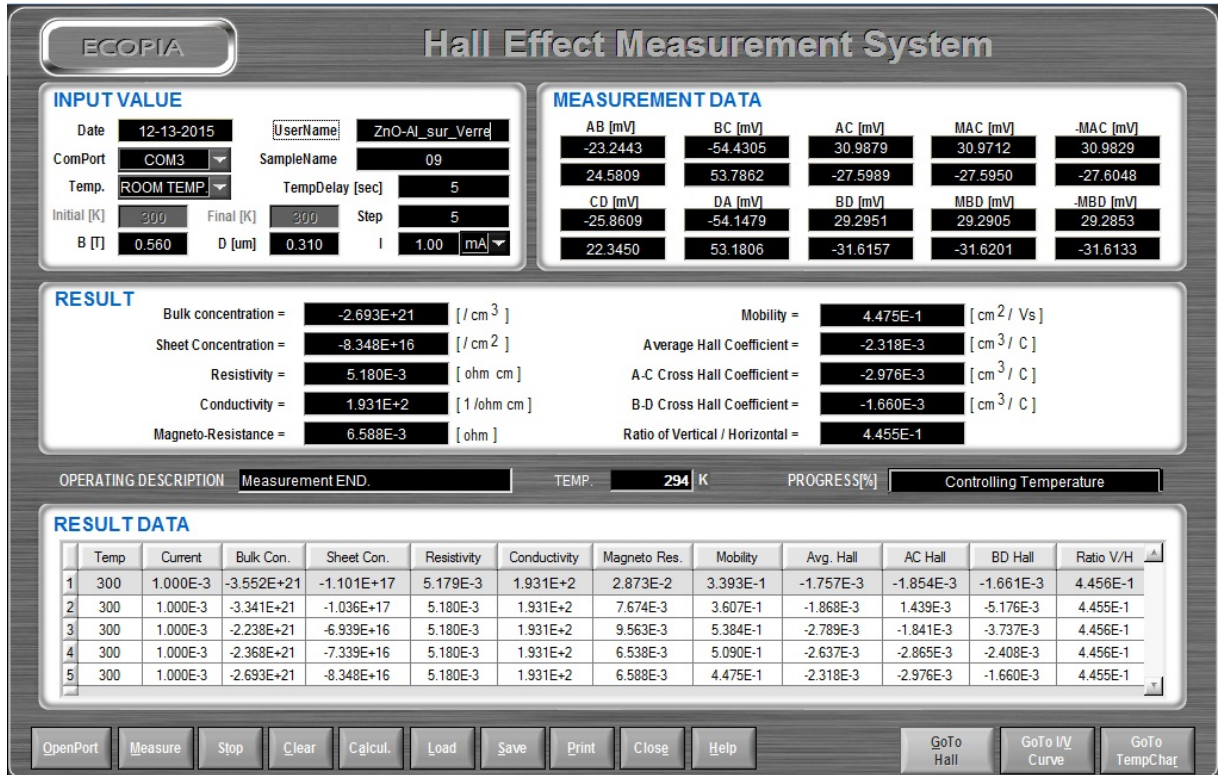


FIGURE 4.15 – Affichage des paramètres électriques mesurés par effet Hall.

Le tableau (4.3) dresse les valeurs des mesures électriques effectuées par effet Hall. Ces valeurs sont en parfait accord avec ceux reportées à la référence [9] où des couches de ZnO:Al à 2% d’une épaisseur de 1 μm ont été déposées sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique radiofréquence. Rostan et al ont réussi à transformer l’interface d’une structure de la forme ZnO:Al/CIGS en contact ohmique par l’insertion d’une fine couche de Molybdène entre les deux semiconducteurs.

$T = 300^\circ\text{K}$ $B = 0.56$ T

Épaisseur (μm)	Type	Concentration (cm^{-3})	Résistivité (Ωcm)	Mobilité (cm^2/Vs)	Coefficient de Hall (R_H) cm^3C^{-1}	Substrat
0,5	n	$3,34 \times 10^{20}$	$3,58 \times 10^{-3}$	5,23	$1,87 \times 10^{-2}$	verre
0,31	n	$2,84 \times 10^{21}$	$5,18 \times 10^{-3}$	0,44	$2,318 \times 10^{-3}$	verre
0,4	n	$9,18 \times 10^{20}$	$1,56 \times 10^{-4}$	43,6	$6,81 \times 10^{-3}$	Silicium

Tableau 4.3 – Mesures d’effet Hall en fonction de l’épaisseur.

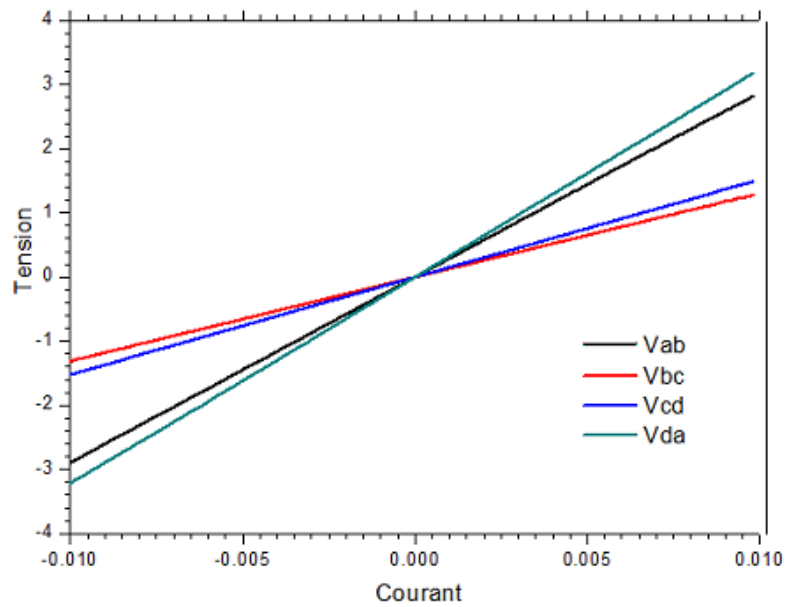


FIGURE 4.16 – Graphe de mesures V-I par effet Hall.

Le tracé des courbes des tensions mesurées en fonction du courant permet de conclure que les couches présentent un caractère conducteur. La résistante moyenne varie de 131Ω à 324Ω , ceci leur permet d'être utilisées comme contact ohmique (figure 4.16).

On peut conclure que les résultats de mesure par effet Hall des couches ZnO:Al montrent que ces films sont de type n et dégénérés. La plus faible résistivité est obtenue pour une couche d'épaisseur 400 nm déposée sur un substrat de silicium. Sa valeur est de $1,56 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et correspond à un dopage de $9,18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ce qui permet d'avoir des contacts ohmiques sur la surface éclairée de la cellule.

4.4 Conclusion

Les résultats de caractérisation exposés dans ce chapitre montrent que les films minces de ZnO:Al représentent de bons candidats pour une utilisation en tant que fenêtre optique et électrode transparente dans la cellule superstrate proposée.

En effet, après la caractérisation structurale qui a indiqué une orientation préférentielle selon l'axe c, signe d'une bonne cristallisation, les propriétés optiques et électriques de ces couches ont également prouvé la haute transmission optique des films dans la région UV-Vis-IR en même temps que leur bonne conductivité.

Références du chapitre 4

- [1] M Kashif, M Niaz Akhtar, N Nasir, and N Yahya. Versatility of ZnO Nanostructures. In *Carbon and Oxide Nanostructures Synthesis, Characterisation and Applications*, volume 5. Springer, 2010.
- [2] K. Medjnoun. Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2015.
- [3] H. Morkoç and Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. John Wiley-VCH, 2009.
- [4] I. Bouchama. Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2012. 2012.
- [5] A. Bouloufa. Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et Quaternaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ par Spectroscopie Photoacoustique. Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2007.
- [6] P. Yu and M Cardona. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer, 4ème édition, 2010.
- [7] A. Ricaud. *Photopiles solaires. De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [8] H. Mathieu and H. Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Paris, Dunod, 6 édition, 2009.
- [9] P. J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J. H. Werner. Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures. *Thin Solid Films*, 480-481:67–70, 2005.

Chapitre 5

Simulation de la cellule superstrate

5.1 Introduction

La simulation numérique de cellules solaires est devenue de plus en plus utilisée au cours de ces deux dernières décennies, car elle permet d'éviter la fabrication de plusieurs prototypes de cellules avec des paramètres différents et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques en vue d'obtenir un rendement maximum. En effet, quelque soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum.

Habituellement, les paramètres à optimiser sont l'épaisseur de la cellule, les profils et la concentration de dopage, etc. [1]. Ces paramètres optimaux dépendent à leur tour de la structure de la cellule solaire, de la qualité du matériau du substrat (duré de vie, mobilité), de la qualité des contacts ohmiques, de la vitesse de recombinaison en surface (faces avant et arrière), etc.

Dans ce contexte, plusieurs logiciels de simulation numérique ont été développés pour évaluer les performances des cellules solaires [2] parmi lesquels les programmes unidimensionnels tels que: l'AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, AFORS-HET, etc. L'extension vers deux ou trois dimensions permet de simuler les fluctuations latérales dans les cellules solaires comme les joints de grains et utilise des logiciels commerciaux, tels

que APSYS, ATLAS 2D [3].

