



**UNIVERSITE
DE BOUMERDES**

**République Algérienne Démocratique et
Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique**

Université M'hamed Bougara-Boumerdes

Faculté des sciences de l'ingénieur



**Matériaux
Minéraux et
Composites**

Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites

Thèse

**Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**

Option : Physique des Matériaux

Par

Razika ZAIR épouse TALA-IGHIL

THEME

**ETUDE ET REALISATION D'UNE CELLULE
PHOTOVOLTAIQUE A HETEROSTRUCTURE
AVEC CONTACT SERIGRAPHIE**

Soutenue le 27 / 05 / 2007

devant le jury :

M.S BELKAID	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
A. CHIKOUCHE	Directeur de recherche	UDES	EXAMINATEUR
N. GABOUZE	Directeur de recherche	UDTS	EXAMINATEUR
S.E.H ABAIDIA	Maître de conférence	UMBB	EXAMINATEUR
T. BELLAL	Maître de conférence	ENS Kouba	EXAMINATEUR
M. BOUMAOUR	Directeur de recherche	UDTS	DIRECTEUR DE THESE
A. IRATNI	Maître de conférence	UMBB	CO-DIRECTEUR DE THESE

Année 2006/2007

ملخص

دراسة و صناعة خلية شمسية كهروضوئية غير متجانسة البنية مع تماس معدني موضوع بطريقة الاستعدان بالطبع

رزيقة زاير حرم تلاغيل

تندرج أبحاثنا هي الإطار الحالي للجهود المبذولة من طرف العديد من الفرق العلمية في العالم لأجل تخفيض تكاليف صناعة المركبات الكهروضوئية بالسيليسيوم.

من بين الحلول الممكنة لتحقيق هذا التخفيض (متعدد البلورات، مواد جديدة، تكنولوجيات متطورة،.....)، نعتبر من جهتنا أن صناعة خلية كهروضوئية مختلطة البنية متمثلة في وضع أكسيد ناقل و شفاف TCO فوق سيليسيوم متعدد البلورات تبقى بسعر معقول.

وقع اختيارنا من بين الTCO على ثاني أكسيد القصدير فهو من بين الأنصاف النواقل الشفافة التي توضع بطريقة سهلة و رخيصة الا و هي الرش. يلانم ثاني أكسيد القصدير الأهداف الكهروضوئية حيث يمكن أن يكون له تطبيقين.

التطبيق الأول كرققة مضادة للانعكاس خاصة في المجال 600-1000 نانومتر بمعامل انعكاس متوسط حسب طيف الشمس AM1.5 يصل إلى 3.15 % مع قيم أقل من 1% في طول موجة محصور بين 840 nm و 880nm موضوعة فوق سيليسيوم متعدد البلورات معالج كيميائيا بحيث له بنية أسفنجية متماثلة الاتجاهات.

يتمثل التطبيق الثاني، عندما يكون مشبع بالفليور، كنافذة ضوئية فوق وصل من سيليسيوم أحادي البلورة تساهم مباشرة في رفع مردود الخلية الشمسية جعلت دراستنا عملية تكييف $\text{SnO}_2:\text{F}$ مع طريقة الاستعدان بالطبع ممكنة و ذلك بإجراء تحمية في جو مقلل مشبع بغاز أحادي أكسيد الكربون في درجة حرارة عالية 800°C . تلانم طريقة الاستعدان بالطبع انجاز خلايا شمسية صناعية.

بعد عدة تجارب في أجواء مختلفة، تمكنا من استقرار ناقلية الرقائق بإقامة عملية التحمية تحت جو مقلل من أحادي أكسيد الكربون. إن هذا الجو أحسن بكثير من الجو المعتاد استعماله.

قمنا بدراسة حسابية تظاهرة للبنية $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ باستعمال برامج إعلامية كهر وضوئية مثل SCAPS 2.5 و PCID بإدخال خصائص الرقيقة $\text{SnO}_2:\text{F}$ مجمعة تجريبيا و نظريا ووجدنا أنها تترجم حقيقة فعالية ثاني أكسيد القصدير المنشط بالفليور كنافذة ضوئية في رفع مردود الخلية الشمسية. ثمنت هذه النتائج تجريبيا بانجاز الخلية $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ وتعيينها بالطبع. لوحظت زيادة بقيمة تقارب 3 %.

تم قياس مقاومة التماس باستعمال طريقة خطوط العبور (TLM) التي تسمح بدراسة التماس المعدني المنجز بالاستعدان بالطبع مع السيليسيوم و SnO_2 . نلاحظ أن قيمتها لم تتدهور بوجود SnO_2

الكلمات المفتاحية : كهر وضوئي، ثاني أكسيد القصدير المشبع بالفليور، رقيقة مضادة للانعكاس، نافذة ضوئية، استعدان بالطبع، غاز مقلل، SCAPS، PCID.

Abstract

STUDY AND REALIZATION OF PHOTOVOLTAIC HETEROSTRUCTURAL SOLAR CELL WITH SCREEN PRINTED CONTACTS

Razika ZAIR Mrs TALA-IGHIL

Our research works are registered in the actual efforts done by several teams in order to reduce the cost of silicon commercial photovoltaic devices.

Many options are possible to permit this reduction (multicrystalline, new materials, advanced technologies...), we can consider of our share, that the heterostructure conception, by combining the deposition of a transparent conductive oxide (TCO) over a multicrystalline silicon substrate stay relatively accessible.

Our TCO choice consists in tin oxide is a transparent and conductive semiconductor deposited by a very cheap and simple method: Spray pyrolysis. It is suitable for photovoltaic purposes and can have double application. The first one, as an anti-reflective coating and especially in the interval 600-1000nm with a mean weighted reflectivity to AM 1.5 solar spectra of 3.15% deposited onto multicrystalline silicon textured isotropically. Minima in reflectivity values below 1% were observed in wavelengths interval between 840 and 880 nm.

The second one, when doped with fluorine, as a window layer onto diffused mono-crystalline silicon contributes in enhancing the solar cell efficiency. Our study makes possible the adaptation of SnO_2 : F with the screen-printing metallization by operating the annealing at high temperature (800°C) in a reducing atmosphere like carbon monoxide. The screen-printing metallization is the appropriate one for a large-scale solar cell manufacturing.

After a number of experiments under different atmospheres, we stabilize the thin films conductivity by making the screen-printing annealing under carbon monoxide. This reducing atmosphere is really advantageous than forming gas habitually used.

A numerical simulation of the structure SnO_2 : F/Si (N^+)/Si(P) by using photovoltaic software like SCAPS 2.5 and PC1D. Inaccessible in literature, the physics models intrinsic to TCO thin films present the basis of this theoretical part. It was necessary to elaborate a semi-empirical approach in order to investigate the physical parameters and to traduce the performances of fluorine doped tin oxide as window layer aiming at enhancing the solar cell efficiency. These results have been demonstrated experimentally by the realization of a SnO_2 : F/Si(N^+)/Si(P) solar cell with screen-printed contacts. An enhancement of more than 3% in solar cell efficiency was observed.

The contact resistance was measured by using the transmission line method (TLM), which permits to characterize the screen-printed contact with silicon and SnO_2 .

We remark that its value is not degraded with SnO_2 deposition.

Keywords: Photovoltaic, fluorine doped tin oxide, anti-reflective coating, window layer, screen printing, reducing gas, PC1D, SCAPS

Résumé

ETUDE ET REALISATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAIQUE A HETEROSTRUCTURE AVEC CONTACT SERIGRAPHIE

Razika ZAIR épouse TALA-IGHIL

Nos travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre actuel des efforts menés par de nombreuses équipes dans le monde pour continuer à réduire le coût encore élevé des dispositifs photovoltaïques commerciaux à base de silicium.

Parmi les multiples options envisagées pour appréhender cette réduction (filière microcristalline, nouveaux matériaux, technologies avancées, ...), nous considérons pour notre part, une conception de cellules photovoltaïques en hétéro-structure, combinant le dépôt d'un oxyde transparent conducteur (TCO) sur un substrat de silicium multicristallin dont le coût reste relativement abordable.

Notre choix de TCO s'est porté sur l'oxyde d'étain (SnO_2), un semi-conducteur transparent déposé dans nos expérimentations par spray pyrolyse qui est une technique simple et peu coûteuse. Ce matériau s'avère être très approprié à la conversion photovoltaïque et peut présenter une double application, comme couche anti-reflet et comme fenêtre optique.

D'abord, comme couche anti-reflet, particulièrement dans l'intervalle spectral de 600 à 1000 nm. Nous sommes parvenus avec une couche d'oxyde d'étain non dopé déposé sur un substrat de silicium multi cristallin avec texture isotropique à réduire la réflectivité moyenne pondérée au spectre solaire AM1.5 jusqu'à 3.1%. Des minima remarquables en dessous de 1% ont été observés dans la plage des longueurs d'onde de 840nm à 880nm.

Ensuite comme fenêtre optique sur une plaquette de silicium monocristallin diffusé pouvant contribuer à l'amélioration du rendement de conversion de la cellule solaire.

Notre étude s'est d'abord focalisée sur l'examen des fortes dégradations des propriétés électriques des couches minces d'oxyde, constatées lorsqu'elles subissent à hautes températures (800°C) l'étape de frittage des pâtes de métallisation par sérigraphie. Cette dernière est aujourd'hui la technique de métallisation par excellence pour une fabrication de cellules solaires à grande échelle.

Après de nombreuses expérimentations sous diverses ambiances, nous sommes parvenus à stabiliser la conductivité des couches minces en effectuant le frittage sous atmosphère réductrice de monoxyde de carbone. Cette ambiance s'est avérée nettement plus avantageuse que celle du forming gaz habituellement utilisé.

Par ailleurs, une simulation numérique de l'hétérostructure $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ a été effectuée en utilisant des logiciels dédiés au photovoltaïque comme SCAPS et PC1D. Inaccessibles dans la littérature, les modèles physiques propres aux couches minces de TCO se sont avérés être la pierre d'achoppement de cette partie théorique. Nous avons dû recourir à une approche semi-empirique pour investiguer les différents paramètres physiques permettant de traduire au mieux les performances de l'oxyde d'étain dopé au fluor comme fenêtre optique. La réalisation de la structure $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ avec contacts déposés par sérigraphie nous a permis de valider les résultats tout en montrant une amélioration avoisinant les 3% du rendement de conversion.

La résistance de contact a été mesurée par la méthode des lignes de transmission (TLM) qui permet de caractériser le contact sérigraphié avec le silicium et avec le SnO_2 . Nous avons remarqué que cette dernière ne s'est pas trop dégradée avec le dépôt SnO_2 .

Mots clés : Photovoltaïque, oxyde d'étain dopé au fluor, couche anti-reflet, fenêtre optique, sérigraphie, gaz réducteur, PC1D, SCAPS.

Dédicaces ...

Je dédie ce modeste travail

A

Mes parents

Mon mari

Mes enfants

Mes frères et sœurs

Ma belle famille

Pour le cadre agréable avec lequel ils
m'ont entouré m'encourageant toujours à
aller de l'avant

REMERCIEMENTS

La majeure partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire des Cellules Photovoltaïques (LCP) de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS).

Je tiens à adresser d'abord mes remerciements à Mr BOUMAOUR, Directeur de recherche et Directeur de l'UDTS, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir assuré la direction de cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour son encouragement et son soutien qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

J'exprime ma gratitude à Mme IRATNI, Maître de Conférence à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB), pour avoir accepté d'être co-directrice de thèse et pour les conseils qu'elle n'a cessé de prodiguer.

A la rédaction de ce manuscrit, je ne pouvais pas ne pas avoir une pensée émue pour Feu B.KOBBI qui avait initié la collaboration UDTS/UMBB et qui grâce à son dévouement a permis à cette thèse de voir le jour

Je remercie également, Mr MAALLEMI, Responsable du Laboratoire des Cellules Photovoltaïques (LCP), qui a mis à ma disposition tous les moyens du laboratoire.

Que Mr ABADLIA, Professeur et chef du Laboratoire des Matériaux et Minéraux Composites (LMMC) soit chaleureusement remercié pour toutes les facilités que j'ai eu pour avancer dans mon travail.

J'ai été très sensible à la présence de Mr BELKAID, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Que Mr ABAIDIA, Maître de conférence à l'UMBB, trouve ici ma profonde reconnaissance pour avoir rendu possible les recuits à atmosphère contrôlée au niveau du laboratoire LMMC et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements les plus chaleureux vont aussi à Messieurs N.GABOUZE, Directeur de Recherche à l'UDTS ; A.CHIKOUCHE, Directeur de Recherche à l'UDES et T.BELLAL, Maître de conférences à l'ENS de Kouba, pour avoir bien voulu faire partie du jury.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes de l'UDTS que j'ai eu à solliciter. Je leur dis simplement Merci.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr OUSSALAH, Chargé de recherche au CDTA pour les mesures TLM ; Mr BENAZZOUZ du CRNA, pour la caractérisation RBS.

A toutes mes amies : Siham, Khadidja, Isa, Samira Sali, Liliya, Mme Melhani, Elyakout, Dalila, Samira Mestoui qui ont su créer une atmosphère très conviviale.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
-------------------------------------	----------

CHAPITRE I

SnO₂ COUCHE ANTI-REFLET

I.1 INTRODUCTION	7
I.1.1 <i>Cellules solaires</i>	7
I.1.2 <i>Présentation du SnO₂</i>	9
I.1.2 <i>les couches anti-reflet</i>	11
I.1.3 <i>Le SnO₂ non dopé couche anti-reflet</i>	12
I.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE	12
I.2.1 <i>Texturisation isotropique du silicium multicristallin</i>	12
I.2.2 <i>Procédure expérimentale : Texturisation et dépôt SnO₂</i>	14
I.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	14
I.3.1 <i>Mesure de la réflectivité</i>	16
I.3.2 <i>Optimisation de la réflectivité</i>	18
I.4 CONCLUSION	19
REFERENCES DU CHAPITRE I	20

CHAPITRE II

SnO₂ COMME FENETRE OPTIQUE : EFFET DU RECUIT DE LA SERIGRAPHIE SUR LES PROPRIETES DE L'OXYDE D'ETAIN DOPE AU FLUOR

II.1 INTRODUCTION	21
II.2 LE SnO₂:F FENETRE OPTIQUE	22
II.3 LA SURFACE DU SnO₂	24
II.4 MECANISME D'ADSORPTION LORS DU RECUIT	25
II.5 FOUR A ATMOSPHERE CONTROLEE	30
II.5.1 <i>Aspects chimiques: principaux gaz et réactions associées</i>	30
II.5.2 <i>Dynamique des fours</i>	31
II.5.3 <i>Recommandations pour les équipements de traitement thermiques</i>	31
II.5.4 <i>Propriétés de l'hydrogène appliquées aux traitements thermiques</i>	33
II.6 DEPOT DE SnO₂	33
II.7 RECUIT AU FOUR DE FRITTAGE DE LA SERIGRAPHIE	35
II.8 PRESENTATION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS	36
II.9 CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DEPOSEES AVANT ET APRES RECUIT SOUS AIR	40
II.9.1 <i>Propriétés structurales</i>	41
II.9.2 <i>Propriétés électriques</i>	43
II.9.3 <i>Caractérisation par spectrophotométrie</i>	43
II.9.4 <i>Caractérisation XPS</i>	46
II.10 LE RECUIT SOUS DIFFERENTES AMBIANCES CONTROLEES (CO et N₂/H₂)	55
II.10.1 <i>Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes</i>	60
II.10.2 <i>Rutherford Back Scattering (RBS)</i>	61

II.10.3 Caractérisation FTIR	62
II.10.4 Caractérisation SIMS	63
II.11 CONCLUSION	65
REFERENCES DU CHAPITRE II	65

CHAPITRE III

SIMULATION NUMERIQUE D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE SILICIUM AVEC SnO_2 :F FENETRE OPTIQUE

III.1 INTRODUCTION	67
III.2 PRESENTATION DES LOGICIELS UTILISES	67
III.2.1 <i>Le logiciel PC1D</i>	68
III.2.2 <i>Le logiciel SCAPS 2.5</i>	69
III.3 PHYSIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR DEGENERE	70
III.4 INVESTIGATION DES PARAMETRES PHYSIQUES DU SnO_2 :F	72
III.5 RESULTATS DE LA SIMULATION	74
III.5.1 <i>Avec le logiciel PC1D</i>	74
III.5.2 <i>Avec le SCAPS</i>	79
III.6 CONCLUSION	82
REFERENCES DU CHAPITRE III	83

CHAPITRE IV

REALISATION DE LA CELLULE SOLAIRE SnO_2 :F/ $\text{Si}(\text{N}^+)$ / $\text{Si}(\text{P})$ AVEC CONTACT SERIGRAPHIE ET MESURES TLM

IV.1 INTRODUCTION	85
IV.2 CARACTERISATION DU CONTACT SERIGRAPHIE PAR LA TLM	88
IV.2.1 <i>Réalisation du Motif TLM</i>	88
IV.2.2 <i>Montage expérimental</i>	89
IV.2.3 <i>Traitement des données</i>	90
IV.3 RESULTATS ET DISCUSSION	91
IV.3.1 <i>Avant dépôt SnO_2</i>	95
IV.3.2 <i>Après dépôt SnO_2</i>	98
IV.4 CONCLUSION	99
REFERENCES DU CHAPITRE IV	99

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	100
-----------------------------------	------------

<u>ANNEXE</u> : Calcul des paramètres optiques avec la méthode de Mueller	105
--	------------

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

- Fig I.1 : Caractéristique Courant-Tension d'une cellule solaire.
- Fig I.2 : Structure de base d'une cellule solaire
- Fig I.3 : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain
- Fig I.4 : Principe de l'extinction de la lumière réfléchie à l'aide d'une couche anti-reflet
- Fig I.5 : Diagramme représentant les différents taux d'attaque isotropique pour différentes concentrations des composants du système (HF/HNO₃/H₂O).
- Fig I.6 : Image M.E.B d'une surface de silicium multicristallin texturée. (Porosité au niveau des joints de grains)
- Fig I.7 : Image M.E.B d'une surface de silicium multicristallin traité dans une solution codée C1.
- Fig I.8 : Image M.E.B d'une surface de silicium multicristallin traité dans une solution HF/HNO₃/H₂O codée E1.
- Fig I.9 : Image M.E.B d'une surface de silicium multicristallin traité dans une solution HF/HNO₃/H₂O codée J.
- Fig I.10 : Courbe de réflectivité de substrats de silicium multicristallin après texturisation dans les solutions acides (C, E et I) en fonction des longueurs d'ondes.
- a- Texturisation dans la solution codée C1.
 - b- Texturisation dans la solution codée E1.
 - c- Texturisation dans la solution codée I1
- Fig I.11 : Courbe de réflectivité de substrats de silicium multicristallin après texturisation dans la solution codée C en fonction de longueurs d'ondes.
- a- Texturisation dans la solution codée C.
 - b- Texturisation dans la solution codée C + SnO₂.
 - c- Texturisation dans la solution C avec Ethanol + SnO₂.
- Fig I.12 : Courbe de réflectivité de substrats de silicium multicristallin après texturisation dans la solution codée C en fonction de la longueur d'onde.
- a- Texturisation dans la solution codée C sans Ethanol.
 - b- Texturisation dans la solution codée C avec Ethanol

Chapitre II

- Fig II.1 : Hétérojonction Iso type N-n
- Fig II.2 : La surface du SnO₂
- Fig II.3 : Modèle de Lennard-Jones pour l'absorption
- Fig II.4 : Evolution de la capacité d'adsorption avec la température
- Fig II.5: Absorption coverage
- Fig II.6 : La résistance du SnO₂
- Fig II.7 : Diagramme de bandes d'une couche d'oxyde d'étain
- Fig II.8 : Mécanisme d'adsorption de CO dans le SnO₂.
- Fig.II.9 : Montage expérimental du dispositif spray.
- Fig II.10 : Métallisation par sérigraphie
- Fig II.11 : Interaction électrons-matière
- Fig II.12 : Principe de la conservation de l'énergie dans la XPS
- FigII.13 : Photos MEB des dépôts SnO₂ : F avec et sans recuit de frittage
- (a) sans recuit ; (b) avec recuit ; (c) avec recuit à 900°C.
- Fig.II.14 : Spectres XRD des dépôts SnO₂ :F avec et sans recuit
- Fig II.15 : Spectres de transmission et de réflexion des couches minces SnO₂ :F
- Fig II.16 : Courbes de dispersion dans la zone de forte absorption
- (a) $\alpha(\lambda)$, (b) $\alpha^2 h\nu = f(h\nu)$
- Fig II.17 : Variation de la permittivité en fonction de l'énergie :
- (a) partie réelle ϵ_1 , (b) partie imaginaire ϵ_2

Fig II.18 : Spectres de survol ESCA
 Fig II.19 : Spectres O1s avant et après recuit
 Fig II.20 : Doublet Sn3d avant et après recuit
 Fig II.21 : Micrographie MEB (microscope électronique à balayage) d'un échantillon avec recuit
 Fig II.22 : Spectres Auger de couches minces SnO₂:F avant et après recuit
 Fig II.23 : Observation MEB de films minces SnO₂:F avec recuit (a) sous N₂/H₂ (b) sous CO
 Fig II.24 : Caractérisation EDAX d'un échantillon SnO₂ recuit sous N₂-H₂ partie lumineuse
 Fig II.25 : Caractérisation EDAX d'un échantillon SnO₂ recuit sous N₂/H₂ partie sombre
 Fig II.26 : Caractérisation EDAX d'un échantillon SnO₂ recuit sous CO
 Fig II.27 : Spectre XRD des couches SnO₂:F sous CO
 Fig II.28 : Réflectivité des couches minces SnO₂:F sous différentes atmosphères
 Fig II.29 : Spectres RBS des couches minces SnO₂:F avec et sans recuit
 Fig II.30 : Spectres FTIR des couches SnO₂:F

Chapitre III

Fig III.1 : Spectre d'absorption des couches minces d'oxyde d'étain dopées au fluor
 Fig III.2 : Cellule solaire SnO₂:F/Si(N⁺)/Si(P) proposée à la simulation
 Fig III.3 : Courbe I(V) de la cellule SnO₂:F/Si(N⁺)/Si(P)
 Fig III.4 : Cellule solaire SnO₂:F/Si(P) proposée à la simulation
 Fig III.5 : Courbe I(V) pour cellule SnO₂:F/Si(P)
 Fig III.6 : Cellule solaire Si(N⁺)/Si(P) proposée à la simulation
 Fig III.7 : Courbe I(V) d'une cellule Si(N⁺)/Si(P)
 Fig III.8 : Caractéristique I(V) d'une cellule SnO₂:F/Si(N⁺)/Si(P) en utilisant SCAPS
 Fig III.9 : Caractéristique I(V) d'une cellule SnO₂:F/Si(P) en utilisant SCAPS
 Fig III.10 : Caractéristique I(V) d'une cellule Si(N⁺)/Si(P) en utilisant SCAPS

Chapitre IV

Fig IV.1 : Séquences du procédé technologique de réalisation des cellules solaires au silicium
 Fig IV.2 : Profil SIMS de diffusion du phosphore pour la réalisation de l'émetteur.
 Fig IV.3 : Motif TLM
 Fig IV.4 : Schéma du montage expérimental pour les mesures TLM et CER
 Fig IV.5 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire sans dépôt SnO₂
 Fig IV.6 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire avec dépôt SnO₂
 Fig IV.7 : Caractéristiques I(V) pour quatre distances du motif TLM échantillon C
 Fig IV.8 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon C
 Fig IV.9 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon D
 Fig IV.10 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon E
 Fig IV.11 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon N avec SnO₂
 Fig IV.12 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon M avec SnO₂
 Fig IV.13 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon O avec SnO₂

Annexe

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

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Calcul de réflectivité moyenne du Silicium multicristallin traité dans la solution C1 : HF/HNO₃/H₂O.

