



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

Ministère De L'enseignement Supérieur
Et De La Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued

N° d'ordre :

N° de série :

Faculté Des Sciences exact

Département : Sciences de la matière

Filière : Physique

MEMOIRE

Présentée Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique Appliquée :

Rayonnement et Energie

Par: BAATOUT Chahrazed

Intitulé

**Les propriétés générales des TCO et leurs
applications dans les cellules solaires**

Soutenue le : / 05 / 2016

Devant le jury composé de :

Président:	Zeroual Soria	MCB	Université d'El-Oued
Examineur:	Achour Rahal	MAA	Université d'El-Oued
Rapporteur:	Bakkar Dawia	MAA	Université d'El-Oued

Année Universitaire: 2015/2016

Remerciements

*J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mme **BAKKAR Dawia**, Maître de physique à l'université de El Oued , pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.*

*Que Mme **Zeroual Soria** , Professeur à l'université de El-Oued , trouve ici l'expression apporté à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens aussi à remercier chaleureusement Mr **Rahal Achour** , Professeur à l'Université de El-Oued , pour l'honneur qui m'ont fait d'avoir accepter d'examiner ce modeste mémoire.*

En fin, je remercie tous qui m'encouragent.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère et mon père qui se sont sacrifiés tout au long.

Mes frères et mes sœurs.

Toute la famille BAATOUI.

mes professeurs

Tous mes amis.

Et tous ceux qui me sont chers.

Chahrazed BAATOUI

Table des matières

Table des figures	I
Liste des tableaux	IV
Nomenclature	V
Introduction générale	11

Chapitre I : Les propriétés générales des TCO

I.1.Introduction	15
I.2.Les Oxydes Transparents Conducteurs	15
I.3.Classification des oxydes transparents conducteurs	16
I.4.Enjeu économique	17
I.5.Propriétés générales des TCO	18
I.6. Propriétés électriques des TCO	18
I.6.1.La largeur de la bande interdite des TCO	18
I.6.2.Conductivité électrique	19
I.6.2.a.Conduction due aux lacunes	19
I.6.2.b.Conduction due aux impuretés	19
I.6.3.La résistance surfacique <small>lacunes impuretés R_s</small>	20
I.6.4.Les TCO dans l'état intrinsèque et l'état dopé	21
I.6.4.a. LesTCOintrinsèque	21
I.6.4.b. Le dopage des TCO	21
I.6.5.La mobilité : <small>intrinsèque ité des TCO $\mu(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$</small>	23
I.7.Les propriétés optiques des TCO	23
I.7.1.Le facteur de transmission T	23
I.7.2.Le facteur de réflexion R	23
I.7.3.Le facteur d'absorption A	24
I.7.4.Le coefficient d'absorption	24
I.8.Corrélation des propriétés optiques et électrique	27

Références de chapitre I	29
Chapitre II : les techniques de dépôt des couches minces de TCO	
II.1.Introduction	32
II.2. Le Choix d'une technique de dépôt en couches minces	32
II.2.1.Elaboration chimique	33
II.2.1.a. sol-gel	33
II.2.1.b.Spray pyrolyse	34
II.2.2.Elaboration physiques	35
II.2.2.a Pulvérisation cathodique	35
II.2.2.b. Évaporation thermique	36
II.3. Les méthodes de caractérisation	37
II.3.1. Mesures d'épaisseur	37
II.3.1.a. La microscopie électronique à balayage (MEB)	37
II.3.1.b. La profilométrie	38
II.3.1.c. La spectrophotométrie	38
II.3.2. Propriétés structurales et morphologiques	39
II.3.2.a. Diffraction de rayons X	39
II.3.2.b. Mesures de contraintes	40
II.4. La Photoluminescence "PL"	42
II.5. Microscopie électronique en transmission	44
II.6.Mesure de la résistivité (conductivité) électrique	45
II.6.a Méthode des quatre pointes	45
II.6.b Méthode des deux pointes (coplanaire)	47
II.7. Caractérisation optiques	47
Références de chapitre II	49

Chapitre III: Les applications des TCO dans les cellules solaires

III.1.introduction	52
III.2.Les applications des TCO	52
III.3.Les applications des TCO dans les cellules solaires	54
III.3.1.C'est quoi une cellule solaire?	54
III.3.2.Principe des cellules solaires	54
III.3.3.Paramètres caractérisant une cellule solaire	55
III.3.4.Les types principaux des cellules solaires	57
III.3.4.1.Cellule en silicium amorphe	57
III.3.4.2.Cellule en silicium monocristallin	58
III.3.4.3.Cellule en silicium poly cristallin	58
III.3.5.Les cellules classiques	58
III.3.5.1.Cellules à homo-jonction	58
III.3.5.2. Cellule solaire hétéro-jonction	59
III.3.6.Cellules multi-jonction	59
III.4.Les TCO dans les cellule solaire	60
III.5. Le ZnO dans les cellules solaires	61
III.5.1.Le choix du ZnO	61
III.5.2.Les avantages principaux de ZnO	61
III.5.3.Structure cristalline de ZnO	61
III.5.4. Propriétés chimiques	62
III.5.5. Propriétés électriques et dopage	62
III.5.6. Propriétés optiques et luminescence	63
III.5.7.Principes généraux d'utilisation de couches de ZnO en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium	64
III.5.8.Influence de la rugosité des couches de ZnO sur l'épaisseur et la croissance du silicium	65
III.5.9.Ordre d'empilement des couches qui composent la cellule solaire	66
III.5.10.Comportement électrique du ZnO dans les cellules solaires	68
III.5.11.Comportement optique du ZnO dans les cellules solaires	68
Références de chapitre III	70
Conclusion générale	74

Liste des figures

Figure (I.1)	Nombre de publications par année en relation avec les TCO: SnO ₂ et ZnO depuis 1974 à 2010.....	16.
Figure (I.2)	Variation de la mobilité du ZnO en fonction de la concentration des porteurs libres.....	23.
Figure (I.3)	Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur.....	25.
Figure(II.1)	Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse.....	36.
Figure(II.2)	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	37.
Figure(II.3)	Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE).....	38.
Figure(II.4)	(a) principe de profilométrie (b) Profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache.....	39.
Figure(II.5)	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	40.
Figure(II.6)	Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (ASTM 36-1451).....	41.
Figure(II.7)	Représentation des composantes du tenseur des contraintes dans un film mince.....	42.
Figure(II.8)	Représentation schématique des déformations de l'ensemble substrat/film générées par le dépôt d'une couche mince sous contraintes, et conventions associées.....	43.
Figure(II.9)	Expérience d'une mesure de spectre de photoluminescence.....	44.

Figure(II.10)	(a-c) recombinaison radiative: a-transition bande à bande; b- Donneur à bande de Valence; c- bande de Conduction à Accepteur; d- recombinaison non radiative via un état intermédiaire.....44.
Figure(II.11)	Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission.....46.
Figure(II.12)	Schéma de principe de la méthode des quatre points.....47.
Figure(II.13)	Méthode des deux points.....48.
Figure(III.1)	quelques applications des TCO.....54 .
Figure(III.2)	Marché des conducteurs transparents par applications.....54.
Figure(III.3)	Schéma simplifié d'une cellule solaire.....56 .
Figure(III.4)	Caractéristique courant tension d'une cellule solaire.....58 .
Figure(III.5)	Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction.....60 .
Figure(III.6)	Les différents types des cellules solaires :(a): cellule solaire à base de Si monocristallin ; (b): cellule solaire à base de Si polycristallin ; (c): cellule solaire à base de Si amorphe ; (d): cellule solaire à base de CdTe ; (e): cellule solaire à base de Cu In Se ₂ ; (f): cellule solaire multi-jonction.....61 .
Figure(III.7)	Structure Wurtzite de l'oxyde de zinc.....63.
Figure(III.8)	Présentation du gap de l'oxyde de zinc.....64.
Figure(III.9)	Spectres de transmission (gauche) et évolution de l'indice de réfraction (droite) de ZnO. (a) avant recuit, (b) recuit à 473 K, (c) recuit à 673 K et (d) recuit à 873 K65.
Figure(III.10)	Schéma général présentant les trois places qu'une couche de ZnO peut

occuper dans une cellule solaire micromorphe pour la description d'une cellule micromorphe).....65.

Liste des tableaux

Tableau(I.1)	La classification des TCO.....	16.
Tableau(I.2)	Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	18.
Tableau(I.3)	Les différents types de TCO.....	22.
Tableau(I.4)	Comparaison des facteurs de mérites de différents oxydes transparents conducteurs.....	28.
Tableau(III.1)	Rendements des différentes technologies	61.
Tableau(III.2)	Tableau récapitulatif des différents compromis à faire au niveau des propriétés électriques et optiques des couches de ZnO, en vue de leur utilisation en tant que contact avant ou arrière, dans les cellules solaires amorphes, microcristallines ou micromorphes.....	68.

Nomenclature

Lettres latines

a	Le paramètre de maille .
A	Le facteur d'absorption .
A	L'unité de mesure de l'intensité de courant .
c	Le paramètre de maille .
c	La vitesse de lumière .
°C	Unité de mesure de température .
d	L'épaisseur de la couche d'oxyde .
d_{hkl}	La distance entre les plans cristallins parallèles .
D	La taille moyenne des cristallites (grains).
E	L'énergie de la transition d'un électron du niveau vers un autre niveau .
E_a	L'énergie d'un électron du niveau accepteur .
E_i	Centre de La largeur de la bande interdite .
E_d	L'énergie d'un électron du niveau donneur .
E_g	La largeur de la bande interdite .
E_s	Module d'Young du substrat.
ev	L'unité de mesure de l'énergie .
FF	Le Facteur de forme .
g	L'unité de mesure de la masse .
h	Le constant de Planck .
h	La largeur du film.
i	Le courant circuit.
I	La lumière transmise en sortie .
I	L'intensité mesurée de courant aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Ampère .
I_0	L'intensité de le courant incident à la surface .
I_0	Le courant de saturation.
I_{cc}	L'intensité de court-circuit mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Ampère .
I_m	La valeur de courant correspondant au point de fonctionnement pour le quel la puissance
J	La densité de courant à une distance r de la pointe .
K	La constante de Boltzman.
K	Le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin .

L	La distance entre les deux contacts .
m	L'unité de mesure de la largeur .
m*	La masse effective des électrons .
m₀	La masse de l'électron dans le vide .
m_e	La masse de l'électron dans la bande de conduction .
n	L'indice de réfraction .
n	Type de semi-conducteurs .
n₁	L'indice de réfraction maximal .
n₂	L'indice de réfraction minimal .
N_e	La concentration des électrons libres .
n_v	Le nombre de porteurs .
P	Un type de semi-conducteurs .
P	La puissance mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Watt .
P_m	La puissance crête .
P_{max}	La puissance mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Watt.
q	La charge électrique élémentaire de l'électron .
r	La distance de la mesure après d'une pointe .
R	La réflectance ou facteur de réflexion .
R₀	Le rayon de courbure du substrat avant dépôt.
R_f	Le rayon de courbure du substrat après dépôt .
R_s	La résistance surfacique .
R_{sq}	La résistance carrée .
s	La distance entre deux points .
s	L'orbital premier .
S	La surface S de la cellule.
T	La transmittance ou facteur de transmission .
T	La température absolue.
t_f	L'épaisseur du film déposé.
t_s	L'épaisseur du substrat .
V	L'unité de mesure de la potentiel.
V	La tension mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Volt .
V₀	Le niveau le plus proche de bande de conduction .

V_{c0}	La tension de circuit ouvert mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Volt .
V_m	La valeur de tension correspondant au point de fonctionnement pour le quel la puissance
W	L'épaisseur du film à caractériser.

Symboles grecs

α	Le coefficient d'absorption .
ϵ	La permittivité électrique relative mesurée dans le visible .
ϵ_0	La permittivité du vide .
ϵ_0	La permittivité de la matériau .
ϵ_1	La permittivité relative de SnO_2 .
ϵ^1	La permittivité relative de SnO_2 .
ϵ^r	La constante diélectrique .
ϵ^r	La constante diélectrique .
ϵ_{θ}	La position du pic de diffraction considéré.
θ	La fréquence d'onde lumineuse .
ν	Le coefficient d'extinction .
κ	Le coefficient d'extinction .
λ	La longueur d'onde des rayons X utilisées .
λ_0	La longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale.
λ^0	La longueur d'onde maximal .
λ^1	La longueur d'onde minimal .
λ^2	La longueur d'onde de gap .
λ_g	La longueur d'onde de gap .
λ_p	La longueur d'onde de plasma
λ^p	La fréquence de plasma .
ν^p	La fréquence de plasma .
ν_p	Le coefficient de Poisson du substrat .
ν_s	Le coefficient de Poisson du substrat .
μ	La mobilité des charges .
μ	La mobilité des trous .
μ^p	La mobilité des trous .
μ	Le rendement de conversion .
η	Le rendement de conversion .
η	La résistivité de la couche d'oxyde
ρ	La conductivité électrique .
ρ	La conductivité électrique .
$\bar{\rho}$	Le tenseur d'ordre 2 des contraintes .
$\bar{\rho}$	Le tenseur d'ordre 2 des contraintes .
ω	La pulsation celle pour longueur d'onde donnée .
$\bar{\omega}$	La pulsation celle pour longueur d'onde donnée .
ω_p	La pulsation de plasma .
ω	La pulsation de plasma .
ω_p	L'augmentation de la valeur du gap .
ΔE_g	L'augmentation de la valeur du gap .

$\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta z}{z_0} \right)$	La largeur à mi-hauteur exprimée en radian .
ΔC	Le potentiel entre deux points successives .
ΔV	L'intensité de la lumière incidente à sa surface .
ΔI_0	L'intensité de la lumière qui est absorbée au niveau de sa surface .
ΔI_A	L'intensité de la lumière qui est réfléchie au niveau de sa surface .
ΔI_R	L'intensité de la lumière transmise .
ΔT	Le facteur de mérite .
$\Delta T C$	L'unité de mesure de la résistance .
Ω	

Acronymes

BC	La bande de conduction .
BV	La bande de Valence.
CD	Disque compact .
CVD	chemical vapor deposition
DVD	Digital Versatile Disc .
Eg	Energie de gap.
FWHM	Full-Width Half-Maximum .
In₂O₃	L'oxyde d'indium .
ITO	L'oxyde d'indium dopé étain .
LED	Light Emitting Diode .
MEB	La microscopie électronique à balayage .
MET	La microscopie électronique à transmission .
MOCVD	The metal organic chemical vapor deposition
OLED	Organic Light Emitting Diode .
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition .
PL	La Photoluminescence .
PLD	Pulsed Laser Deposition.
PVD	Physical vapor deposition .
S_nO₂	L'oxyde de étain .
Sol-gel	Solution - gélification

TCO	Transparent Conductive Oxide.
UV	Ultra – Violet .
W_p	Watt peak.
XRD	X Ray Diffraction .
ZnO	L'oxyde de zinc .
ZTO	L'oxyde de zinc étain (Zn-Sn-O) .

Introduction générale

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. 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 [1]. On les appelle des oxydes transparents conducteurs (TCO) (*transparent conductive oxide*). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi conducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ceux du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [2].

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères [3,4]. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [5,6]. Il y a plusieurs techniques peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches mince[7], cette techniques sont des méthodes physiques "PVD" et des méthodes chimiques "CVD" .

Les études portées sur les oxydes transparents et conducteurs (TCO) ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique[8] , traitement de surface et surtout en photovoltaïque etc., grâce à leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible. [9] Cette études visent à développer de nouveaux matériaux de bon marchés permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et poly-cristallin sont remplacées par des cellules multi-jonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs , et ils sont à faible prix de revient[10].

Le but de cette étude est , la connaissance des propriétés des oxydes transparents conducteurs qui ses caractérisent à vestige matériaux ; par addition , les méthode d'élaboration en

forme de couche mince pour les applications dans les cellules solaires comme une couche antireflet .

Cette thèse de master est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre expose , une définition des TCO puis une revue sur les propriétés essentielles des TCO qui sont assimilée dans les propriétés électrique , les propriétés optique et la relation entre eux .

Le deuxième chapitre , en premier lieu, quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteur , puis les méthodes de caractérisation de ces couches .