Dans ce travail de thèse, on a opté pour le logiciel de simulation unidimensionnel AMPS-1D « Analysis of Microelectronic and Photonic Structures » qui a été développé à l'université de Pennsylvanie.

5.1.1 Principe général de l'AMPS-1D

Le programme AMPS-1D permet de modéliser les dispositifs optoélectroniques et microélectroniques dont la physique est gouvernée par les trois principales équations: l'équation de Poisson (eq.5.1), l'équation de continuité des électrons libres (eq.5.2) et l'équation de continuité des trous libres (eq.5.3) [4]. C'est un outil puissant qui permet de comprendre le fonctionnement et la physique de dispositifs pour différentes structures.

$$\nabla^2\phi = -\frac{q}{\epsilon} (p - n + N_D^+ - N_A^-) \quad (5.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{J}_n = q(R - G) + q\frac{\partial n}{\partial t} \quad (5.2)$$

$$-\nabla \cdot \vec{J}_p = q(R - G) + q\frac{\partial p}{\partial t} \quad (5.3)$$

où

- ϵ est la constante diélectrique.
- ϕ est le potentiel électrostatique.
- n et p les concentrations des porteurs libres.
- N_D^+ et N_A^- sont respectivement les concentrations des niveaux donneur et accepteur ionisés.
- J_n et J_p sont les densités de courant des électrons et des trous respectivement.

- R et G sont respectivement les taux de recombinaison et de génération.

Le modèle utilisé dans AMPS prend en considération les deux processus de recombinaison: la recombinaison directe ou bande à bande exprimée par le terme $R_D(x)$ et la recombinaison indirecte appelée recombinaison Shokeley Read Hall exprimée par le terme $R_I(x)$. Ainsi, Le terme de recombinaison R des équations (5.2) et (5.3) est donné par:

$$R(x) = R_D(x) + R_I(x) \quad (5.4)$$

Pour déterminer les caractéristiques de transport, les trois équations sont résolues simultanément en considérant les conditions aux limites pour obtenir les trois variables d'état (le potentiel électrostatique, le quasi-niveau de Fermi pour les trous et le quasi niveau de Fermi pour les électrons), à partir desquelles peuvent être déduits tous les autres paramètres comme la concentration des porteurs, le champ électrique, la densités de courant, etc.

Il est à noter que le logiciel AMPS-1D est unidimensionnel et donc, les équations précédentes se limiteront à la seule position x . En plus, le système est considéré comme stable ce qui fait qu'il n'existe pas de dépendance temporelle. Il s'ensuit que toutes les caractéristiques générées sont quasi-statiques [5].

La résolution des trois équations différentielles couplées et non linéaires nécessite des méthodes numériques appropriées. Pour ce faire, AMPS commence par diviser le dispositif unidimensionnel en segments par un maillage adéquat à l'aide de la méthode des éléments finis, ensuite, les trois ensembles d'inconnues sont résolus pour chaque point du maillage en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson.

5.2 Simulation numérique

Dans cette partie, deux structures de la cellule photovoltaïque seront présentées: la première est la structure de base formée d'une tranche de silicium de type p sur lequel sera déposé une couche mince d'oxyde de zinc dopé aluminium à 3%. Cette couche sert en même temps de fenêtre optique et d'électrode transparente [6]. Un contact métallique d'aluminium est utilisé en face arrière.

Quant à la seconde structure, une fine couche de silicium de type p et fortement dopée est insérée entre l'absorbeur et l'électrode transparente. Elle diffère de la première par la présence d'un BSF dont le rôle principal est la réduction de la recombinaison en surface arrière.

La simulation de ces deux structures nous permettra de connaître les améliorations apportées par la deuxième structure sur les paramètres photovoltaïques à savoir le rendement, la tension de circuit ouvert, la densité de courant de court circuit et l'efficacité quantique.

Pour effectuer cette simulation numérique, les différents paramètres auxquels on a aboutit dans l'étude précédente de la couche ZnO:Al à 3% seront exploités.

5.2.1 Structure et paramètres de la cellule solaire superstrate

La cellule solaire superstrate est constituée d'une tranche de silicium cristallin de type p utilisé comme absorbeur, d'une couche d'oxyde de zinc dopée aluminium à 3% (ZnO:Al) de type n utilisée comme fenêtre optique et électrode transparente grâce aux qualités optiques et électriques de l'oxyde de zinc déjà vérifiées [7] et d'une fine couche de silicium fortement dopée pour améliorer les performances de la cellule [8]. Un contact d'aluminium est placé à la face arrière de la cellule. Le schéma de structure de cette cellule est représentée sur la figure (5.1) et les paramètres requis pour chaque couche sont donnés dans le tableau (5.1).

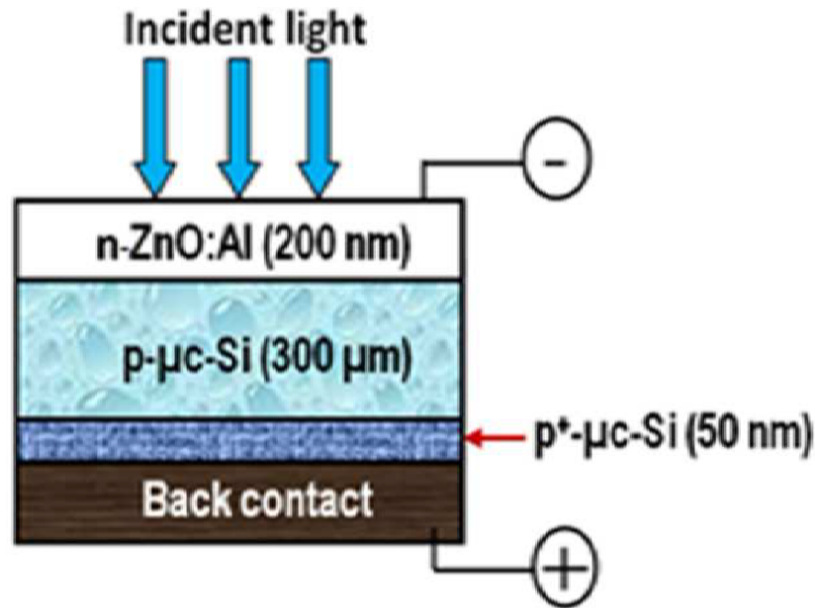


FIGURE 5.1 – Structure de la cellule superstrate au silicium microcristallin.

Paramètres		Couches		
de simulation		n-ZnO:Al	p-Si	p ⁺ -Si
ϵ_r	(-)	9	11,9	11,9
χ	(eV)	4,5	4	4
E_g	(eV)	3,78	1,12	1,12
μ_n	(cm ² /Vs)	43,6	856,6	171,3
μ_p	(cm ² /Vs)	0,1	373,9	48,6
N_A	(cm ⁻³)	0	4×10^{16}	8×10^{19}
N_D	(cm ⁻³)	$9,18 \times 10^{20}$	0	0

Tableau 5.1 – Paramètres de simulation de la structure n-ZnO:Al/p-Si.

Afin de prendre en compte le phénomène de réflexion de la lumière incidente sur les deux faces de la cellule, deux coefficients doivent être définis et qui sont le coefficient de réflexion en face avant R_F (Reflection front) et le coefficient de réflexion en

face arrière R_B (Reflexion back). Le contact arrière étant un métal (l'aluminium pour notre cellule), presque la totalité de la lumière incidente est réfléchi (figure 5.2.a).

Pour ce qui est du contact avant, notre électrode transparente à base de ZnO:Al à 3% a montré une excellente transmission dans le domaine du visible qui peut atteindre les 90% (figure 4.8.b), ce qui se traduit par une faible réflexion.

Les coefficients de réflexion R_F et R_B sont donc supposés être égaux à 0.1 et 0.9 respectivement.

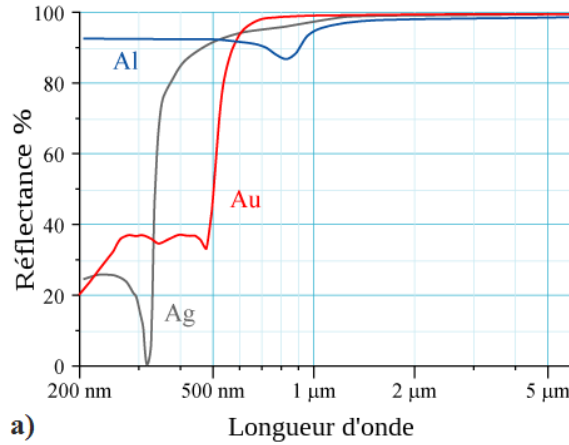


FIGURE 5.2 – Réflectance en incidence normale de l'aluminium (Al), l'argent (Ag) et l'or (Au).