Tableau I.2 : Calcul de réflectivité du Silicium multicristallin traité dans la solution HF/HNO₃/H₂O avec éthanol avec et sans dépôt SnO₂

Chapitre II

Tableau II.1 : Température d'auto inflammation de certains gaz

Tableau II.2 : Mesures HALL de couches minces SnO₂ :F avec et sans recuit

Tableau II.3 : Concentrations apparentes détectées par XPS pour les couches SnO₂ :F avec et sans recuit

Tableau II.4 : Identification des pics XPS et Auger des couches SnO₂ :F avec et sans recuit

Tableau II.5 : Taille des grains des couches SnO₂ :F recuites sous différentes atmosphères

Tableau II.6 : Réflectivité moyenne des échantillons SnO₂ :F recuits sous différentes atmosphères.

Tableau II.7 : Résistance carrée des couches SnO₂ avec recuit sous différentes atmosphères

Tableau II.8 : Simulation RBS des couches minces SnO₂ :F avec et sans recuits dans différentes atmosphères Air, CO, N₂/H₂

Tableau II.9 : Identification des pics FTIR

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres de la structure SnO₂ :F/Si(N⁺)/Si(P) introduits dans la simulation

Tableau III.2 : Synthèse des résultats de la simulation avec le PC1D

Tableau III.3 : Synthèse des résultats de la simulation avec les logiciels PC1D et SCAPS2.5

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Processus de diffusion de l'émetteur

Tableau IV.2 : Performances des cellules avant et après dépôt de SnO₂ :F

Tableau IV.3 : Synthèse des mesures TLM

INTRODUCTION GENERALE

1. Motivation :

L'augmentation de la population mondiale conjuguée à l'accroissement rapide de l'économie globale, fait croître de manière effrénée la demande et la consommation d'énergie. Les énergies fossiles risquent ainsi à terme l'épuisement, imposant la recherche et la diversification des sources d'approvisionnement. Parmi les choix conciliant coût, pérennité et respect de l'environnement, le recours aux énergies renouvelables apparaît rapidement comme un bon compromis à l'observateur averti. Ce sont des énergies inépuisables et fournies par le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux, leur exploitation n'engendre pas ou peu de déchets et d'émissions polluantes. Parmi ces énergies de l'avenir, l'énergie solaire photovoltaïque qui permet de convertir directement le rayonnement du soleil en électricité occupe une place de choix.

Sur la dimension internationale : Une industrie mondiale à plein régime

La technologie photovoltaïque croît dans le monde entier à un rythme étonnant, avec un taux doublant pratiquement tous les deux ans. Le montant des ventes (environ 3,5 milliards \$US en 2002) est estimé à croître jusqu'à 27,5 milliards \$US en 2012. Tant en pays développés qu'en développement, le photovoltaïque peut augmenter l'emploi, consolider l'économie, préserver l'environnement, accroître la fiabilité des systèmes et des infrastructures et fournir une plus grande sécurité [1].

L'accroissement qui s'est produit au cours des dernières années a été particulièrement remarquable et a dépassé les prévisions d'experts (fig. 1): la production mondiale est passée de 288 MW en 2000 à 927 MW en 2004 et a franchi la barre des deux Gigawatt en 2005 ! En Europe, plusieurs géants industriels ont lancé des productions en masse de modules photovoltaïques avec notamment la ligne de production de Shell en Allemagne (73MW), Isofoton en Espagne (35MW), Photowatt en France (20MW). Au même moment, le Japon cumulait à lui seul, et en leader 364 MW, les Etats Unis 193 MW et le reste du monde 84 MW, principalement par l'Inde, la Chine et le Brésil. Les prévisions de vente pour 2010 pourraient passer la barre des 3000 MW [2].

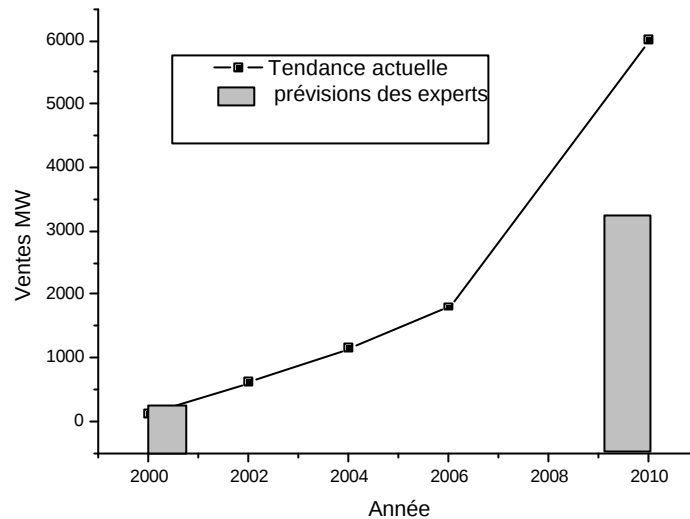


Fig.1 : Comparaison de la tendance actuelle du photovoltaïque avec les prévisions des experts

Sur la dimension nationale : Une faible pénétration de la technologie

Au moment où la production photovoltaïque mondiale connaît une croissance remarquable, l'Algérie avec un gisement solaire estimé à cinq (5) milliards de GWh (l'un des plus élevés au monde), n'a installé à ce jour qu'environ 2 MW d'électricité photovoltaïque à travers quelques dizaines de systèmes solaires. Ces systèmes sont implantés dans le grand sud dans le cadre des programmes des compagnies Sonelgaz et Sonatrach et pour le compte des télécommunications et des bases de vie.

La commercialisation de l'électricité photovoltaïque en Algérie représente pourtant un marché potentiel immédiat estimé à 80 MW [3].

Des secteurs clés de l'économie, tels que la défense nationale, les télécommunications et l'agriculture sont fortement tributaires d'énergie décentralisée dans le vaste sud et se placent au front de ce marché.

Filières du photovoltaïque

Les principales filières de cellules solaires sont celles à base de silicium, des III-V (i.e. Ga As) et du CIS (di-séléniure de cuivre et d'indium) avec ses dérivés.

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus intensivement étudié dans le monde. Peu onéreux et bien maîtrisé par l'industrie, il est à l'origine de la formidable révolution contemporaine que connaît la haute technologie dans de nombreux domaines ; citons entre autres, l'électronique, la micro (nano) électronique, le photovoltaïque, la détection.

Son étude requiert une approche pluridisciplinaire allant de la physique du matériau, son élaboration, jusqu'au dispositif.

En 2006, les cellules solaires au silicium (mono, multi cristallin et amorphe) occupaient plus de 85% des ventes mondiales [4].

Il demeure que le coût du watt photovoltaïque reste encore élevé et représente le principal obstacle à la généralisation de son utilisation, confinant celle-ci aux créneaux où l'énergie conventionnelle n'est pas rentable (éloignement, inaccessibilité, enclavement, ...)

Orientation du travail

En technologie photovoltaïque, on distingue deux grandes catégories de dispositifs :

- Ceux conçus en laboratoire, très performants sur de petites surfaces (quelques cm^2) avec des rendements de conversion élevés (plus de 24%) mais faisant appel pour leur fabrication à des matériaux sophistiqués et des techniques pointues. Ce sont les prototypes prospectifs et émergeant relativement coûteux qui permettent cependant de faire progresser un peu plus le front du record de performances des cellules vers le seuil des limites théoriques [5].

Prenons un exemple, une cellule PERL (Passivated Emitter Rear locally-diffused) de l'Université de New South Wales en Australie (UNSW) présentée à la figure 2: Le substrat de silicium est de type Zone Fondue (le plus cher des lingots de silicium), les pyramides inversées sont réalisées par laser, la métallisation de Ti/Pd/Ag par évaporation. Toutes ces étapes sont coûteuses et complexes. Un rendement de 25% a été obtenu pour une surface de 4cm^2 [6].

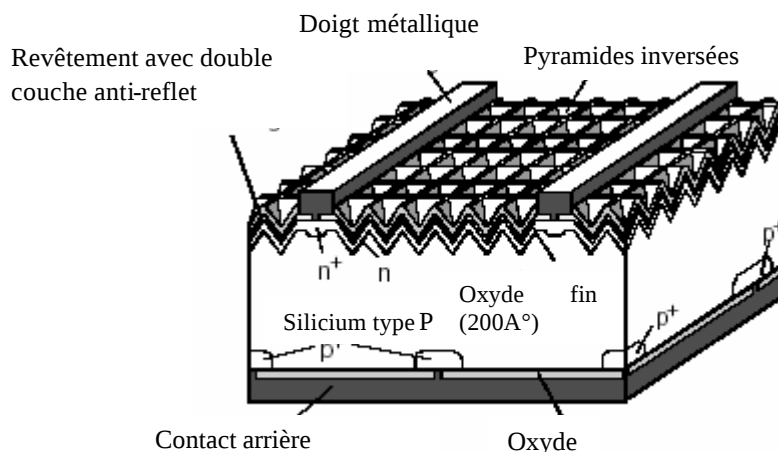


Fig.2 : Cellule solaire PERL

- La seconde catégorie est celle produite en masse dans l'industrie avec des cellules de grande surface (aujourd'hui 240cm^2) sur un substrat 'bon marché' et présentant des rendements de conversion moyens (16%). Les techniques utilisées au niveau des étapes des procédés sont simplifiées.

Nous nous proposons dans ce travail d'aborder une approche intermédiaire : combiner une technologie de cellule classique avec substrat de grande surface au silicium (permettant d'assurer un seuil minimal acceptable de performances) avec une conception comprenant des étapes supplémentaires peu onéreuses et facilement transposables pour une production à grande échelle.

Notre contribution porte précisément sur la réalisation de cellules solaires type N^+P à base de silicium monocristallin de 10cm de diamètre avec, pour fenêtre optique une hétérostructure déposée par spray pyrolyse et à laquelle serait associée une métallisation par sérigraphie (technique standard dans l'industrie).

Concernant la fenêtre optique, il s'agira d'un oxyde transparent conducteur (TCO) et la structure considérée à l'étude serait du type $SnO_2:F/Si(N^+)/Si(P)$.

En marge des travaux expérimentaux et pour mieux comprendre les mécanismes en jeu, nous nous appuierons sur une étude de modélisation et de simulation de cette hétérostructure.

2. Pourquoi l'oxyde d'étain ?

Le choix du SnO_2 n'est pas fortuit ; ce sont ses qualités de semi-conducteur transparent et conducteur qui nous ont orientés pour escompter une valeur ajoutée en performances. Ce matériau a déjà fait ses preuves dans les senseurs et les revêtements thermiques.

Sachant que le rendement de conversion photovoltaïque est proportionnel à la tension de circuit ouvert et au courant de court circuit (cfr. § I.1.1):

- L'oxyde d'étain dopé au fluor étant un semi-conducteur dégénéré de type n, la barrière ($SnO_2:F$) $N^{++}/(Si) N^+$ peut, en s'additionnant à celle de la jonction N^+P , contribuer à l'augmentation de la tension de circuit ouvert.
- Le SnO_2 non dopé jouant le rôle de couche anti-reflet peut augmenter la transmission des photons incidents et favoriser l'accroissement du courant de court circuit.

Ces deux étapes technologiques (dépôt de la fenêtre optique et couche anti-reflet) sont donc susceptibles de contribuer à l'élévation du rendement de conversion du dispositif. Le dépôt des couches minces se fait par spray pyrolyse, une technique simple et d'implémentation facile en vue d'une éventuelle fabrication en série.

3. Problématique :

Les cellules solaires classiques de grande surface (commerciales) à base de silicium présentent une limite de rendement qu'elles ne peuvent dépasser sans l'ajout d'étapes technologiques qui vont consommer plus de temps et d'argent.

Dans sa conception technologique, une cellule photovoltaïque comporte sur ses faces avant et arrière un contact métallique permettant la collecte des porteurs de charge électrique.

Ce contact déposé en peigne sur une couche mince de ($SnO_2:F$) est généralement obtenu par la technique d'évaporation sous vide et à une température ne dépassant pas les 500°C.

La technique de dépôt sous vide est plutôt spécifique au laboratoire. Elle est cependant lente et coûteuse et n'est pas appropriée à une fabrication de cellules solaires susceptibles d'une valorisation en direction de l'industrie.

Actuellement le procédé de métallisation le plus largement utilisé pour la fabrication industrielle de cellules solaires est la sérigraphie. L'étape de frittage de la pâte servant au contact métallique s'effectue dans cette technique sous air ambiant et à des températures dépassant 800°C.

Dans cette gamme de hautes températures, les propriétés électriques des couches minces de (SnO_2 : F) changent complètement les rendant très résistives et donc inappropriées à la conversion photovoltaïque.

A notre connaissance, aucune étude n'a traité :

- Du problème d'adaptation de la fenêtre optique SnO_2 : F avec la métallisation par sérigraphie.
- De l'investigation des paramètres physiques de l'oxyde d'étain dopé au fluor, comme couche conductrice fortement dégénérée pour élaborer des modèles spécifiques dans les logiciels dédiés à la simulation de dispositifs photovoltaïques.
- De la caractérisation du contact sérigraphié déposé sur la fenêtre optique d'oxyde d'étain dopé au fluor.
- Enfin de la réalisation de la cellule au silicium avec conception d'hétérostructure combinant une métallisation par sérigraphie.

4. Objectif et plan de thèse :

L'objectif principal de la thèse est donc la conception et la réalisation de cellules solaires de grande surface au silicium (type commercial) avec hétérostructure en se basant sur les pistes de travail dégagées ci-dessus.

L'hétérostructure est formée par un TCO (oxyde transparent) et plus précisément l'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO_2 :F) déposé par la technique spray.

Pour mener cette recherche, nos travaux se structurent selon quatre grandes parties:

- La première partie traite de l'utilisation de SnO_2 non dopé comme couche anti-reflet déposée notamment sur des substrats de silicium multicristallin avec texture chimique isotropique.
- La deuxième partie traite la fenêtre optique SnO_2 dopé au fluor et étudie l'effet du recuit de la métallisation sur les propriétés des films SnO_2 :F.

En effet, la couche de SnO_2 une fois déposée comme hétérojonction sur une structure classique N⁺P en silicium monocristallin devra subir un recuit à hautes températures dans le four de frittage de la métallisation par sérigraphie. Une étude poussée appuyée par différentes caractérisations sera effectuée pour comprendre les changements morphologiques, électriques et optiques des couches minces d'oxyde d'étain.

La spectrophotométrie, les mesures HALL, XPS, RBS, FTIR, la diffraction X, la microscopie électronique à balayage MEB et le SIMS sont parmi les techniques de caractérisation qui seront entreprises afin de déceler et d'étudier tout changement des propriétés du SnO_2 avant et après recuit.

- La troisième partie aborde la simulation numérique de la cellule solaire proposée ($\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$) en utilisant des logiciels dédiés au photovoltaïque comme PC1D et SCAPS 2.5. Il faudra pour cela modéliser la couche mince d'oxyde d'étain dopé au fluor et traduire son comportement en tant que couche mince dégénérée et transparente (en considérant notamment les mécanismes d'adsorption de l'oxygène et de dispersion des porteurs de charge). Il sera par conséquent nécessaire de recueillir en les étudiant l'ensemble des paramètres structurels, électriques et optiques du matériau SnO_2 à insérer dans la simulation.
- Enfin la quatrième partie consistera à étudier et caractériser le contact sérigraphié sur SnO_2 par la technique électrique des lignes de transmission (TLM).

Nous réaliserons en ultime étape la cellule $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ et mesurerons sa caractéristique $I(V)$ pour quantifier les effets de la fenêtre sur le rendement de conversion.

Références :

- [1] Observatoire des énergies renouvelables, Baromètre Photovoltaïque 2006.
- [2] ISES Livre Blanc «En transition vers un futur de l'Energie Renouvelable»
Donald W. Aitken, Société Internationale pour l'Energie Solaire
- [3] M. Boumaour, Communication personnelle
Conférence sur la place des énergies renouvelables dans le nouveau contexte énergétique national – Alger, 07-08 Juin 2005.
- [4] Renewable Energy World July-August 2005, www.renewable-energy-world.com.
- [5] M.A.Green, K.Emery, D.L.King, S.Igaru and W.Warta; PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: Research and applications; Prog.Photovolt: Res.Appl.2003; 11: 347-352; Solar Efficiency Tables (version 22).
- [6] J.Zhao, A.Wang and M.A.Green; 24.7% efficient PERL silicon solar cells and other high efficiency solar cell and module research at the university of the new south wells.

CHAPITRE I

LE SnO_2 COUCHE ANTI-REFLET

I.1 INTRODUCTION

La motivation principale de ce chapitre est l'optimisation des couches anti-reflet à base d'oxyde d'étain non dopé pour augmenter le courant de court circuit et par voie de conséquence le rendement de conversion la cellule solaire.

Une brève définition d'une cellule solaire est indispensable pour la bonne clarté des concepts utilisés.

.

I.1.1 CELLULES SOLAIRES:

Une cellule solaire [I.1] a la même structure qu'une jonction P/N, mais elle doit en plus :

- Maximiser l'absorption de la lumière.
- Réduire les recombinaisons électron-trou.

Pour avoir un bon coefficient de conversion, il faut choisir les matériaux photovoltaïques adéquats. La sélection des matériaux semi-conducteurs pour la conversion photovoltaïque obéit à deux contraintes fondamentales:

- 1) Une contrainte électronique: le gap d'énergie se trouve dans la zone optimale du spectre solaire.
- 2) Une contrainte structurale: un désaccord de maille minimal entre deux semi-conducteurs différents pour les hétérostructures. Il suffit pour cela qu'il n'y ait pas de grandes différences entre les paramètres de maille de ces matériaux.

Paramètres essentiels des cellules solaires:

Lorsqu'une cellule solaire est illuminée, sa caractéristique courant tension est montrée à la figure I.1:

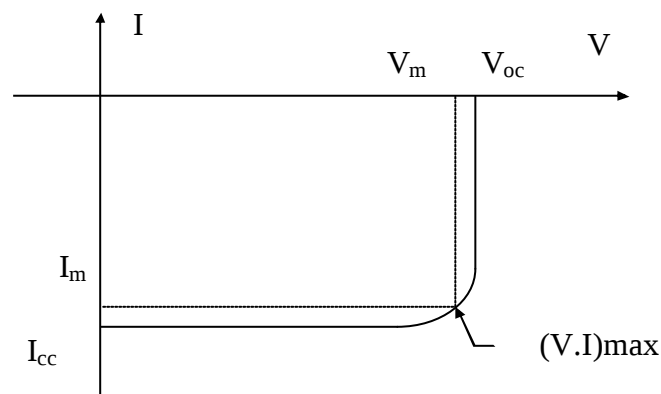


Fig.1.1: Caractéristique Courant-Tension d'une cellule solaire.

Le rendement de conversion η d'une cellule solaire de surface A est déterminé par le rapport de la puissance maximum P_m délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_0 :

$$\eta = \frac{P_m}{P_0} = \frac{I_m V_m}{P_0 A}$$

P_0 est la densité de puissance incidente, I_m et V_m sont respectivement le courant et la tension correspondant au point de puissance maximale de la courbe I-V. On peut le situer graphiquement au point de la tangente de la caractéristique I-V avec l'hyperbole d'équation $I \cdot V = P_m$. V_{oc} et I_{cc} sont respectivement la tension à circuit ouvert et le courant de court-circuit.

Si on définit le facteur de forme ou facteur de courbe FF comme suit:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{oc}}$$

L'expression du rendement devient:

$$\eta = \frac{I_{cc} V_{oc} FF}{P_0 A}$$

Structure classique d'une cellule solaire:

D'après les arguments détaillés ci-dessus une cellule solaire doit vérifier les critères de base suivants:

- Le spectre du matériau absorbant doit être capable de piéger le photon incident et ainsi créer une paire électron-trou. Pour que cela soit possible il faut que le gap d'énergie de ce matériau E_g puisse s'écrire: $E_g = h\nu_{inc}$. Pour qu'il ait une efficacité dans la conversion photovoltaïque il faut que E_g coïncide avec le maximum du spectre solaire.
- Cette énergie doit être convertie en énergie électrique, pas en chaleur. Elle doit être transférée à une paire électron-trou sous forme d'énergie potentielle.
- Il faut que les porteurs ainsi générés ne se recombinent pas à nouveau, pour cela ils doivent être collectés en direction des électrodes de sortie de la cellule.
- La structure de collecte la plus simple est un champ électrique interne. Celui-ci est toujours associé à une barrière de potentiel ($E = -\text{grad}V$), elle même directement liée à la différence des niveaux de Fermi entre deux régions. Ceci est réalisable par une jonction P/N, une hétérojonction ou une barrière schottky.

La figure (I.2) montre une structure classique d'une cellule solaire [I.2]

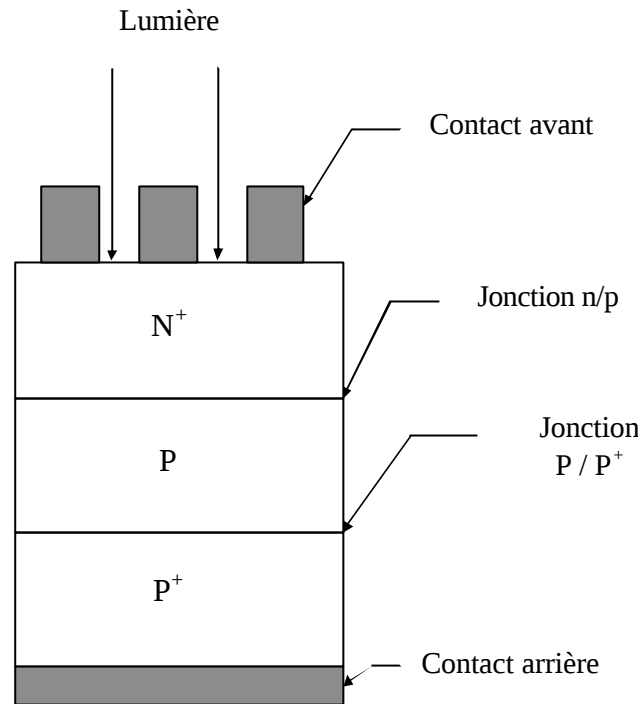


Fig.I.2: Structure de base d'une cellule solaire

I.1.2 Présentation du SnO_2

Le SnO_2 est un semi-conducteur dégénéré de type n, transparent sur toute la gamme du spectre solaire en plus de sa qualité de très bon conducteur surtout s'il est dopé au fluor ou à l'antimoine [I.3].