Dans le troisième et dernier chapitre, les applications des TCO dans les cellules solaires , nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés varies , est très favorable pour l'utilisation comme des couches minces des TCO dans les cellules solaires.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des conséquences significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Références de l'introduction générale

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ," *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, Oct. 1997.
- [2] D. S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides," *MRS Bulletin* pp. 15–18, Aug. 2000.
- [3] A. B. Djuriši , C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, *Applied Optics*, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [4] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 15, No. 3 (2004) 378-384.
- [5] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, *Scripta Materialia*.vol. 58 (2008) 21-24.
- [6] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, *Science et technologie A-N°23*, juin (2005) 11-16.
- [7] Jérôme Garnier. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. Engineering Sciences. Arts et Métiers Paris Tech, 2009. French. <NNT : 2009ENAM0030>. <pastel-00005629>
- [8] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, "Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 92, Issue 9, September 2008, Pages 1016-1019.
- [9] Taouririt Takeddine , " L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse " , Mémoire de Master , Université Med Khider Biskra (2014) .
- [10] Fayssal YNINEB , " *Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)* " , Mémoire de Magister , Université Mentouri Constantine , (2010) .

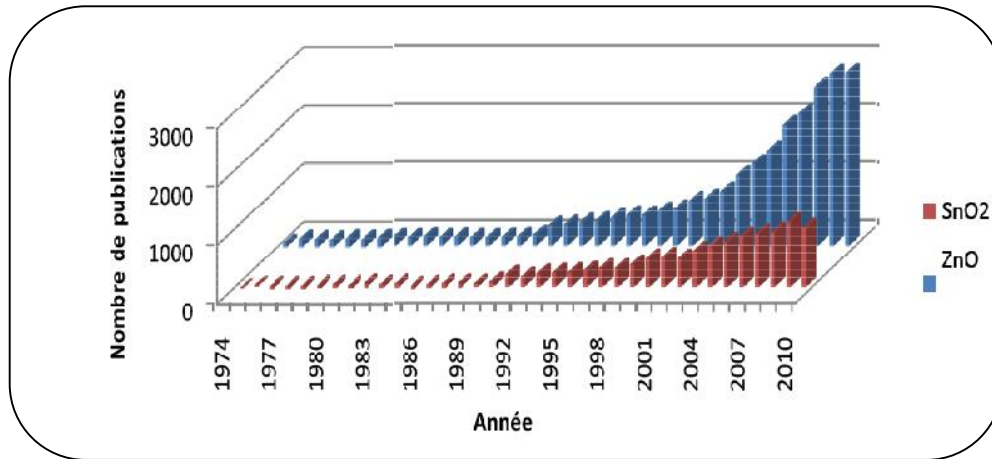
Chapitre I:
Les propriétés générales
des TCO

I.1.Introduction

La coexistence des propriétés de transparence et de conduction est observée pour deux classes de matériaux, Le premier groupe est composé de films très fins (~ 10 nm) de métaux, tels que l'argent, l'or, le platine ou le cuivre. Dans ce cas, lorsque le métal est intercalé entre des couches anti- reflets, sa transmission optique peut atteindre 50 % ou plus. La conductivité dépend fortement de l'épaisseur et est, par conséquent, très faible pour ces films très minces. La seconde catégorie correspond aux semi-conducteurs dégénérés à large gap ($E_g \geq 3\text{eV}$), Ces matériaux n'absorbent pas la lumière visible (400 nm < < 800 nm), et sont conducteurs électriques du fait de la présence de défauts structuraux (lacunes, atomes interstitiels), ou d'un dopage approprié. Ces matériaux (lorsqu'ils sont élaborés sous forme de films minces) sont communément appelés: *oxydes transparents et conducteurs* :TCO(Transparents Conducting Oxides), tel que ZnO, In₂O₃ et SnO₂[1-6].Ce chapitre définit les propriétés importantes des TCO, qui est assimilé dans les propriétés électriques et les propriétés optiques.

I .2.Les Oxydes Transparents Conducteurs

La coexistence d'une conductivité électronique et d'une transparence optique dans le visible a été observée pour la première fois en 1907 sur des couches d'oxyde de cadmium: CdO. Les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO₂) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942. Durant la Seconde Guerre Mondiale, de tels films ont d'ailleurs été utilisés pour le dégivrage de vitres sur les avions. En 1971, l'élaboration de films de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) a été rapportée pour la première fois. Depuis lors, l'élaboration et les propriétés des films à base de SnO₂, In₂O₃ et ZnO ont été en constante amélioration. Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour, incluant des oxydes mixtes à deux voire trois cations (Cd₂SnO₄, Zn₂SnO₄, MgIn₂O₄, In₄Sn₃O₁₂, solution solide Zn₂In₂O₅-In₄Sn₃O₁₂). En 1997, Kawazoe et al. ont étudié des films minces de CuAlO₂, se distinguant des autres oxydes semi-conducteurs transparents par son mode de conduction (TCO de type *p*) et offrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optoélectronique[1].Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain (Zn-Sn-O) nommé ZTO, l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn-O)[6-9].La Figure(I-1) donne le développement temporel de publications de quelque TCO: SnO₂ et ZnO de 1974 à 2010 [3]:



Figure(I.1): Nombre de publications par année en relation avec les TCO: SnO₂ et ZnO (base de données ISI Knowledge).

I.3.Classification des oxydes transparents conducteurs

Selon la polarité des porteurs de charge on distingue deux types de TCO: Les TCO sont de "type n" si les porteurs de charge sont des électrons, si les porteurs de charge sont des trous, les TCO sont dites de "type p". A ce jour les TCO les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes simples tel que :In₂O₃ ,ZnO et SnO₂,et leurs dérivés comme In₂O₃:Sn, ZnO: Al et SnO₂:F. Les TCO de type p connus à ce jour n'ont pas des propriétés électriques et optiques assez performantes pour être utilisés au sein de composés actifs industrialisables. Actuellement, de nombreux travaux de recherches portent aussi bien sur l'amélioration des propriétés de ces matériaux que sur l'identification et l'élaboration de nouveaux TCO de type p. Récemment, les conducteurs transparents amorphes sont apparus. La majorité de ces TCO amorphes sont présentés par le cation ternaire InGaZnO et le cation binaire CdSnO. Dans ces matériaux amorphes, le mécanisme du transport électrique paraît être complexe mais néanmoins la performance est très bonne, surtout la mobilité des électrons qui peut être aussi haute que 50 cm².V⁻¹.s⁻¹, beaucoup mieux que les TCO cristallins commercialisés. Le tableau (I.1) définit la classification des TCO[3]:

tableau (I.1): classification des TCO[3].

Simple	Binaire	Ternaire
CdO	Cd ₂ SnO ₄	Zn _{0.45} In _{0.88} Sn _{0.66} O ₃
ZnO	ZnSnO ₃	InGaO ₃ (ZnO) ₅
In ₂ O ₃ : Mo	a-InZnO	a-InGaZnO
SnO ₂ :F	a-ZnSnO	
ZnO :F		
ZnO :B		
In ₂ O ₃ : Sn		
In ₂ O ₃ : Ti		

I.4. Enjeu économique

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets[10], une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïques est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaler ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analyses de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenge dominant de l'ITO sur le marché avant 2015. En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [11] :

- Indium: 250 µg/kg

- Etain: 2 300 µg/kg.

- Zinc: 70 000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005.

Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$ et atteint en août 2009, le prix de 362 \$/kg. Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, rien ne suggère le développement de solutions sans ce matériau. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Ils prévoient même un marché de plus de 567 millions de dollars pour 2014. À cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nano-structurés, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa

transparence mais également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014 [10-12].

I.5. Propriétés générales des TCO

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ $10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$, voire plus)[1] n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique. Des films métalliques (Cu, Ag, Au, ...) très fins de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais moins conducteurs; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents. Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs et de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite ($>3eV$), et ce, par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence des défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes). Les conditions, faisant du matériau un semi-conducteur dégénéré, sont obtenues dans des couches minces d'oxydes de cadmium (CdO), d'étain (SnO_2), d'indium (In_2O_3), de zinc (ZnO) et avec des oxydes mixtes (Cd_2SnO_4) préparés par différentes techniques de dépôt [13]. De tels oxydes, pour lesquels la bande de conduction est constituée essentiellement par les orbitales s cation métallique, remplissent, lorsqu'ils sont dopés, les conditions leur permettant d'atteindre des performances satisfaisantes [14].

I.6. Propriétés électriques des TCO

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [15]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [16].

I.6.1. La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents et conducteurs caractérisent par la présence de la bande interdite E_g (3 à 4,6) eV, le tableau (I.2) montre quelques TCO et leurs gap [17].

Tableau (I.2): Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [17].

Le TCO	Le gap (eV)	Le TCO	Le gap (eV)
SnO_2	(3.6-4.2)	Zn-Sn-O (ZTO)	>3
ZnO	(3.2 -3.3)	TiO_2	(3-3.2)
In-Sn-O (ITO)	4.2		

I.6.2. Conductivité électrique

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, et de la charge électrique élémentaire de l'électron q . La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.cm$ [16].

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \tag{I. 1}$$

I.6.2.a. Conduction due aux lacunes

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les TCO. En effet, dans la structure cristalline certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{-2} . Cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes. Pour une concentration faible de lacunes, l'interaction entre elles est négligeable et l'oxyde est considéré comme un semi-conducteur non dégénéré. Le niveau d'énergie des lacunes s'exprime par la relation:

$$E_d = -13.5 \frac{m_e}{m_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \tag{I. 2}$$

Où : m_e est la masse de l'électron dans la bande de conduction ; m_0 est sa masse dans le vide et ϵ_∞ est la constante diélectrique ; E_d est la différence énergétique entre le bord de la bande de conduction et niveau d'énergie associé aux lacunes. Lorsque la concentration des lacunes est importante, l'interaction entre les lacunes ne peut plus être négligée et l'extension des niveaux d'énergie correspondants conduit à la formation d'une bande continue associée aux lacunes qui, en s'élargissant, va recouvrir progressivement la bande de conduction. L'énergie d'ionisation des lacunes devient nulle. L'oxyde est dans ce cas dégénéré. Le niveau de Fermi passe alors dans la bande de conduction[18].

I.6.2.b. Conduction due aux impuretés

Le dopage est un autre moyen permettant de modifier la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace, lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le

rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué. Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre, et il est donc considéré comme un atome donneur. Ceci, du point de vue électronique, il a pour effet l'apparition de niveau intermédiaire dans la bande interdite, près de la bande de conduction. L'écart existant entre la limite de la bande de conduction et le niveau donneur introduit s'appelle l'énergie d'activation de l'impureté, il est équivalent à son énergie d'ionisation. Pour les semi-conducteurs non dégénérés (concentration très faible des impuretés), on peut toujours utiliser l'équation (I.2) pour le calcul de cette énergie d'activation.

L'augmentation du nombre d'impuretés a pour effet l'apparition d'une bande continue. Lorsque la concentration d'impureté augmente au de là d'une certaine concentration critique, cette bande forme une coalescence avec la bande de conduction et l'énergie d'activation devient nulle, le semi-conducteur se comporte comme un métal. On dit qu'il est dégénéré. Dans le concept atomique, pour un matériau fortement dopé, l'augmentation des interactions entre impuretés peut conduire à l'apparition de clusters d'impuretés et quelque fois même à une réaction entre les impuretés et le matériau faisant apparaître de nouvelles phases. Tous ces phénomènes peuvent influencer fortement les propriétés électriques et optiques des matériaux[18].

I.6.3.La résistance surfacique R_s

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique R_s (équation(I.3)), connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde[16] :

$$R_s = \frac{\rho}{d}$$

(Elle s'exprime en Ω)

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substœchiométrique, Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche, L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet, Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction, L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [19,20]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :

$$\rho(SnO_2) \approx 10^{-2} \Omega.cm[21] \quad \text{et} \quad \rho(In_2O_3) = 2.10^{-2} \Omega.cm[22]$$

De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [23] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour 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_0 [24].

I.6.4. Les TCO dans l'état intrinsèque et l'état dopé

I.6.4.a. Les TCO intrinsèque

La conductivité électrique de TCO est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés[25,26].

I.6.4.b. Le dopage des TCO

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage de TCO de type n est réalisé en 1947 par J.M.Mochel[25] qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigé vers l'étude des TCO dopés type p[26].

I.6.4.b.1. Dopage n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. Par exemple L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In, etc. Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de

nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO. Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore ou encore au lithium. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous bande de conduction (BC) et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

I.6.4.b.2. Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N, ZnO:Al-N, SnO₂:Sb etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des TCO à structure delafossite comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [27].

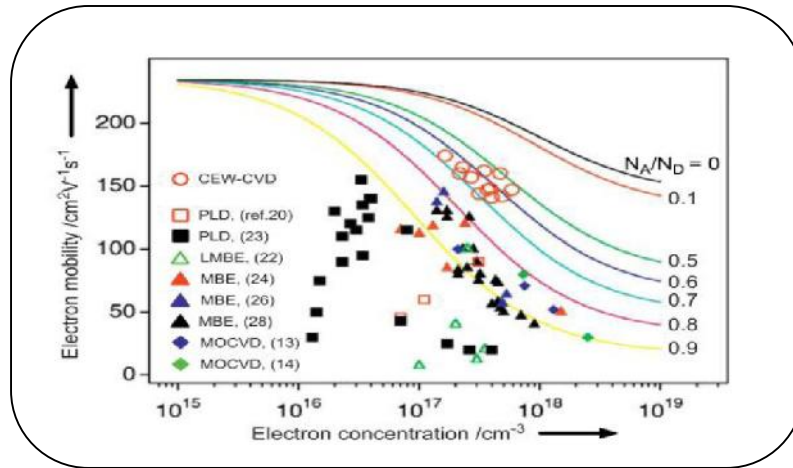
Le tableau(I .3)si dessous donne les différents types des TCO et quelques exemples :

Tableau(I . 3):Les différentes types de TCO[28,29].

Les types des TCO		
Les TCO intrinsèques	Les TCO dopés	
	Type n	Type p
CdO, SnO ₂ , ZnO, In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , MgIn ₂ O ₄ ,CdGa ₂ O ₄ , Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₂ Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ , Zn ₂ In ₂ O ₅ ,ZnGa ₂ O ₄ , In ₄ Sn ₃ O ₁₂ , GalnO ₃ ,	ZnO: B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl In ₂ O ₃ : Sn, Ti, Zr, F, Cl SnO ₂ : Sb, As, P, F, Cl CdSb ₂ O ₆ :y	CuMO ₂ (M = Al, Ga, Sr, Ln = lanthanides) M ₂ O ₃ : Cu In ₂ O ₃ A: g -ZnO: (Ga et N) (co- doped).

I.6.5. La mobilité : $\mu(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue comme l'illustre la figure (I.2) [17].



Figure(I.2): Variation de la mobilité du ZnO en fonction de la concentration des porteurs libres [17].

I.7. Les propriétés optiques des TCO

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

I.7.1. Le facteur de transmission T

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (Φ_0).

$$\left\{ T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad T_{\%} = 100 * T \right\} \tag{I.4}$$

I.7.2. Le facteur de réflexion R

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière (Φ_R) qui est réfléchi au niveau de sa surface par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$\left\{ R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad R_{\%} = 100 * R \right\} \tag{I.5}$$

I.7.3. Le facteur d'absorption A

L'absorbance d'un matériau est l'intensité de la lumière (Φ_A) qui est absorbée au niveau de sa surface par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$\left\{ A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \right. \quad \text{et} \quad \left. A\% = 100 * \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \right\} \quad (I.6)$$

La conservation du flux donne la relation :

$$\left\{ \Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \right\} \quad (I.7)$$

On obtient alors la relation :

$$\left\{ T + R + A = 1 \right\} \quad (I.8)$$

I.7.4. Le coefficient d'absorption

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance d traversée au coefficient d'absorption α par l'équation (I.9)

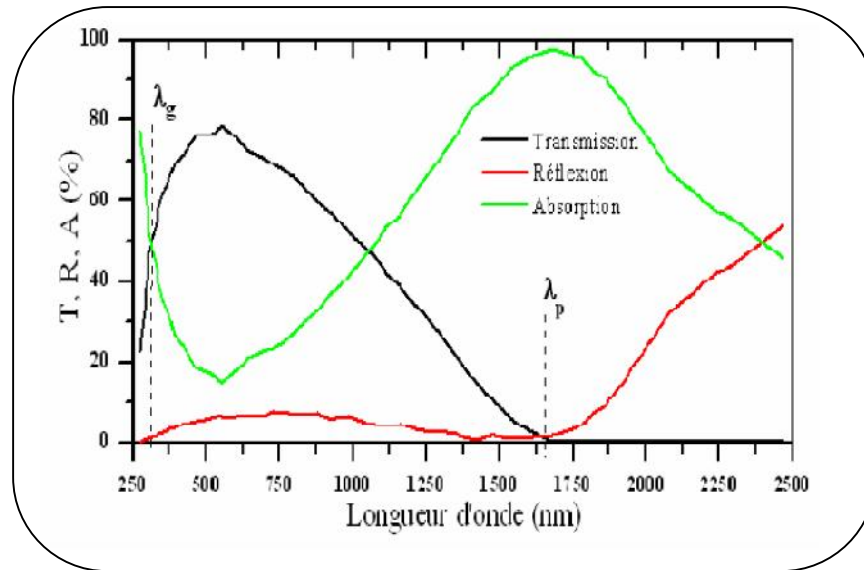
$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad (I.9)$$

Avec T et R sont la transmission et la réflexion du film TCO et α étant son coefficient d'absorption qui est lié au coefficient d'extinction κ par la relation suivante :

$$\kappa = \alpha / 4\pi \quad (I.10)$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des films des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction κ et le gap optique E_g de l'oxyde en question.