Le spectre solaire AM1.5G basé sur le G173 standard ASTM pour les applications terrestres a été adopté comme source lumineuse avec une puissance de 100 mW/cm^2 . Les données relatives aux conditions d'illumination sont fournies par le spectre de la figure (5.3.b). Ce dernier est obtenu à partir du spectre AM1.5G représenté sur la figure (5.3.a) par conversion de la puissance incidente P_{IN} en un flux de photons $\Phi_0(\lambda)$ par seconde par cm^2 pour une largeur de bande de 20 nm. Les grandeurs P_{IN} et Φ_0 sont reliées par l'équation:

$$P_{IN} = \int_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} \Phi_0(\lambda) d\lambda \quad (5.5)$$

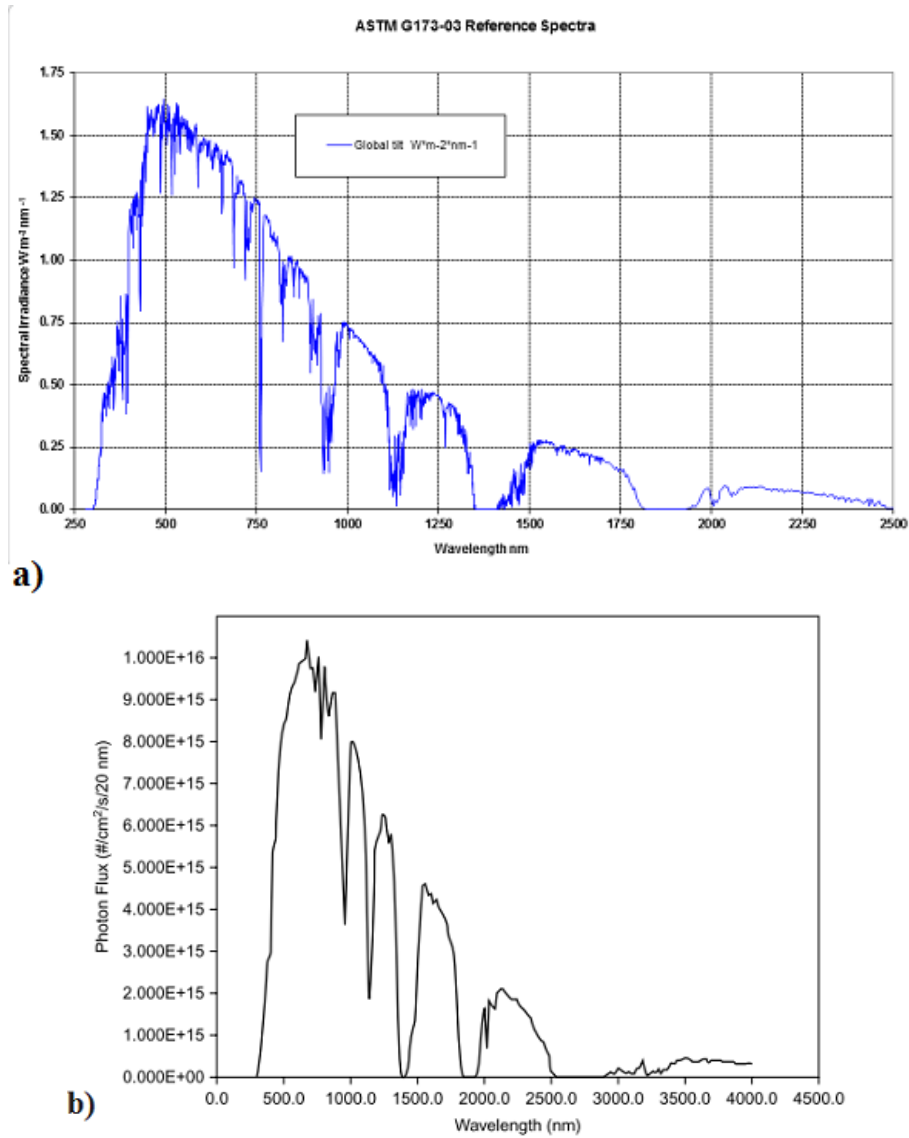


FIGURE 5.3 – Spectre solaire standard AM1.5G a) Données exprimées en $W/m^2/nm$ b) Flux de photons en $cm^2/s/20 \text{ nm}$

L'introduction de ces différents paramètres est effectuée dans la fenêtre principale du logiciel donnée en figure (5.4).

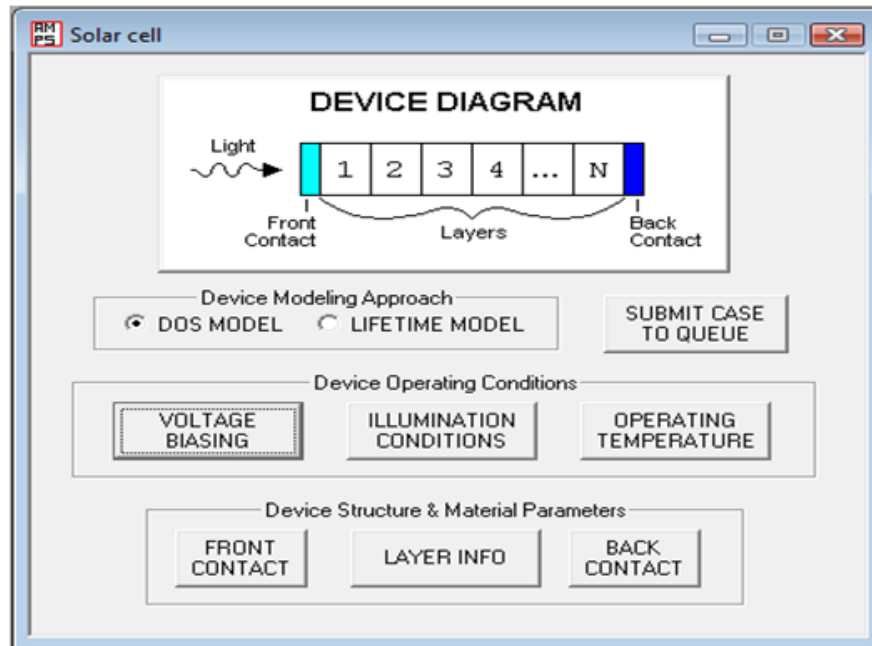


FIGURE 5.4 – Fenêtre principale du logiciel AMPS-1D.

5.3 Application à la cellule solaire au silicium

Comme mentionné précédemment, la cellule solaire superstrate est constituée d'une tranche de silicium de type p et d'épaisseur $300 \mu\text{m}$ utilisée comme absorbeur et d'une couche d'oxyde de zinc dopée aluminium (ZnO:Al) de type n et d'épaisseur 200 nm utilisée comme électrode transparente [9].

Les paramètres électriques et optiques des couches de ZnO:Al obtenus à température ambiante dans les chapitres précédents sont utilisés. Une fine couche de silicium fortement dopée et d'épaisseur 50 nm est utilisée à la face arrière dans le but de réduire la vitesse de recombinaison à la surface arrière [10, 11].

5.3.1 Simulation de la structure n-ZnO:Al/p-Si

Dans un premier temps, on a considéré la cellule avant d'introduire la couche de silicium de très faible épaisseur et de fort dopage. Les paramètres utilisés pour l'électrode transparente proviennent des résultats expérimentaux des films ZnO:Al(3%).

La caractéristique courant-tension permet de déduire les paramètres photovoltaïques de la cellule. Une représentation de cette caractéristique à l'obscurité et sous illumination est donnée en figure (5.5) et à partir de laquelle il est possible d'extraire la densité de courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement.

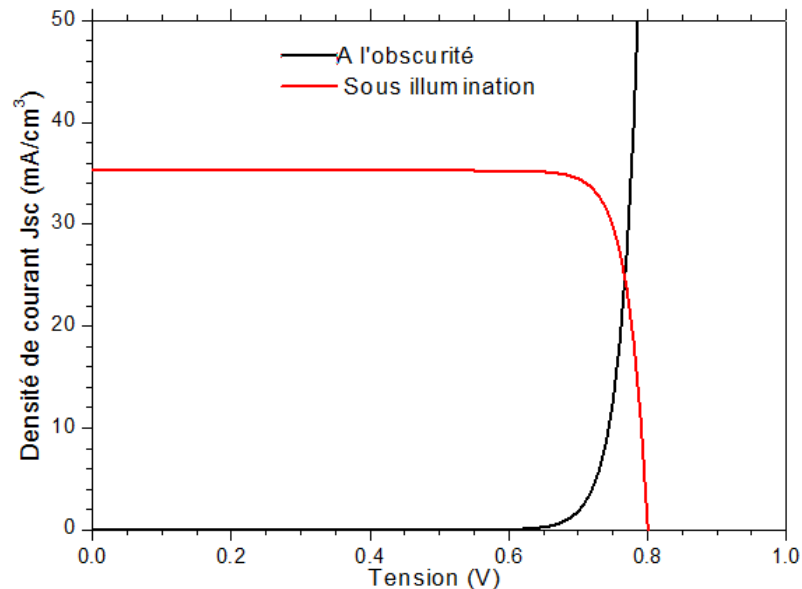


FIGURE 5.5 – Caractéristique courant-tension de la cellule solaire superstrate à l'obscurité et sous illumination.