C'est la raison pour laquelle qu'il connaît différentes applications notamment dans les senseurs, les cellules solaires et les revêtements thermiques.

Sa qualité de semi-conducteur transparent et conducteur le rend bien adapté à jouer le rôle de fenêtre optique dans les cellules solaires.

Alors que sa réflexion dans l'infrarouge lui vaut son application dans les revêtements thermiques utilisés dans les immeubles vitrés.

Et enfin le changement de ses propriétés électriques selon l'atmosphère environnante le rend bien adapté comme senseur.

a) Propriétés cristallographiques :

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale rutile. Il appartient au groupe d'espace D_{4h} . On le trouve dans la nature sous forme de cassiterite.

Les paramètres du réseau cristallin sont $a=4.74\text{\AA}$ et $c=3.19\text{\AA}$. La maille élémentaire est constituée de deux atomes d'étain ($R(\text{Sn}^{4+})=0.71\text{\AA}$) placés au sommet d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R(\text{O}_2^-)=1.40\text{\AA}$) placés au sommet d'un octaèdre régulier.

La cristallinité du SnO_2 est étroitement liée avec les conditions d'élaboration. Par exemple, pour le dépôt par spray pyrolyse la température du substrat influence sensiblement. Le SnO_2

présente une structure amorphe au-dessous de 375°C et une structure polycristalline au-dessus de ce seuil.

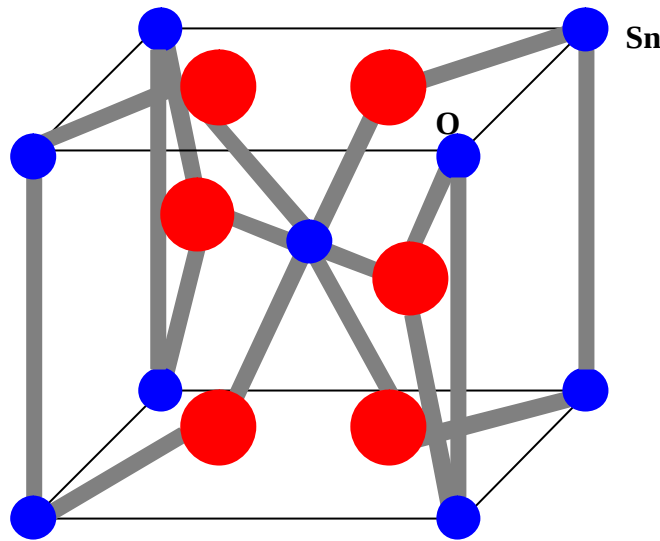


Fig I.3 : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain

b) Propriétés électriques :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction. La dégénérescence est causée principalement par les lacunes d'oxygène pour le SnO_2 stœchiométrique. La conductivité est augmentée si on procède au dopage du SnO_2 avec le fluor, antimoine,...etc.

La résistivité des couches SnO_2 peut descendre jusqu'à 10^{-4} Ohm.cm selon le mode de déposition. Le travail de sortie est de 4.85eV. La concentration des porteurs oscille en général, entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} .

c) Propriétés optiques :

Le SnO_2 est un semi-conducteur à large gap (3.5- 4 eV) et présente une forte transmission (> 85%) dans le visible et l'infrarouge.

I.1.3 Les couches anti-reflet

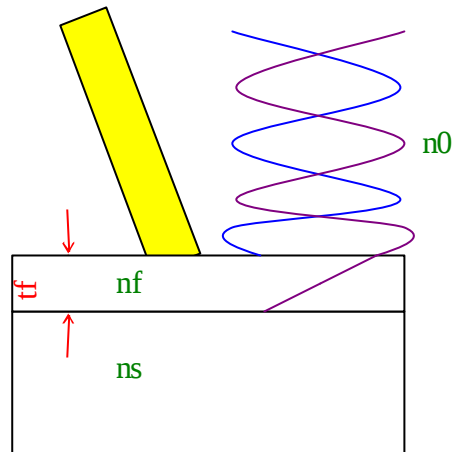


Fig I.4: Principe de l'extinction de la lumière réfléchi à l'aide d'une couche anti-reflet

Afin de réduire la réflectivité et, par conséquent, augmenter l'intensité du faisceau incident, l'introduction de couches minces additionnelles se trouve nécessaire (figure I.4). Ces films doivent avoir une épaisseur bien spécifique et un indice de réfraction approprié pour pouvoir jouer le rôle de couche antireflet.

La plupart des semi-conducteurs ayant un indice de réfraction élevé ($n > 3.0$) ; présentent par conséquent une réflectivité élevée, comme présenté dans la relation de Fresnel [I.4] :

$$R = \left[\frac{(n_s - n_0)}{(n_s + n_0)} \right]^2$$

Où : R est la réflectivité à l'interface des deux milieux, n_s et n_0 sont les indices de réfraction du substrat et du milieu environnant respectivement. Si le milieu environnant est l'air, $n_0=1$, et par conséquent :

$$R = \left[\frac{(n_s - 1)}{(n_s + 1)} \right]^2$$

L'indice de réfraction optimal pour la couche anti-reflet n_f doit créer une interférence destructive nécessitant une différence de parcours du quart de la longueur d'onde, c.à.d :

$$n_f t_f = l_0 / 4$$

Avec l_0 la longueur d'onde associée au pic maximum de la courbe produit (réponse spectrale x spectre solaire).

Sachant que la réflectivité normale, pour un substrat avec couche anti-reflet pour la longueur d'onde λ_0 s'écrit [I.5] :

$$R_{l_0} = \left(\frac{n_0 n_s - n_f^2}{n_0 n_s + n_f^2} \right)^2 \quad \text{pour} \quad n_f t_f = (2m+1) \frac{l_0}{4}$$

Il apparaît clairement, que la condition nécessaire pour avoir un minimum de réflectivité à être égale à zéro mène à :

$$n_f^2 = n_0 n_s$$

Pour un substrat de silicium, $n_s=3.5$ pour $\lambda=1700$ nm et par conséquent l'indice de réfraction de la couche anti-reflet est : $n_f=(3.5)^{1/2}=1.87$ et l'épaisseur est : $t_f=227.2$ nm. Des couches anti-reflet « CAR » comme SiO ($n_f=2.0$), TiO₂ ($n_f=2.2$) et Ta₂O₅ ($n_f=1.98$) sont généralement utilisés comme revêtements anti-reflet sur le silicium dans la région infrarouge du spectre solaire.

I.1.4 Le SnO₂ non dopé couche anti-reflet

Le dioxyde d'étain non dopé se trouve être une très bonne couche anti-reflet pour la simple raison qu'il a un indice de réfraction intermédiaire entre celui de l'air et du silicium en plus de ses très bonnes propriétés optiques, il peut atteindre une transmission de 90%.

I.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans la procédure expérimentale, on se propose de déposer du SnO₂ couche anti-reflet sur silicium multicristallin texturé isotropiquement.

I.2.1 Texturisation isotropique du silicium multicristallin :

La texturisation du silicium est l'une des étapes les plus indispensables pour la réduction de la réflexion [I.6]. En ce qui concerne le silicium multicristallin, on effectue généralement une texturisation acide. Le dépôt des couches anti-reflet est effectué juste après.

Les solutions acides attaquent uniformément le silicium dans toutes les directions cristallographiques avec le même taux. Elles consistent en un mélange de (HF-HNO₃) et CH₃COOH ou H₂O et sont utilisées pour attaquer et polir chimiquement les surfaces de Silicium.

- Mécanisme de dissolution :

Une étude détaillée sur les mécanismes d'attaque du silicium dans des mélanges ternaires (HF-HNO₃-H₂O) et (HF-HNO₃-CH₃COOH) a été faite [I.7, I.8, I.9].

La réaction du Silicium à la solution d'attaque entraîne :

- Une oxydation du Silicium pour former du SiO₂, comme première étape (effet de HNO₃).



- Suivie par une dissolution de l'oxyde formé SiO₂ (effet du HF).

Le H_2O joue le rôle de diluant pour la solution. Il s'avère, selon la bibliographie, que la texturisation isotropique engendre une texture poreuse et non des pyramides contrairement au silicium monocristallin.

▪ **Système $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$:**

Il a été constaté selon la littérature que la morphologie des surfaces de Silicium dépend fortement de la composition de la solution d'attaque [I.7, I.10, I.11, I.12]. Ces résultats sont présentés sous forme d'un diagramme représentatif de l'attaque isotropique pour différentes concentrations des trois composants du système ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) à différents taux d'attaque (voir la fig I.3)

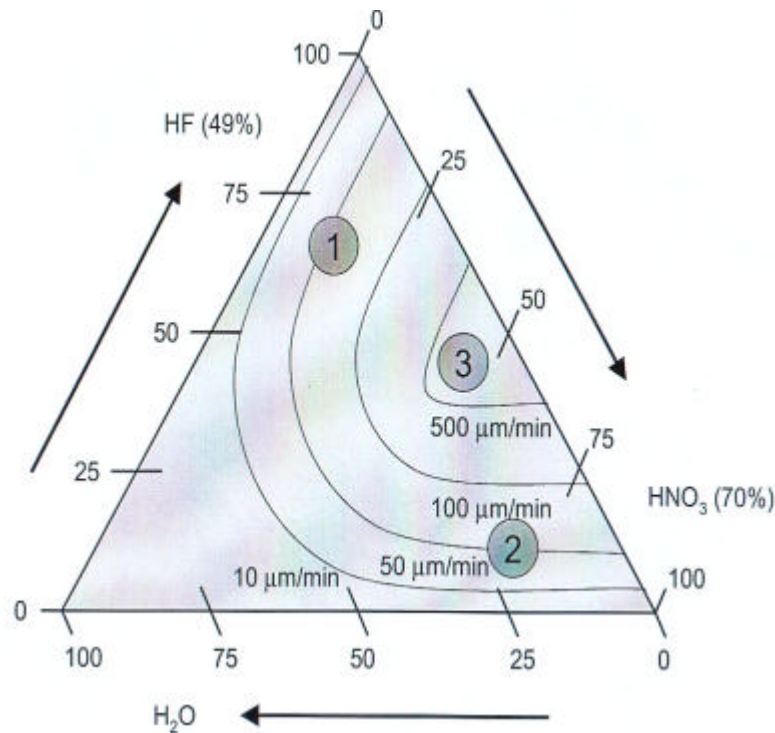


Fig I.5 : Diagramme représentant les différents taux d'attaque isotropique pour différentes concentrations des composants du système ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$).

- **Processus de dissolution :**

Région 1 :

- Pour des fortes concentrations en HF, le taux d'attaque est contrôlé par HNO_3 dans cette région.

Région 2 :

- Pour des fortes concentrations en HNO_3 , le taux d'attaque est contrôlé par HF dans cette région, région pour le polissage.

Région 3 :

- Pas très sensible à la quantité de H_2O , alors le taux d'attaque chute brusquement pour les rapports HF : HNO_3 de 1 : 1.

I.2.2 Procédure expérimentale : Texturisation et dépôt SnO_2

- Préparation des Echantillons :

Cette étude a été réalisée à partir de plaquettes de silicium multicristallin Bayer brutes de sciage (as-cut), de type P (dopé au Bore) et de résistivité 1 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Avant texturisation, les plaquettes de silicium multicristallin sont découpées en petits échantillons de forme carrée de dimension 2,5 cm x 2,5 cm et subissent le cycle de nettoyage classique comme suit :

- **Dégraissage :**
 - Trichloroéthane à chaud pendant 15 mn.
 - Acétone à chaud pendant 10 mn.
 - Rinçage à l'eau désionisée et séchage au jet d'azote.
- **Désoxydation :**
 - 10% HF pendant 1mn.
 - Rinçage à l'eau désionisée et séchage au jet d'azote.

Les échantillons du Silicium sont disposés horizontalement dans la solution d'attaque. Vu que la solution est exothermique, le processus d'attaque est réalisé à Température ambiante (21 à 25) $^{\circ}\text{C}$. Le SnO_2 est déposé par spray pyrolyse. Cette technique est détaillée dans le chapitre suivant.

I.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les figures suivantes montrent la surface du silicium multicristallin après texturisation isotropique.

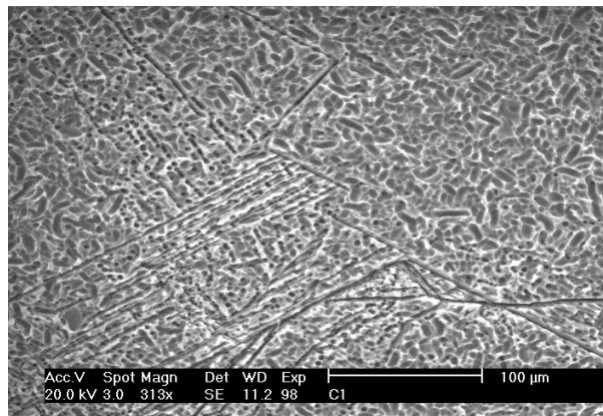


Fig I.6 : Image M.E.B d'une surface de Si multicristallin texturée.
(Porosité au niveau des joints de grains)

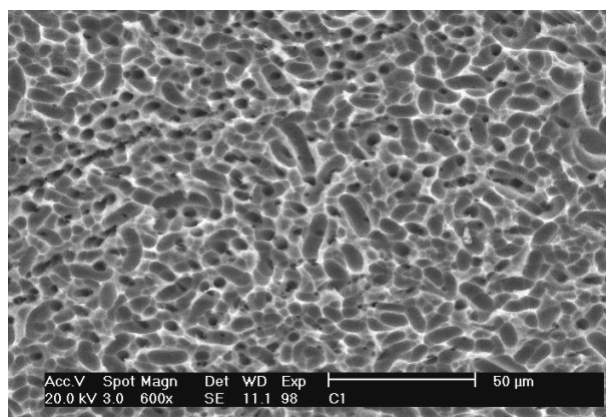


Fig I.7 : Image M.E.B d'une surface de Si multicristallin traité Dans une solution C1.

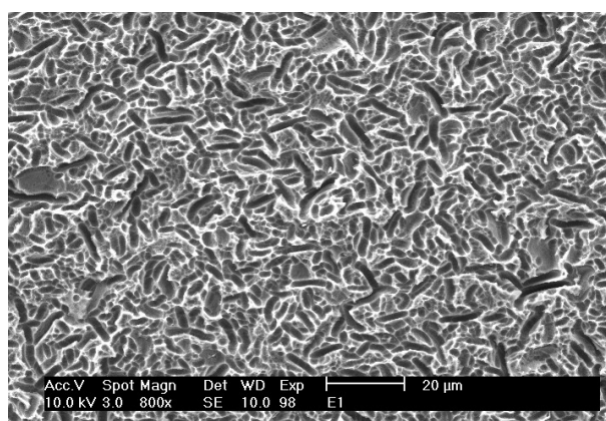


Fig I.8 : Image M.E.B d'une surface de Si multicristallin traité dans une solution $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ appelée E1.

- Attaque isotropique du silicium multicristallin dans la solution $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à différentes proportions :

L'observation au MEB de la surface du silicium multicristallin après attaque chimique isotropique dans les solutions D, J et M de $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, montre une surface très perturbée (voir la fig I.6), la surface attaquée est de couleur bleu tachetée vert.

La réflectivité obtenue dans ce cas est plus meilleure, elle est de 7.49 % pour D, 7.42 % pour J et 5.86 % concernant la solution M.

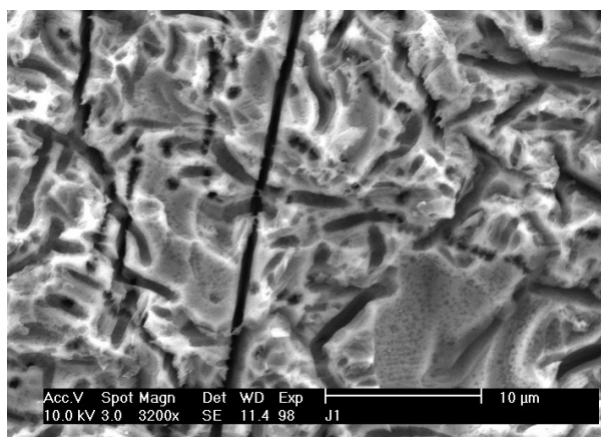


Figure I.9 : Image M.E.B d'une surface de Si multicristallin traité dans une solution $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ appelée J.

I.3.1 Mesure de la réflectivité

La réflectivité est bien montrée dans les figures I.10, I.11 et I.12 après texturisation des substrats de Silicium multicristallin dans le système $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

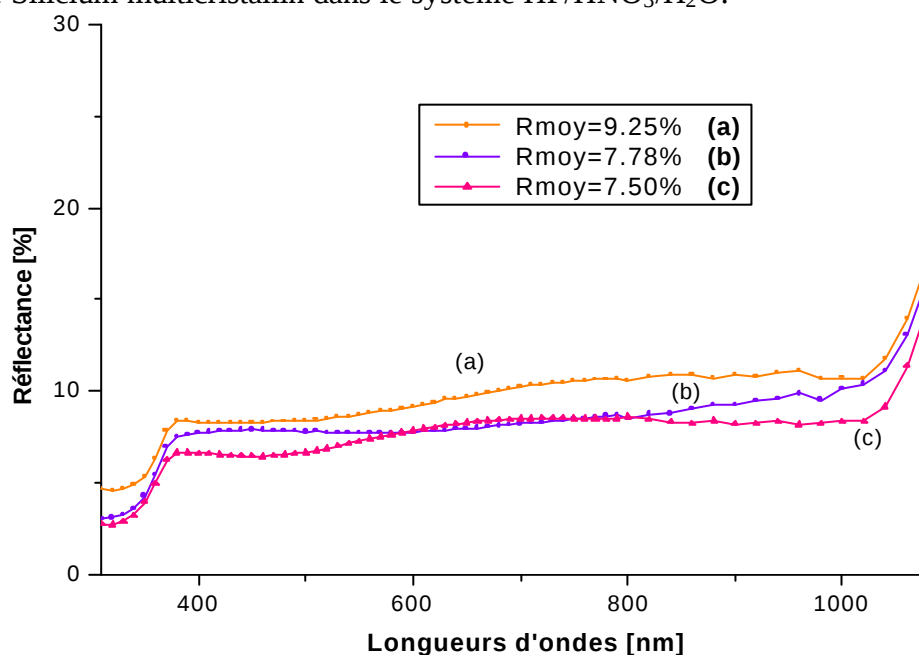


Fig I.10: Courbe de réflectivité de substrats de Silicium multicristallin après texturisation dans les solutions acides (C, E et I) en fonction des longueurs d'ondes.
 a- Texturisation dans la solution C1.
 b- Texturisation dans la solution E1.
 c- Texturisation dans la solution I1

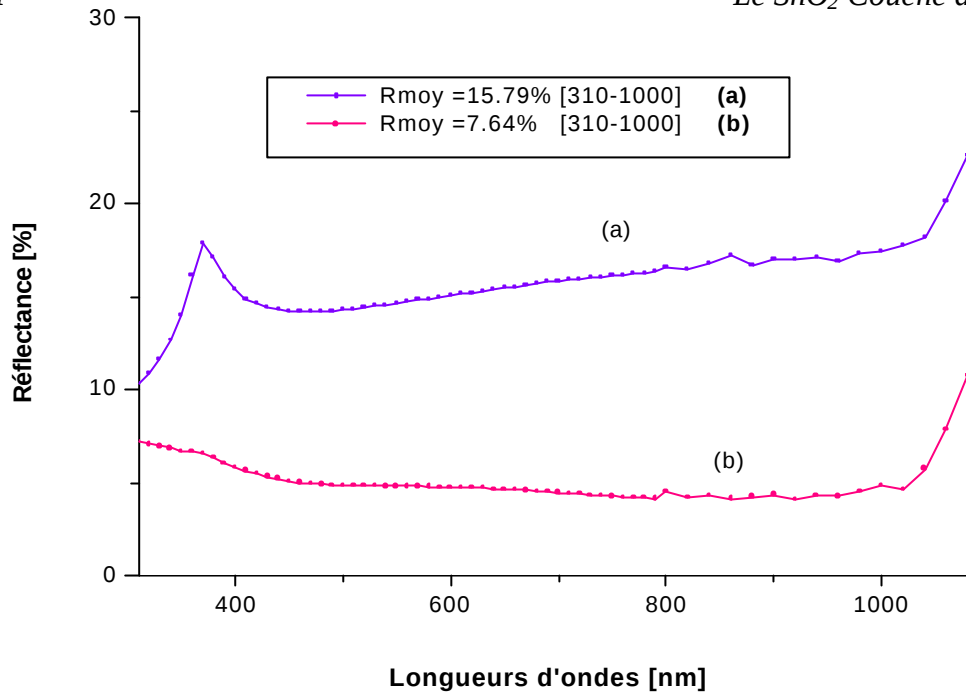


Fig I.11 : Courbe de réflectivité de substrats de Silicium multicristallin après texturisation dans la solution C en fonction de longueurs d'ondes.

a- Texturisation dans la solution C sans Ethanol.

b- Texturisation dans la solution C avec Ethanol.

Sur les échantillons traités dans la solution C, nous avons déposé en plus une couche anti-reflet SnO_2 par méthode spray. La valeur de la réflectivité qui était de 15.79% dans la gamme utile du spectre [310-1000] nm est réduite encore à 3.15% dans la gamme utile du spectre entre 600 nm et 1000 nm et des minima remarquables jusqu'à 0.59 % pour l'intervalle de ? compris entre 840 nm et 880nm (voir les figures I.11a et I.11b).

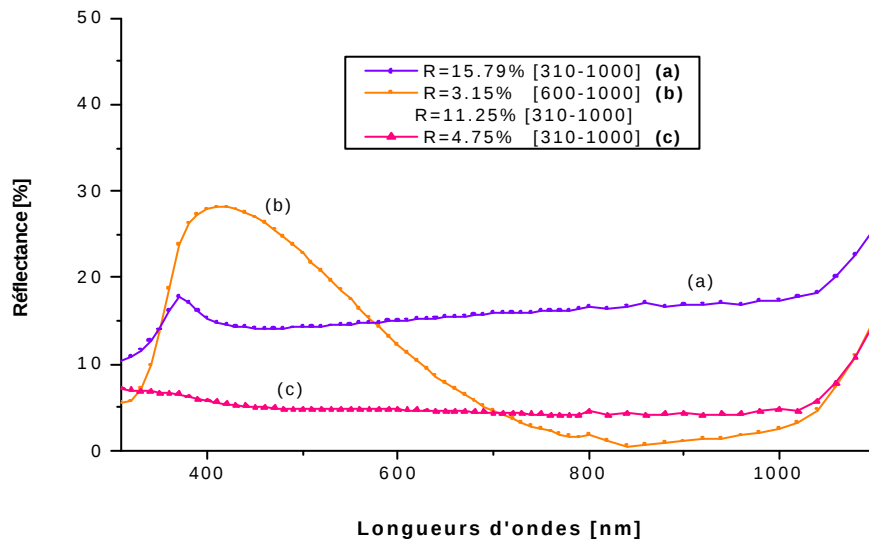


Fig I.12 : Courbe de réflectivité de substrats de Silicium multicristallin après texturisation dans la solution C en fonction de la longueur d'onde

d- Texturisation dans la solution C.

e- Texturisation dans la solution C + SnO_2 .

f- Texturisation dans la solution C avec Ethanol + SnO_2 .