La figure (I.3), représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption, en fonction de la longueur d'onde, d'une couche fine de SnO₂ dopé Fluor d'épaisseur 1,14 μ m. Ce spectre est pris comme référence d'après les études faites par E. Elongovan. Il a limité les spectres de transmission et de réflexion de l'oxyde d'étain, dopé Fluor, par deux longueurs d'ondes λ_g et λ_p pour lesquelles la transmission du rayonnement à travers la couche SnO₂ est minimale [3].



Figure(I .3):Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur[30].

Dans la gamme où $\lambda < \lambda_g$: C'est le domaine ultra violet des longueurs d'ondes, l'énergie des photons qui est supérieure ou égale à celle du gap est absorbée et les électrons de la bande de valence BV sont transférés dans la bande de conduction. Ce sont les transitions bande à bande qui dominant dans ce cas.

Les TCO ont une bande interdite large qui varie entre 3 et 4 eV. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm (gamme UV). Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique E_g peut être estimé en utilisant le tracé de la relation suivante dans la gamme en considération :

$$\alpha = \frac{A}{d} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{c^2} \frac{E_g}{h\nu - E_g} \quad (1.11)$$

Où :

α : Coefficient d'absorption ;

h : Constant de Planck ;

ν : La fréquence d'onde lumineuse ;

E_g : Largeur du gap.

Dans la gamme 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.

Dans la gamme $\lambda \geq \lambda_p$: C'est le proche infra- rouge (au-delà de 1200 nm), le TCO ne transmet plus la lumière. Dans cet intervalle, le TCO présente une forte absorption. La diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude qui illustre la théorie classique des

électrons libre. 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 dont l'expression est donnée par l'équation:

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon - 1}} \quad \text{(1.12)}$$

ϵ : La permittivité électrique relative mesurée dans le visible ;

λ_0 : La longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale.

L'augmentation de l'absorption à la longueur d'onde λ_p dans la couche de l'oxyde transparent conducteur est provoquée par les électrons libres.

La fréquence de plasma ν_p s'exprime en fonction de la concentration des électrons libres N_e , les permittivités ϵ_1 de matériau et celle du vide ϵ_0 , ainsi que de la masse effective des électrons m^* .

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*}} \quad \text{(1.13)}$$

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

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = \frac{2\pi c}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_1 m^* N_e}} \quad \text{(1.14)}$$

Avec :

c : Célérité de la lumière. La permittivité diélectrique ϵ est liée à l'indice de réfraction n et au coefficient d'extinction k par l'équation suivante :

$$\epsilon = n^2 - k^2 \quad \text{(1.15)}$$

Les grandeurs n et k varient selon la gamme du spectre lumineux.

Si $\nu < \nu_p$ ou $\lambda > \lambda_p$: la partie imaginaire de ϵ devient élevée et la partie réelle est négative. Ceci donne un indice de réfraction élevé. Si $\nu > \nu_p$ ou $\lambda < \lambda_p$: la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption du TCO est faible. L'indice de réfraction sera défini par la formule[3]:

$$n = \sqrt{\epsilon^\infty \left(1 - \left(\frac{\nu_p}{\omega} \right)^2 \right)} \quad \text{(1.16)}$$

Où

ϵ^∞ : La permittivité à haute fréquence ;

ω_p et ω : sont les pulsations de plasma et celle pour longueur d'onde donnée.

I.8. Corrélation des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega^P = \sqrt{\frac{q^2 \cdot n_v}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \tag{I.17}$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application. Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 est la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité relative de SnO_2 vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill . Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO_2 de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$. De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto (n_v/\omega^2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO_2 non dopé déposé à 450°C . Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap . Cette différence est exprimée dans la relation suivants:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{3m^*} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3} \tag{I.18}$$

Ce décalage vers les basses longueurs d'onde est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein[10-12].

En 1976, G. Haacke a suggéré un facteur de mérite qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (400 à 800 nm) et la résistance surfacique (résistance par carée) R_s du film TCO:

$$\Phi_{TC} = T_{vis} / R_s \tag{I.19}$$

G.R Gordon a aussi comparé les TCO selon le facteur de mérite de chaque matériau comme le représente le tableau (I.4):

Tableau(I.4): Comparaison des facteurs de mérite des différents oxydes transparents conducteurs[31].

Matériaux	Résistance par carrée(/)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Facteur de mérite () ⁻¹
ZnO dopé F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO dopé Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ dopéSn	6	0.04	4
SnO ₂ dopé F	8	0.04	3
ZnO dopé Ga	3	0.12	3
ZnO dopé B	8	0.06	2
SnO ₂ dopé Sb	20	0.12	0.4

Conclusion

Alors, nous avons défini précisément les propriétés générale des TCO : électrique, optique et la corrélation entre eux. Dans le chapitre suivant nous allons expliquer clairement les différentes techniques de dépôts des couches minces des TCO, ainsi que les méthodes de caractérisation de ces couches.

Références de chapitre I

- [1] K. Bädeker, Ann. Phys., 22 (1907) 749, "Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds".
- [2] Randy L. Hoffman, « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).
- [3] D. Lamb , S.J.C. Lrvine , Thin solid films , 518 (2009),1222-1224 .
- [4] F. Wooten, *Optical Properties of solids*, Academic, New York, 1981.
- [5] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge , 1978.
- [6] Clark I Bright, Chapter 7, 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters, SVC (2007) 42.
- [7] Gillispie, Meagen Anne, "Metal oxide-based transparent conducting oxides " (2006). Retrospective Theses and Dissertations. Paper 1891.
- [8] Rahal A ., Benrahmache S.et Benhaoua B. ; Journal of semiconductors , 34(8) , 083002 (1-4) (2013).
- [9] Rahal A ., Benrahmache S.et Benhaoua B. ; Journal of semiconductors , 34(9) , 083002 (1-5) (2013).
- [10] www.nanomarkets.net.
- [11] R.L. David, Handbook of Chemistry and Physics 85ème édition: CRC Press, Boca Raton, Floride. (2005).
- [12] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [13] K. L. Chopra , S. Major and D. K. Pandya , Thin Solid Films (Volume 102 , Issue 1, 8 April 1983 , pages 1- 46) .
- [14] K. Bädeker, Ann. Phys. (Leipzig) 22 (1907) 746 .
- [15] J.Loney et al/ Electrocomponent Science and Technology, 2 (1976) 223-231.
- [16] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Memoire de Magiter ,Universite d'El-Oued , (2013).
- [17] K. L. Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

- [18] Baba Ali El Hadi, Réalisation, Caractérisation Et Application d'Oxyde En Couches Minces, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, France (1999).
- [19] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals.*, Journal of Applied Physics, (1971), 42(7), p. 2911-2918.
- [20] S. Samson, C.G. Fonstad, *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*, Journal of Applied Physics, (1973), 44(10), p. 4618-4621.
- [21] D. Raviendra and J.K. Sharma, *Electroless deposition of SnO₂ and antimony doped SnO₂ films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1985), 46(8), p. 945-950.
- [22] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, (2007), 68(7), p. 1380-1389.
- [23] C. Kiliç and A. Zunger, *Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂*, Physical Review Letters, (2002), 88(9), p. 955011-955014.
- [24] A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Native point defects in ZnO*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, (2007), 76(16).
- [25] M. Madani , « réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces ». Thèse de Magister , Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen , (2006) .
- [26] J. Wang , V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego/ Thin Solid Films, 515 (2007) 8785-8788.
- [27] G. Gordon/ MRS Bulletin/ 25(2000) 52-57.
- [28] A.N. Banerjee a, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 50 (2005) 52-105.
- [29] Yanwen Zhou, "the production and properties of TCO coatings prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", The University of Salford, Salford, UK, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements of the Degree of Doctor of Philosophy, January 2005.
- [30] E. Elangovan, Applied Surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, Vol. 249,N.1-4, (2005) 183- 196.
- [31] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures.

Chapitre II :
Les technique de dépôt des
couches minces de TCO

II.1.Introduction

Les propriétés physiques d'une couche mince de TCO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation, elle peut être obtenue en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés chimiques ou physiques [1]. La première consiste à la formation d'un film sur un substrat à partir de réaction chimiques entre précurseurs mis sous forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation, la deuxième est obtenue par condensation d'atomes en phase vapeur à partir d'une cible métallique introduite sous forme solide et mise en phase vapeur dans l'enceinte de dépôt.

Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont : l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [2,3] et le sol-gel [4,5]. Par voie vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que : la pulvérisation cathodique [6,7], l'évaporation thermique [8,9], la déposition assistée par laser pulsé (PLD) [10,11], tandis que la PECVD [12], MOCVD [13,14] et spray pyrolyses [15,16] sont des méthodes chimiques « CVD ». la méthode choisie pour fabriquer la couche dépend du domaine d'application [1]. Dans ce chapitre, nous définissons les techniques de dépôt des couches minces de TCO en plus de la caractérisation de ces couches.

II.2. Le Choix d'une technique de dépôt en couches minces

La réalisation des couches minces nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- la nature du matériau à déposer;
- la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées;
- les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale,...);
- la stoechiométrie désirée;
- la qualité cristalline et la densité des couches;
- l'adhérence du dépôt sur le substrat;
- la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Nous allons présenter dans la suite une description de quelques techniques de dépôt chimiques et d'autres physiques utilisées pour l'élaboration des couches minces.

- ✓ Elaboration chimique : le sol gel, spray pyrolyse.
- ✓ Elaboration physiques: la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique [17]

II.2.1.Elaboration chimique

II.2.1.a. sol-gel

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films de TCO intrinsèque ou dopé en utilisant des solvants tels que méthoxyethanol ou éthanol/propanol[18].

L'idée de base de cette technique qui est l'abréviation de « solution gélification » consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température proche de l'ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

II.2.1.a.1.Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel [19,20]

- ✚ faible coût énergétique: les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- ✚ mise en œuvre simplifiée: la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- ✚ des matériaux sur mesure: le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✚ grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- ✚ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✚ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

II.2.1.a.2.Les limites du procédé sol gel [20,21]

- ✚ Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ✚ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- ✚ manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✚ l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches

déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

II.2.1.b. Spray pyrolyse

la technique spray pyrolyse « pulvérisation pyrolytique » est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels non coûteux [22,23]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle permet d'obtenir des couches minces avec une vitesse de croissance élevée. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [24].

II.2.1.b.1. Définition

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

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

Pour la **pyrolyse**, on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles" [25]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

II.2.1.b.2. Principe

Cette technique consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les deux composées. L'expérience peut être réalisée à l'air.

L'intérêt de la méthode spray est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt[26].

La figure(II.1) propose un schéma expérimental du procédé.

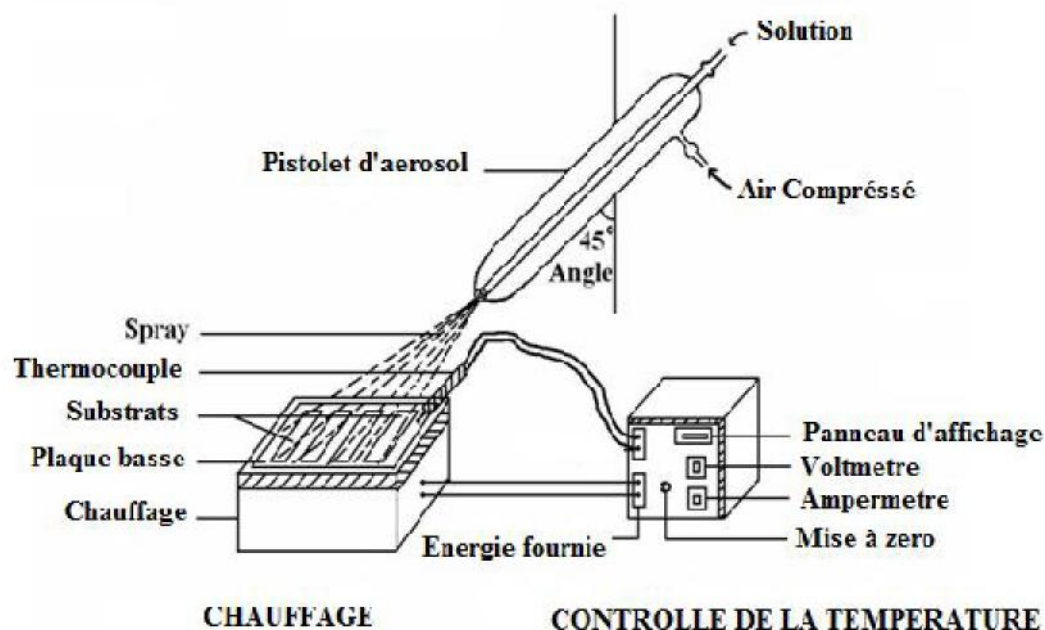


Figure (II.1): Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [27].

II.2.2. Elaboration physiques

II.2.2.a Pulvérisation cathodique

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma, obtenu grâce à une décharge électrique dans le gaz d'argon à une faible pression. Ce plasma est visible par l'émission des photons dû à la désexcitation des ions Ar^+ ayant récupéré un électron. Ces ions Ar^+ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposés sur un substrat placé au-dessous de la cible et forme ainsi la couche (Figure II.2). Les ions du plasma ont une énergie suffisante pour déloger les atomes de la cible. Cette énergie minimale est appelée seuil de pulvérisation. Le supplément d'énergie est transformé en chaleur d'où la nécessité d'un système de refroidissement.

La pulvérisation est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour le dépôt des couches minces utilisées dans les processus des circuits intégrés. C'est une méthode idéale de dépôt de couches minces pour des métaux de contact dans les transistors ainsi que pour l'élaboration des couches minces d'aluminium durant la fabrication de CD et disques DVD. Ce procédé est largement utilisé pour le dépôt des couches sur verre pour les applications optiques[26].

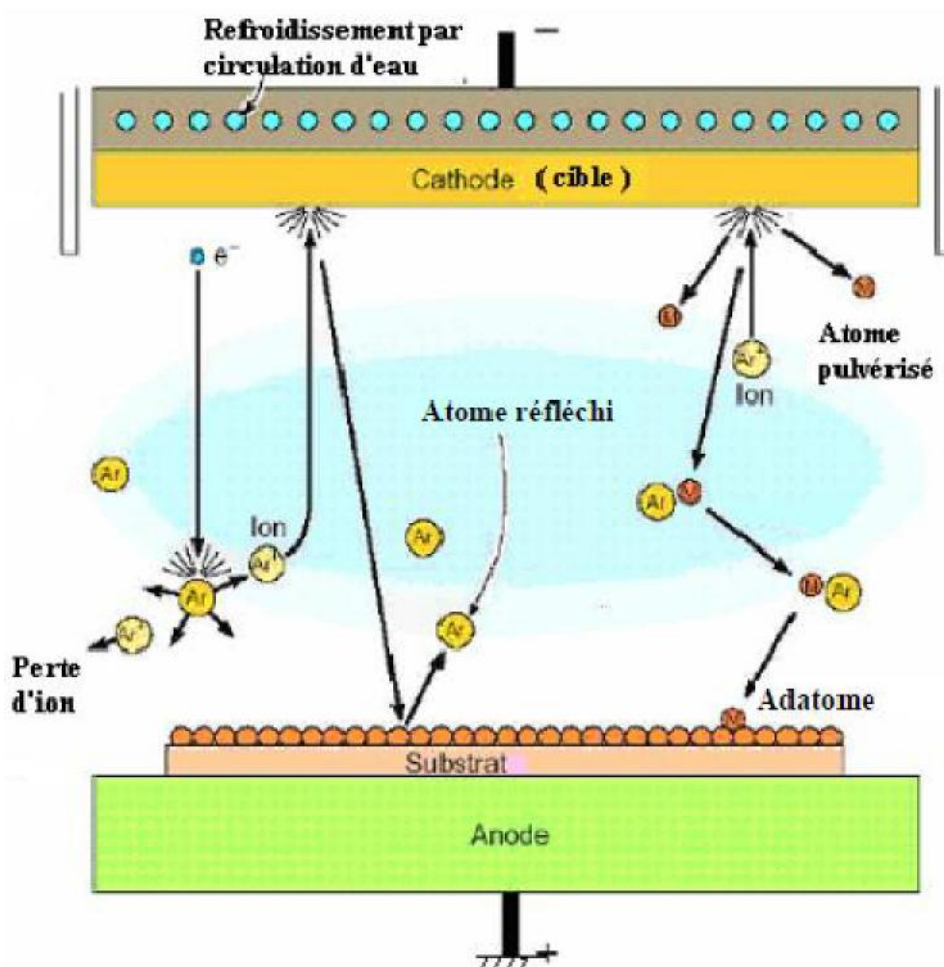


Figure (II.2): Schéma de principe de la pulvérisation cathodique[26].