Afin d'étudier les performances de la cellule ainsi obtenue, il est nécessaire d'étudier l'effet de la variation de certains paramètres sur le rendement de la cellule superstrate.

5.3.1.1 Influence de l'épaisseur de l'absorbeur sur les performances de la cellule solaire superstrate

L'épaisseur du substrat utilisé comme absorbeur pour la fabrication de la cellule solaire est un paramètre essentiel qui doit être optimisé selon le matériau utilisé. Dans le cas de notre cellule, l'ordre de grandeur des tranches de silicium microcristallin qui peuvent être utilisées peut atteindre les centaines de micromètres.

La figure (5.6) montre la variation de la densité de courant de court-circuit J_{cc} , du rendement η , de la tension de circuit ouvert V_{co} et du facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur du silicium qui varie de 200 à 400 μm . On remarque une faible augmentation de J_{cc} tandis que V_{co} est pratiquement constante ainsi que le facteur de forme. Quant au rendement η , il augmente de 18% à 19,6%.

Cette légère augmentation de la densité de courant provient du fait que l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur permet une absorption d'un plus grand nombre de photons. Malgré que la tension de circuit ouvert dépend directement du photocourant selon l'équation (1.22), elle reste presque inchangée sous l'effet de cette augmentation de l'épaisseur puisqu'elle dépend en même temps du courant de saturation et par conséquent de la recombinaison en surface arrière.

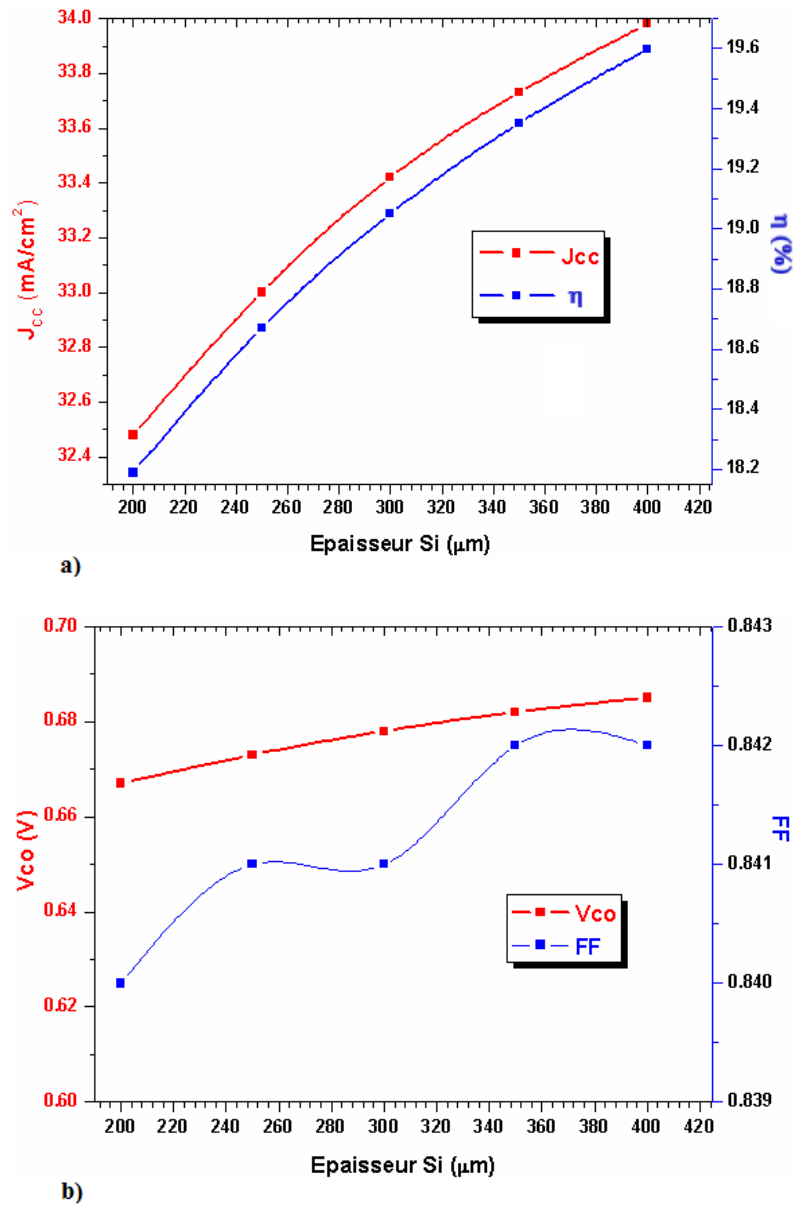


FIGURE 5.6 – Variation des performances de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur: (a): J_{cc} et η ; (b): V_{co} et FF .

Afin de détecter la région du spectre dans laquelle cette amélioration de la densité de courant a été observée, on représente la réponse spectrale qui permet de donner l'efficacité quantique pour chaque longueur d'onde du spectre considéré.

D'après la figure (5.7), cette légère amélioration du rendement quantique a lieu aux grandes longueurs d'onde.

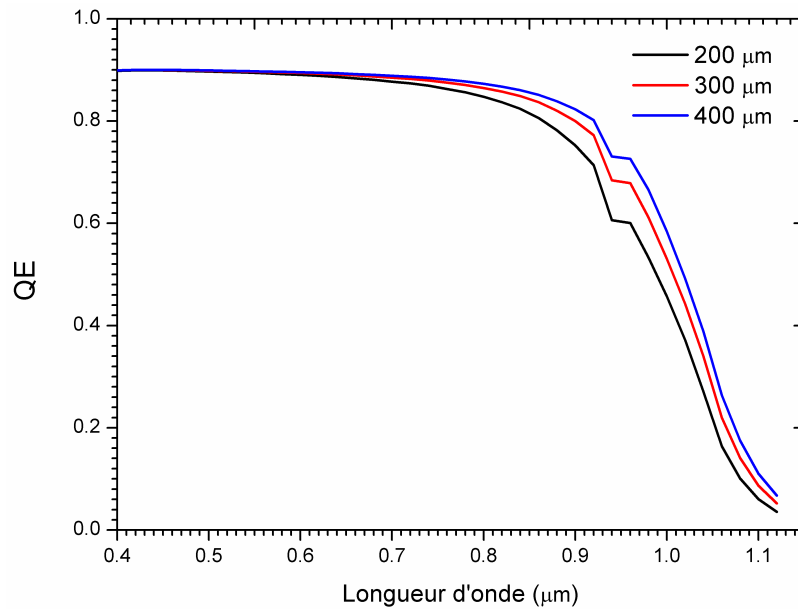


FIGURE 5.7 – Variation du rendement quantique en fonction de l'épaisseur de l'absorbant.

5.3.1.2 Influence du dopage de l'absorbant

D'après l'équation (1.23), V_{co} varie avec la concentration du dopage N_A de l'absorbant, les différentes caractéristiques $J(V)$ de la figure (5.8) obtenues pour différents dopages montrent une nette augmentation de V_{co} pour le dopage le plus élevé. Pour notre cellule, on s'est limité à un dopage $N_A = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

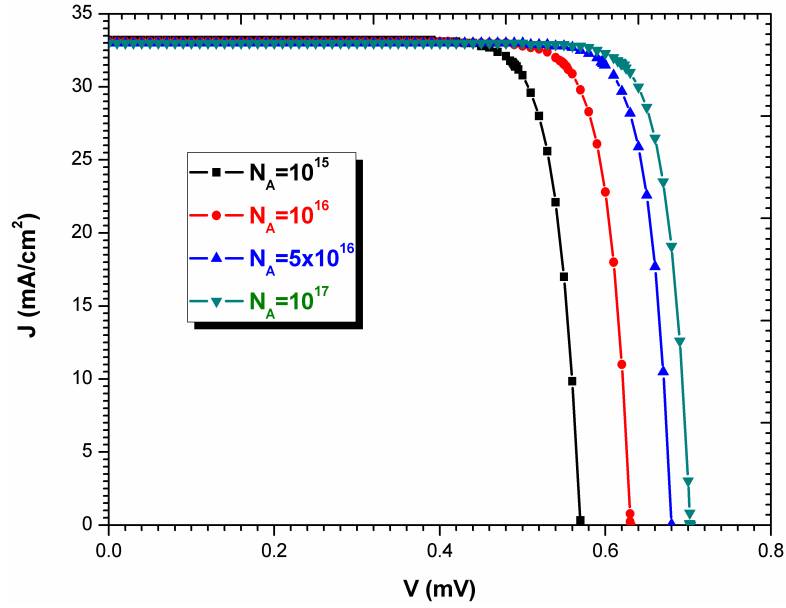


FIGURE 5.8 – Caractéristiques courant-tension pour différents dopages de l'absorbeur.

5.3.1.3 Contact métallique arrière

Grâce à leurs faibles résistivités, les métaux sont considérés comme d'excellents contacts. Afin d'acheminer les porteurs photogénérés vers ces contacts métalliques et assurer un passage de courant sans chute de tension, il est nécessaire de choisir un métal dont la travail de sortie est supérieur à celui de l'absorbeur (type p).