Aussi, l'addition d'une petite quantité d'Ethanol dans la solution C a une influence remarquable sur le coefficient de réflectivité, ce résultat est bien montré sur la figure 10. La surface texturée obtenue par attaque chimique isotropique dans la solution CE, en présence d'Ethanol dans la solution, a permis de réduire le coefficient de réflexion jusqu'à 7.64 % comparé à la valeur obtenue sans la présence d'Ethanol dans la solution d'attaque qui est de 15.79 % dans la gamme utile du spectre entre 310 nm et 1000 nm.

I.3.2 Optimisation de la réflectivité

Afin de déterminer l'efficacité de la couche macroporeuse [I.13], les réflectivités moyennes pondérées au spectre AM 1.5 ont été calculées selon l'équation:

$$R_{\text{moy}} = \frac{\int_{300}^{1100} f(l)R(l)dl}{\int_{300}^{1100} f(l)dl}$$

$R(l)$: La réflectivité pour chaque longueur d'onde.

$f(l)$: Le flux de photon incident du spectre AM1.5.

Les limites de l'intégration représentent l'intervalle de calcul et ont été fixées égales à la gamme active des piles solaires de Silicium, qui s'étend de 310 nm à 1100 nm.

La réduction de la réflectivité de la surface des cellules est obtenue par utilisation d'une surface texturée. Pour le Silicium multicristallin il s'agit d'une texture poreuse réalisée par une attaque chimique isotropique.

Le coefficient de réflexion varie de 15.79 % à 9.25 % (voir les figures I.9a et I.10a), après texturisation dans la solution C; comparé aux substrats texturés dans les solutions E et I; dont la réflectivité est respectivement de 7.78% et 7.50% dans la gamme utile du spectre entre 310 et 1000 nm [valeur moyenne dans la gamme utile du spectre solaire AM1.5], voir figure I.9.

Il a été aussi montré qu'en déposant du SnO₂ comme couche antireflet sur les substrats traités avec Ethanol le coefficient de réflexion baisse encore jusqu'à l'ordre de 4.75 % dans la gamme utile du spectre entre 310 nm et 1000 nm (voir la figure I.12c).

Les valeurs moyennes de réflectivités que nous avons calculées dans la gamme utile du spectre solaire AM1.5 sont résumées dans les tableaux I.1 et I.2.

Tableau I.1 : Calcul de réflectivité moyenne du Silicium multicristallin traité dans la solution C1 : HF/HNO₃/H₂O.

Echantillons Texturés dans la solution C ₁	Rmoy [310-1000]		Rmoy [400-800]		Rmoy [600-1000]	
	Sans dépôt SnO ₂	Avec dépôt SnO ₂	Sans dépôt SnO ₂	Avec dépôt SnO ₂	Sans dépôt SnO ₂	Avec dépôt SnO ₂
Ech.1	9.41	9.39	9.23	9.42	10.32	3.37
Ech.2	15.79	10.24	18.48	10.39	16.13	3.26
Ech.3	16.41	11.25	15.91	13.31	16.43	3.15

Tableau I.2 : Calcul de réflectivité du Silicium multicristallin traité dans la solution HF/HNO₃/H₂O avec éthanol avec et sans dépôt SnO₂

Echantillons texturés avec Ethanol	Rmoy [310-1000]		Rmoy [400-800]		Rmoy [600-1000]	
	Sans dépôt SnO ₂	Avec dépôt SnO ₂	Sans dépôt SnO ₂	Avec dépôt SnO ₂	Sans dépôt SnO ₂	Avec dépôt SnO ₂
Ech.1 CE1	3.27	3.69	3.01	3.83	3.67	3.71
Ech.2 CE1	5.79	5.89	5.17	5.84	6.26	5.61
Ech1.CE2	7.64	4.75	7.13	4.74	9.56	4.41
Ech.2 CE2	6.79	5.09	6.34	5.08	7.81	4.56

Sur les échantillons traités dans la solution HF/HNO₃/H₂O appelée C, un dépôt de SnO₂ comme couche antireflet a donné comme résultat une réflectivité moyenne pondérée au spectre AM1.5 de **3.15%** dans la gamme de calcul utile du spectre entre 600 nm et 1000 nm et des minima remarquables jusqu'à **0.59 %** pour l'intervalle des longueurs d'onde ? entre 840 nm et 880nm. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec la littérature [I.10, I.7, I.11, I.14]

I.4 CONCLUSION

En conclusion, nous avons montré que les couches minces d'oxyde d'étain non dopé peuvent jouer le rôle de couches anti-reflet, leur effet est surtout visible dans la gamme de calcul de la réflectivité moyenne pondérée allant de 600 à 1000 nm. Ce résultat ouvre des perspectives prometteuses quant à l'augmentation du rendement de la cellule solaire.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

- [I.1] Juin j.liou, Advanced semiconductor device physics and modelling, Artech House Boston, London.
- [I.2] Boubekeur H., laboratoire des cellules photovoltaïques, Thèse de magister, UDTs 1993.
- [I.3] K.L.Chopra, S.Major and D.K.Pandya, Thin Solid Films, 102(1983) 1-46
- [I.4] P.A.Lies, J.Vac.Sci.Technol., Vol.14, No.5,Sept./Oct.1977
- [I.5] Chopra, Livre pp.515-520
- [I.6] P. Campbell, *et al.*, « Light Trapping and Reflection Control with Tilted Pyramids and Grooves », 20th IEEE PVSC, Sept. 1988, pp. 713-716.
- [I.7] R.Einhaus, E.Vazsony, J.Szlufcik, J.Nijs, R.Mertens, “Isotropic Texturing of Multicrystalline Silicon Wafers with Acidic Texturing Solutions”, Proceedings of the 26th EU-PVSEC, Anaheim, 1997, pp. 167-170.
- [I.8] R. Einhaus *et al.*, Proceedings 2nd WCPSEC, Vienna, 1998, pp. 1630-1633.
- [I.9] M. Lipinski, P. Panek, E. Beltowska, Z. Swiatek, R. Ciach, proc. 17th Scientific and Business Conference Silicon 2000, Roznov pod Radhostem (2000) 153.
- [I.10] U. Kaiser, M. Kaiser and R. Schindler, «Texture Etching of Multicrystalline Silicon », 10th IEEE PVSEC, 8-12 April, 1991 LISBON, PORTUGAL.
- [I.11] S.De Wolf, P.Choulat, E.Vazsonyi, R.Einhans, E.Van Kerschaver, K.De Clercq, J.Szlufcik, “Towards Industrial Application of Isotropic Texturing for Multicrystalline Silicon Solar Cells”, proceedings of the 16th EU-PVSEC, Glasgow, 2000, pp.1521-1524.
- [I.12] E.A.Ponomarev, S. Bastide, Q.N. Lê, D. Sarti, C. Lévy-Clément, “Uniform Electrochemical and Chemical Texturisation of Multicrystalline Silicon Solar Cells”, 14th EU-PVSEC, 30June-4July 1997, BARCELONA, SPAIN.
- [I.13] Mittelstädt, L., 7-11 June 2004, Black Power Technology- A Path towards Higher Efficiency in Industrial Silicon Solar Cell production, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition, Paris.
- [I.14] M. Lipinski, P. Panek, E. Beltowska, Valery Yerokhov, “Investigation of Macroporous Layer Chemical Etching for Silicon Solar Cell Manufacturing”, 17th EU-PVSEC, 22-26 October 2001, Munich, Germany.

CHAPITRE II

**SnO_2
COMME FENÊTRE OPTIQUE :**

*EFFET DU RECUIT DE LA
SERIGRAPHIE SUR LES
PROPRIETES DE L'OXYDE D'ETAIN
DOPE AU FLUOR*

II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'association de l'hétéro-structure SnO₂:F avec la métallisation par sérigraphie, en gardant à l'esprit la spécificité de développement de procédés propres à l'industrie..

Nous avons vu plus haut que l'oxyde d'étain non dopé peut constituer un revêtement anti-reflet efficient, tandis que le SnO₂ dopé joue le rôle de fenêtre optique. Généralement dans des expérimentations de laboratoire, une métallisation est effectuée sur les couches de SnO₂:F par évaporation et à des températures relativement basses n'affectant en rien les propriétés structurelles et électrique de ces dernières. Ce type de métallisation étant exclu pour des raisons économiques, le recours à une métallisation par sérigraphie devient inévitable..

La couche de SnO₂:F et spécifiquement à ce type de métallisation, doit subir un recuit de frittage à haute température sous air . Notre travail va se concentrer sur l'effet du recuit sur les propriétés de l'oxyde d'étain.

Le SnO₂ est déposé par une technique pratique, peu coûteuse et transposable à l'industrie. Il s'agit de la technique de spray pyrolyse qui est détaillée plus bas au §II.6. Une fois le dépôt réalisé sur des plaquettes de silicium de grande surface (10 cm de diamètre) diffusées, elles subissent le recuit de frittage à haute température de la métallisation par sérigraphie.

C'est de là qu'a germé l'idée d'une étude d'investigation d'éventuelles dégradations du dioxyde d'étain avec le recuit au four de frittage de la sérigraphie. A cet effet un ensemble de caractérisations pointues a été prévu afin de cerner tout changement de propriétés.

Une solution est avancée pour parer à ces dégradations. Nous avons envisagé d'effectuer les recuits sous atmosphères réductrices contrôlées comme le monoxyde de carbone (CO) et le forming gaz et le (N₂/H₂).

Une série de techniques de caractérisations physico-chimiques a été considérée pour une bonne compréhension des mécanismes. Il s'agit de :

- ❖ la RBS,
- ❖ le FTIR,
- ❖ la spectrophotométrie,
- ❖ la XPS,
- ❖ les mesures Hall,
- ❖ La microscopie électronique à balayage,
- ❖ La XRD,
- ❖ La mesure de la résistivité,
- ❖ L'ellipsométrie
- ❖ Le SIMS

II.2 Le SnO₂ :F FENETRE OPTIQUE :

Le SnO₂ peut faire office de fenêtre optique, il sert alors à collecter plus de photons incidents puisque son indice de réfraction est intermédiaire entre celui de l'air et de l'absorbant [II.1].

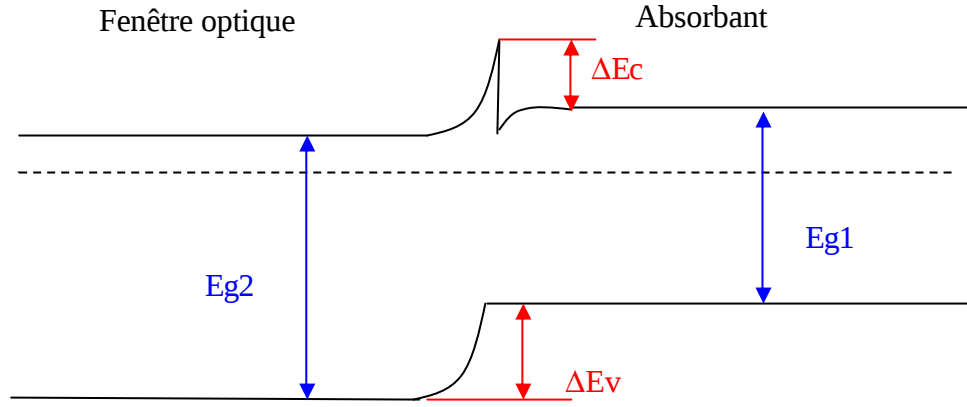


Fig II.1 : Hétérojonction Iso type N-n

Lorsque les deux semi-conducteurs sont mis en contact, le modèle de l'affinité électronique s'applique: la balance énergétique d'un électron qui bouge du niveau du vide au semi-conducteur '1', pour aller au semi-conducteur '2' et revenir après au niveau du vide doit être égale à zéro [II.2] :

$$c_1 - \Delta E_c - c_2 = 0$$

d'où :

$$\Delta E_c = c_1 - c_2$$

La discontinuité dans la bande de valence nous mène directement à:

$$\Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_c$$

Dans ce cas là, et selon Shay et al. (1976), on néglige les états d'interface. Cela nous donne une marge d'erreur de 1% sur les valeurs des affinités électroniques.

La recommandation de base pour réussir une hétéro-structure est d'assurer un bon accord de maille.

Sachant que les hétéro-structures créent des régions où les densités des porteurs deviennent dégénérées quantiquement, il est important alors de prendre en considération cette dégénérescence [II.3].

Les bandes d'énergie étant paraboliques, les densités des porteurs de charge s'écrivent :

$$p(x) = N_v(x) f_{1/2} \{ [E_v(x) - qV(x) - E_F(x)] / kT \}$$

$$n(x) = N_c(x) f_{1/2} \{ [E_F(x) - E_c(x) + qV(x)] / kT \}$$

$V(x)$ est le potentiel électrique.

La fonction $f_{1/2}$ est l'intégrale Fermi-Dirac d'ordre $1/2$:

$$f_{1/2}(h) = \frac{2}{\sqrt{p}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + e^{x-h}}$$

Les densités effectives des états s'écrivent:

$$N_c(x) = 2 \left[\frac{2pm_c^*(x)kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$$N_v(x) = 2 \left[\frac{2pm_v^*(x)kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

La densité de charge totale comprend les charges mobiles $n(x)$ et $p(x)$; mais aussi densités des impuretés ionisées pour les donneurs et les accepteurs N_D^+ et N_A^- .

Si on prend en considération la statistique des impuretés, les densités des impuretés ionisées sont données comme suit :

$$N_D^+(x) = \frac{N_D}{1 + g_D \exp \{ [E_F(x) - E_D(x) + qV(x)] / kT \}}$$

$$N_A^-(x) = \frac{N_A}{1 + g_A \exp \{ [E_A(x) - qV(x) - E_F(x)] / kT \}}$$

Avec g_D et g_A les facteurs de dégénérescence des donneurs et des accepteurs, respectivement, et les niveaux énergétiques E_D et E_A représentent les niveaux donneurs et accepteurs.

La charge totale s'écrit :

$$r(x) = q[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)]$$

On remarque bien que $\rho(x)$ dépend de V , E_F , E_v et E_c d'après les équations précédentes.

Le potentiel électrique est décrit selon l'équation de Poisson avec une constante diélectrique qui change selon le semi-conducteur :

$$\frac{d}{dx}e(x)\frac{dV}{dx} = r(x)$$

L'équation image n'est que la combinaison de l'équation de Poisson avec toutes les équations précédentes. Les solutions de cette équation nous donnent un potentiel V positif si la densité de charge est négative et vice versa. Alors que les conditions aux limites appliquées à cette équation supposent que chaque semi-conducteur a une charge neutre lorsqu'il s'éloigne de l'hétérojonction.

Dans le cas d'une résolution numérique de l'équation de Poisson, la condition aux limites peut être résumée :

$$r(x_L) = 0$$

$$r(x_R) = 0$$

Le potentiel aux limites, s'écrit alors :

$$V(x_{L,R}) = \begin{cases} \{E_C(x_{L,R}) - E_{FL,R} + kT \ln[N_D(x_{L,R}) / N_C(x_{L,R})]\} / q, N - type \\ \{E_V(x_{L,R}) - E_{FL,R} + kT \ln[N_A(x_{L,R}) / N_V(x_{L,R})]\} / q, P - type \end{cases}$$

Ces équations résument le comportement des hétérostructures isotypes N-n.

II.3 LA SURFACE DU SnO₂

La conductivité du SnO₂ est essentiellement due aux vacances d'oxygène qui jouent le rôle de donneurs. Le plan cristallographique (110) est le plus stable en énergie et est souvent l'orientation préférentielle. La figure II.2 représente la surface (110) du SnO₂. Les balles vertes représentent les cations Sn^{4+} , alors que les balles bleues représentent les anions O^{2-} . Plusieurs atomes d'oxygène liant entre les atomes ont été enlevés afin de mieux illustrer les vacances d'oxygène.

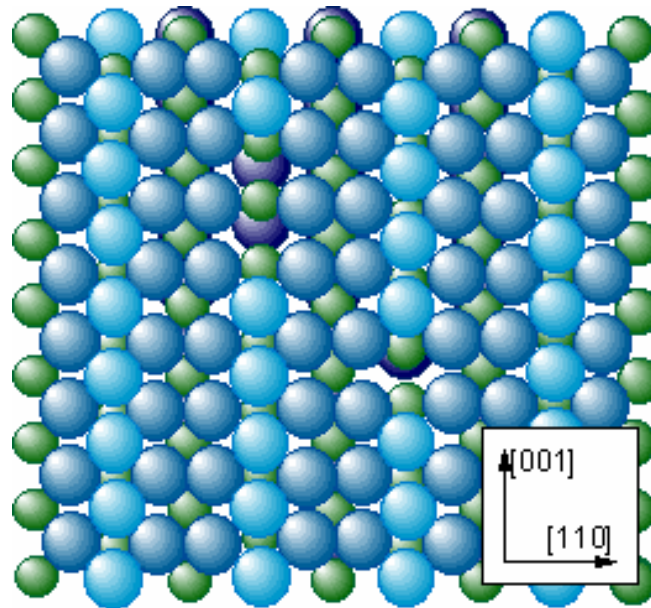


Fig II.2 : La surface du SnO₂

II.4 MECANISME D'ADSORPTION LORS DU RECUIT

Les vacances d'oxygène sont à l'origine de la conductivité du SnO₂.

Le SnO₂ possède une caractéristique remarquable : ses propriétés électriques sont influencées par l'environnement chimique gazeux dans lequel il se trouve en contact.

Les recuits étant effectués à l'air, il y a forcément présence d'oxygène qui interagit avec le SnO₂ à hautes températures.

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

Les énergies d'adsorption de O₂⁻ et O⁻ (ou O₂²⁻) dans le SnO₂ polycristallin sont 1.09 et 1.50 eV respectivement.

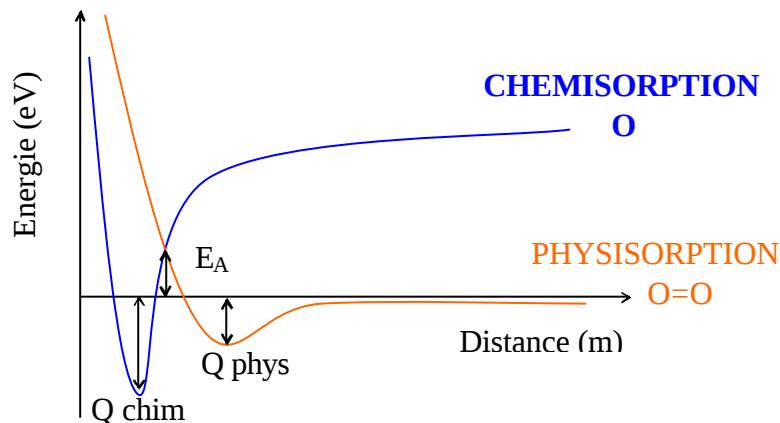


Fig II.3 : Modèle de Lennard-Jones pour l'absorption

$$[O] = K \exp(Q_{chim} / RT) \quad Q_{chim} \gg Q_{phys}$$

$$[O_2] = A \exp(Q_{phys} / RT) \quad >10\text{cal} \quad <5\text{cal}$$

Le phénomène de l'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant).

L'adsorption peut être de deux manières différentes :

La chimisorption : les énergies d'interaction sont élevées (de 40kJ à 400 kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

La physisorption : l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 KJ). Il n'y a pas formation de liaison. Elle résulte de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

L'énergie potentielle entre deux particules identiques ou non est décrite par un potentiel de paire $U(r)$, lui-même relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

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

Le potentiel de Lennard-Jones combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbat-adsorbant donné.

$$U(r) = 4e \left[\left(\frac{s}{r} \right)^{12} - \left(\frac{s}{r} \right)^6 \right]$$

L'interaction attractive entre l'adsorbat et l'adsorbant domine jusqu'à la distance d'équilibre r_0 avec $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ (σ est la résistance de contact). Ces forces attractives sont dues aux interactions dipolaires induites et permanentes entre les molécules. A courtes distances $r < \sigma$, les forces de répulsion deviennent dominantes. Elles sont dues aux interactions des nuages électroniques.

- **Dépendance de la température**

La relation entre la quantité de molécules adsorbées et la température est importante. En effet si E_{ad} est l'énergie de liaison de la molécule adsorbée sur la surface, il apparaît que la probabilité pour une certaine molécule de posséder la même énergie est proportionnelle au facteur de Boltzmann : $W \propto \exp(-E_{ad}/kT)$.

En conséquence, avec l'augmentation de la température la probabilité pour qu'une molécule se détache de la surface augmente, c'est à dire que la capacité d'adsorption à pression constante décroît. La figure ci-dessous représente cette dépendance de la capacité d'adsorption avec la température.

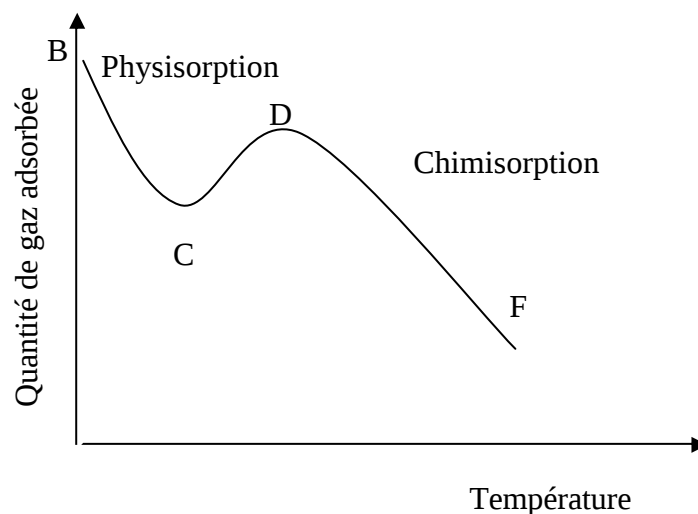


Fig II.4 : Evolution de la capacité d'adsorption avec la température

Sur ce graphique la section BC correspond à l'adsorption physique, DF à l'adsorption chimique, tandis que CD représente la transition entre adsorption physique et chimisorption. L'énergie d'activation de la chimisorption est supérieure et en conséquence celle-ci se produit à plus haute température.