II.2.2.b. Évaporation thermique

Il s'agit d'une technique où le matériau est chauffé sous une pression réduite jusqu'à sa température d'évaporation. La phase vapeur se condense ensuite sur un substrat placé en face. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé de l'ordre de 2×10^{-5} mb [28] dans le but d'augmenter sa vitesse. C'est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, cependant certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent :

- Il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur.
- Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage.
- Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset ou avec le filament.
- Les dépôts de métal salissent les différentes pièces de la machine [26].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression, pendant le dépôt, est faible[29,30].

II.3. Les méthodes de caractérisation

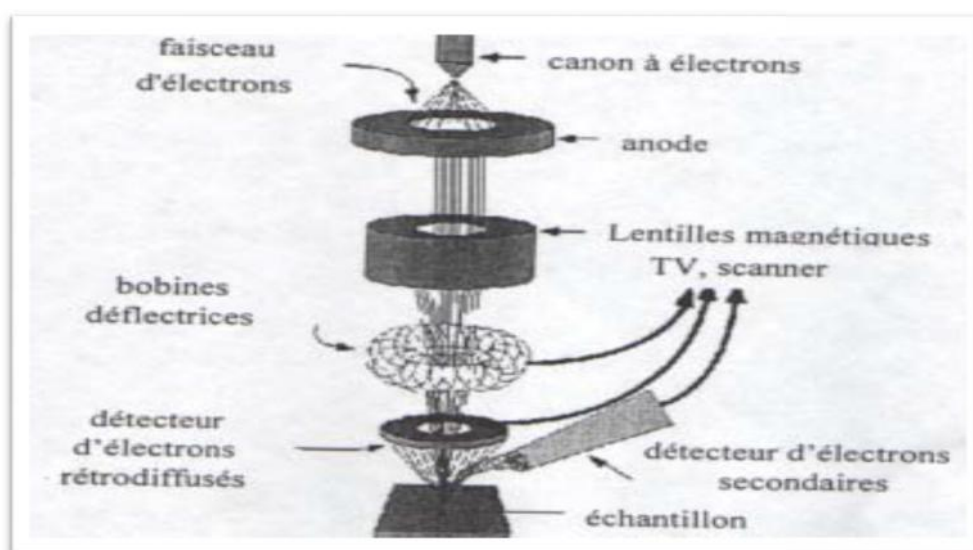
Il existe beaucoup de techniques de spectroscopie optique dédiées à l'étude et la caractérisation de la structure et de la morphologie, ainsi que différentes propriétés optiques des couches minces. Parmi ces techniques se trouve la diffraction aux rayons X, la microscopie à balayage électronique, la transmission, la photoluminescence... [31], dans le paragraphe qui suit nous allons expliquer quelqu'une de ses techniques.

II.3.1. Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur des films déposés ont été déterminées par trois méthodes différentes : la microscopie électronique à balayage, la profilométrie et la spectrophotométrie[32].

II.3.1.a. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques keV avec le matériau à analyser. Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (figure II.3). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X. Leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé.



Figure(II.3):Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE)[32].

Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 5 nm, pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. En revanche, pour les films moins épais, la résolution du microscope ne permet pas d'évaluer précisément l'épaisseur des films en raison des difficultés de visualisation aux grossissements élevés [32].

II.3.1.b. La profilométrie

C'est une technique qui consiste à effectuer le balayage, entre deux points fixés, de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nu et une zone recouverte du film, l'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche[32]. (voir la figure II.4).

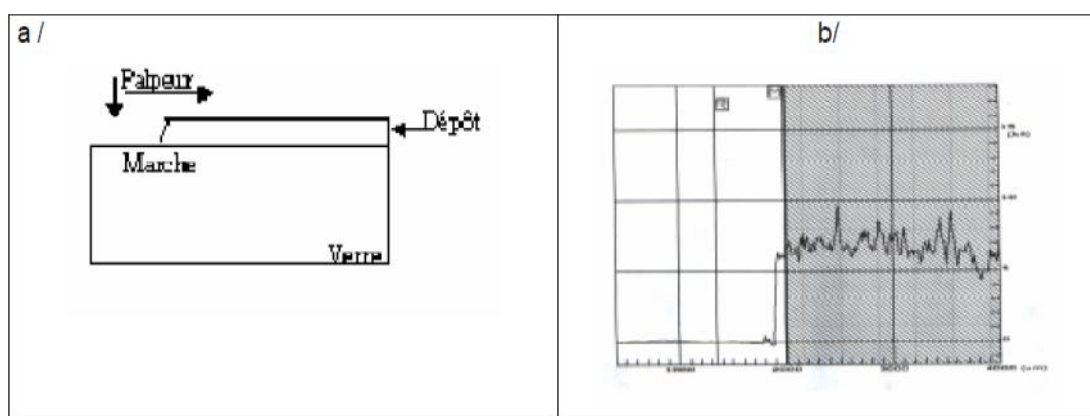


Figure (II.4): (a) principe de profilométrie (b) Profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache[32].

II.3.1.c. La spectrophotométrie

on peut extraire l'épaisseur de la couche déposée à partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine Vis-NIR s'il présente des franges d'interférences (dus aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée), par la relation:

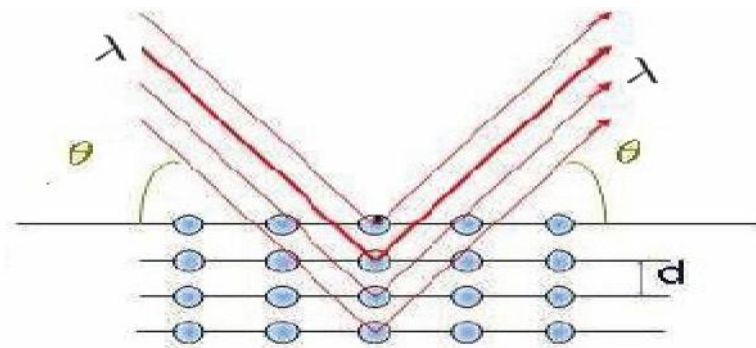
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (II.1)$$

Au vu des limitations de mesure liées à l'utilisation du MEB et de la spectrophotométrie, et étant donné la simplicité d'utilisation du profilomètre par rapport au MEB, qui nécessite une préparation d'échantillon (clivage, métallisation, ...), l'utilisation de la profilométrie semble le choix le plus intéressant pour les mesures d'épaisseur dans notre cas[32].

II.3.2. Propriétés structurales et morphologiques

II.3.2.a. Diffraction de rayons X

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle (figure II.5), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.



Figure(II.5): Famille de plans cristallins en condition de Bragg [32].

Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (II.2)$$

$n = 1, 2, \dots$ ordre de la diffraction.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics);
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur);
- Les défauts d'empilement (forme des pics);
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment, à partir des distances d_{hkl} pour un réseau hexagonal (par exemple le cas du ZnO) par :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres de maille (a et c) avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$, (fiche JCPDS n° 36-1451), figure (II.6) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

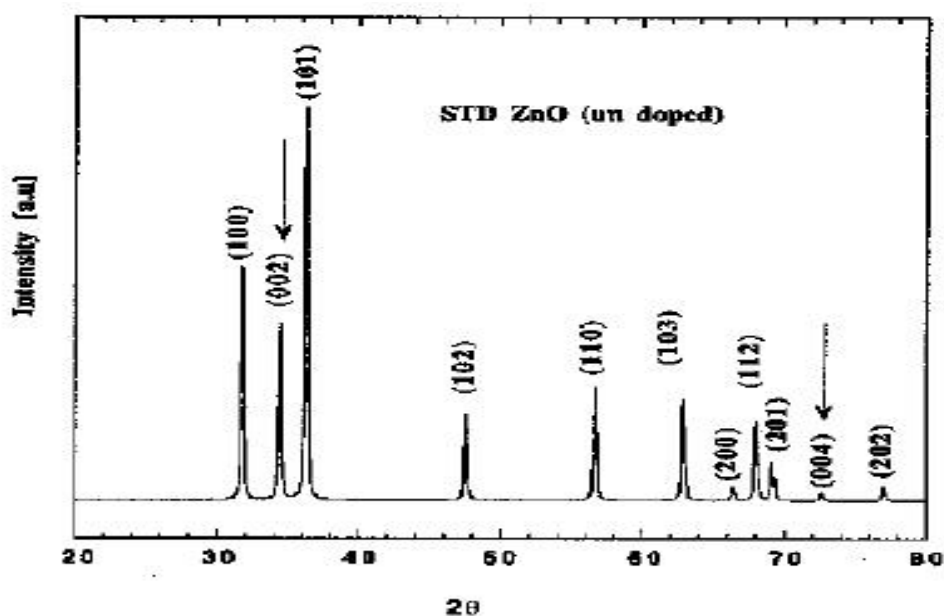


Figure (II.6): Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (ASTM 36-1451)[32].

Par ailleurs, en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, on peut estimer la taille moyenne des cristallites (grains) D par la formule de Scherrer [33]:

$$D = 0,9\lambda / \Delta(2\theta) \cos(\theta) \quad (II.4)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisées, $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

Les études de l'état cristallin et des phases présentes ont été faite de manière systématique sur toutes les couches [32].

II.3.2.b. Mesures de contraintes

Pour cela on a utilisé la méthode dite de la courbure, son principe est comme suit:

Les contraintes résiduelles, dans une couche mince, sont représentées par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix},$$

Où par convention, les directions x et y sont définies comme étant dans le plan du film, et z la normale à la surface du film, comme le montre la figure (II.7).

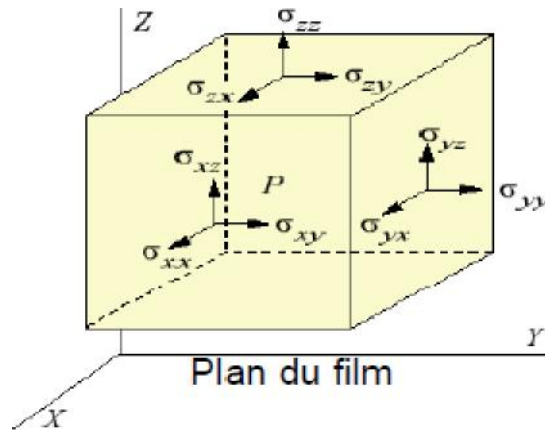


Figure (II.7) :Représentation des composantes du tenseur des contraintes dans un film mince[32].

En faisant l’hypothèse d’une contrainte bi axiale et à symétrie de révolution dans le film, étant donné que la surface du film est libre, les conditions d’équilibre mécanique à la surface entraînent que : $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$. De plus, dans ces conditions d’état bi axiale de contraintes, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ et $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$. Le tenseur d’ordre 2 des contraintes se réduit alors à :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Dans ce cas, d’après les travaux de Stoney [34], lorsque l’épaisseur de film est très inférieure à celle du substrat, la formule suivante, connue sous la dénomination de «formule simplifiée de Stoney », est applicable :

$$\sigma = [E_s t_s^2 / 6(1 - \nu_s) t_f] (1/R_f - 1/R_0) \tag{II.5}$$

avec :

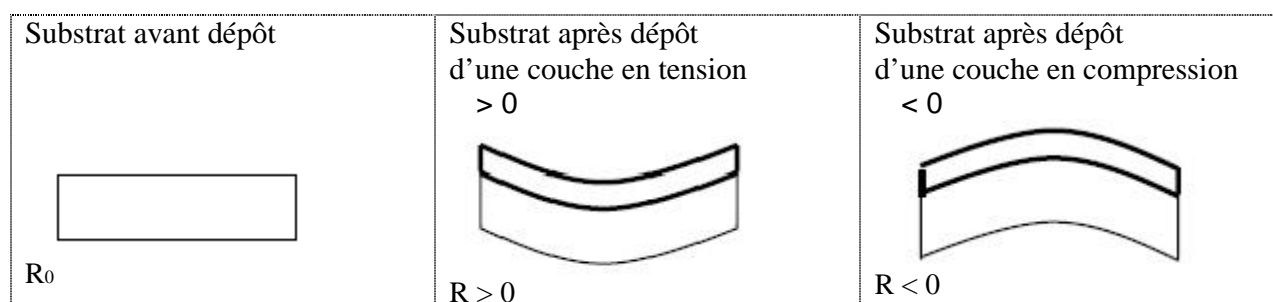
R_0 : rayon de courbure du substrat avant dépôt. ν_s : coefficient de Poisson du substrat

R_f : rayon de courbure du substrat après dépôt t_f : épaisseur du film déposé.

t_s : épaisseur du substrat E_s : module d’Young du substrat.

Cette formule met en relation les contraintes résiduelles du film avec la courbure de l'ensemble film/substrat correspondant à la déformation provoquée par ces contraintes. Par convention, une contrainte de tension, et le rayon de courbure concave induit, sont positifs ; une contrainte de compression ainsi que le rayon de courbure convexe correspondant sont négatifs (voir figure (II.8)).

Cette méthode, appelée méthode de la courbure, présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance des caractéristiques mécaniques du matériau déposé, mais uniquement celles du substrat.



Figure(II.8) : Représentation schématique des déformations de l'ensemble substrat/film générées par le dépôt d'une couche mince sous contraintes, et conventions associées [32].

II.4. La Photoluminescence "PL"

La photoluminescence est une puissante technique optique développée depuis les années 70, permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons d'un échantillon à l'aide d'un rayonnement monochromatique et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

Le matériau une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certains donnent lieu à des émissions optiques (Figure II.9). Le spectre émis est appelé phénomène de photoluminescence [29].

La technique de photoluminescence sert à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. C'est une technique non destructive, nécessitant que très peu de manipulation de l'échantillon. Les avantages de l'analyse PL résident dans la simplicité de mesure optique et le pouvoir d'informer sur les propriétés électroniques du matériau [35]. La figure (II.9), illustre un dispositif d'acquisition de photoluminescence.

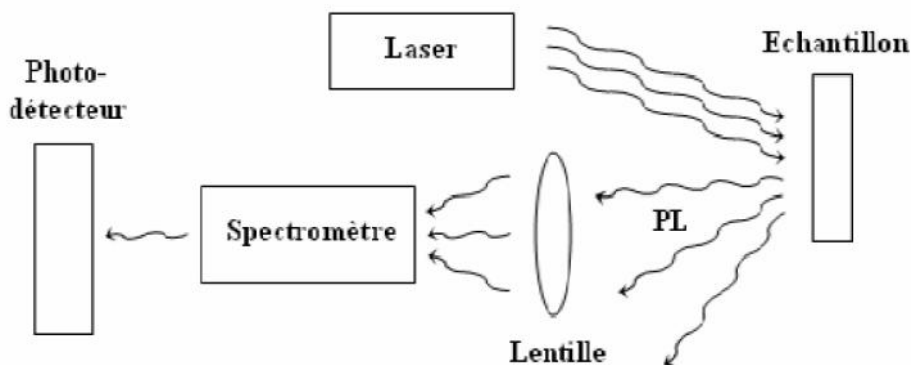


Figure (II.9): Expérience d’une mesure de spectre de photoluminescence [35].

• Principe de PL

Les expériences de photoluminescence consistent à exciter un semi-conducteur par un rayonnement d’énergie h supérieure à sa largeur de bande interdite. L’absorption du rayonnement par le matériau crée des paires électron-trou qui vont se recombiner. La désexcitation se fait soit par recombinaisons radiatives (émission de photons) soit de façon non radiative (figure II.10).

Pour la recombinaison radiative, l’énergie des photons émis par le cristal correspond à différentes transitions qui dépendent du semi-conducteur considéré. La lumière émise est appelée PL, cette lumière peut être collectée et analysée pour donner une information sur le matériau photo excité. Le spectre PL est utilisé pour identifier les défauts comme les lacunes d’oxygènes, les atomes interstitiels ou des impuretés dans le matériau[35].