En effet, dans le cas inverse ($\phi_{WM} < \phi_{WP}$) où ϕ_{WM} est le travail de sortie du métal et ϕ_{WP} celui du semiconducteur p), un dipôle orienté positivement côté métal et négativement côté semiconducteur sera créé, et par conséquent, une barrière aux porteurs majoritaires est développée dans le semiconducteur qui mène à une déplétion de trous (figure 5.9.a).

Dans le cas contraire ($\phi_{WM} \geq \phi_{WP}$), une accumulation de trous dans le semiconducteur est observée alors que la barrière sera développée contre les électrons qui représentent les porteurs minoritaires dans ce cas (figure 5.9.b). Un grand travail de sortie du métal est donc traduit par une faible barrière pour les trous et par conséquent,

Métal	ϕ_m (eV)	ϕ_b (eV)
Au	4.70	0.34
Mo	4.60	0.42
Cu	4.52	0.46
Ag	4.31	0.54
Al	4.28	0.58

Tableau 5.2 – Barrières Schottky de jonctions métal/p-Si [4].

un meilleur contact ohmique dans le cas d'un semiconducteur de type p.

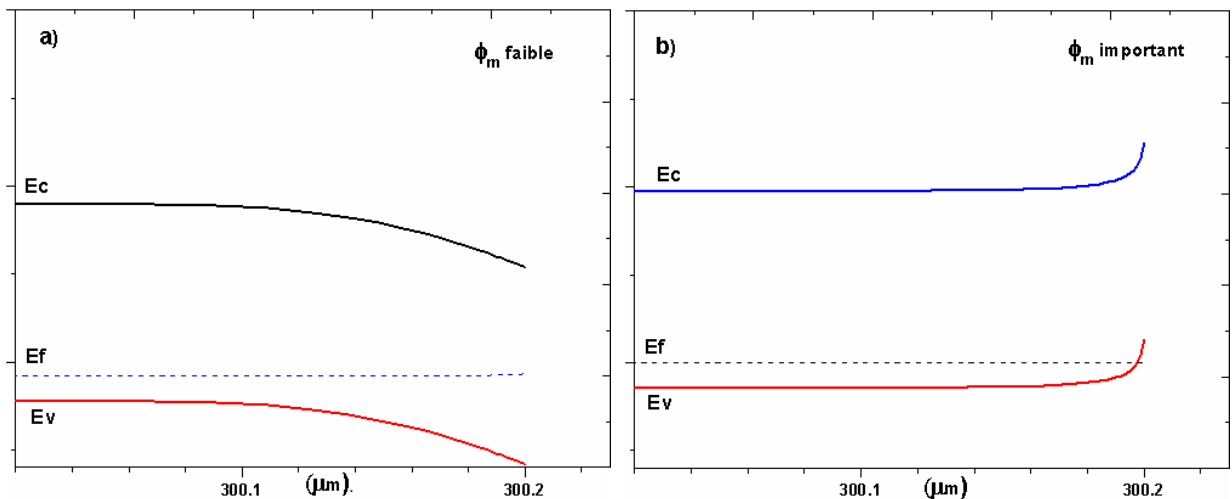


FIGURE 5.9 – Bandes d'énergie à l'interface métal/silicium: a) régime de déplétion b) régime d'accumulation.

Des mesures expérimentales menées par Smith et Rhoderick [13] ont prouvé que les barrières Schottky fabriquées par évaporation de couches métalliques (Al, Pb, Ni, Au, Ag, Cu) et déposées sur du silicium de type p étaient généralement moins élevées que sur du silicium de type n (Tableau: 5.2).

Une représentation des performances de la cellule solaire en considérant la caractéristique $J(V)$ et en variant le travail de sortie par l'utilisation de différents métaux

comme contact arrière est donnée en figure (5.10). Le calcul de la barrière en fonction du travail de sortie du métal se fait selon l'équation (5.6) relative à un contact métallique avec un semiconducteur type p.

$$\phi_b = \chi + E_G - \phi_m \quad (5.6)$$

où: ϕ_b est la barrière, ϕ_m le travail de sortie du métal, χ l'affinité électronique du semi-conducteur et E_G son énergie de gap.

L'augmentation de cette barrière réduit considérablement les performances de la cellule où l'on note une chute du rendement de 19,05% dans le cas d'un contact métallique avec de l'or à 16,65% pour l'aluminium.

En conclusion, un grand travail de sortie du métal produit un contact ohmique avec un semiconducteur de type p. Cependant, pour des raisons de coût, de compatibilité chimique et d'autres inconvénients, un métal avec un faible travail de sortie peut avoir un comportement ohmique au contact du semiconducteur de type p si ce dernier est prolongé par une région mince et fortement dopée. Ceci nous conduit à la structure de la cellule superstrate de la section suivante.

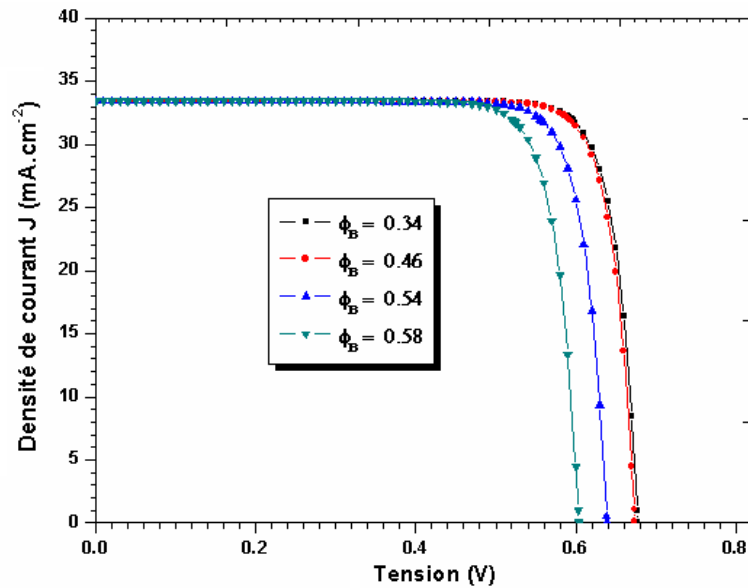


FIGURE 5.10 – Performances photovoltaïques de la cellule superstrate pour différentes barrières.

5.3.2 Structure de la cellule n^+ -ZnO:Al/p-Si/p⁺-Si/Al

Le contact arrière d'une cellule solaire étant métallique et ohmique, il est donc systématique que la vitesse de recombinaison en surface soit élevée [14]. La création de la fine couche de silicium fortement dopée en face arrière va permettre de réduire le courant de saturation et augmenter la tension de circuit ouvert d'une part, et de réduire la vitesse de recombinaison en surface d'autre part. La jonction p^+ -p est connue sous le nom de BSF (Back Surface Field) [15, 16].

Le choix du contact arrière a été orienté vers l'aluminium puisqu'il a été montré que ce métal se comporte comme un excellent dopant de type p lors de sa diffusion à 800 °C. Plusieurs procédés sont utilisés pour la création de cette fine couche [10]. Choe a montré par simulation que les couches fortement dopées au Bore améliorent le rendement de la cellule aux dépens de l'épaisseur et de la concentration du dopage [17].

Un co-dopage Bore-Aluminium a également été proposé par Lölgen et Geen afin d'augmenter le dopage sans atteindre des températures trop élevées, cette technique a été utilisée par Gu, Yu et Yang pour réaliser des BSF à différentes températures pour des applications photovoltaïques [18].

5.3.3 Comportement de la cellule en présence du BSF

La figure (5.11) montre que la cellule solaire avec BSF présente des valeurs élevées de J_{cc} et V_{co} par rapport à celles de la cellule sans BSF. On note une augmentation de J_{cc} de 33,4 mA/cm² à 35,9 mA/cm² en présence du BSF. De même, la valeur de V_{co} passe de 0,678 V à 0,763 V. Cette amélioration est due à la réduction de la vitesse de recombinaison en surface arrière et par conséquent l'augmentation de la probabilité de collecte des porteurs [19].

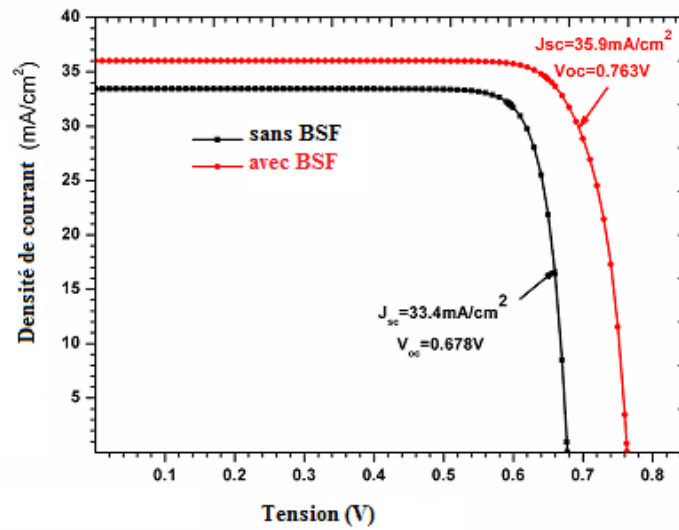


FIGURE 5.11 – Caractéristique $J - V$ de la cellule solaire avec et sans BSF.