Or, ce processus se fait en trois étapes.

Premièrement, la couche d'oxyde d'étain est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de di-oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme $O^{\cdot}$ (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

Ensuite, les molécules de gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique en fonction du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface et du nombre de sites d'oxydation actifs.

Enfin, suite à l'arrêt du recuit l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cet état d'équilibre est conditionné par l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydations.

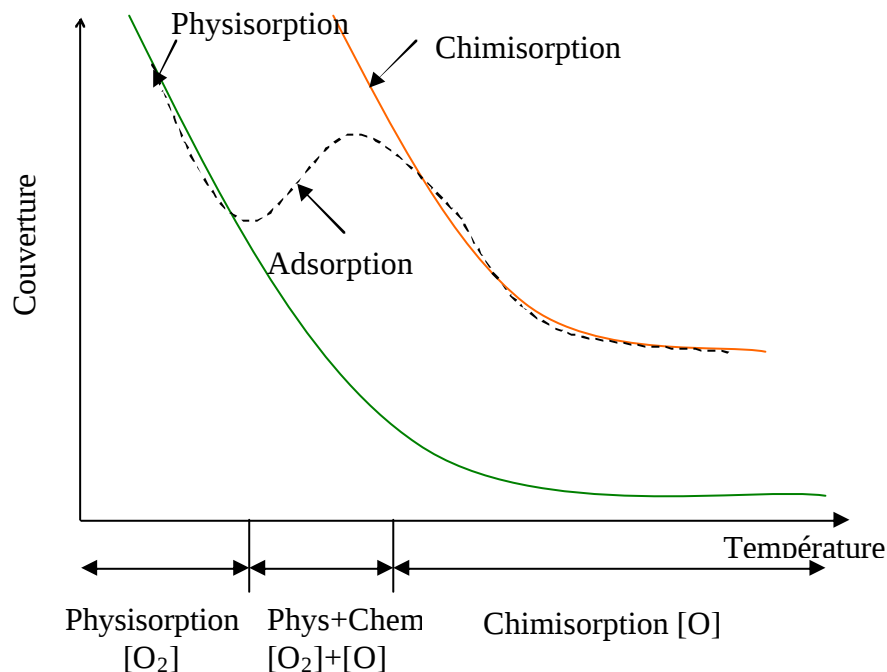
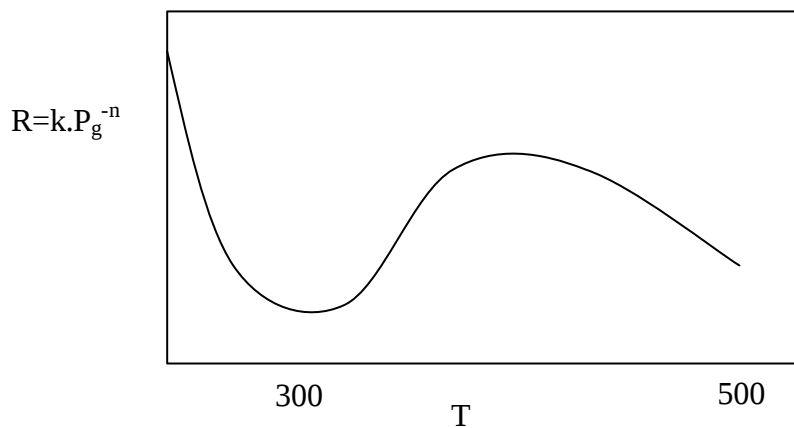
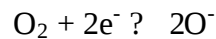


Fig II.5: Couverture d'absorption

Fig II.6 : La résistance du SnO₂

- **Rôle de l'oxygène**

Pendant les recuits, une chimisorption d'atomes d'oxygène sur la surface des grains est inévitable. Les molécules d'oxygène se comportent comme accepteurs d'électrons selon la réaction :



En conséquence, l'adsorption d'oxygène modifie la concentration d'électrons à la surface.

Dans les semi-conducteurs de type n, les atomes d'oxygène constituent une couche de déplétion en surface et créent une barrière de potentiel à la limite des grains. La figure ci-dessus représente un modèle simplifié d'une couche SnO₂.

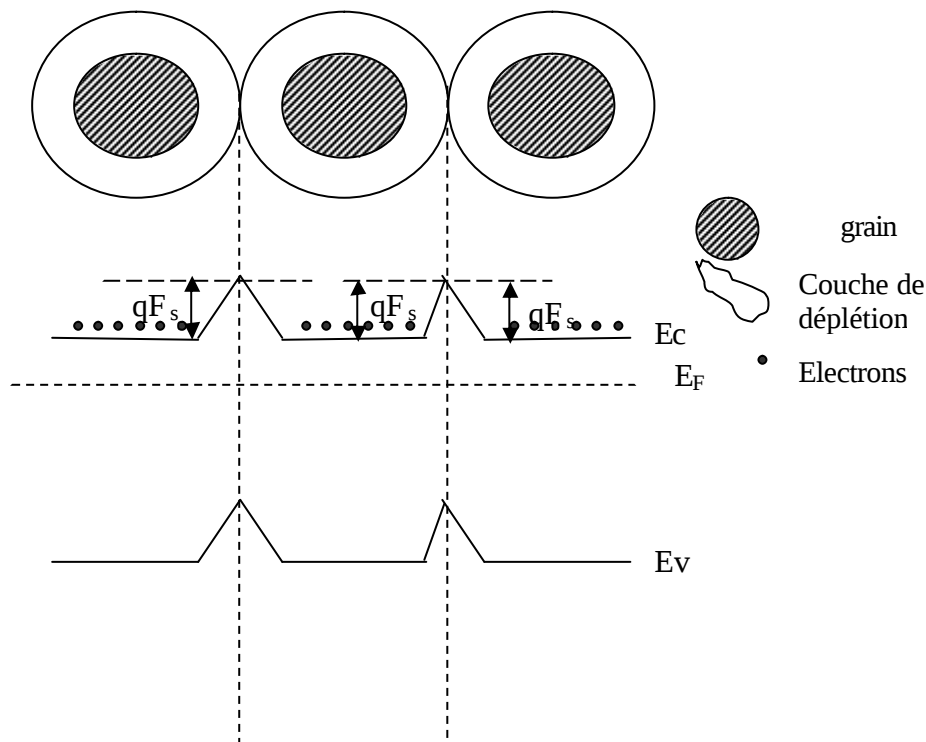
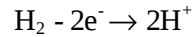


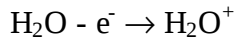
Fig II.7 : Diagramme de bandes d'une couche d'oxyde d'étain

- **Action des gaz réducteurs et/ou de la vapeur d'eau**

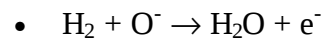
Les gaz réducteurs, aussi bien que la vapeur d'eau, lorsqu'ils seront adsorbés en surface des grains vont jouer un rôle de donneur d'électrons. Dans le cas de l'hydrogène, par exemple, on aura le processus



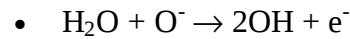
De même pour la vapeur d'eau :



En conséquence ces gaz réduisent la barrière de potentiel en limite des grains et augmentent la conduction. Cependant il peut aussi se produire une interaction avec l'oxygène chimisorbé à la surface, laquelle se traduit par les réactions suivantes :



et



Le résultat final est le même: les gaz réducteurs, mais aussi la vapeur d'eau, agissent comme donneurs.

La Figure II.8 illustre le mécanisme d'adsorption d'un semi-conducteur de « type n ». Premièrement, l'oxygène ambiant est adsorbé en surface, en extrayant des électrons du matériau, il devient ionisé en O⁻ ou O²⁻; O⁻ est supposé être le plus prédominant parce qu'il est le plus stable en hautes températures (Windischmann et al. 1979). Ceci conduit à une zone de déplétion et la conduction est conditionnée par la hauteur de la barrière de potentiel (qV_s) des contacts entre les joints de grains:

$$\sigma_s = \sigma_0 e^{-qV_s/kT}$$

Si le SnO₂ est exposé à un gaz réducteur comme le monoxyde de carbone. Ce dernier est adsorbé et réagit avec le O, donnant un électron à la bande de conduction et formant la molécule CO₂, réduisant ainsi la barrière de potentiel.

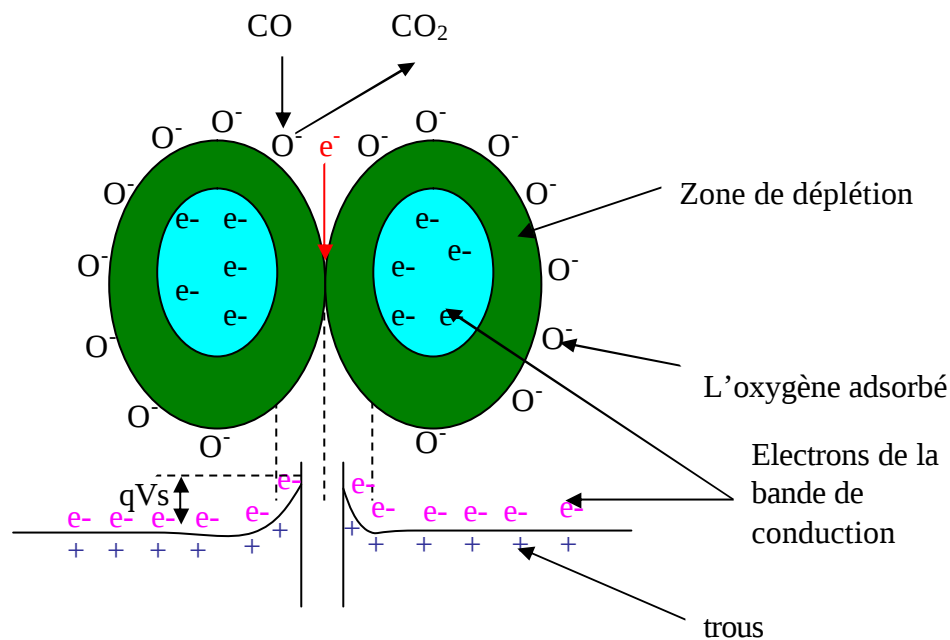


Fig II.8: Mécanisme d'adsorption de CO dans le SnO₂.

Après avoir vu comment est adsorbé le monoxyde de carbone. Nous allons expliciter le fonctionnement du four qui va le contenir, appelé four à atmosphère contrôlée dans le paragraphe suivant.

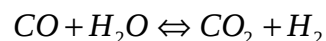
II.5 FOUR AVEC ATMOSPHERE CONTROLEE :

L'atmosphère est une composante non négligeable pendant un recuit au même titre que la maîtrise des paramètres thermiques [II.4].

II.5.1 Aspects chimiques : Principaux gaz et réaction associée

Oxydation –Réduction dans un four:

La réaction d'oxydation – réduction peut être contrôlée selon la réaction de gaz à l'eau :



A 830°C de recuit, les potentiels oxydants du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau sont égaux, et les potentiels réducteurs du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sont égaux. A cette température, la constante d'équilibre de la réaction du gaz à l'eau est égale à 1.

Au-delà de 830°C, le dioxyde de carbone est un agent oxydant plus puissant que la vapeur d'eau, et l'hydrogène est un agent réducteur plus puissant que le monoxyde de carbone. En dessous de 830°C, c'est l'inverse qui se produit.

II.5.2 Dynamique des fours :

Le four n'est qu'un réacteur chimique qui a trois caractéristiques principales : Le brassage, le sens de circulation des gaz et l'étanchéité.

Le brassage obtenu par ventilateur ou turbine, avec des vitesses de plusieurs mètres par seconde, augmente l'homogénéité des transferts thermiques et de masse. L'atmosphère peut être renouvelée plusieurs dizaines de fois pour les fours continus ouverts et une seule fois par heure pour les enceintes étanches, telles que les fours puits et pots.

Les facteurs essentiels qui affectent la dynamique des fours de traitement thermique sont les débits, le nombre et la position des points d'injection, l'homogénéité du brassage et l'étanchéité.

L'utilisation d'une ventilation au cours de l'introduction des gaz est préférable afin d'éviter le choc sur la charge de l'atmosphère froide et non encore équilibrée, et plus particulièrement pour les atmosphères thermochimiques.

En cas d'utilisation d'atmosphères toxiques, il est impératif de suivre les recommandations suivantes :

- Bonnes étanchéités
- Utilisation de matériaux compatibles avec le gaz.
- Vérifier s'il y a des fuites sur les installations.
- Les rejets sont canalisés à l'extérieur des locaux et/ou brûlés à l'évent de sortie d'un four.

II.5.3 Recommandations pour les équipements de traitement thermique :

Le risque d'explosion nécessite de respecter des modes de mise en œuvre précis d'une atmosphère inflammable dans une enceinte ou un four de traitement thermique. Ceux-ci sont décrits sous forme de prescriptions dans la norme européenne NF EN 746.3.

a- Précautions pour l'injection d'une atmosphère inflammable dans une enceinte :

Les conditions de sécurité d'injection d'une atmosphère inflammable dans l'enceinte sont :

- Teneur en oxygène totale inférieure à 1% en volume.
- Mise sous vide de l'enceinte pour atteindre une pression absolue inférieure à 45mbar.
- Ou bien température de l'enceinte tout autour du point d'injection supérieure à 750°C. Cette température est dite « température d'allumage en toute sécurité » et correspond à la température à laquelle toute atmosphère inflammable s'enflamme spontanément et sans danger en présence d'air.

L'abaissement préliminaire de la teneur en oxygène peut se faire par une purge avec un gaz inerte, le plus souvent de l'azote. Dans ces conditions, le volume de purge est normalement égal à 5 fois le volume de l'enceinte. Il faut se référer aux prescriptions du fabricant de l'enceinte.

Tableau II.1 : Température d'auto inflammation de certains gaz

Gaz	Formule chimique	Température d'auto inflammation à 1 atm
Ammoniac	NH ₃	690°C
Butane	C ₄ H ₁₀	420°C
Hydrogène	H ₂	570°C
Méthane	CH ₄	580°C
Méthanol	CH ₃ OH	455 °C
Monoxyde de carbone	CO	630°C
Propane	C ₃ H ₈	480°C

b-Précautions en cours de cycle sous atmosphère inflammable :

Il faut toujours veiller à ce que la teneur en oxygène ne puisse remonter au dessus de 1% en volume. Le plus souvent, cette condition est garantie par un débit minimal d'injection d'atmosphère ; dans ce cas, des mesures de contrôle de débit et de mise en sécurité si le débit n'est plus atteint, devront être mises en place.

c-Précautions pour la remise à l'air d'une enceinte :

La précaution élémentaire de sécurité pour la mise à l'air d'une enceinte est l'abaissement préalable de la teneur en gaz combustible en dessous du quart de sa limite inférieure d'inflammabilité.

Ce résultat est le plus souvent obtenu par un balayage avec un gaz non inflammable et de préférence inerte (azote) selon les prescriptions du constructeur du four. Ce balayage peut être évité si on a atteint un niveau du vide défini comme sûr ($P_{\text{absolue}}/45 \text{ mbar}$).

d-Evacuation des gaz résiduels avec brûlage préliminaire :

L'évacuation des gaz combustibles résiduels ne peut se faire dans l'atelier s'il y a risque de toxicité, d'inflammabilité ou d'explosion. Le plus souvent ces gaz seront brûlés et des veilleuses s'assureront de leur combustion. Ces veilleuses seront dotées d'un système de surveillance de la flamme, le non-fonctionnement de ou des veilleuses devra interdire l'injection d'atmosphère inflammable et/ou toxique si nécessaire, des hottes d'aspiration permettront l'aspiration des gaz brûlés.

e-Evacuation des gaz résiduels sans brûlage :

Dans le cas où l'installation posséderait des canalisations d'évacuation de gaz résiduels non brûlés, par exemple durant la période de balayage, avant la mise à l'air de l'enceinte, celles-ci déboucheront à l'extérieur hors zone de tout danger, dans le sens des vents dominants.

Ces canalisations seront indépendantes, sans interconnexion, pour interdire tout passage de gaz d'une zone à une autre où les conditions de sécurité ne seront pas respectées.

III.5.4 Propriétés de l'Hydrogène appliquées aux traitements thermiques :

Du point de vue chimique, l'hydrogène assure lors des opérations de recuit le caractère réducteur de l'atmosphère. Alors que du point de vue physique, l'hydrogène favorise, grâce à un coefficient de conductivité thermique élevé l'échange de chaleur entre le gaz et la surface du substrat.

Le caractère réducteur de l'hydrogène est sensible dès les premiers pour-cent d'hydrogène dans de l'azote. Industriellement, on rencontre principalement quatre atmosphères à base d'hydrogène.

- Atmosphère N₂ + 2à 4% (en volume) H₂ : C'est une atmosphère simple d'emploi puisqu'elle ne présente pas de contraintes au niveau sécurité.
- Atmosphère N₂+ 25% (en volume) H₂
- Atmosphère N₂+75% (en volume) H₂
- Atmosphère 100% H₂

Toutes ces trois atmosphères sont explosives à cause du fait que l'hydrogène soit un gaz combustible extrêmement réactif.

II.6 DEPOT DU SnO₂

Le dépôt du SnO₂ se fait par spray pyrolyse. Cette technique présente bien des avantages. Elle est rapide, non coûteuse (par rapport à d'autres techniques de dépôt, par exemple : sputtering et évaporation). La jonction SnO₂/Si nécessite de basses températures pour se former (ne dépasse pas les 600°C).

En dépit d'une extrême dépendance des paramètres de dépôt par rapport aux conditions technologiques (flux, extractions, débit de gaz, viscosité, température...), le dépôt par spray peut se transposer aisément à l'échelle industrielle.

Le dopage du SnO₂ peut s'effectuer par ajout direct du dopant dans la solution spray.

Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt est schématisé dans la figure suivante :

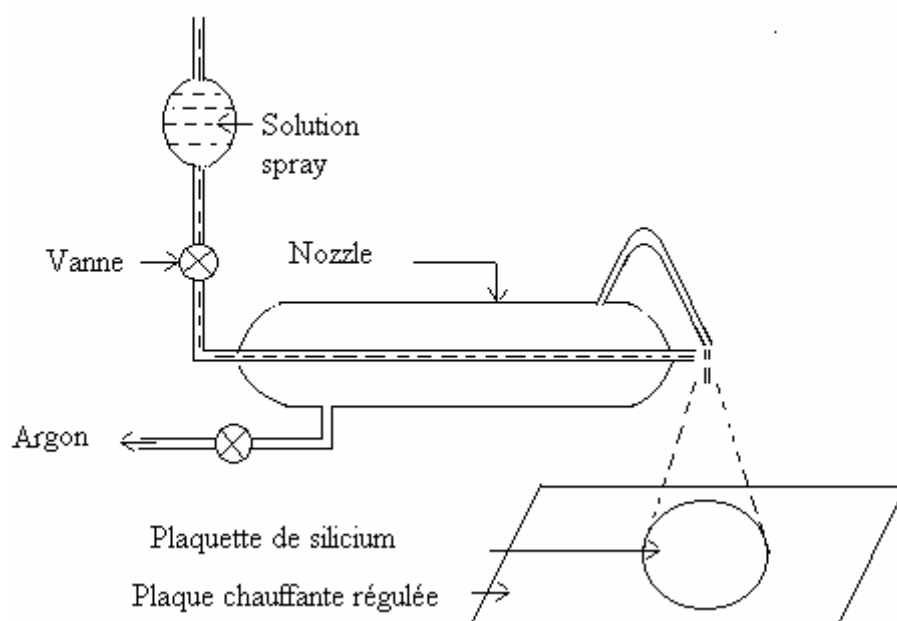
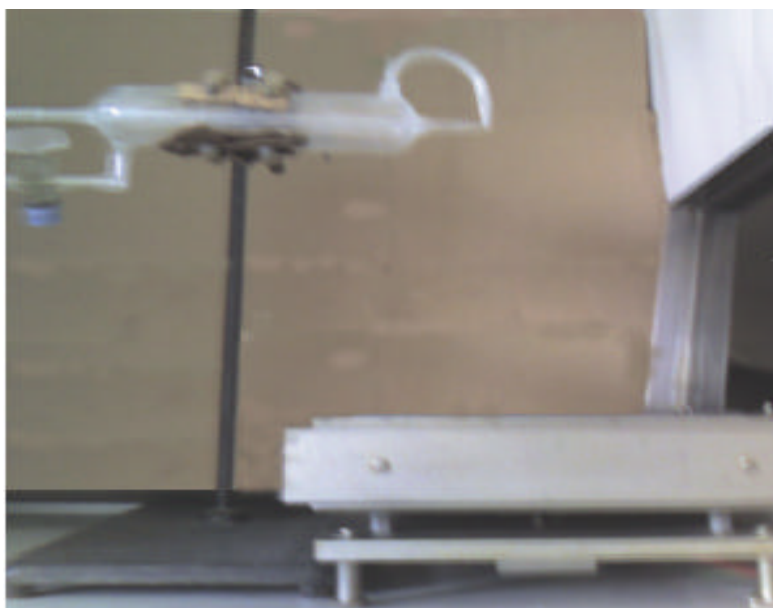
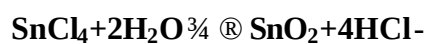


Fig.II.9 : Montage expérimental du dispositif spray.

Ce dispositif a montré une bonne reproductibilité.

La réaction chimique suivante a lieu dans une plage de température comprise entre 300 et 550°C :



II.7 RECUIT AU FOUR DE FRITTAGE DE LA SERIGRAPHIE

Un recuit des couches minces déposées est effectué au four de frittage de la sérigraphie. La métallisation par sérigraphie s'effectue par l'application d'une pâte à travers un masque. Un traitement thermique à suivre va permettre la solidification de la pâte, sa densification sur la cellule. C'est pendant cette étape que le contact, en face avant et en face arrière, est réalisé par la diffusion des éléments métalliques de la pâte dans le semi-conducteur. Ces éléments métalliques constitutifs sont l'argent pour la pâte de la face avant (type N) et l'aluminium argent pour la pâte de la face arrière (type P).

Pâte de sérigraphie :

Elle est constituée principalement de :

- Fritte de verre
- Métaux actifs
- Liants

Les oxydes sont SiO₂ et PbO sont les éléments principaux de la fritte de verre.