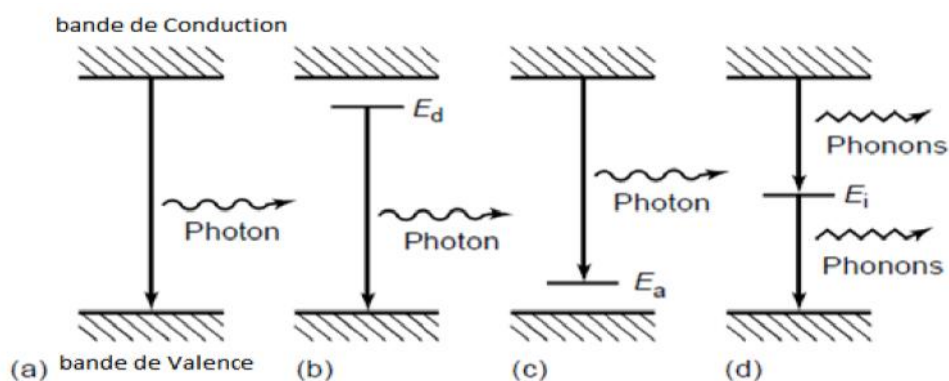


Figure (II.10): (a-c) recombinaison radiative :a-transition bande à bande; b- Donneur à bande de Valence ;c- bande de Conduction à Accepteur; d- recombinaison non radiative via un état intermédiaire[35].

❖ Transitions donneur-bande de valence et bande de conduction-accepteur

L'énergie de la transition d'un électron du niveau donneur vers la bande de valence :

$$E = E_g - E_d \quad (II.6)$$

L'énergie de la transition d'un électron de la bande de conduction vers un niveau accepteur :

$$E = E_g - E_a \quad (II.7)$$

Sachant qu' E_d et E_a diffèrent selon la nature chimique de l'impureté, ce qui permet à la photoluminescence de prouver l'existence des impuretés qui seront la principale cause des émissions optiques[35].

II.5. Microscopie électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission utilise, pour construire l'image d'un échantillon mince, un faisceau d'électrons émis par un canon à électron et accélérés à quelques centaines de kilovolts, typiquement 100-400kV. En traversant un milieu cristallin, le réseau de plans atomiques diffracte les électrons. Grâce à un système de diaphragme, on peut sélectionner un ou plusieurs faisceaux électroniques émergents de l'échantillon. En sélectionnant un ou plusieurs faisceaux diffractés, on met en évidence les zones qui contribuent à cette tache de diffraction, et on forme une image en champ sombre. Au contraire en sélectionnant le faisceau transmis, on visualise les cristaux en désaccord avec la condition de Bragg : les zones amorphes, les trous..., c'est une image en champ clair.

La microscopie électronique à transmission (MET) est un outil indispensable pour la caractérisation structurale des couches minces. C'est la seule technique qui permet de caractériser leur morphologie, en particulier le mode de croissance des couches, donc il est intéressant de les observer sur la tranche. La réalisation de ces coupes transverses des films est donc indispensable pour les observations MET. La technique choisie est celle utilisée classiquement dans le cas de couches minces ; elle vise à protéger le film lors de l'amincissement.

Pour préparer les couches minces en coupe transverse on commence par l'assemblage de deux morceaux découpés d'un échantillon carré de 2mm de côté à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les deux morceaux sont collés face contre face (la couche mince déposée étant à l'intérieur) en utilisant une colle à deux composants.

Les couches sont ensuite amincies jusqu'à obtenir la transparence électronique. L'amincissement commence toujours par un polissage mécanique. Le polissage se fait par étapes sur des disques abrasifs de plus en plus fins (granularité à partir de 30 μm jusqu'à 0.5 μm) et se termine sur une surface en feutre imbibée d'une suspension abrasive très fine (granularité 25 nm) afin d'enlever toutes les rayures de la surface polie. La surface à polir est surveillée pendant le processus de

polissage à l'aide d'un microscope optique fonctionnant en réflexion. Lorsque l'on a obtenu une épaisseur de 50 μm , on utilise un amincisseur ionique (Baltec) à flux d'argon, sous un courant ionique de 0,5 mA et une accélération des ions de 4 kV. L'amincissement ionique s'effectue par deux canons à ions jusqu'à percer l'échantillon. Le biseau ainsi obtenu présente donc une épaisseur variant entre quelques couches atomiques (sur les bords du trou) et 50 μm (dans les zones non soumises à l'amincissement ionique). La figure (II.11) illustre un schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission :

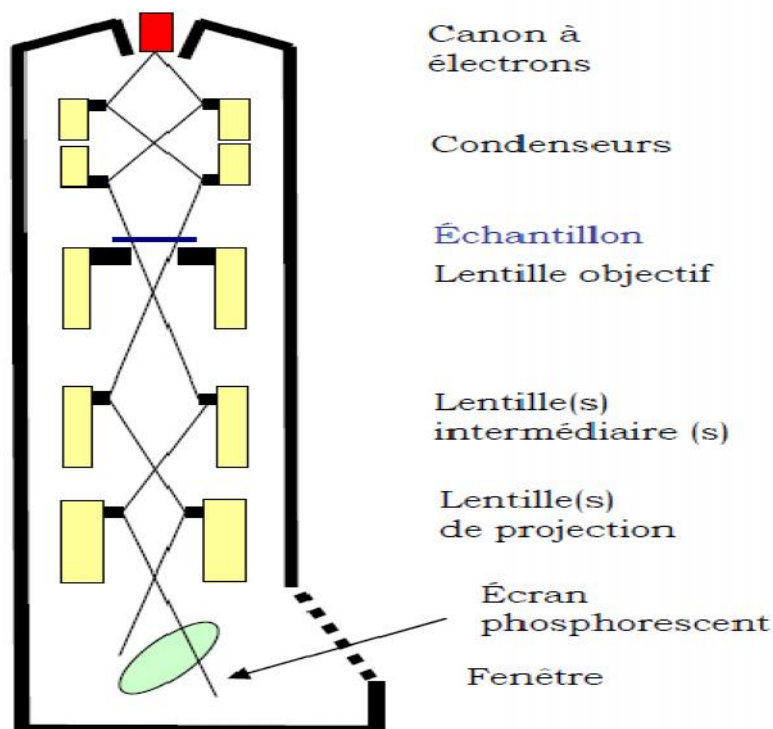


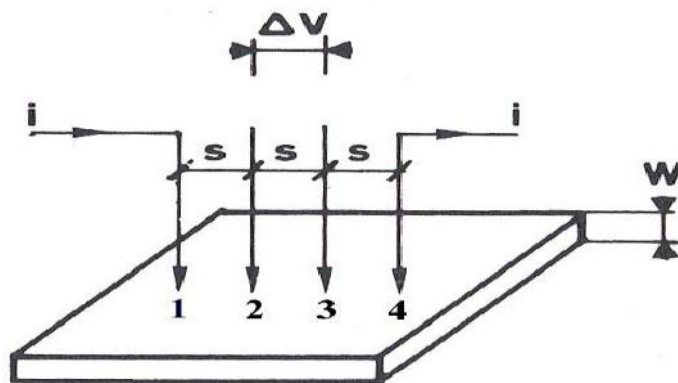
Figure (II.11) : Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission[32].

II.6. Mesure de la résistivité (conductivité) électrique

Les mesures de conductivité ont été réalisées par deux méthodes différentes: la mesure des deux pointes et de quatre pointes[32].

II.6.a Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart s entre les pointes étant de 1 mm (figure II.12). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant i , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel ΔV .



Figure(II.12):Schéma de principe de la méthode des quatre pointes[32].

On mesure le rapport $\Delta V/i$. Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur w est petite devant s), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [36].

La densité de courant à une distance r de la pointe vaut :

$$J = \frac{i}{2\pi r w} \quad (II.8)$$

La chute de potentiel entre r et $r+dr$ vaut :

$$dV = -(\rho i)/(2\pi r w) dr \quad (II.9)$$

ρ étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du Courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -(\rho i)/(2\pi w r) dr = -(\rho i) \ln 2/(2\pi w) \quad (II.10)$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultant du courant i extrait en 4 vaut:

$$v''_{32} = -(\rho i) \ln 2/(2\pi w) \quad (II.11)$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi/\ln 2) w (\Delta V/i) = 4,53 w (\Delta V/i) (\Omega cm) \quad (II.12)$$

II.6.b Méthode des deux pointes (coplanaire)

Pour cette méthode de mesure, on réalise deux contacts (électrodes) électriques en or espacé de 3 mm, la mesure de la résistance des échantillons en courant continu est effectuée, en utilisant un traceur de courbes. La résistivité (conductivité) est ensuite déduite à partir de la relation définissant la résistance d'un échantillon en fonction de ses dimensions [32] (voir la figure (II.13)) :

$$\sigma = 1/\rho = L / (R \cdot h \cdot w) \quad (II.13)$$

où:

- ρ : la résistivité de la couche à caractériser.
- σ : la conductivité de la couche à caractériser.
- R : la résistance de la couche à caractériser.
- L : la distance entre les deux contacts
- w : l'épaisseur du film à caractériser.
- h : la largeur du film.

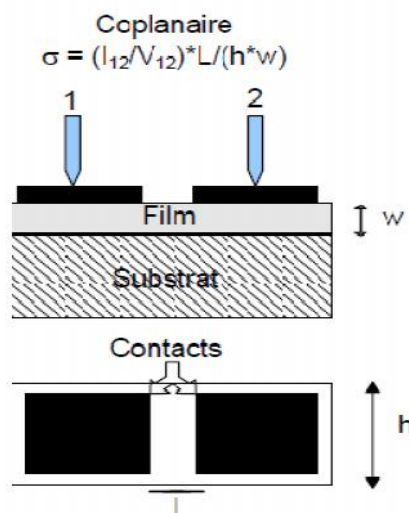


Figure (II.13) : Méthode des deux pointes[32].

II.7. Caractérisation optiques

• Principe:

Si on considère un matériau homogène, d'épaisseur d , en incidence normale, un faisceau d'intensité I_0 sur la face d'entrée de l'échantillon est atténué selon la loi de Beer-Lambert: la lumière transmise en sortie s'écrit:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (II.14)$$

Avec α le coefficient d'absorption du matériau :

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (II.15)$$

La quantité de lumière transmise ou transmittance T , exprimée en % est définie par :

$$T = (I/I_0) \times 100 \quad (II.16)$$

Donc à partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations suivantes:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \text{ et } k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (II.17)$$

il faut remarquer que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible.

Conclusion

Donc, nous avons défini quelques techniques de dépôt des couches minces de TCO et les méthodes de caractérisation de ces couches. Dans le dernier chapitre on va expliquer distinctement comment appliquer les TCO dans les cellules solaires .

Références de chapitre II

- [1] Noua BOUHSSIRA , "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés" , Mémoire de Doctorat ,Université Constantine (2013).
- [2] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [3] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [4] F.K. Shan, Y.S. Yu, journal of the European Ceramic Society. (2003).
- [5] W. H. Hirschwald et al, "Current Topics in Materials Science", Vol (7), pp. 143-482 (1981).
- [6] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijummong, B. Segall, and B. K. Meyer, Phys. Rev. B 65, 075207 (2002).
- [7] Johan.M. Carlsson, A. First-Principles Study of Interface Systems : Electronic Properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials. Sweden.(2002).
- [8] K. sawadaa, Y. Shirotoria, K. Ozawaa, K. Edamotoa, M. Nakatake, Applied SurfaceScience 273 (2004) 343-347.
- [9] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 : Lett.24(1985) p.L781.
- [10] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 : Lett.25(1986) p.L776.
- [11] J. Hu and R.G. Gordon, Sol. Cells 30 (1991) p.437.
- [12] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [13]T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [14] N. R. Aghamalyan, E. Kh. Goulanina, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, and A. F. Zerrouk, Phys. Stat. Sol. (a) 199, No. 3,425-430 (2003)/DOI 10.1002/ pssa. (2003) 06678.
- [15] Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, and YasunoriTaga, Appl. Phys. Lett.87 (2005) 232104.
- [16] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. Botelho do Rego, Elangovan. E. R. Martins, E. Fortunato, Thin Solid Films 515 (2007) 8785-8788.
- [17] Z.W. Chen, J.K.L. Lai,C.h. Shek; H.D. Chen, Appl. Phys. A **81** (2005) 1073–1076.
- [18] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.

- [19] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [20] dossier technique : le procédé sol gel.
- [21] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [22] C. Kittel, Physique de l'état solide .Ed . Dunod , 5^{ème} édition ,Paris , (1983) .
- [23] Kenneth J . Klabunde , Thin films from free atoms and particles ; Academic Press , Inc .Harcourt Brace Jovanovich , Publishers (1985) .
- [24] O. A. Omar. H. F. Radaie. W. F. Fikry, Journal of materials sciences : materials in electronics 1(1990) 79-81.
- [25] E. Stauffer, Science & Justice 2003 43,29 – 40 .
- [26] SEFARDJELLA Hocine , " Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain " , Mémoire de Doctorat , Université 20 aout 1955- Skikda , (2015).
- [27] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, (2003), 45 – 54 .
- [28] Abdul Faheem Khan, MazharMehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, Applied Surface Science **256** (2010) 2252–2258.
- [29] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani1, D. Abdi et J.M. Pelletier, Vacuum **82** (2008) 782–788 .
- [30] Hyoun Woo Kim, Seung Hyun Shim, Chongmu Lee, Ceramics International **32** (2006) 943–946 .
- [31] Zouhair Sofiani , "Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO " Atomic Physics. Université d'Angers, 2007. French. <tel-00152894> .
- [32] Saâd RAHMANE , " Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnetron" , Mémoire de Doctorat , Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [33] P. Scherrer, Gottinger Nachr, 2(1918) 98.
- [34] G. G. Stony, Proc. Soc. London, A82, 1909, 172.
- [35] Mounir Gaidi, These de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble(1999).
- [36] A. Vapaille et R. Casatagné, « Dispositifs et circuit intégrés semi-conducteurs », Dunod Paris (1987).

Chapitre III :
Les applications des TCO
dans les cellules solaires

III.1.introduction

Les propriétés des TCO démontrées dans les chapitres précédents permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications . A ce jour, les TCO les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes simples tels que , ZnO ou SnO₂,ZTO, TiO₂, ITO et/ou dérivés comme, ZnO:Al ou encore SnO₂:F, (Zn-Sn-O), In₂O₃:Sn. Notons que tous ces oxydes sont des semi-conducteurs de type n [1-4].Dans ce chapitre, nous allons présenter les utilisations de ces matériaux dans les cellules solaires, et nous traitons l'oxyde de zinc comme un exemple.

III.2.Les applications des TCO

Les Oxydes Transparents Conducteurs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

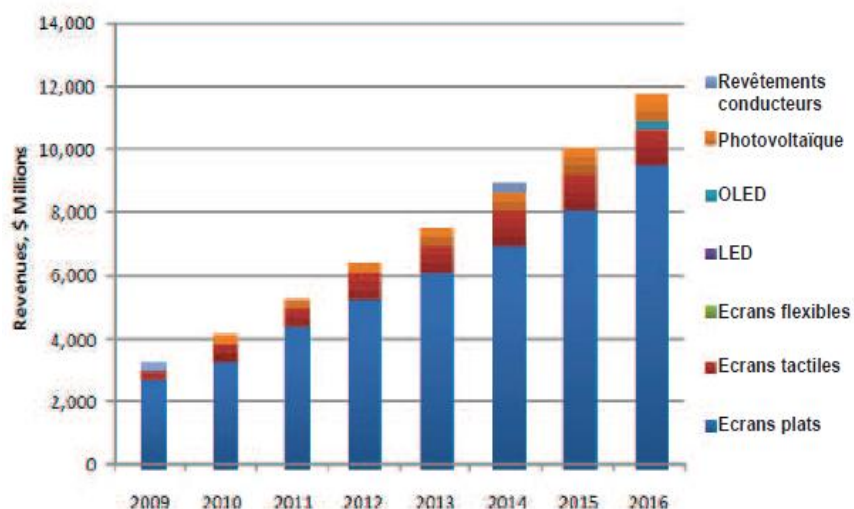
- Ecrans plats [5].
- Fenêtres intelligente [6].
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) [7].
- Miroirs et fenêtres électro-chromiques [8].
- Ecrans de contrôle tactile [9]
- Protection électromagnétique [10].
- Dissipation des charges électrostatiques [11].
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire [12].

La figure (III.1) illustre les applications importantes des TCO:



Figure(III.1):quelques applications des TCO[13].

L’application principale des TCO est, à ce jour, l’affichage (écrans plats, écrans tactiles) (Figure III.1). Le marché des TCO pour cette application a déjà explosé ces dernières années et devrait encore croître dans les prochaines années : ce marché représentait 2,5 milliards de dollars en 2009 et devrait quasiment quadrupler d’ici 2016, d’après les estimations de NanoMarkets. Par ailleurs, l’utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multiplié par quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d’ici les six prochaines années[14].La figure (III.2)donne le marché des TCO par applications :



Figure(III.2) : Marché des conducteurs transparents par applications [14].

III.3. Les applications des TCO dans les cellules solaires

III.3.1. C'est quoi une cellule solaire?