5.3.4 Effet de la variation de l'épaisseur de l'absorbeur en présence du BSF

D'après les simulations précédentes, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silicium a permis d'améliorer le rendement de la cellule sans BSF. Par contre, l'introduction de ce BSF a nettement amélioré les paramètres photovoltaïques de la cellule superstrate, à savoir la densité de courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement indépendamment de l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur qui n'avait presque aucune influence.

Une comparaison des paramètres photovoltaïques V_{co} , J_{cc} et η entre cellules solaires avec et sans BSF et pour deux couches de silicium d'épaisseurs différentes (250 μm et 300 μm) est donnée au tableau (5.3). On remarque que la présence de la fine couche p^+ du côté arrière améliore considérablement les performances de la cellule qui restent presque inchangées pour les deux épaisseurs considérées.

Épaisseur de l'absorbeur	250 μm		300 μm	
	sans BSF	avec BSF	sans BSF	avec BSF
J_{cc} (mA/cm ²)	33	35,82	33,4	35,9
η (%)	18,67	22,32	19	22,31
V_{co} (V)	0,673	0,765	0,678	0,763

Tableau 5.3 – Performances de cellules solaires avec et sans BSF.

5.3.5 Influence du dopage du BSF sur les performances de la cellule superstrate

Afin d'avoir un effet notable sur l'amélioration des performances, la fine couche de silicium doit obligatoirement être fortement dopée. Une variation du dopage de cette couche dans l'intervalle 10^{17} à $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ permet de déterminer le dopage optimal qui correspond au meilleur rendement. La figure (5.12) montre que tous les paramètres photovoltaïques subissent une amélioration suite à l'augmentation du dopage et que seul le facteur de forme présente une légère diminution de 0,02 lorsque le dopage dépasse $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

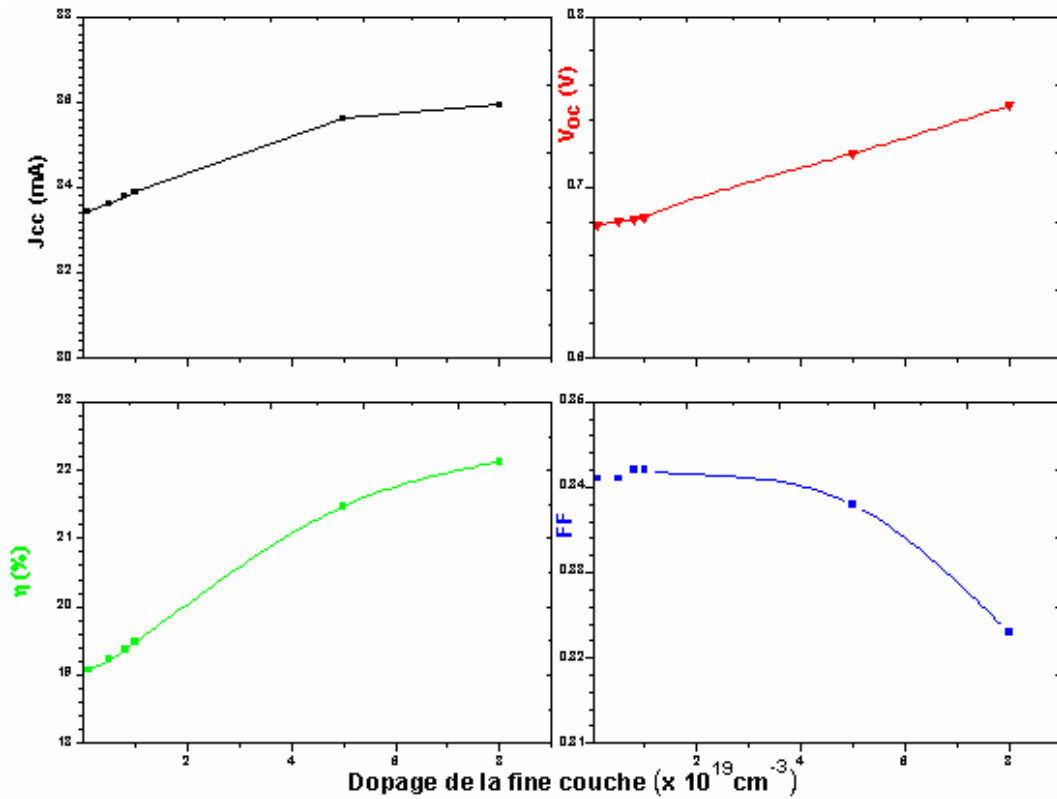


FIGURE 5.12 – Performances de la cellule solaire en fonction du dopage de la fine couche p^+ .

5.3.6 Effet du BSF sur le comportement des minoritaires

Dans le cas de la structure $n^+ \text{-ZnO:Al/p-Si/Al}$, les porteurs minoritaires présents dans la région de base (électrons) peuvent atteindre la surface arrière où ils se recombinent [20] comme montré en figure (5.13).

Après l'introduction de la fine couche p^+ , on remarque qu'une courbure des bandes d'énergie apparaît dans les deux niveaux (conduction et valence) du diagramme représenté à la figure (5.14). Ceci est dû à la création du champ électrique à la surface arrière qui s'oppose au mouvement des porteurs minoritaires en les repoussant loin de la surface arrière où la vitesse de recombinaison est très élevée.

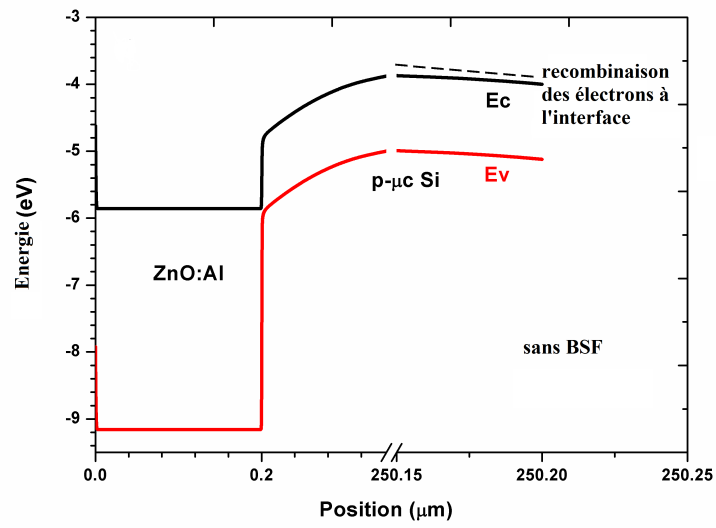


FIGURE 5.13 – Diagramme de bande de la cellule solaire superstrate sans BSF.

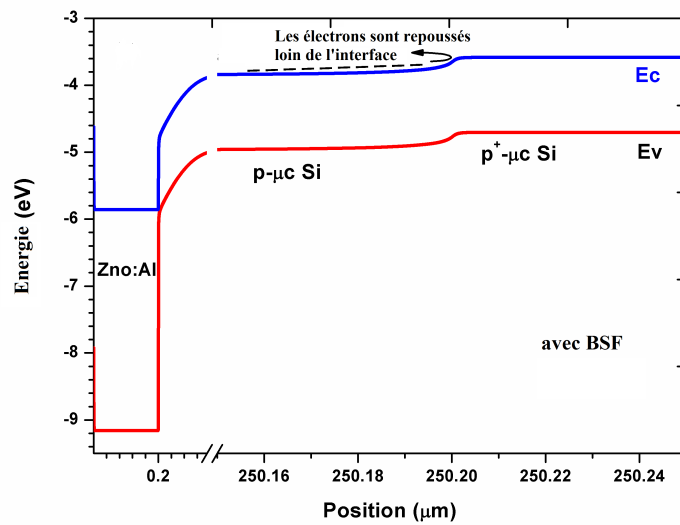


FIGURE 5.14 – Diagramme de bande de la cellule solaire superstrate avec BSF.

Ce phénomène permet d'augmenter la concentration de ces porteurs minoritaires (électrons) qui retournent vers le sens opposé pour être collectés par l'électrode avant (figure: 5.15) alors que les trous sont directement collectés par l'électrode arrière (figure: 5.16).

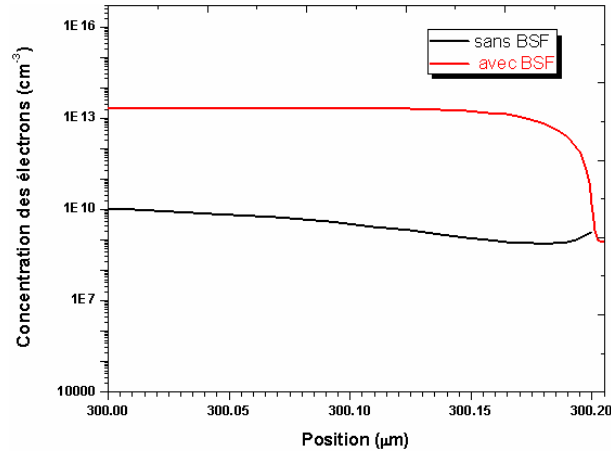


FIGURE 5.15 – Concentration des porteurs minoritaires (électrons).