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



Fig II.10 : Métallisation par sérigraphie

II.8 : PRESENTATION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS :

- **La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :**

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par **Knoll** et **von Ardenne** et développé par **Zworykin**, **Hillier** et **Snyder** dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction électron-- matière

Suivant la figure suivante :

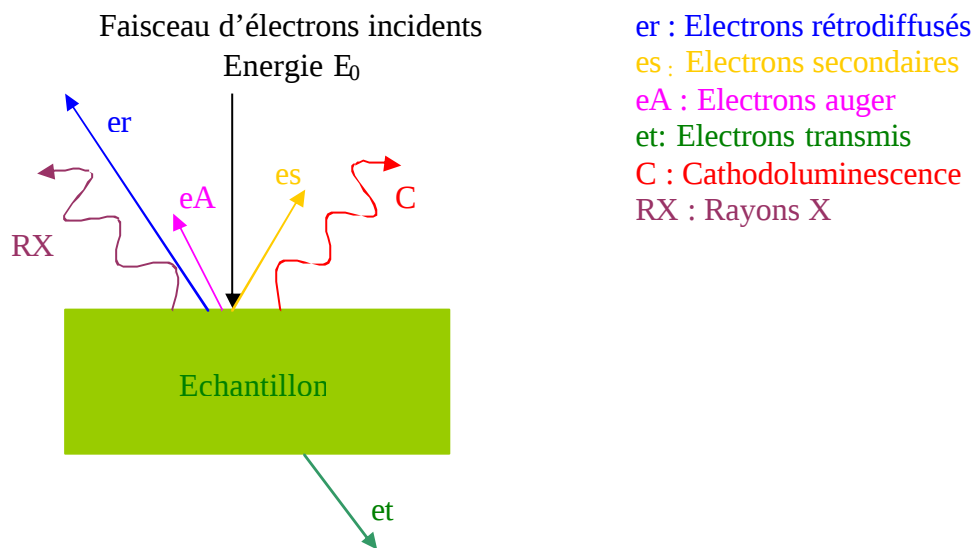


Fig II.11 : Interaction électrons-matière

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon. En contact avec la matière, les électrons interagissent de différentes façons :

Le MEB va permettre d'exploiter trois informations distinctes, dont deux vont se traduire en images :

- Une image en électrons secondaires (SE), qui résulte d'une interaction entre les électrons du faisceau et les électrons des atomes de surface nous donnera une information topographique de l'échantillon.
- Une image en électrons rétro diffusés (BSE), qui résulte de l'interaction entre les électrons du faisceau, le noyau et le nuage électronique de l'atome et qui permettra de créer une image par contraste chimique.
- Une analyse élémentaire, grâce au détecteur à rayons X à dispersion d'énergie couplé au microscope à balayage.

• **La Diffraction des rayons X (XRD) :**

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation essentielle des composés présentant une certaine cristallinité (poly ou mono-cristallin). Elle permet de déterminer les différentes phases présentes dans le composé ainsi que son orientation préférentielle.

La diffraction X est basée sur la théorie élaborée par W.L.Bragg et G.Wulff. C'est la relation de wulff-bragg. C'est la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans réticulaires (hkl) que s'il rencontre ces plans sous un angle θ de bragg tel que :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

On obtient alors un spectre de diffraction avec des pics correspondant aux plans hkl d'une phase donnée de notre composé.

• **La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) :**

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

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

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

$$n = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(Mx + My)}{MxMy}}$$

avec ν : fréquence des vibrations

c : vitesse de la lumière

f : constante de la force de liaison

Mx et My : masses des atomes X et Y

Il existe deux principaux modes de vibration :

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

Le FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) consiste à collecter une transformée de fourier d'un spectre par spectroscopie infrarouge.

Les spectres FTIR contiennent généralement deux zones, La 1^{ère} zone (<1500cm⁻¹) dite « empreinte digitale » car elle contient un très grand nombre de bandes aux formes variées.

Tandis que la 2^{nde} zone ($>1500\text{cm}^{-1}$) contient la plupart des bandes qui sont caractéristiques des groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, N-H, C=C et C N et NO₂ est généralement évidente et procure une information structurelle importante.

- **La spectroscopie RBS :**

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

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

- **La spectroscopie XPS (ESCA) :**

La spectroscopie des électrons (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis X-Ray photoelectron spectroscopy) est une technique de caractérisation de la surface dont la profondeur est en moyenne 1-5 nm soit 4 à 20 monocouches atomiques.

Soumis à un flux de photons X, le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont alors analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et espèces chimiques).

Les informations obtenues permettent :

- D'identifier tous les éléments (sauf H et He) et de déterminer leur concentration atomique (détection limite 0.1%).
- De déterminer la nature des liaisons, l'environnement local et/ou degré d'oxydation de la plupart des éléments.
- De mettre en évidence les ségrégations superficielles (analyse en résolution angulaire et/ou décapage ionique).

PRINCIPE ESCA:

La spectroscopie ESCA ou XPS est basée sur la photo émission. Le principe consiste à analyser l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les atomes d'un échantillon sous irradiation d'un faisceau X monochromatique.

Le diagramme d'énergie schématisant la conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique est représenté dans la figure II.12 suivante, permet de déduire les énergies de liaison des électrons.

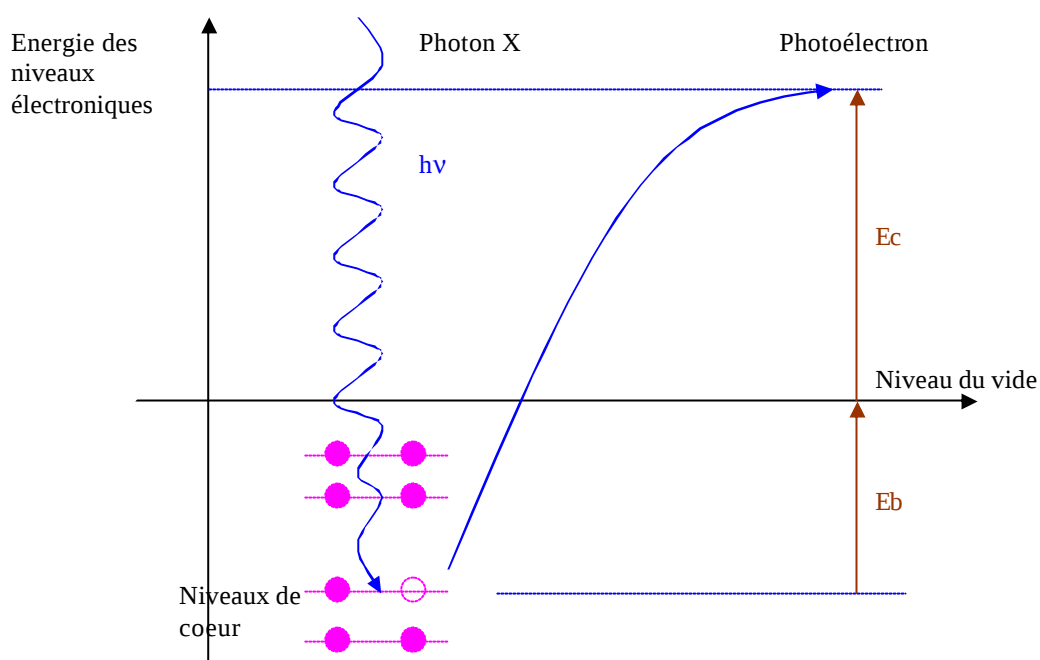


Fig II.12 : Principe de la conservation de l'énergie dans la XPS

L'énergie de liaison E_B correspondant à un pic photoélectrique et caractéristique du niveau électronique ou orbitale atomique dont le photoélectron est issu s'obtient d'après l'équation :

$$E_B = h\nu - E_C$$

$h\nu$ est l'énergie des photons X incidents et E_C l'énergie cinétique mesurée. L'énergie de liaison E_B nous permet d'identifier d'où provient l'électron des couches électroniques du cœur ou de valence d'un atome.

II.9 CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DEPOSEES AVANT ET APRES RECUIT

Une partie des couches minces de SnO₂ : F déposées ont subi un recuit au four de frittage afin de voir l'effet du recuit de la métallisation sur les propriétés du dioxyde d'étain.

Une série de caractérisations a été entamée pour mieux comprendre le changement qui s'est produit dans la structure, la morphologie et les propriétés optiques et électriques des couches minces SnO₂.

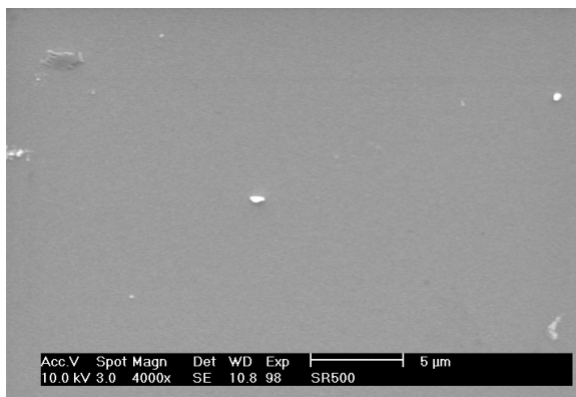
La figure II.13a montre une image MEB du dépôt SnO₂ :F sur du silicium poli-optique avant recuit infrarouge.

Une série de recuits au four BTU ont été faits balayant l'intervalle de 400°C à 900°C.

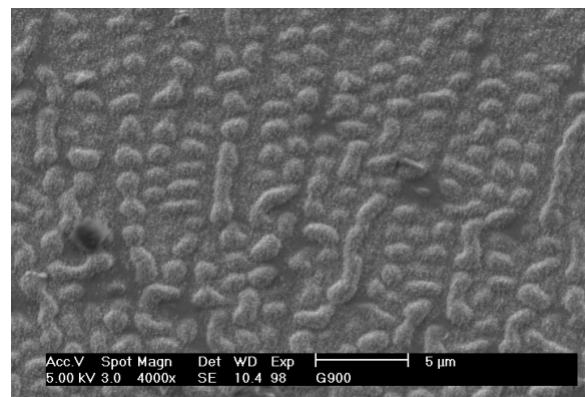
Cette uniformité est gardée dans les recuits allant de 400°C à 710°C. Une sorte d'îlots a été constatée dans la figure II.13b.

Cette dernière montre une sorte d'îlots de forme circulaire sur l'ensemble de la surface avec par moment une adjonction de quelques îlots dans une direction privilégiée.

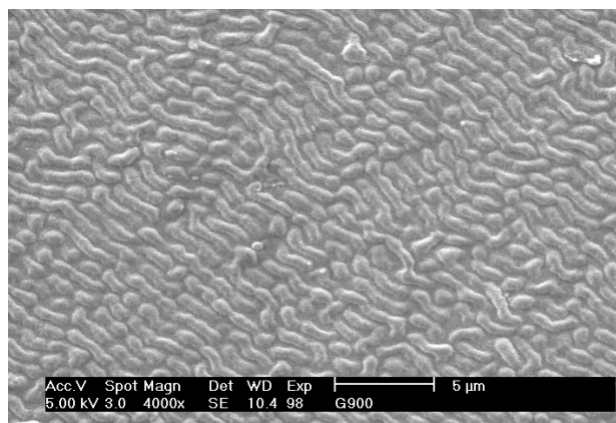
Ceci est confirmé par l'image du recuit à 900°C (figure II.13c), il s'agirait d'îlots qui ont continué à croître et, en prenant du volume, se joignent pour former des grains uniformes de l'ordre de 1 µm de largeur et 4 à 5 µm de longueur et ceci dans une direction privilégiée de la surface.



(a)



(b)



(c)

figII.13 : Photos MEB des dépôts SnO₂ : F avec et sans recuit IR
(a) sans recuit ; (b) avec recuit ; (c) avec recuit à 900°C.

II.9.1 Propriétés structurales

La **figure II.14** montre les spectres de diffraction par rayons X d'un échantillon avant recuit (a) et après recuit (b).

Les pics de diffraction présents dans les deux spectres montrent la présence d'une seule phase qui est celle du SnO₂.

Pour les échantillons sans recuit nous remarquons la présence des pics SnO₂ dans les directions (200), (202), (110), (211) et (400) selon l'ordre d'importance. Ceci est conforme aux résultats déjà connus indiquant une direction préférentielle (200) [II.5].

Après recuit, le dépôt SnO₂:F présente suivant leur importance les pics (110), (211), (200), (101) et (220).

L'ordre d'importance des pics a changé, notamment entre le (200) et le (110) pendant que nous observons la disparition des pics (202) et (400).

De plus, la taille des grains a aussi changé. Nous l'avons estimée en utilisant la formule de SCHERRER [II.6] .

Les échantillons présentent une taille de grain de 22.27nm avant recuit, qui diminue à 13.08nm après recuit. Ceci devrait impliquer une augmentation de la résistivité après recuit.

On déduit alors que la température du recuit favorise la formation de la direction préférentielle (110) qui est la structure la plus stable du SnO₂ [II.7].

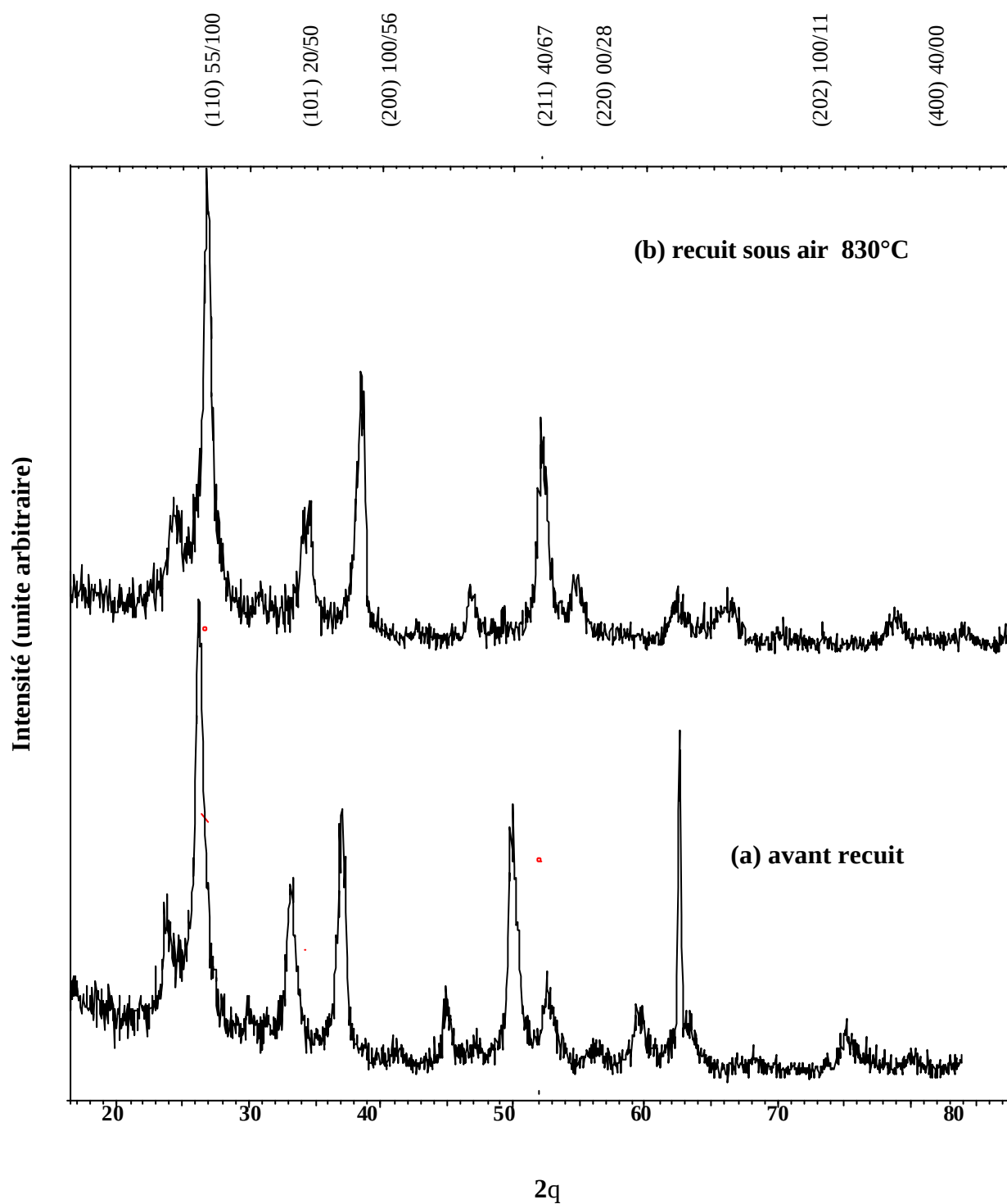


Fig.II.14 : Spectres XRD des dépôts SnO₂:F avec et sans recuit

II.9.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques sont déduites grâce aux mesures Hall et résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Mesures HALL de couches minces SnO₂:F avec et sans recuit

Echantillon	$R_s(\Omega/)$	$R_{Hs}(m^2/C)$	Mob ($cm^2/V.s$)	$N_s(cm^{-2})$	$N(cm^{-3})$
Avant recuit	145	-0.219	15.1	$-2.85.10^{15}$	$2.21.10^{22}$
Après recuit	1220	-.536	4.39	$-1.16.10^{15}$	$9.027.10^{21}$

La concentration des porteurs en volume est déduite à partir de la concentration en surface sachant que les mesures d'ellipsométrie ont donné une épaisseur de : 130nm.

Nous constatons que la résistance carrée augmente fortement pour passer de 145 $\Omega/$ à 1220 $\Omega/$ avec le recuit infrarouge à 830°C. De plus la mobilité des porteurs libres chute de 15.1 $cm^2/V.s$ à 4.39 $cm^2/V.s$.

Le calcul du libre parcours moyen par la formule [II.8] :

$$L = (h/e) * (3n/p)^{1/3} * \mu_H$$

Dans laquelle μ_H est la mobilité HALL, n la concentration en volume des porteurs et h la constante de Planck ; donne une valeur de 40.50 Å avant recuit et 08.70 Å après recuit.

Il est clair que la résistivité a augmenté de façon très sensible.

II.9.3 Caractérisation par spectrophotométrie

Pour effectuer cette étude, nous avons pris deux lames de quartz sur lesquelles on a déposé du SnO₂:F.

Les spectres de transmission et de réflexion sont obtenus par spectrophotométrie et sont illustrés dans la figure II.15.

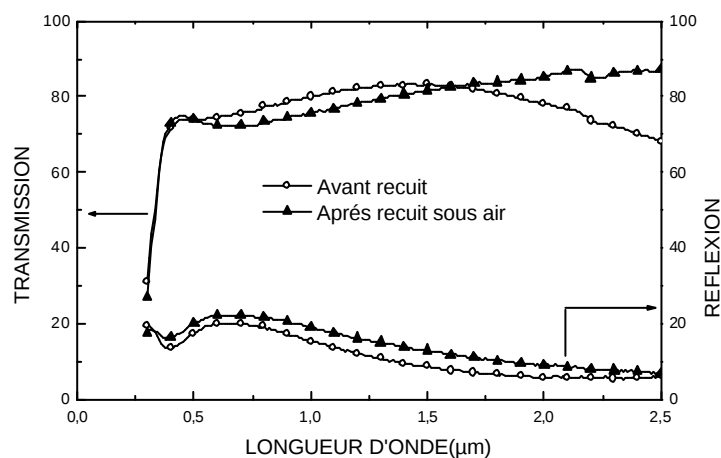
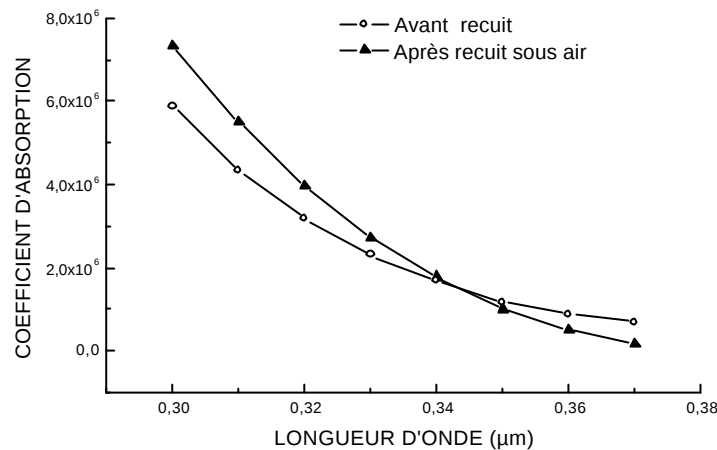


Fig II.15 : Spectres de transmission et de réflexion des couches minces SnO₂:F

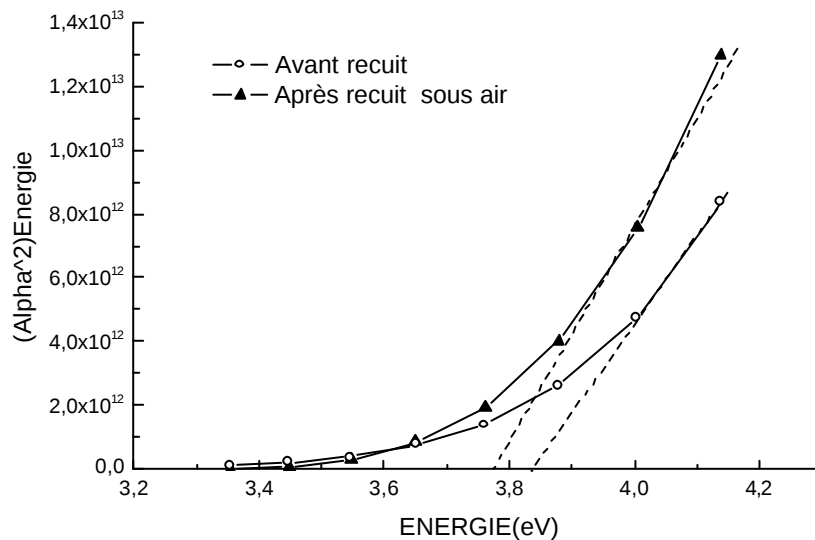
Nous constatons que le recuit n'influe pas de façon importante sur la transmission dans la gamme du visible, alors qu'elle diminue de 5% après recuit dans la gamme de l'infrarouge.

Nous avons utilisé la méthode de Mueller [II.9] pour le calcul des paramètres optiques des échantillons. La méthodologie de calcul des paramètres optiques par la méthode de Mueller est explicitée dans l'annexe.

Dans la zone de forte absorption, la figure II.16a montre le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et la figure II.16b le tracé de $(\alpha^2 h\nu)$ en fonction de l'énergie.