Les cellules solaires ou cellules photovoltaïques sont des composantes opto-électrique qui transforment directement la lumière solaire en électricité. Elles sont réalisées à l'aide des matériaux semi-conducteurs. Le matériau de base dans la plupart des cas est le silicium. Selon le procédé de fabrication, on obtiendra des photopiles plus ou moins performantes, sous forme amorphe, poly cristalline, ou monocristalline . d'autres matériaux sont utilisables : Arséniure de Gallium (AsGa), Tellure de Cadmium (CdTe) [15].

Actuellement, c'est la cellule solaire à base de silicium qui prédomine les cellules organiques élaborées à partir de matériaux organiques nano-structurés commencent à émerger grâce à des rendements qui s'améliorent. [16].

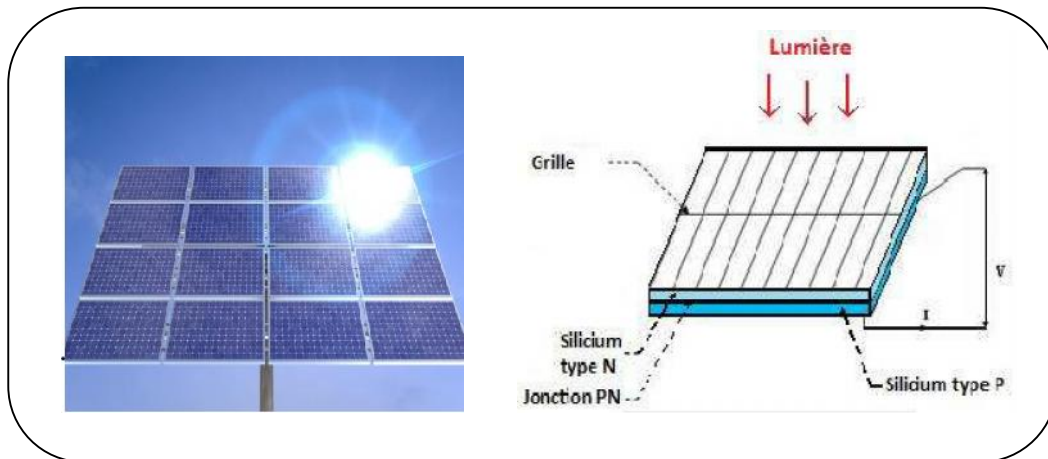
III.3.2. Principe des cellules solaires

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque: il a été découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel qui remarque la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux.

En 1954, le laboratoire (bell telephone laboratorie) découvre que les diodes PN au silicium génèrent un potentiel sous éclairage et développe une cellule à base de silicium avec un rendement de 6 %. A partir de 1980, la commercialisation des cellules photovoltaïques pris son essor avec des rendements qui augmentent régulièrement, celle à base de silicium dépassent les 20% [17].

Une cellule solaire est composé d'une jonction PN, constituée de deux couches minces d'un semi-conducteur, dopé différemment, l'une ayant un excès de porteurs de charge négative appelé type N, l'autre ayant un déficit d'électrons appelé type P. Si l'énergie des photons lumineux captés par les électrons est supérieure à la bande interdite du matériau semi-conducteur, ils sont absorbés créant ainsi des paires électrons trous. Un champ électrique interne permet de dissocier cette paire, les porteurs peuvent être collectés par un circuit extérieur et la lumière sera transformée en courant électrique continu. Pour la collecte de ce courant, des électrodes sont déposées sur la couche du semi-conducteur (figure II. 6). L'électrode supérieure est une grille permettant le passage des rayons lumineux [18].

La photo ci-dessous donne un schéma simplifié d'une cellule solaire:



Figure(III.3):Schéma simplifié d'une cellule solaire[19] [16].

Les oxydes métalliques, constituent dans les cellules solaires une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches doivent posséder une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique[20].

III.3.3.Paramètres caractérisant une cellule solaire

a. Courant de court-circuit (I_{cc})

Quand les deux électrodes sont mises en court-circuit, la circulation des porteurs de charges (électrons) à travers un ampèremètre donne naissance à un courant de court-circuit I_{cc} généré par le rayonnement. Cet photo-courant est proportionnel à l'irradiance du rayonnement incident et à la surface éclairée. Il correspond aux paires électrons-trous qui traversent la jonction sans recombinaison.

b. Tension de circuit ouvert (V_{co})

Quand la cellule n'est pas en charge (à vide), les porteurs de charges provoqués par le rayonnement incident et séparés par le champ électrique interne forment une tension aux extrémités de la diode appelée tension de circuit ouvert (V_{co})[21].

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (III.1)$$

Où :

k : constante de Boltzman ; T : température absolue; q : charge de l'électron; I_0 : courant de saturation.

c. La puissance caractéristique d' une cellule: P

Dans des conditions ambiantes de fonctionnements fixes ; éclairement , température , vitesse de circulation de l'air ambiant , etc., la puissance électrique P(W) disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque et égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue V [22,23].

$$P = V \times I \quad (III. 2)$$

P : puissance mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Watt;

V :tension mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Volt;

I :Intensité mesurée de courant aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Ampère .

d. La puissance maximale: P_{max}

La puissance maximale P_{max} d'une cellule correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant soit maximal .Dans le cas d'une cellule idéale , la puissance maximale correspondrait à la tension de circuit ouvert V_{c0} multipliée par le courant de court-circuit I_{cc} [22,23]:

$$P_{max\ idéal} = V_{c0} \times I_{cc} \quad (III. 3)$$

$P_{max\ idéal}$: puissance mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Watt;

V_{c0} :tension de circuit ouvert mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Volt;

I_{cc} :Intensité de court-circuit mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque en Ampère .

e. La puissance crête P_m

La puissance crête d'une photopile aussi nommée La puissance catalogue , noté P_m (Watt crête)ou W_p (Watt peak) représente la puissance électrique maximale délivrée dans les conditions standard [22,23].

f. Facteur de forme

Il représente l'efficacité de la cellule et peut renseigner sur le vieillissement de la cellule. C'est le rapport entre la puissance maximale débitée($V_m \cdot I_m$), et la puissance idéale ($V_{c0} \cdot I_{cc}$). V_m et I_m sont les valeurs de tension et courant correspondant au point de fonctionnement pour lequel la puissance, qui est égale $U \cdot I$, est maximale.

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{c0}} \quad (III. 4)$$

g. Rendement de conversion

Le rendement de conversion de la cellule est le rapport de la puissance électrique maximale à la puissance du rayonnement incident :P sur la surface S de la cellule.

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P \cdot S} \quad (III. 5)$$

h. Caractéristiques courant-tension I(V) d'une cellule solaire

La courbe courant –tension (Figure (III.5)), appelée "caractéristique d'une cellule solaire" permet le calcul de la puissance électrique développée et le rendement de conversion. La puissance est maximale, lorsque le produit $I \times V$ est maximum[21].

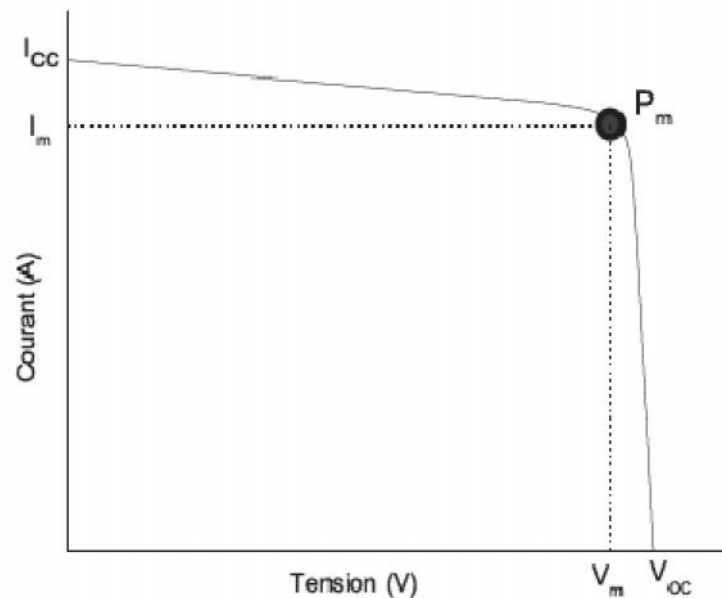


Figure (III.4): Caractéristique courant tension d'une cellule solaire[21].

III.3.4. Les types principaux des cellules solaires

Le silicium est un matériau de choix puisque ses caractéristiques d'absorption sont proche du spectre solaire et sa technologie d'élaboration est bien maîtrisée par l'industrie électronique, il possède un gap indirect de 1,17 eV et est donc capable d'absorber une large proportion du spectre solaire. Pour cette raison la majorité des cellules photovoltaïques sont fabriquées à partir du silicium (monocristallin, poly cristallin ou amorphe) [21].

III.3.4.1. Cellule en silicium amorphe

Le silicium lors de sa transformation, produit un gaz, qui est projeté sur une feuille de verre. La cellule est gris très foncé. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites "solaires".

❖ **Avantages:**

- ✓ elles fonctionnent avec un éclaircissement faible.
- ✓ elles sont moins chères que les autres.

❖ **Inconvénients :**

- ✓ Leur rendement (6%) est moins bon que les autres en plein soleil.
- ✓ Leurs performances diminuent sensiblement avec le temps .

III.3.4.2. Cellule en silicium monocristallin

On s'arrange, lors du refroidissement du silicium fondu pour qu'il se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme.

❖ **Avantages :**

- ✓ bon rendement (17%).

❖ **Inconvénients :**

- ✓ les cellules sont chères.
- ✓ fonctionnement très médiocre sous un faible éclairage.

III.3.4.3. Cellule en silicium poly cristallin :

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. Ce genre de cellule est également bleu, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux.

❖ **Avantages**

- ✓ bon rendement (13%), mais cependant moins bon que le monocristallin.
- ✓ moins chère que le monocristallin.

❖ **Inconvénients :**

- ✓ les mêmes que le cristallin.
- ✓ Ce sont les cellules les plus utilisées pour la production électrique (meilleur rapport qualité prix)[15].

III.3.5. Les cellules classiques

Développées il y a environ 70 ans. Leur aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique dépend des caractéristiques des semi-conducteurs dont elles sont constituées. Ces cellules sont constituées de plusieurs couches, une couche métallique sert de contact extérieur. Elle est recouverte du semi-conducteur de type p puis du semi-conducteur de type n. Enfin, un film mince transparent conducteur sert à fermer le circuit. Leur inconvénient majeur est leur coût de production très important.

La conversion dépend de l'absorption de la lumière visible par le matériau, du transfert d'énergie des photons et de la collecte des charges par un circuit électrique externe avant désexcitation (recombinaison électron-trou). Ils sont divisés en cellules à homo-jonction et cellules hétéro-jonction.

III.3.5.1. Cellules à homo-jonction

Dans ce genre de cellules, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi-conducteur, tel que le silicium. Les cellules homo-jonction à base de

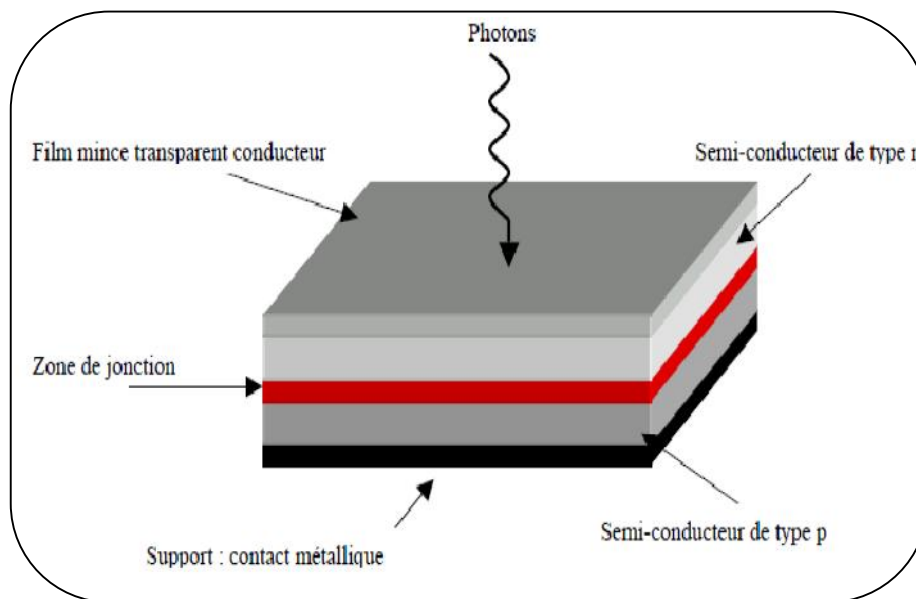
silicium sont les plus répandues et font 90% du marché mondiale. D'autres semi-conducteur sont aussi utilisé tel que l'oxyde de cuivre (Cu_2O) [24].

III.3.5.2. Cellule solaire hétéro-jonction

Basé sur deux genre de semi-conducteurs, l'un de type n l'autre de type p. La cellule CdTe/ CdS ou le tellure de cadmium joue le rôle de semi-conducteur de type p, ayant un coefficient d'absorption très élevé et une valeur du gap optique ($E_g=1.45\text{eV}$) le sulfure de cadmium, le rôle de semi-conducteur de type n de (2.4 eV de gap). L'inconvénient de ce type de cellule est la toxicité du cadmium. Les cellules de type $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$, restent relativement chères.

les cellules de type CIGS ($\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}$) une partie d'atome d'indium dans CuInSe est substitué par des atomes de gallium, afin d'augmenter l'efficacité des cellules solaire [24].

La photo ci-dessous illustre une Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction:



Figure(III.5): Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction [18].

III.3.6. Cellules multi-jonction

C'est un assemblage de couches de semi-conducteurs de gaps différents, pour l'absorption de la lumière, la première couche absorbe la lumière de haute énergie et la dernière absorbe les photons de plus basse énergie.

Les rendements de ses systèmes sont importants, parmi ces multi-jonctions $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ et GaInP/GaAs [25]. Les rendements des cellules varient selon le type du matériau, Le Tableau (III.1) présente les rendements des types principaux de cellules solaires.

Tableau(III.1): Rendements des différentes technologies [18].

Type de Cellules	Rendement (%)
Silicium Monocristallin	24.7
Silicium Polycristallin	20.3
Silicium Amorphe	9.5
Ga As	25.9
In P	21.9
Cu (In Ga) Se ₂	19.2
CdTe	16.5
Ga In P/Ga As/Ge	32.0
Ga In P/Ga As	20.3
Ga As/ Cu In Se ₂	25.8

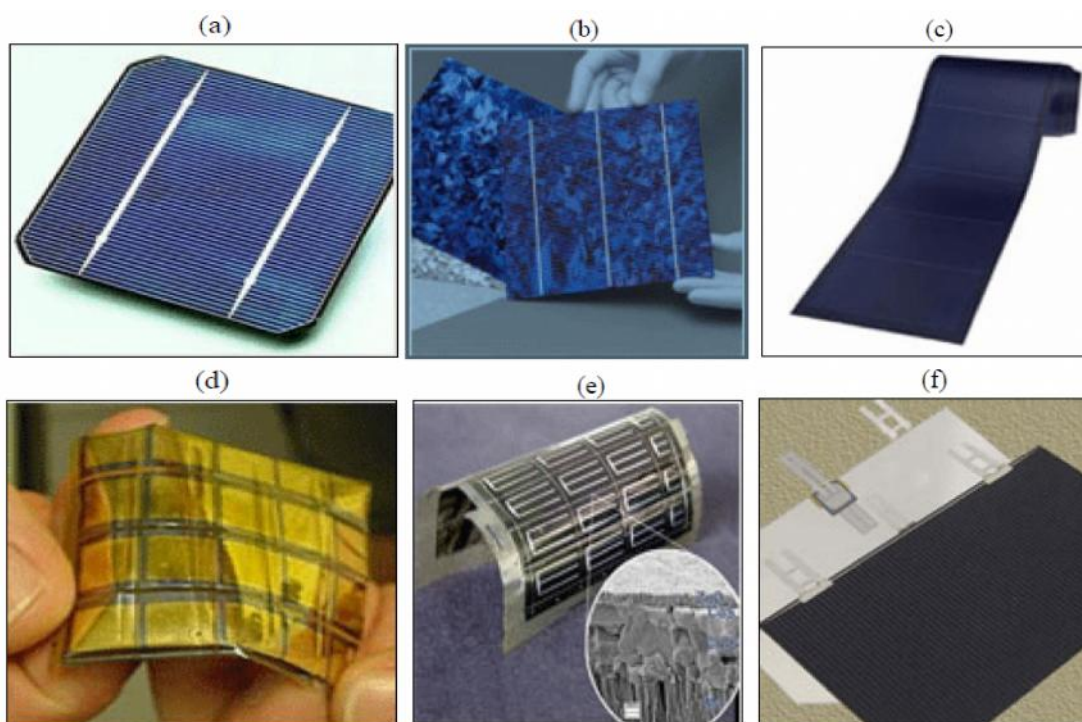


Figure (III.6): Les différents types des cellules solaires : (a): cellule solaire à base de Si monocristallin; (b): cellule solaire à base de Si polycristallin ; (c): cellule solaire à base de Si amorphe ; (d): cellule solaire à base de CdTe ; (e): cellule solaire à base de Cu In Se₂; (f): cellule solaire multi-jonction [22].