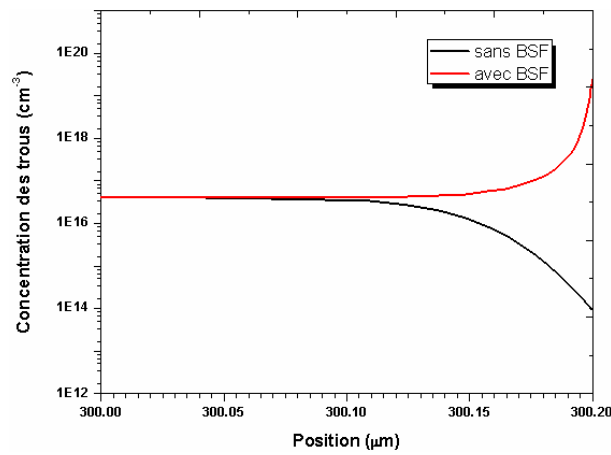


FIGURE 5.16 – Concentration des porteurs majoritaires (trous).

5.3.7 Densité de courant des porteurs

Comme la concentration des porteurs minoritaires a augmenté à cause du BSF, il est évident que l'augmentation de la densité de courant en présence du BSF soit principalement due à celle des porteurs minoritaires, ceci est dû à la barrière au flux de porteurs minoritaires introduite par la jonction p^+-p .

En effet, les figures (5.17) et (5.18) indiquent avec précision que la présence du BSF n'a pas tellement affecté la densité de courant des trous qui sont majoritaires dans cette région contrairement à celle des électrons minoritaires.

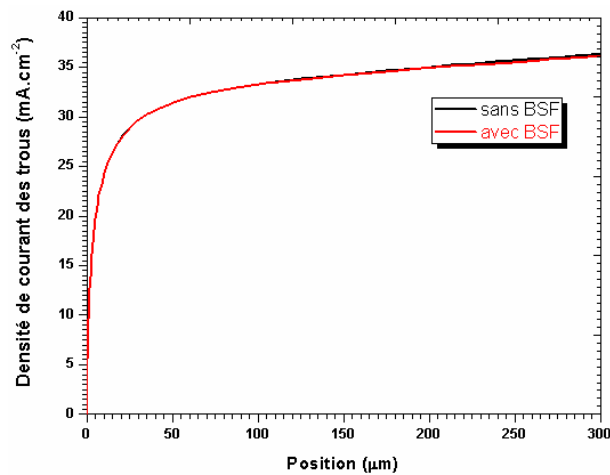


FIGURE 5.17 – Densité de courant des trous.

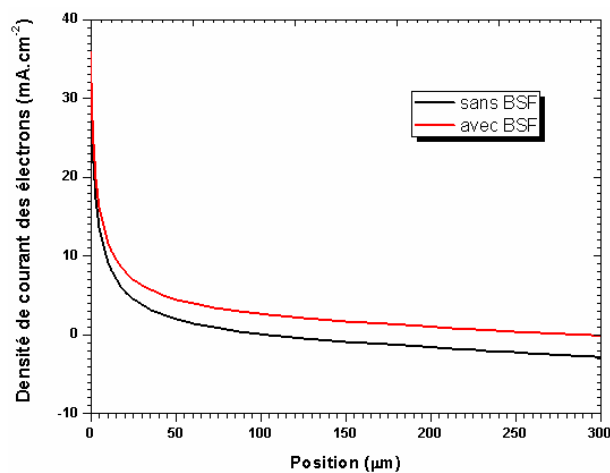


FIGURE 5.18 – Densité de courant des électrons.

Une représentation de la densité de courant totale des porteurs est donnée sur la figure (5.19).

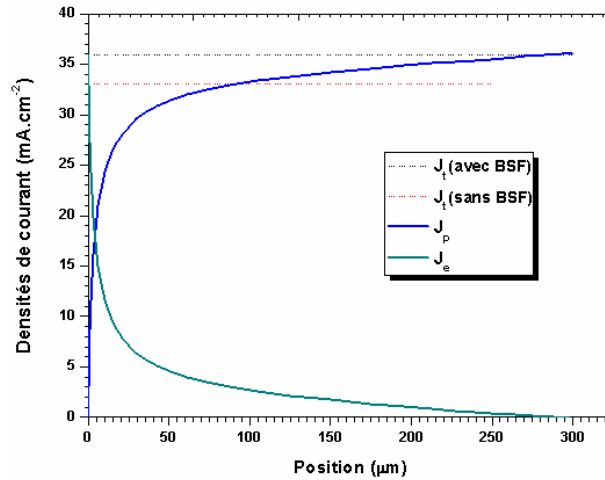


FIGURE 5.19 – Densité de courant totale.

5.3.8 Réponse spectrale de la cellule n^+ -ZnO:Al/p-Si/p⁺-Si/Al

Du fait que le BSF a augmenté la probabilité de collecte des porteurs minoritaires, il est donc certain que le rendement quantique de la cellule avec BSF soit supérieur à celui de la cellule sans BSF. En plus, le fait que cette augmentation de la concentration des porteurs a lieu près de la surface arrière de la cellule, l'amélioration du rendement quantique est apparente aux grandes longueurs d'onde. La figure (5.20) montre l'influence du BSF sur la réponse spectrale dans l'intervalle 0,4 - 1,12 μm ainsi que l'augmentation ΔQE de l'efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde qui résulte de la soustraction des deux spectres.

On peut voir que la variation ΔQE augmente continuellement avec la longueur d'onde jusqu'à atteindre la valeur maximale à la longueur d'onde 1 μm puis décroît rapidement à cause de la faible absorption des photons en face arrière.

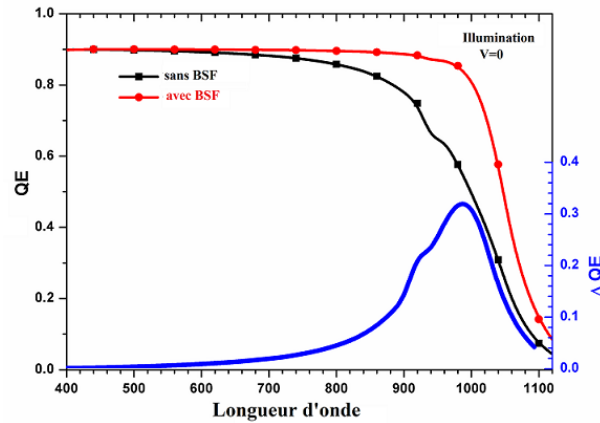


FIGURE 5.20 – Réponse spectrale de la cellule solaire superstrate avec et sans BSF et leur différence ΔQE

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les paramètres électriques et optiques des couches ZnO:Al obtenues par la technique de pulvérisation cathodique radio-fréquence à une température ambiante ont été exploités afin de simuler les performances de la structure superstrate « n-ZnO:Al/p-Si/Al » et de la structure « n-ZnO:Al/p-Si/p⁺-Si/Al » avec le logiciel unidimensionnel AMPS-1D [21].

Les résultats de simulation pour la première cellule solaire superstrate montrent que plus l'épaisseur de l'absorbeur augmente, meilleur sera le rendement. Cependant, une amélioration importante a été observée pour la deuxième cellule où un rendement supérieur à 22% a été atteint. Cette augmentation notable est principalement due à la présence de la fine couche de silicium fortement dopée responsable d'une meilleure collecte des porteurs. [22]

Références du chapitre 5

- [1] S Fonash. *Solar Cell Device Physics. 2ème édition. 2ème edition*, 2010.
- [2] Y Liu, Y Sun, and A Rockett. A new simulation software of solar cells with xAMPS. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98:124–128, 2012.
- [3] K Mangersnes. Back-contacted back-junction silicon solar cells. Thèse de doctorat, Université d’Oslo, 2010.
- [4] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices. 2ème edition*, 1981.
- [5] S Fonash. A One-Dimensionnal Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures. 2006.
- [6] A Janotti and C Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72:126501–126529, 2009.
- [7] E Budianu, M Purica, E Manea, E Rusu, R Gavrilă, and M Danila. Optical improved structure of polycrystalline silicon-based thin-film solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72:223–229, 2002.
- [8] M Zanucoli. Advaned numerical simulation of silicon based solar cells. Thèse de doctorat, Université de Bologne, 2012.
- [9] J. Lu, Z. Ye, Y. Zeng, and Al. Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions. *Journal of Applied Physics*, 100:073714–073725, 2006.
- [10] T Markvart and L Castañer. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications. 2003.*
- [11] K.Ali, S.A Khan, and M.Z Jafri. Enhancement of silicon solar cell efficiency by using back surface field in comparison of different antireflective coatings. *Solar Energy*, 101:1–7, 2014.
- [12] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J.J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, and B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:112–123, 2013.
- [13] B Smith and E Rhoderick. Schottky barriers on p-type silicon. *Solid-State Electronics*, 14:71–75, 1971.
- [14] A Goetzberger, J Knobloch, and B Voss. *Crystalline Silicon Solar Cells. 1998.*