(a)

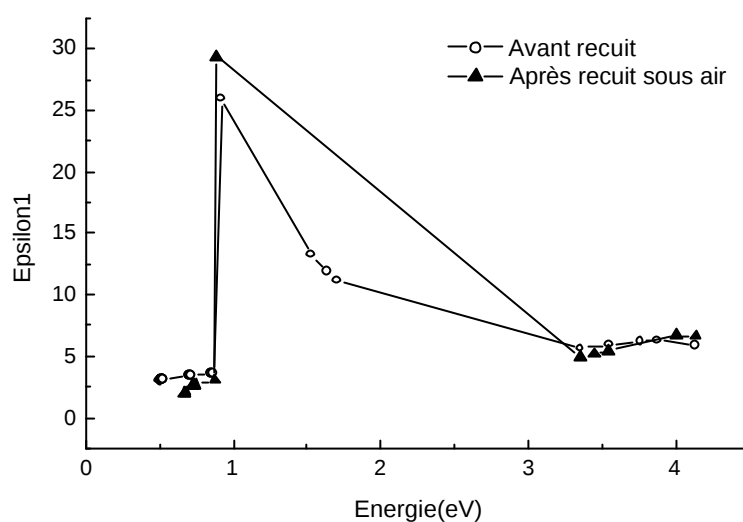


(b)

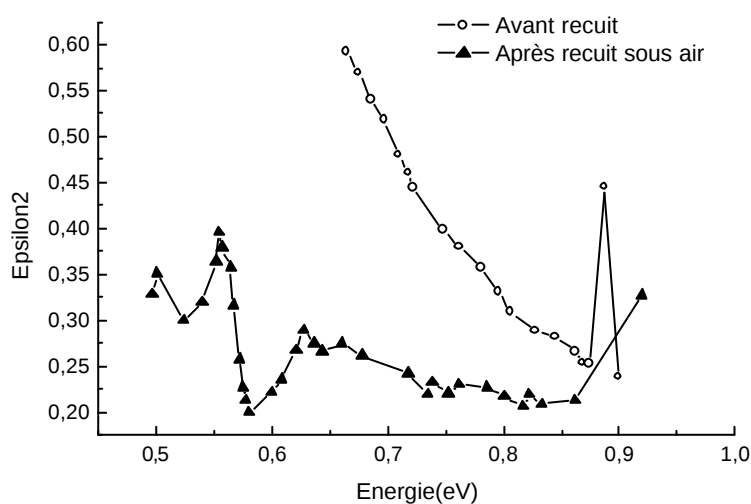
Fig II.16 : Courbes de dispersion dans la zone de forte absorption
(a) $\alpha(\lambda)$, (b) $\alpha^2 h\nu = f(h\nu)$

Le coefficient d'absorption s'améliore sensiblement après recuit infrarouge dans la zone de forte absorption proche de l'UV.

On constate que l'énergie de gap avant recuit vaut $E_g = 3.82\text{eV}$ alors qu'elle devient après recuit $E_g = 3.77\text{eV}$. Dans la zone de faible absorption, la figure II.17 montre la variation des parties réelles et imaginaires de la permittivité en fonction de l'énergie.



(a)



(b)

Fig. II.17 : Variation de la permittivité en fonction de l'énergie : (a) partie réelle ϵ_1 , (b) partie imaginaire ϵ_2

L'énergie de Fermi, après calcul donne :

- $E_f(\text{avant recuit}) = 0.22\text{eV}$
- $E_f(\text{après recuit}) = 0.59\text{eV}$

On remarque qu'il y a un éloignement du niveau de Fermi de la bande de conduction. Ce résultat conforté par la littérature confirme les propriétés électriques présentées au paragraphe précédent.

Des calculs similaires ont été effectués par Fujisawa et al. [II.10] qui ont obtenu une valeur de l'énergie de Fermi de 0.25 eV.

II.9.4 Caractérisation XPS

Une caractérisation XPS a été effectuée au laboratoire d'analyse de surface de l'université de LAVAL au Québec (Canada).

Trois échantillons ont été passés. Deux avec recuit et un sans recuit.

Les échantillons avec recuit présentent des tâches blanches circulaires étalées sur un fond bleu alors que l'échantillon sans recuit est d'une couleur bleu uniforme.

- L'installation ESCA est un système AXIS-Ultra de Kratos. Il est pourvu d'un analyseur de grand rayon pour la spectroscopie et d'un analyseur pour l'imagerie chimique. Il est équipé d'une source à rayons X à double anode Mg-Al, ainsi que d'une source Al monochromatique. Pour les échantillons isolants, il est doté d'un système de neutralisation de charge par faisceau d'électrons de basse énergie.
- La chambre d'analyse est également dotée d'un canon à électrons pour la spectroscopie Auger.
- Les échantillons sont introduits simultanément sur un porte échantillon à cinq positions dans une première chambre d'introduction, puis transférés dans la chambre de préparation munie d'un magasin de stockage, puis finalement introduits en position d'analyse dans le spectromètre. Ils ont été analysés, sans aucun autre traitement que les diverses étapes de pompage, à une pression de l'ordre de 10^{-8} Torr.

Les analyses ESCA ont été réalisées avec la source Mg pour les spectres de survol, à une énergie de passage de 160 eV dans l'analyseur, correspondant à une résolution de l'ordre de 2 eV, et pour un pas d'énergie de 1 eV.

Pour les spectres détaillés, la source Al monochromatique a été utilisée, avec une énergie de passage de 10 ou 20 eV, correspondant à une résolution nominale de 0.45 ou 0.50 eV respectivement, pour un pas d'énergie de 50 meV.

Pour l'échantillon NR (sans recuit), les paramètres de lentille ont été « low mag+slt » pour le survol, et « hybrid+slot » pour les détails.

Pour les échantillons avec recuit R, les paramètres ont été « low mag+110 microns » et « hybr+ 110 microns », ce qui assure une analyse sur une zone plus petite compatible avec la taille des structures à analyser (les tâches blanches), au prix d'une baisse de sensibilité.

Des études supplémentaires ont été réalisées dans le mode « Imagerie chimique » et également en spectroscopie Auger.

a) Généralités sur l'analyse quantitative :

- Les spectres de survol sont exploités au moyen des ouvrages de référence usuels Réf [II.11], [II.12], [II.13], [II.14], permettant l'identification de tous les éléments présents.

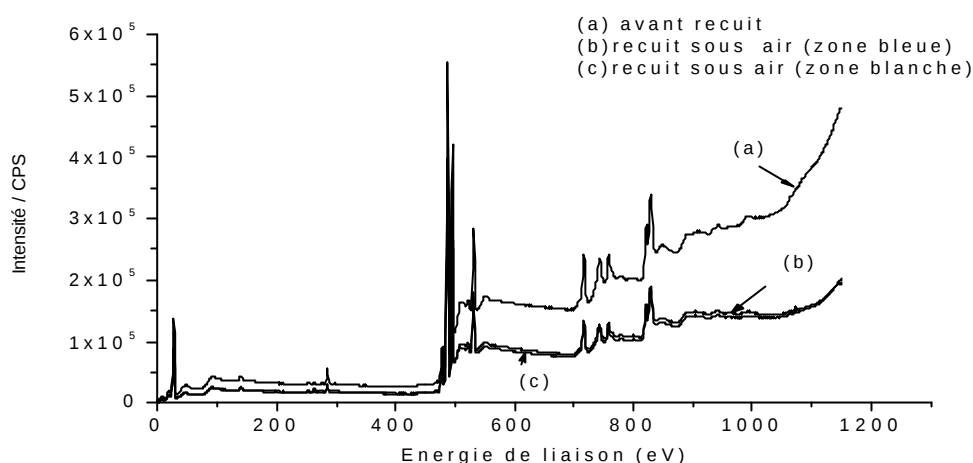


Fig II.18 : Spectres de survol ESCA

- Les calculs des concentrations apparentes ont été faits avec le logiciel CasaXPS [II.15]. Ces concentrations sont qualifiées d'apparentes car elles sont déterminées dans l'hypothèse que l'échantillon est homogène dans le volume analysé (profondeur de 5 nm approximativement). Il faut savoir qu'il est rare pour un échantillon exposé à l'air d'être homogène en profondeur de 5 nm. On trouve souvent une couche superficielle d'oxydes/hydroxydes, recouverte d'une couche de contamination par des produits carbonés sur des échantillons métalliques ou semi-conducteurs.

b) Généralités sur l'analyse chimique et la synthèse des pics :

- Lors de l'enregistrement d'un pic, la résolution en énergie est limitée et ne permet pas toujours de séparer complètement les pics associés aux différents états chimiques de l'élément sous étude. Dans ce cas une décomposition du pic expérimental peut être réalisée pour une synthèse de pic (ou ajustement) dans laquelle l'enveloppe expérimentale est reconstruite en faisant la somme des pics analytiques [II.16] convenablement choisis.
- De cette décomposition on peut extraire la position de pics individuels, leur largeur et leur contribution relative au signal total. Il peut être nécessaire parfois d'imposer des contraintes sur certains paramètres durant le processus d'ajustement afin d'obtenir une solution physico-chimique acceptable. Les contraintes peuvent être absolues (position fixe, largeur donnée ou égale pour tous les pics, intensité relative fixe pour les deux termes d'un doublet), ou bien des variations peuvent être tolérées pour les paramètres autour des valeurs données.
- L'ajustement de l'enveloppe calculée au spectre expérimental est réalisée de manière automatique par le calculateur au moyen du logiciel CasaXPS [II.16]. La qualité mathématique de l'ajustement est évaluée quantitativement par la distribution de résidus normalisés.

c) Analyse élémentaire, concentrations apparentes :

- Le tableau suivant présente les éléments détectés ainsi que le résultat du calcul des concentrations apparentes, ces dernières sont exprimées en pourcentage atomique O/Sn.

Tableau II.3 : Concentrations apparentes détectées par XPS pour les couches SnO₂ :F avec et sans recuit

ECH	O	Sn	C	Ca	K	Na	Cl	O/Sn
NR	52.0	26.0	21.5	0.2	0.3	---	---	2.0
R1-Blanc	53.7	28.0	17.2	0.1	0.7	1.1	---	1.9
R1-Bleu	53.1	29.0	15.3	0.2	0.8	1.2	0.5	1.8
R2-Blanc	53.4	28.5	16.5	0.25	0.1	0.9	0.2	1.9
R2-Bleu	52.3	27.6	16.5	0.2	0.7	2.25	0.4	1.9

On remarque une sous stœchiométrie des couches minces SnO₂ après recuit.

d) Analyses chimiques :

Nous présentons dans ce qui suit le tableau récapitulatif des résultats XPS et AUGER obtenus des spectres de survol de la **figure II.18**. Chaque pic sera détaillé au fur et à mesure du déroulement de l'interprétation.

Tableau II.4 : Identification des pics XPS et Auger des couches SnO₂ :F avec et sans recuit

N°	Non recuit	Recuit	Identification
1	821.8	821.6	Pic auger : Sn-M4N45N45 Sn dans SnO ₂ ou SnF
2	829.4	828.7	Pic auger : Sn-M5N45N45 Sn dans Sn métallique
3	759.2	758.7	Non identifié (proposition : phonon de surface)
4	743.1	743.1	Pic auger : O_KVV dans SnO ₂
5	717.7	718.5	Sn3p _{3/2}
6	531.5	530.9	O1s, oxygène dans SnO ₂
7	495.9	495.5	Sn3d _{3/2} doublet ΔE=8.4 eV, correspond à Sn dans SnO ₂ ou SnO ou Sn
8	487.5	486.9	
9	285.7	285.6	C1s, liaison C-H ou C-C, adsorption à la surface
10	27.2	26.7	Sn4d, révélant la liaison Sn-F ou Sn-CH

La figure.II.18 montre que les spectres de survol des échantillons après recuit suivent la même forme, la même intensité et le même nombre de pics dans les mêmes positions énergétiques ; on peut conclure qu'il s'agit d'un seul échantillon, c.à.d que le recuit a le même effet sur les échantillons.

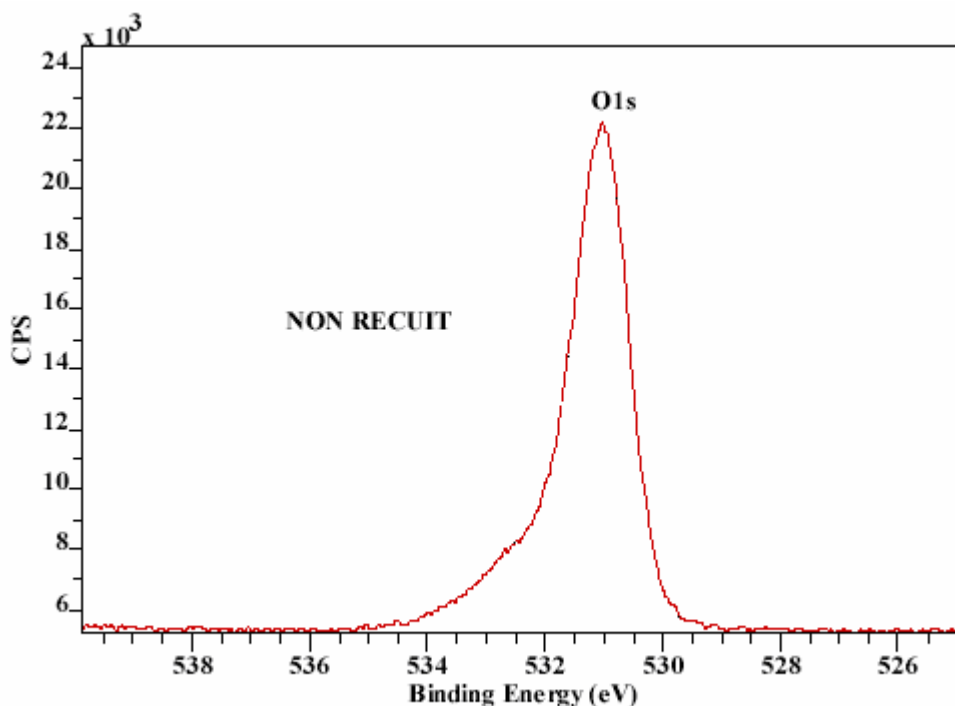
On remarque aussi un déplacement (décalage) du spectre Non Recuit (NR) par rapport aux autres spectres de 0.5eV, ce déplacement est dû à l'augmentation du travail de sortie des électrons à travers la surface des échantillons recuits, ce qui explique l'**augmentation de la résistivité et la diminution de la mobilité**.

- **Pic n°9 :** Les deux courbes qui suivent montrent la décomposition du pic de carbone sur NR et R# 1 zone blanche. Les attributions probables sont indiquées sur les spectres, ainsi que les abondances relatives des espèces correspondantes. Il semble que mises à part de légères différences de ces abondances relatives, la chimie du carbone soit semblable pour les deux échantillons.

On remarque que les énergies de liaison lues varient très légèrement entre les deux échantillons, de l'ordre de 0.2eV. Il se peut que cela soit le reflet d'une charge électrostatique très légère qui apparaisse sous le faisceau monochromatique. Le neutraliseur n'a pas été utilisé dans cette étude. De fait, si on corrige les énergies de liaison lues pour amener la

composante C-C à 285 eV, comme il est usuel de le faire [II.17] on voit que les énergies des autres composantes du carbone sont égales entre les deux échantillons à +/- 0.1 eV près.

- **Pic n° 6 :** Les spectres O1s bruts pour ces mêmes échantillons NR et R#1-zone blanche sont présentés ci-dessous. On constate une similarité dans la forme du pic et dans la position du sommet (530.7 et 530.5 eV en énergie corrigée) pour les deux échantillons. Malgré l'apparente simplicité de ces spectres, il n'a pas été possible de les décomposer de manière simple et réaliste. Il faut un minimum de 4 pics avec contrainte de largeur pour faire un ajustement raisonnable du point de vue mathématique, l'interprétation, s'en trouve problématique. Il se peut que des structures de pertes d'énergie associée à Sn3d soient présentes sous le pic O1s et modifient le fond. Un spectre de forme semblable a été publié, pour des particules de SnO₂, avec 2 composantes, le pic principal étant attribué à l'oxyde massif, et la composante de plus haute énergie de liaison étant associée à un groupement hydroxyde de surface [II.18] De fait, une énergie pour O1s est caractéristique des oxydes métalliques.



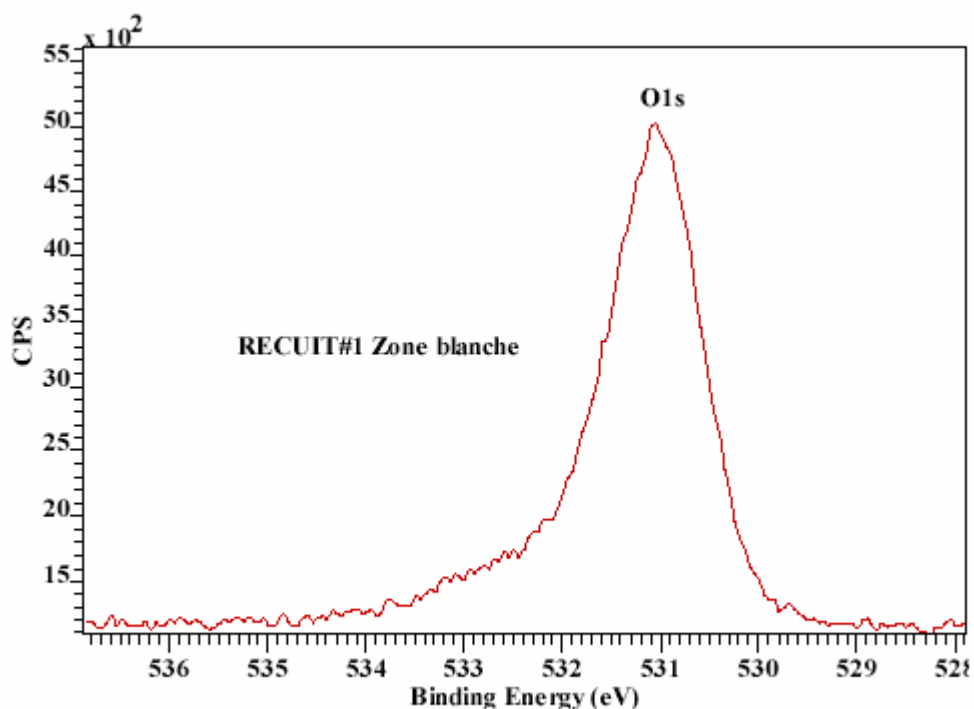


Fig II.19 : Spectres O1s avant et après recuit

- **Pics n°7 et n°8 :** Les spectres détaillés de Sn3d sont présentés ensuite. Il n'y a d'évidence de plusieurs états chimiques. Les énergies de liaison corrigées sont 486.8 et 486.6 eV pour NR et R respectivement. Les valeurs trouvées indiquent une dispersion de 486.1 à 487.1 eV pour SnO₂. La référence **[II.14]** nous montre la possibilité que la transition Sn3d soit due à Sn de SnO ou bien SnO₂ ou bien Sn. On conclut par conséquent que SnO₂/SnO/Sn coexistent ou plus précisément : SnO_{2-x} déduit à partir de **[II.14]** donne $\Delta E = 8.5 \text{ eV}$ pour SnO₂ et SnO et $\Delta E = 8.45 \text{ eV}$ pour Sn.

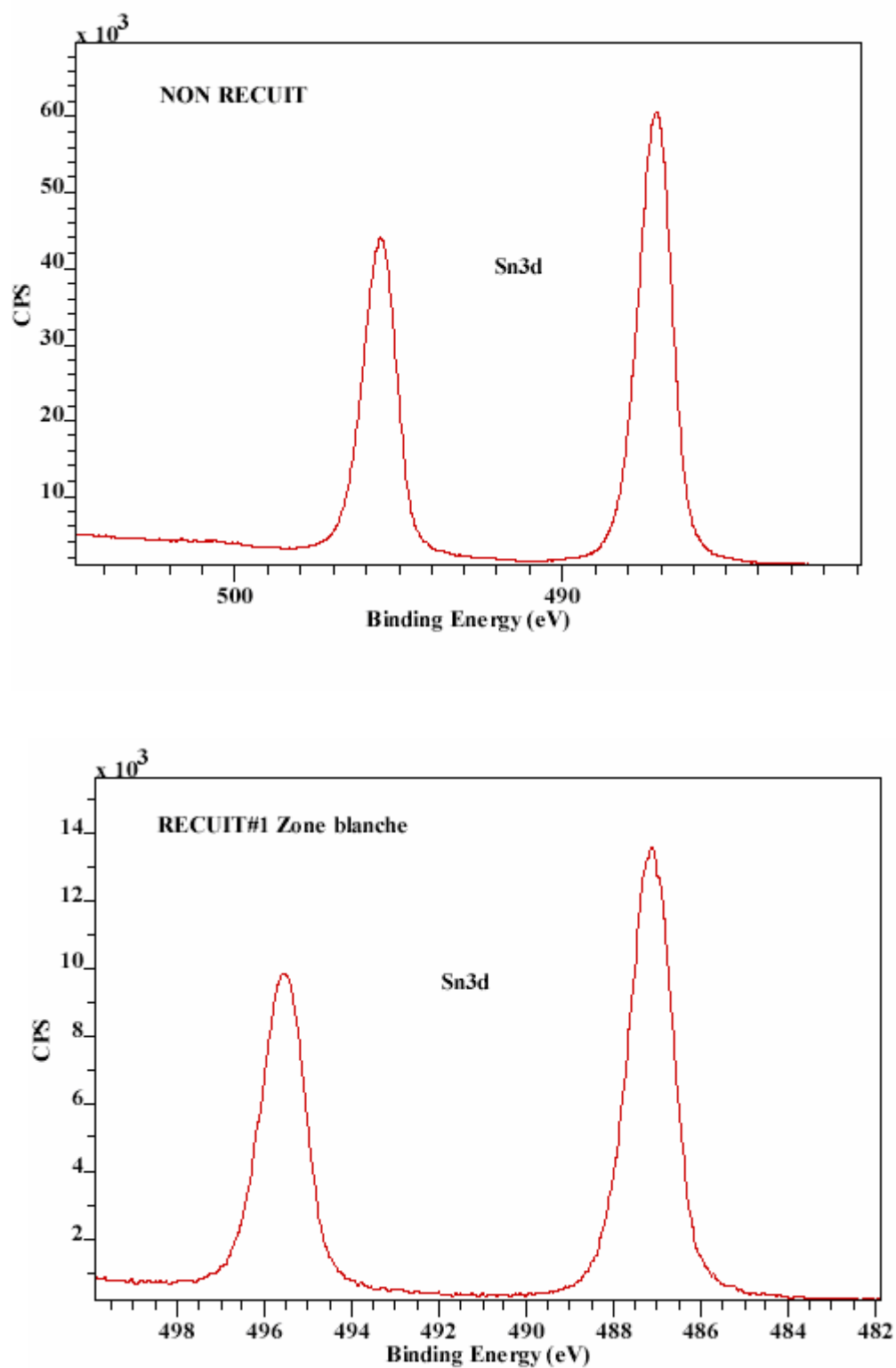


Fig II.20 : Doublet Sn3d avant et après recuit

- **Pic n°5** : correspond à la transition Sn3p3/2, révélant la liaison Sn-O ou bien la liaison Sn-F.
- **Pic n°10** : correspond à la transition Sn4d, indiquant la transition Sn-F ou bien Sn-CH.
- **Les pics n°1, n°2 et n°4** : représentent des transitions auger. Sachant que nous avons utilisé la source Mg pour les rayons X, avec une énergie $h\nu = 1253.6\text{eV}$. Le calcul de l'énergie cinétique de ces pics auger se fait selon la relation :

$$E_{\text{kinetic}} = h\nu - E_{\text{binding}}$$

On trouve par conséquent :

Pic n°1 : $E_{\text{cinétique}} = 431.8\text{ eV}$ correspond à la transition Auger Sn_M4N45N45 qui représente Sn dans SnO₂.