III.4. Les TCO dans les cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées [3].

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, ...etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis[26].

L'utilisation des couches de TCO se fait comme contact avant pour collecter le courant généré dans la cellule tout en laissant passer la lumière du soleil en la diffusant le plus possible.

En fait, une couche de TCO est souvent utilisée également à d'autres endroits de la cellule, comme contact arrière et même comme contact intermédiaire entre la cellule amorphe et la cellule microcristalline d'une cellule micro-morphe. L'étude des différents cas d'utilisation de couches de TCO dans une cellule solaire en couches minces de silicium devient alors relativement complexe. Tout un travail d'optimisation de la cellule solaire en fonction des couches de TCO est nécessaire.

III.5. Le ZnO dans les cellules solaires

III.5.1. Le choix du ZnO

L'avantage principal du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. [27,28] L'oxyde de zinc est considéré par beaucoup comme le candidat le plus prometteur[29].

III.5.2. Les avantages principaux de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants ,[30]:

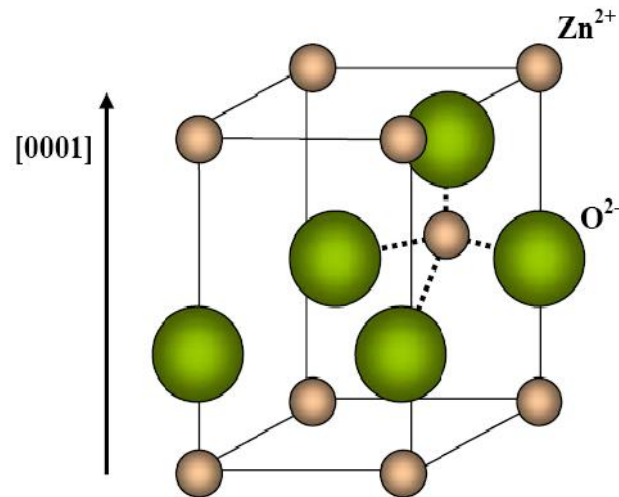
- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les Semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés a 0.5 pour la GaAs) .
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ GPa}$ (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium [31].

III.5.3. Structure cristalline de ZnO

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur du groupe II-VI. Il cristallise sous différentes structures comme le sel gemme, le zinc blende et la Wurtzite: Figure(III.8). Les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous la structure Wurtzite, Cette structure peut se

définir comme un empilement hexagonal d'oxygène ($a=3,250 \text{ \AA}$, $c=5,205 \text{ \AA}$). Les tétraèdres sont liés entre eux par les atomes d'oxygènes et leurs centres sont occupés par un cation Zn^{+2} . Les atomes d'oxygène et de zinc se trouvent respectivement dans les positions[32] :

$$O^{2-}(1/3 ; 2/3 ; z), (1/3 ; 2/3 ; 0) \text{ avec } z= 0,38.$$



Figure(III.7):Structure Wurtzite de l'oxyde de zinc [33].

III.5.4. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo-chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [34]. Pour garder la transparence, et donc de bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température.

ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ $1975 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde :



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires[35].

III.5.5. Propriétés électriques et dopage

L'oxyde de zinc présente un gap direct (figure III.9) ; ceci est dû au fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'espace des k (k étant le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) comme l'indique la figure (III.9)[4]:

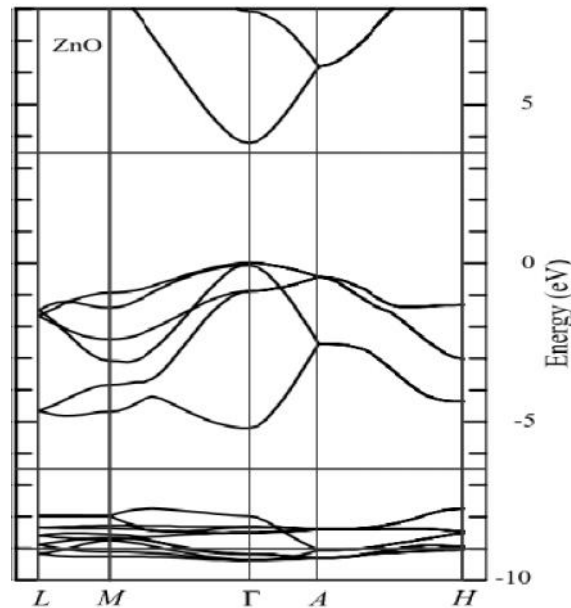


Figure (III.8):Présentation du gap de l'oxyde de zinc[4].

Le ZnO présente deux inconvénients majeurs : il est moins stable chimiquement que l'ITO, et sa conductivité électrique est plus faible d'au moins un ordre de grandeur. Afin d'améliorer ses propriétés électriques et sa stabilité chimique, le ZnO est dopé. Toutefois, ces différentes propriétés peuvent être largement améliorées en dopant le ZnO par des éléments appropriés.

Le ZnO est généralement dopé par des éléments du groupe III (B, Al, Ga, In), du groupe IV (Si, Ge, Ti, Zr, Hf) et même des terres rares. La plupart de ces dopants contribue à l'amélioration des propriétés du ZnO pur[4].

Le ZnO peut avoir un dopage type p ou type n [36]. Les éléments chimiques qui permettent un dopage type n du ZnO sont l'aluminium [37], le gallium [38] et l'indium [39]. Ces dernières années, des travaux de recherches se sont orientés vers l'étude et la synthèse de l'oxyde de zinc dopé p [40,41]. Parmi les dopants qui permettent d'obtenir ce type de dopage, il y a l'azote, et le co-dopage azote aluminium. Look et al ont réalisé des films de ZnO de type p, à l'aide d'un dopage à l'azote, présentant une mobilité μ_p des trous de l'ordre de $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [37].

III.5.6. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [42]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [43,44].

Le ZnO présente une absorption aux environs de 360 nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau. Par contre, il est transparent dans le spectre visible et proche infrarouge comme l'indique la figure (III.10)[45]:

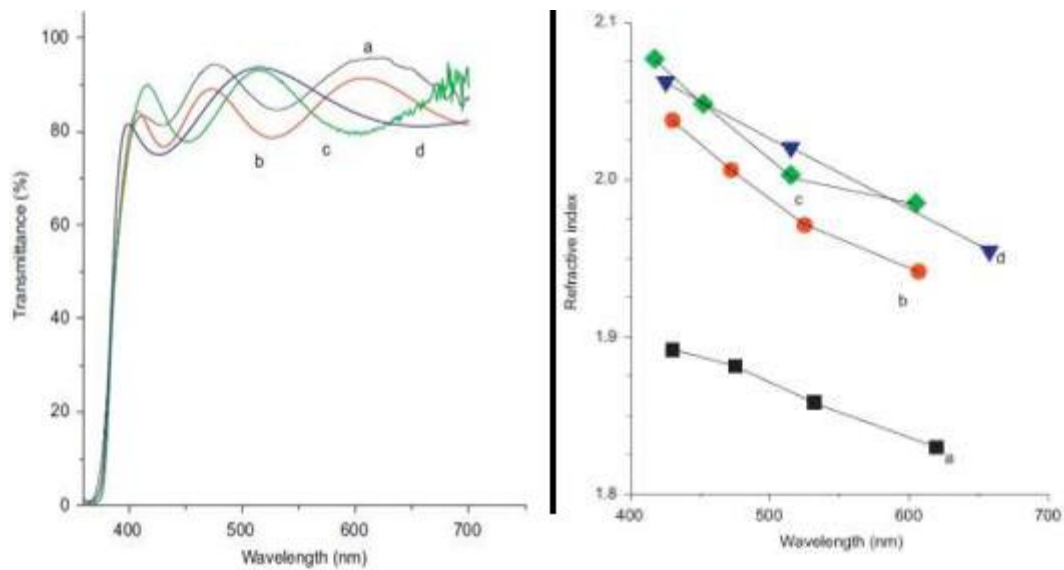


figure (III.9): Spectres de transmission (gauche) et évolution de l'indice de réfraction (droite) de ZnO. (a) avant recuit, (b) recuit à 473 K, (c) recuit à 673 K et (d) recuit à 873 K [35].

III.5.7. Principes généraux d'utilisation de couches de ZnO en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium

Le schéma de la Figure(III.10) récapitule les différentes places que peut prendre une couche de ZnO dans une cellule solaire en couches minces de silicium. La cellule représentée est une micro-morphe, mais il suffit "d'enlever" les 3 couches au centre de cette cellule (n, ZnO, p) pour se retrouver dans un schéma de cellule simple [46].

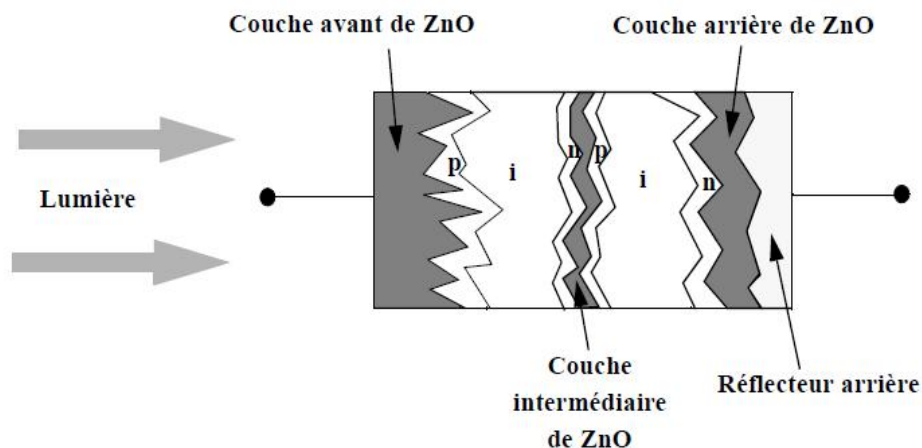


Figure (III.10) : Schéma général présentant les trois places qu'une couche de ZnO peut occuper dans une cellule solaire micro-morphe pour la description d'une cellule micro-morphe [46].

Le même schéma s'applique pour les cellules simples amorphes ou microcristallines. Il suffit juste d'enlever les trois couches situées au centre de la cellule (n, ZnO, p).

La couche de ZnO peut donc être placée à 3 endroits:

- **La couche avant de ZnO:** c'est à travers celle-ci que la lumière du soleil passe pour entrer dans la cellule solaire[46].
- **La couche arrière de ZnO:** cette couche n'est pas tout le temps nécessaire. Elle agit cependant dans certains cas comme barrière de diffusion pour les atomes de métal du réflecteur, et peut également agir comme diffuseur supplémentaire de lumière[46].
- **La couche intermédiaire de ZnO:** située entre la cellule amorphe et la cellule microcristalline d'une cellule micro-morphe: cette couche intermédiaire permet de faciliter la recombinaison des trous venant de la cellule microcristalline avec les électrons venant de la cellule amorphe. Cette recombinaison est primordiale pour obtenir de bonnes performances de la cellule micro-morphe. De plus, si son épaisseur est bien choisie, cette couche intermédiaire peut aussi agir comme réflecteur de certaines courtes longueurs d'onde qui sont des sous-multiples de cette épaisseur. Ces courtes longueurs d'onde sont ainsi réfléchies vers la cellule amorphe. Ceci à l'avantage d'augmenter le courant généré dans celle-ci, et d'équilibrer ainsi un peu mieux les courants générés par les 2 cellules. En effet, ces courants doivent être égaux pour optimiser au mieux le rendement de la cellule micro-morphe [46].
Ce type de couche intermédiaire à l'intérieur d'une cellule micro-morphe est un cas très particulier de l'utilisation du ZnO[47,48,49].

III.5.8. Influence de la rugosité des couches de ZnO sur l'épaisseur et la croissance du silicium

Pour un même temps de dépôt, l'épaisseur de la couche de silicium déposée sur la couche de ZnO va varier en fonction de la rugosité de cette dernière. Ainsi, une couche de silicium déposée sur une couche de ZnO très rugueuse sera plus mince que si elle avait été déposée, avec le même temps de dépôt, sur une couche de ZnO plate ou moins rugueuse. Dans les cas extrêmes, on peut même provoquer des court-circuits dans la cellule solaire, si le silicium ne recouvre pas toute la couche de ZnO et que donc celle-ci est en contact avec la couche conductrice déposée de l'autre côté de la cellule solaire. De plus, si les couches dopées (n et p) d'une cellule solaire sont trop épaisses, la lumière commence à être absorbée dans ces couches au lieu d'être transmise au cœur même de la cellule, à savoir la couche de silicium intrinsèque. D'un autre côté, il est nécessaire de maintenir une certaine épaisseur de ces couches dopées, car si elles sont trop minces, on observe des problèmes au niveau du champ électrique interne et donc une dégradation des qualités électriques de la cellule solaire. On comprend alors que ce compromis est changeant selon la rugosité du substrat et donc que pour une couche de ZnO donnée, il est nécessaire de s'y prendre à plusieurs fois avant de trouver la cellule solaire optimale.

Finalement, en plus de l'épaisseur de la couche de silicium qui varie selon la rugosité de la couche de ZnO, le type de croissance du silicium peut aussi varier en fonction de la rugosité de ce substrat. Plusieurs études ont déjà été menées pour mieux comprendre la croissance du silicium sur différents TCO[47,48,49].

III.5.9.Ordre d'empilement des couches qui composent la cellule solaire

Les différentes couches composant les cellules solaires sont empilées [50,51,52]:

- **La cellule solaire est de type p-i-n**, la couche de ZnO utilisée comme contact avant est la première couche déposée sur un substrat transparent et c'est sur celle-ci que la cellule va être ensuite déposée. La couche de ZnO qui constitue le contact arrière est par contre l'une des dernières couches déposées.

- **La cellule solaire de type n-i-p**, c'est le contact arrière qui est déposé en premier.

Les 2 schémas du tableau(III.2) illustrent ces deux configurations d'empilement des couches d'une cellule solaire. Ceci est important car les couches de silicium déposées sur un substrat rugueux vont, dans la plupart des cas, épouser la forme de la surface du substrat sur lequel elles sont déposées. Ce qui veut dire qu'un substrat rugueux va permettre de déposer des couches de silicium qui seront elles aussi rugueuses et donc susceptibles de diffuser encore mieux la lumière.

Les comportements électriques et optiques du ZnO sont abordés séparément, puis un tableau récapitulatif est proposé, en essayant d'y intégrer la majeure partie des configurations possibles des cellules solaires en couches minces de silicium.

Tableau (III.2) : Tableau récapitulatif des différents compromis à faire au niveau des propriétés électriques et optiques des couches de ZnO, en vue de leur utilisation en tant que contact avant ou arrière, dans les cellules solaires amorphes, microcristallines ou micro-morphes[56].

		ZnO avant	ZnO arrière
<p>p-i-n</p>	Amorphe	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} faible ($< 8 \Omega_{sq}$). TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [350nm-700nm]. S_{rms} le plus élevé possible avec les contraintes sur R_{sc} et TT ($\sim 70-80$ nm). 	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} <ul style="list-style-type: none"> faible ($< 8 \Omega_{sq}$) si le réflecteur n'est pas conducteur. non limitant si le réflecteur conduit. TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [~500nm-700nm]. S_{rms} non limitant car la rugosité est donnée par la cellule.
	Microcristalline & Micromorphe	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} faible ($< 8 \Omega_{sq}$). TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [350nm-1100nm]. S_{rms} le plus élevé possible avec les contraintes sur R_{sc} et TT ($\sim 70-80$ nm). 	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} <ul style="list-style-type: none"> faible ($< 8 \Omega_{sq}$) si le réflecteur n'est pas conducteur. non limitant si le réflecteur conduit. TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [500nm-1100nm] pour microcristalline et [700nm-1100nm] pour micromorphe. S_{rms} non limitant car la rugosité est donnée par la cellule.
<p>n-i-p</p>	Amorphe	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} faible ($< 8 \Omega_{sq}$). TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [350nm-700nm]. S_{rms} non limitant car la rugosité est donnée par la cellule. 	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} <ul style="list-style-type: none"> faible ($< 8 \Omega_{sq}$) si le réflecteur n'est pas conducteur. non limitant si le réflecteur conduit. TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [~500nm-700nm]. S_{rms} non limitant car on peut jouer aussi sur la rugosité du réflecteur qui est le substrat de la cellule.
	Microcristalline & Micromorphe	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} faible ($< 8 \Omega_{sq}$). TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [350nm-1100nm]. S_{rms} non limitant car la rugosité est donnée par la cellule. 	<ul style="list-style-type: none"> R_{sc} <ul style="list-style-type: none"> faible ($< 8 \Omega_{sq}$) si le réflecteur n'est pas conducteur. non limitant si le réflecteur conduit. TT élevée ($> 80\%$) dans le domaine [500nm-1100nm] pour microcristalline et [700nm-1100nm] pour micromorphe. S_{rms} non limitant car on peut jouer aussi sur la rugosité du réflecteur qui est le substrat de la cellule.