- [15] T Fellmeth, S Mack, J Bartsch, D Erath, U Jäger, R Preu, F Clement, and D Biro. 20. 1 % Efficient Silicon Solar Cell With Aluminum Back Surface Field. *IEEE Electron Device Letters*, 32:1101–1103, 2011.
- [16] S. Gatz, K. Bothe, J. Müller, T. Dullweber, and R. Brendel. Analysis of local Al-doped back surface fields for high efficiency screen-printed solar cells. *Energy Procedia*, 8:318–323, 2011.
- [17] K S Choe. Parametric simulation of the back-surface field effect in the silicon solar cell. *Solid State Sciences*, 29:48–51, 2014.
- [18] X Gu, X Yu, and D Yang. Efficiency improvement of crystalline silicon solar cells with a back-surface field produced by boron and aluminum co-doping. *Scripta Materialia*, 66:394–397, 2012.
- [19] Y Chen, H Shen, and P Altermatt. Analysis of recombination losses in screen-printed aluminum-alloyed back surface fields of silicon solar cells by numerical device simulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:356–362, 2014.
- [20] Y Tsunomura, Y Yoshimine, M Taguchi, T Kinoshita, H Kanno, Hi Sakata, E Maruyama, and M Tanaka. 22 % Efficiency hit solar cell. Technical report, 2010.
- [21] F Khaled, A Bouloufa, K Djessas, R. Mahamdi, and I. Bouchama. Aluminum doped zinc oxide wide band-gap n-type optical window for mc-Si superstrate solar cell. *Vacuum*, 120:14–18, 2015.
- [22] I Bouchama. Contribution à l’amélioration des performances des cellules solaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2012. 2012.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail est l'étude des performances d'une cellule solaire en hétérojonction à base de silicium. Pour ce faire, une structure à hétérojonction est proposée et qui est constituée d'un substrat de silicium microcristallin utilisé comme matériau absorbeur et d'une couche de ZnO:Al utilisée comme électrode transparente. La structure est simulée à l'aide du simulateur unidimensionnel AMPS-1D spécialisé dans l'analyse des structures photoniques et microélectroniques afin d'optimiser les différents paramètres de la cellule pour atteindre le meilleur rendement.

Dans un premier temps, des couches minces de ZnO:Al ont été élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnetron sputtering) à une température ambiante et ont montré une transmission allant à 90% dans le domaine du visible. La valeur du gap est située entre 3,2 et 3,8 eV. Les mesures d'effet Hall ont prouvé que ces films sont de type n, dégénérés et possèdent de faibles résistances. La résistivité obtenue pour une épaisseur de 400 nm est de l'ordre de $1,56 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ces résultats confèrent à nos couches une bonne conductivité en plus d'une transparence élevée dans le domaine du visible. Ceci nous a incité à les utiliser comme fenêtre optique pour assurer un passage important du flux de photons vers l'absorbeur et en même temps comme électrode transparente grâce à leur caractère conducteur.

Les paramètres des couches de ZnO:Al ainsi obtenus ont donc été utilisés pour simuler la cellule superstrate dont la structure a été complétée par un contact métal-

lique d'aluminium en face arrière. L'optimisation des différents paramètres (épaisseur, dopage, résistivité,..) a conduit à un rendement de 19,6%.

Dans un deuxième temps, une mince couche de silicium fortement dopée est placée en face arrière. Les résultats de simulation des deux structures « n-ZnO:Al/p-Si/Al » et « n-ZnO:Al/p-Si/p⁺-Si/Al » ont mis en évidence l'effet de cette couche jouant le rôle de BSF sur l'augmentation de la probabilité de collecte des porteurs minoritaires qui est due à la réduction de la recombinaison des porteurs minoritaires en face arrière. Une nette amélioration de la densité de courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert est observée dans la caractéristique courant-tension. Ceci se traduit par une augmentation significative du rendement de conversion de plus de 3%.

En perspective à ce travail, de meilleures performances peuvent être atteintes en plaçant une couche d'oxyde d'indium dopé étain (ITO) en face avant ou encore introduire une mince couche d'oxyde de zinc intrinsèque et de faible épaisseur en dessous de celle du ZnO:Al. Il serait aussi intéressant de remplacer le contact métallique arrière par le contact ZnO/MoSe₂ et le BSF par une mince couche de CIS afin d'avoir une cellule solaire bifaciale où le rendement sera meilleur.

Résumé

Dans ce travail, des films de ZnO:Al ont été déposés sur des substrats de verre en utilisant la technique de la pulvérisation cathodique RF. L'orientation cristallographique déterminée à partir d'un diffractomètre à rayons X, a montré la présence d'un pic préférentiel dans le plan (002). La morphologie en surface montre des grains denses et très fins. Les paramètres électriques obtenus par des mesures à effet Hall montrent une faible résistivité des films. La bande interdite a été estimée à 3,78 eV environ pour une puissance RF de 50 W. Les paramètres ainsi obtenus ont été utilisés pour simuler une nouvelle structure de cellule solaire à base de silicium microcristallin de type p utilisé comme absorbeur et le ZnO:Al de type n utilisé comme fenêtre optique. Des rendements d'environ 19% ont été atteints grâce à la transmission élevée des couches de ZnO:Al. Afin d'améliorer le rendement de la cellule proposée, une fine couche de silicium microcristallin de type p et fortement dopée a été utilisée pour créer un champ électrique à la surface arrière de la cellule qui va s'opposer au déplacement des porteurs minoritaires vers la surface arrière où la recombinaison est très élevée. L'introduction de ce BSF a réduit significativement la vitesse de recombinaison en surface arrière et par conséquent son effet sur la tension et le courant conduisant à un rendement élevé de 22%. A l'aide de la caractéristique densité de courant-tension ($J-V$), les paramètres photovoltaïques ont été déterminés au moyen du logiciel de simulation AMPS-1D.

Mots clés: ZnO:Al, Pulvérisation cathodique radiofréquence, cellule solaire superstrate, Back surface field, Rendement.

Abstract

ZnO:Al thin films were deposited onto glass substrates by RF-magnetron sputtering system. The crystallographic orientation of the films, determined using an X-ray diffractometer (XRD), had a high *c*-axis orientated crystalline structure along (002) plane. The grains are densely packed as shown in the surface micrograph. The electrical parameters were carried out using Hall Effect measurements. The optical band-gap of the films was estimated based on the thickness and the optical transmittance data and is about 3.78 eV for 50 W RF-power. All parameters obtained were used to simulate a new solar cell structure based on p-type microcrystalline silicon as an absorber and n-ZnO:Al as an optical window. The excellent optical properties of this layer result in a high light trapping yielding to efficiencies about 19%. In order to improve efficiency, we have used a p+- μ c-Si thin layer highly doped as a back surface field which minimizes significantly the impact of rear surface recombination velocity on voltage and current leading to a high efficiency of 22%. Photovoltaic parameters were determined using the current density-voltage (*J-V*) curve by means of an AMPS-1D device simulator.

Keywords: ZnO:Al, RF-magnetron sputtering, Superstrate solar cell, Back surface field, Efficiency.

ملخص

في هذا العمل، أودعت شرائح أكسيد الزنك ZnO:Al على الزجاج باستخدام تقنية الترسيب بالرش المهبطي RF. أظهر التوجه البلوري المحقق بواسطة ديفراكتوميتر الأشعة السينية وجود قمة تفضيلية في المستوى (002). بينت الخصائص الكهربائية التي حصل عليها عن طريق قياسات تأثير Hall مقاومات منخفضة لهذه الشرائح كما قدرت قيمة الطاقة E_G بـ 3.78 eV تقريباً لقوة تقدر بـ 50 W. ولقد تم استخدام النتائج المحصل عليها لمحاكاة تركيبية جديدة من الخلايا الشمسية على أساس السيليكون الميكروبلوري نوع P الذي استعمل من أجل امتصاص الفوتونات وأكسيد الزنك نوع N كنافذة بصرية. وقد تم تحقيق مردود يقدر بـ 19٪ بفضل الإرسال الضوئي العالي لأكسيد الزنك. و من أجل تحسين مردود الخلية، أضيفت طبقة رقيقة من السيليكون من نوع P^+ من أجل إنشاء حقل كهربائي في المساحة الخلفية للخلية والذي يعارض حركة حاملات الشحنة الأقلية إلى تلك المساحة حيث سرعة إعادة التركيب عالية جداً. أدى وجود الطبقة الرقيقة P^+ إلى انخفاض محسوس في هذه السرعة مما ساعد على ارتفاع قيمتي التواتر و التيار و بالتالي تحسن المردود إلى 22٪. وباستعمال الخاصية ($J-V$) ، تم تحديد الخصائص الكهروضوئية باستخدام برنامج المحاكاة AMPS-1D.

الكلمات المفتاحية : ZnO:Al ، الترسيب بالرش المهبطي RF ، الخلية الشمسية سوبرسترات ، حقل المساحة الخلفية، المردود.