Les 2 configurations p-i-n et n-i-p correspondent à l'ordre d'empilement des différentes couches qui composent la cellule solaire (sachant que la lumière entre toujours du côté "p"). Dans le cas "p-i-n", les couches sont déposées sur un substrat transparent (verre). Dans le cas "n-i-p" les couches sont déposées sur le réflecteur de la cellule .

Une remarque importante qui ressort de ce tableau récapitulatif est le fait que l'on n'a pas toujours besoin de faire un compromis entre S_{rms} , R_{sq} et TT. En effet, ce compromis est critique uniquement en ce qui concerne la couche avant de ZnO dans une cellule de type p-i-n. Pour tous

les autres cas, c'est surtout un compromis entre R_{sq} et TT qui est nécessaire, S_{rms} étant plus modulable par le fait que la couche de ZnO peut être déposée sur un substrat déjà rugueux. Cette constatation a également été faite par le Dr. M. Vanecek [53] qui insiste sur l'importance de l'optimisation de la couche de contact avant dans une cellule solaire de type p-i-n. De plus, dans cette même étude, il souligne également les pertes par absorption qui peuvent avoir lieu lors de la réflexion de la lumière sur un substrat métallique rugueux comme l'argent[53].

III.5.10. Comportement électrique du ZnO dans les cellules solaires

Lorsque l'on parle de caractéristiques électriques des couches constituant une cellule solaire, on indique en général la résistance carrée (R_{sq}) plutôt que la résistivité (ρ). En effet, R_{sq} est utilisée pour caractériser un matériau et le comparer avec d'autres matériaux de même type. Lorsque l'on étudie les performances d'une cellule solaire, on s'intéresse plutôt à la R_{sq} des couches conductrices de courant que l'on peut obtenir, indépendamment de leur épaisseur. En effet, un certain type de TCO peut avoir une R_{sq} plus élevée qu'un autre type de TCO, il sera quand même celui qu'on préférera utiliser, si l'on peut en déposer une plus grande épaisseur, donnant lieu ainsi à une R_{sq} plus faible des couches de contacts électriques[53,54,55].

Le ZnO est utilisé en tant que TCO et se doit d'être donc le plus conducteur possible. Les couches de TCO servent à conduire le courant généré dans la cellule solaire. Une R_{sq} de ces couches trop élevée entraîne donc une trop haute résistance électrique de la cellule solaire prise dans son ensemble. Cela signifie donc que la courbe I-V de la cellule solaire sera "déformée", par rapport à la caractéristique d'une diode idéale. Ceci donne lieu à un fill factor (FF) réduit et donc à une efficacité (η) de la cellule également réduite. Il existe deux moyens d'augmenter la R_{sq} du ZnO: en augmentant l'épaisseur (d) ou en augmentant le dopage. Cependant, les observations faites sur les séries en épaisseur et en dopage montrent également qu'une couche de ZnO trop épaisse ou trop dopée possède une plus forte absorption, particulièrement dans le proche infra-rouge, où se manifeste l'absorption des porteurs de charge. De plus, un trop fort dopage réduit également le pouvoir diffusant optique des couches de ZnO. Il est donc nécessaire de connaître la R_{sq} maximale en-dessous de laquelle les performances électriques de la cellule ne sont pas dégradées et, une fois cette R_{sq} déterminée, adapter le dopage et l'épaisseur en conséquence pour atteindre cette valeur[56].

III.5.11. Comportement optique du ZnO dans les cellules solaires

Le comportement optique du ZnO dans une cellule solaire en couches minces de silicium regroupe deux aspects: sa capacité à transmettre et à diffuser la lumière. Ce pouvoir diffusant augmente avec l'épaisseur (d) des couches de ZnO et diminue avec le dopage et le rapport H_2O/DEZ . La transmission et la conductivité des couches de ZnO ne varient quasiment pas avec

le rapport H_2O/DEZ , ce qui nous permet de choisir un rapport H_2O/DEZ le plus proche possible de 1, afin de maximiser le pouvoir diffusant des couches de ZnO. La transmission commence par contre à diminuer pour des couches de ZnO trop épaisses, variant ainsi en sens contraire du pouvoir diffusant, mais dans le même sens que R_{sq} , qui diminue également lorsque d augmente. En ce qui concerne le dopage, la transmission et le pouvoir diffusant varient cette fois-ci dans le même sens, mais c'est par contre R_{sq} qui varie inversement à la transmission, c'est-à-dire qu'elle diminue lorsque le dopage est augmenté. Il découle de ces observations que le principal moyen d'atteindre le meilleur compromis pour une couche de ZnO (entre le pouvoir diffusant, la transmission et R_{sq}), est de varier d et le dopage en conséquence. Bien sûr, ce compromis va dépendre de la position de la couche de ZnO dans la cellule solaire, et du type de cellule solaire[56].

Conclusion

En conclusion on peut dire que cette étude est considéré comme une base puissante pour tous ceux qui veulent aller dans le domaine de l'utilisation des TCO dans les cellules solaires.

Références de chapitre III

- [1] BOUBRIK Nacer , "Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellules solaires à homo-jonction ", thèse de Magister , Université MOULOUD MAMMARI de TIZI-OUZOU (2013) .
- [2] Fayssal YNINEB, "Contribution à l'élaboration de couches minces d' Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ", thèse de Magister, Université MENTOURI CONSTANTINE (2010).
- [3] Jérôme Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques". Engineering Sciences. Arts et Métiers Paris Tech, French, (2009).
- [4] Mavä Lalanne , "Etude de phases delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂: vers de nouveaux TCO de type p", thèse de Doctorat, Université de TOULOUSE(2010).
- [5] fr.wikipedia.org/wiki/Ecran_plat.
- [6] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., 94 7768 (2003).
- [7] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, 6 379 (1994).
- [8] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 418 (1999).
- [9] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452 212 (2004).
- [10] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, W. Lee, J.-M. Myoung, J.-Y. Hwang, D.-S. Seo, J. Appl. Phys.(2006), 99, 124 505.
- [11] J. F. Cordaro, C. E. Shipway, J. T. Schott, J. Appl. Phys. (1987), 61, 429.
- [12] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 10108.
- [13] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters57(2002)p573-579.
- [14] NanoMarkets (2009),"Indium tin oxide and alternative transparent conductor markets".
- [15] MEKRELOUF Ali et BENYAMINA Abderrahmen , " Etude et réalisation d'un système suiveur solaire à deux axes ", thèse de Licence ,Université de HASSIBA BEN BOUALI – CHLEF(2011) .
- [16] Energie renouvelable et développement durable, Wordpress , 2010.
- [17] M.K. Nazeerudin, F.De Angelis, S.Fantacci, journal, 127 (ACS), 16835-16847.
- [18] ZoëTebby, Thèse de Doctorat Université Bordeaux I (2008).
- [19] [entaj-zra3y.blogspot.com/\(2013\)/07/blog-post_22.html](http://entaj-zra3y.blogspot.com/(2013)/07/blog-post_22.html).

- [20] SEFARDJELLA Hocine , " Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain " , Mémoire de Doctorat , Université 20 aout 1955- Skikda , (2015).
- [21] Material for photovoltaïque, MRS Bulletin (1993) 18-67.
- [22] F.Abdo, Thèse de doctorat , Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon ,France(2007).
- [23] M. Kemell, M.Ritala, M. Leskela ,Critical Rev .in Sol .Stat .and Mater .Sci., 30(2005) 1.
- [24] WWW.techniques-ingenieur.fr/AlainRicaud,Modulesphotovoltaïques, filière Tech .
- [25] J. M. Olson, D. J. Friedman, S. Kurtz, multi- jonction solar cells in Handbook Of photovoltaïque science and engineering, england (2003) .
- [26] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, Conducting Oxides for Photovoltaics, MRS Bulletin, vol. 32, (2007).
- [27] F.Caillaud , A.Smith & J-F .Baumard , Jour . Of Europ .Ceram. Societ .9(1992) 447-452.
- [28] W.T. Seeber , M.O. Abou-Helal , S.Barth , D.Beil , T.Höche , H.H. Afify, S.E.Demian ,Mate.Scie .in Semi. Processing 2 (1999) 45-55.
- [29] T. Minami, Thin Solid Films 516 (2008) 5822, "Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes".
- [30] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique . Mémoire de magister, Université de Constantine,(2007).
- [31] Taouririt Takieddine , "L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse", thèse de Master, Université Med Khider Biskra(2014).
- [32] Kahina LAGHA-MENOUER , " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU(2011).
- [33] Saâd RAHMANE , " Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnetron" , thèse de Doctorat , Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [34] J. Kumar Behera, Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles, national institute of technology, INDIA.
- [35] Bella Malika , " Etude et Caractérisation de couches minces transparentes pour les électrodes de cellules solaires " , Poly tech' Lille-Département Science des Matériaux , 2010.
- [36] P. Nunes et al/ Vaccum, 64 (2002) 281-285.
- [37] Z. Fan et al/ Université de Californie, 2005.
- [38] S.E. Park et al/ Journal of the Korean Physical Society, 54 (2009) 1283-1287.
- [39] S. Ilcan et al/ Journal of optoelectronics and advanced Materials, 10 (2008) 2592-2598

- [40] S. Franz et al/ Journal of Electronic Materials, 6 (1977) 107-123
- [41] O. Malik et al/ Journal of non-Crystalline solids, 354(2008) 2472-2477.
- [42] Handbook of Chemistry and Physics , 56 Edition , 1975, Ed. R.C. Weast , CRS Press.
- [43] E.M.Bachari, G.Baud, S.Ben Amor ,M. Jacquet, Thin Solid films, 348(1999)165.
- [44] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35(2000)1193.
- [45] S. Suh et al/ Journal of Materials Science Letters, 20(2001) 115-118 .
- [46] D. Fischer, S. Dubail, J. A. A. Selvan, N. Pellaton-Vaucher, R. Platz,C. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M.Goetz, A. Shah, and K.-D. Ufert, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D.C. (1996),p.1053-1056.
- [47] J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, and A. Shah,Journal of Non-Crystalline Solids 299-302 (2002), p.1219-1223.
- [48] J. Bailat, E. Vallat- Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, and A. Shah, Journal of Applied Physics 93/9 (2003), p.5727-5732.
- [49] E. Vallat-Sauvain, S. Faÿ, S. Dubail, J. Meier, J. Bailat, U. Kroll, and A. Shah, Proceedings of the Material Research Society Proc. 664, San Fransisco (2001), p.A15.3.1 A15.3.6.
- [50] V. Terrazzoni-Daudrix, J. Guillet, M. Ferrelloc, A. Shah, R. Morf, O.Parriaux, J. Monnet, and D. Fischer, Proceedings of the MRS SpringMeeting 762, San Fransisco, USA (2003), to be published.
- [51] V. Terrazzoni-Daudrix, J. Guillet, X. Niquille, L. Feitknecht, F.Freitas, P. Winkler, A. Shah, R. Morf, O. Parriaux, and D. Fischer, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003), to be published.
- [52] V. Terrazzoni-Daudrix, Thesis, Université de Neuchâtel (2004).
- [53] M. Vanecek, J. Springer, A. Poruba, O. Kluth, T. Repmann, B. Rech,N. Wyrsh, J. Meier, and A. Shah, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, Japan(2003), to be published.
- [54] J. Springer, A. Poruba, A. Fejfar, M. Vanecek, L. Feitknecht, N.Wyrsh, J. Meier, and A. Shah, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK (2000), p.434-437.
- [55] J. Springer, A. Poruba, M. Vanecek, S. Faÿ, L. Feitknecht, N. Wyrsh, J. Meier, A. Shah, T. Repmann, O. Kluth, H. Stiebig, and B.Rech, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany (2001), p.2830-2835.

[56] Sylvie FAÏ, "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 , école polytechnique fédérale de LAUSANNE(2003).

Conclusion générale

Notre étude théorique a porté sur les propriétés générales des oxyde transparents et conducteurs (les propriétés électriques et les propriétés optiques), par addition, les différentes techniques de dépôt de couches minces de TCO et la caractérisation de ces oxydes, avec cela, nous avons présenté les utilisations de ces matériaux dans les cellules solaires, et nous avons spécifié l'oxyde de zinc comme exemple.

Dans ce travail nous avons les conclusions suivantes:

- Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap ($E_g \geq 3\text{eV}$).
- Les oxydes transparents et conducteurs n'absorbent pas la lumière visible (la transparence optique supérieure à 80%) et sont des conducteurs électriques ($\sigma \approx 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du fait de la présence de défauts structuraux (lacunes, atomes interstitiels) ou d'un dopage approprié.
- Il y a plusieurs techniques de dépôt qui permettent le dépôt des oxydes conducteurs transparents sous forme de jets possèdent la propriété de la conductivité électrique et au même temps la transparence à la lumière visible.
- Les TCO possèdent donc des propriétés optiques et électriques très intéressante pour l'industrie du photovoltaïque, ces propriétés respectives font d'eux des candidats idéaux comme contacts électriques transparents pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.
- La technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD) permet d'obtenir des couches de ZnO rugueuses et donc diffusent de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir de diffusion des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photo-généré dans la cellule.

Finalement, à l'avenir Nous espérons de travailler pratiquement sur les couches minces de TCO pour avoir une bonne connaissance sur la conductivité et la transparence de ces matériaux, car l'expérience reste la meilleure preuve.

الأكاسيد الناقلة الشفافة من أشباه النواقل ذات عصابة طاقة كبيرة $E_g \geq 3\text{eV}$ ؛ تمتلك هذه المواد العديد من الخصائص ذات الأهمية المعتبرة (البلورية، البنيوية، البصرية و الكهربائية) التي تجعلها من أكثر المواد دراسة في العقود الماضية. تطرقنا في هذه المذكرة إلى دراسة مفصلة عن خواص الأكاسيد الناقلة الشفافة و المتمثلة في الخواص الكهربائية و الضوئية ، كما أدرجنا أيضا تقنيات ترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة على هيئة طبقات رقيقة للجسيمات من رتبة النانو والمصنفة إلى تقنيات فيزيائية و أخرى كيميائية، وأخيرا عرّجنا الدور الهام الذي تلعبه هذه المواد في الخلايا الشمسية وذلك من أجل تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية لاستغلالها فيما بعد في الحياة اليومية .

الكلمات المفتاحية: الأكاسيد الناقلة الشفافة ، TCO ، تقنيات الترسيب، الجسيمات من رتبة النانو، الطبقات الرقيقة، الخلايا الشمسية.

Résumé

Les Oxydes Transparents et Conducteurs sont des semi-conducteurs à grand gap d'énergie $E_g \geq 3\text{eV}$, ils possèdent beaucoup des propriétés importants (cristallin, morphologie, optique et électrique) Cela en fait l'un des matériaux les plus étudiés au cours des dernières décennies. Nous avons étudié dans cette thèse les propriétés des oxydes transparents Conducteurs telle que les propriétés électriques et optiques, ainsi que les techniques de dépôt des TCO en couches minces de nano particules; qui sont classés en techniques physiques et chimiques, enfin nous avons rappelé le rôle important joué par ces matériaux dans les cellules solaires afin de convertir l'énergie solaire en énergie électrique pour une utilisation ultérieure dans la vie quotidienne.

Les mots clés: Oxydes Transparents et Conducteurs, TCO, techniques de dépôt, nanoparticules, couches minces, cellules solaires.

Abstract

the Transparent Conducting Oxides are semiconductors with wide bandgap energy $E_g \geq 3\text{eV}$, they have many important properties (crystalline, morphology, optical and electrical) This makes it one of most study materials during the recent decades. In this thesis, we talked about a detailed study of the properties of Transparent Conducting Oxides such electrical and optical properties, and we include TCO's deposition technics in thin layers of nanoparticles, which are classified into physical and chemical technics, finally we recalled the important role played by these materials in solar cells to convert solar energy into electrical energy for later use in everyday life.

Keywords : Transparent Conducting Oxides, TCO, deposition technics, nanoparticles, thin layers, solar cells.