Pic n°2 : $E_{\text{cinétique}} = 424.2\text{ eV}$ correspond à la transition Auger Sn_M5N45N45 qui représente Sn dans Sn métallique.

Pic n°4 : $E_{\text{cinétique}} = 510.5\text{ eV}$ correspond à la transition Auger O_KVV qui représente O dans SnO₂.

e) Analyses Auger :

Nous avons analysé l'échantillon R#1 par spectroscopie Auger, avec un faisceau du l'ordre du micron de diamètre, ce qui exclut toute possibilité de l'analyse que la zone blanche puisse contenir des informations de la zone bleue et inversement.

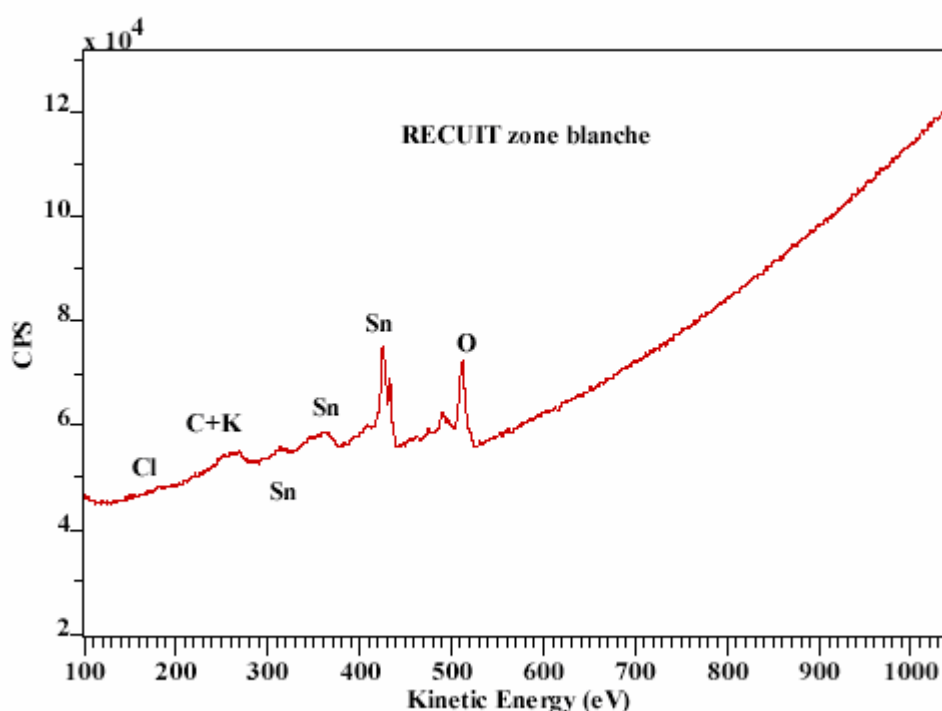
La figure suivante présente une micrographie MEB (électrons secondaires) d'une structure circulaire (zone blanche), suivie de deux spectres Auger pris, l'un dans la zone bleue (extérieur du cercle), l'autre dans la zone blanche (intérieur du cercle).



Fig II.21: Micrographie MEB (microscopie électronique à balayage) d'un échantillon avec recuit

La micrographie, bien que réalisée avec les électrons secondaires et non les rétro diffusés, indique qu'il ne semble pas y avoir de différence majeure dans la composition : Le contraste est le même et la structure fine homogène. Le contraste au pourtour pourrait provenir d'un effet de topographie, les structures cylindriques pouvant être séparées du fond par une marche, dont on ne peut dire à ce stade si c'est une marche ascendante ou descendante.

- Les spectres Auger associés, présentés ici dans le mode non dérivé, confirment que la composition élémentaire est semblable en ce qui concerne la stœchiométrie Sn/O. Les rapports d'intensité (et non de concentrations) sont trouvés égaux à 1.18 (zone blanche) et 1.21 (zone bleue). On note également dans les deux cas la présence de chlore et de carbone. La forme inhabituelle du pic de carbone provient de l'interférence avec le potassium.



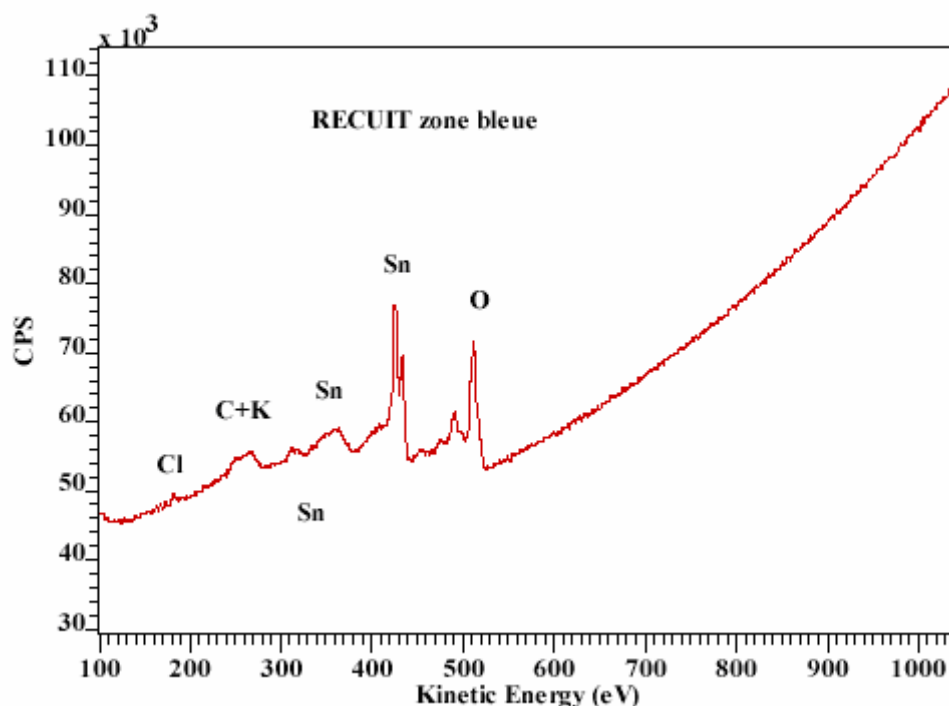


Fig II.22: Spectres Auger de couches minces SnO₂:F avant et après recuit

- On notera que ces résultats sont en accord avec ceux de la technique ESCA, à part pour le chlore, qui apparaît sur le spectre Auger de la zone blanche et pas sur le spectre ESCA de la zone blanche. On constatera toutefois que le pic Auger du chlore est d'intensité très faible sur l'Auger de la zone blanche, plus intense sur la zone bleue, ce qui est en accord avec le résultat ESCA, en admettant que la sensibilité était insuffisante sur le spectre ESCA. Il faut souligner aussi que ce n'est pas la même zone blanche qui a été analysée en Auger et en ESCA. De toutes les façons, il est logique de trouver du chlore pour la simple raison que le dépôt par spray pyrolyse engendre l'émanation du HCl et qu'il y a l'élément chlore dans la mixture de la solution à pulvériser.

e) Conclusions de l'analyse XPS :

- Des analyses de surface de surface de trois échantillons de SnO₂ ont été réalisées, l'un non recuit et les deux autres recuits.
- Il ne semble pas y avoir de grandes différences de composition élémentaire entre les zones blanches et les zones bleues des échantillons recuits. On notera toutefois une concentration plus faible en carbone sur les échantillons recuits. D'autre part, bien qu'il faille être prudent dans l'interprétation d'une variation de une ou deux unités dans les chiffres de concentration, le fait que quatre mesures distinctes pointent dans la même direction semble indiquer une légère **sous stœchiométrie en oxygène** dans les échantillons recuits, que ce soit dans les zones bleues ou dans les zones blanches.

Cela pourrait être expliqué par le fait que l'oxygène migre vers la couche interfaciale SiO₂ la rendant plus épaisse. Il y a donc apparition d'autres phases comme le Sn métallique et le SnO mais en faible quantité puisque les spectres XRD ne les font pas apparaître clairement.

- Les analyses en microscopie Auger confirment les résultats ESCA concernant la similitude de composition élémentaire entre les différentes zones des échantillons recuits.
- Le décalage du spectre de survol ESCA après recuit montre bien l'augmentation du travail de sortie des électrons de surface ce qui concorde bien avec les résultats de l'augmentation de la résistivité et la diminution de la mobilité obtenus avec les autres techniques de caractérisations citées ci-dessus.
- Une mesure de distribution du Sn3d par imagerie chimique en ESCA a également indiqué une absence de contraste entre les différentes zones des échantillons recuits, indiquant une concentration en Sn comparable.
- L'analyse chimique par ESCA sur C, O et Sn montre une similitude de la « chimie » du carbone, de l'oxygène et de l'étain entre l'échantillon non-recuit et les zones blanches de l'échantillon recuit #1.
- On peut suggérer, d'après toutes les analyses précédentes, et au vu de la micrographie MEB de l'échantillon recuit, que le fort contraste optique entre les différentes zones des échantillons recuits provient d'une différence d'épaisseur du dépôt du SnO₂ avec le recuit selon ces zones. Puisque cette même couche mince a une épaisseur régulière avec son bleu uniforme sur toute la surface.
- La liaison Sn-F a été trouvée lors de l'interprétation des spectres de survol ESCA, du fait que nos couches minces semi-conductrices sont dopées au fluor.

II.10 LE RECUIT SOUS DIFFERENTES AMBIANCES REDUCTRICES :

CO et (N₂/H₂)

Afin d'éviter que le SnO₂ devienne résistif avec le recuit à haute température de la sérigraphie, une idée s'impose d'elle-même : Faire le recuit sous une ambiance réductrice. Deux gaz ont été candidats :

- Le Monoxyde de carbone CO généralement utilisé dans les senseurs SnO₂ dans des températures ne dépassant pas les 400°C.
- Le mélange 90% N₂-10% H₂ généralement connu dans les procédés de passivation.

La morphologie de la surface des échantillons avec recuit sous atmosphère réductrice est observée par le MEB. Les points lumineux constatés sous (N₂/H₂) (Figure II.23a) sont dus à une forte présence d'étain, comme révélé par la caractérisation EDAX. Alors que sous CO et dans les mêmes conditions d'observation (figure II.23b), de petits amas de 0.2 µm de diamètre sont observés.

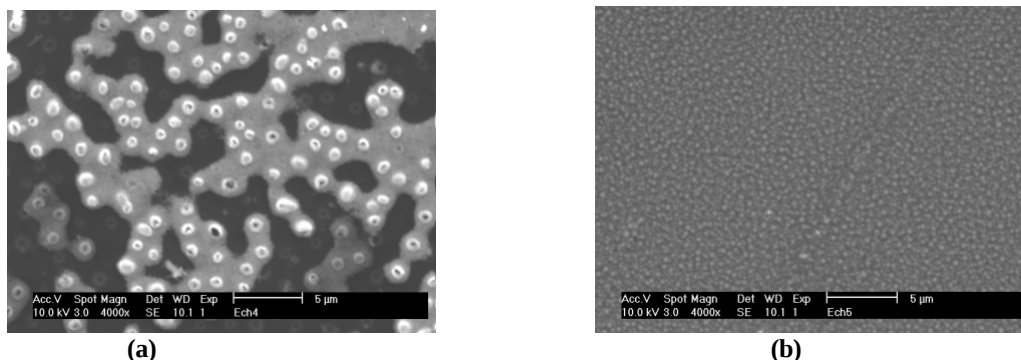
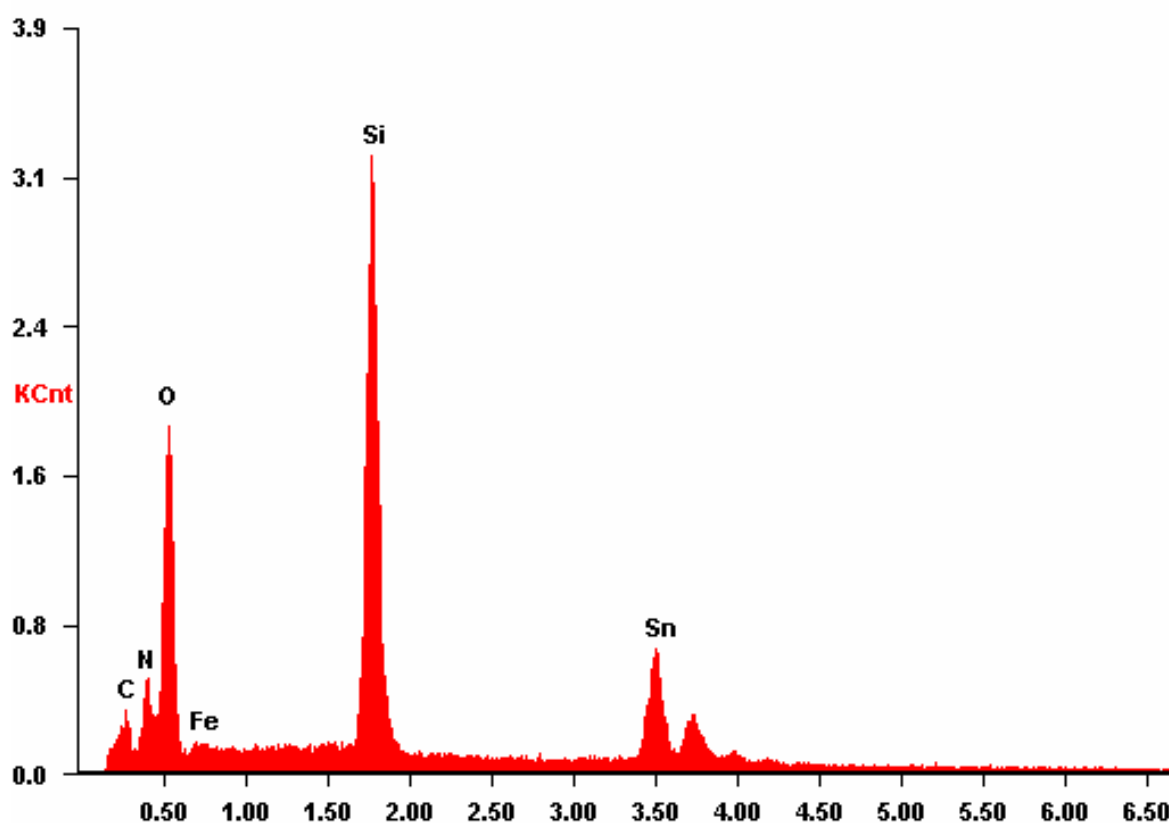


Fig II.23 : Observation MEB de films minces SnO₂:F avec recuit (a) sous N₂/H₂ (b) sous CO



Element	Wt %	At %
O K	34.77	79.82
SnL	65.23	20.18

Fig II.24 : Caractérisation EDAX d'un échantillon SnO₂ recuit sous (N₂/H₂) partie lumineuse

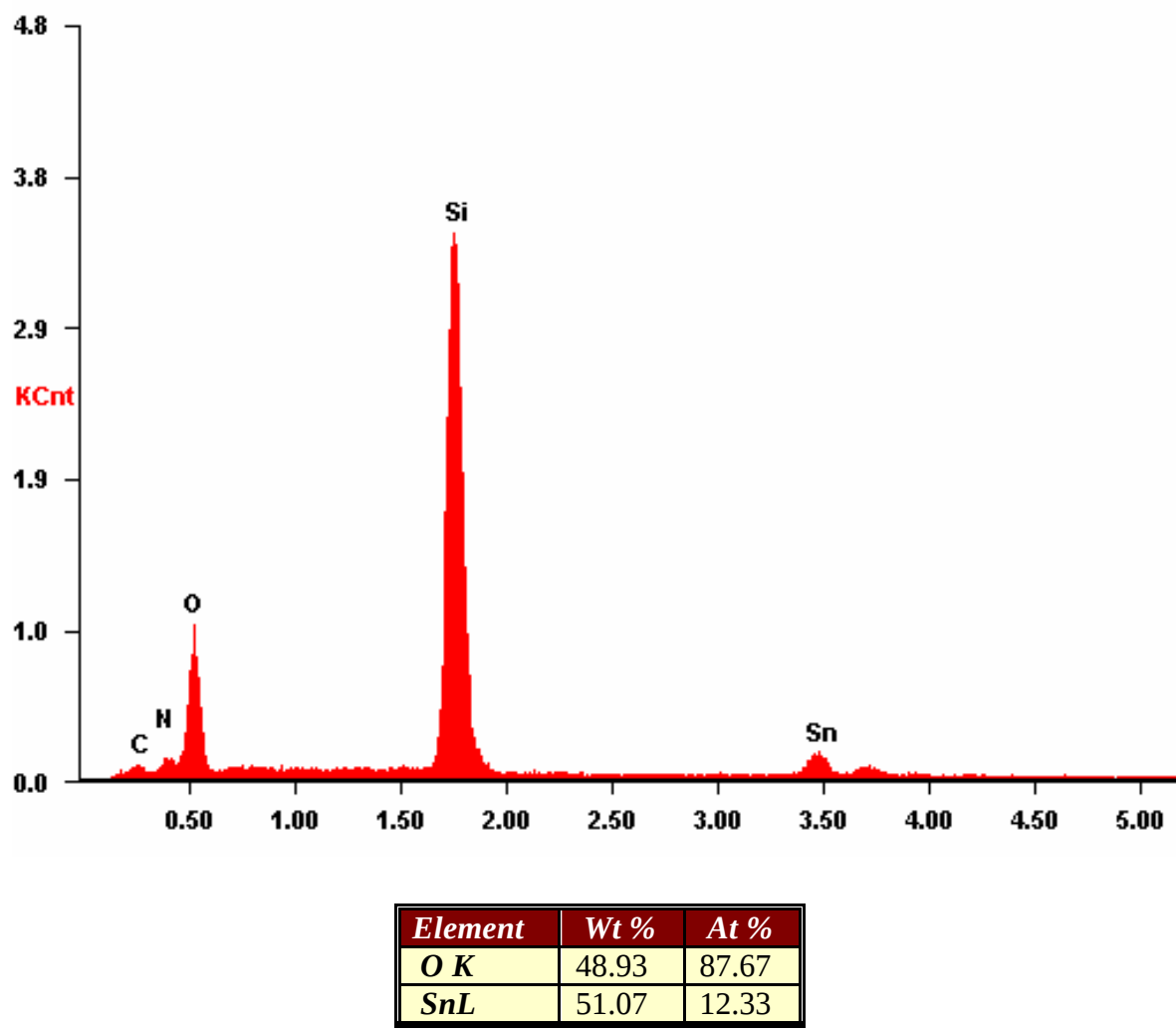


Fig II.25 : Caractérisation EDAX d'un échantillon SnO₂ recuit sous (N₂/H₂) partie sombre

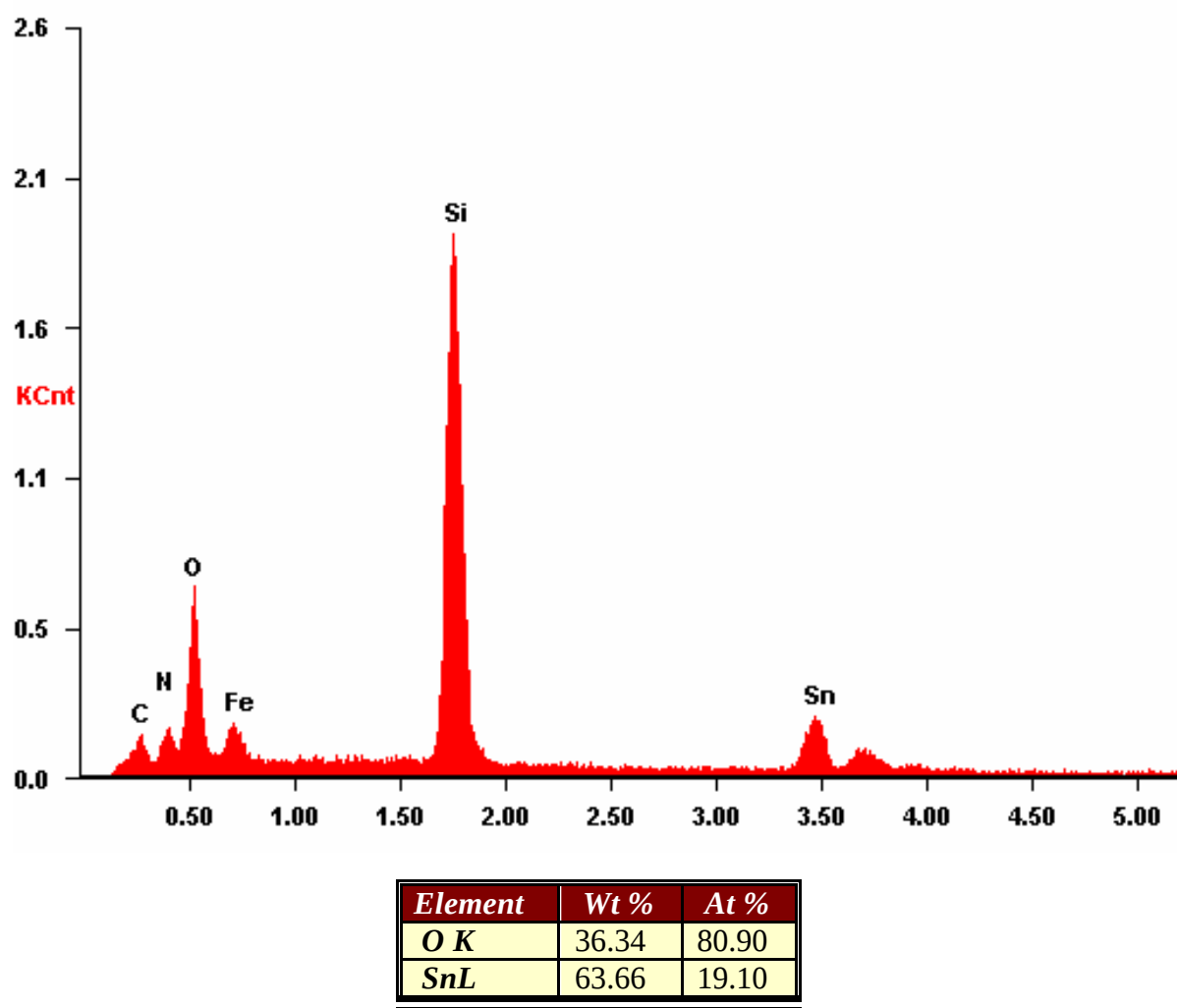


Fig II.26 Caractérisation EDAX d'un échantillon SnO₂ recuit sous CO

La partie lumineuse de l'échantillon SnO₂ recuit sous (N₂ /H₂) est due d'après la caractérisation EDAX à une forte présence de la phase Sn métallique.

En ce qui concerne l'échantillon avec recuit sous CO, il y a présence d'une seule zone sombre avec excès d'oxygène.

Caractérisation XRD des échantillons recuits sous monoxyde de carbone :

La figure II.27 montre le spectre XRD des échantillons recuits sous CO

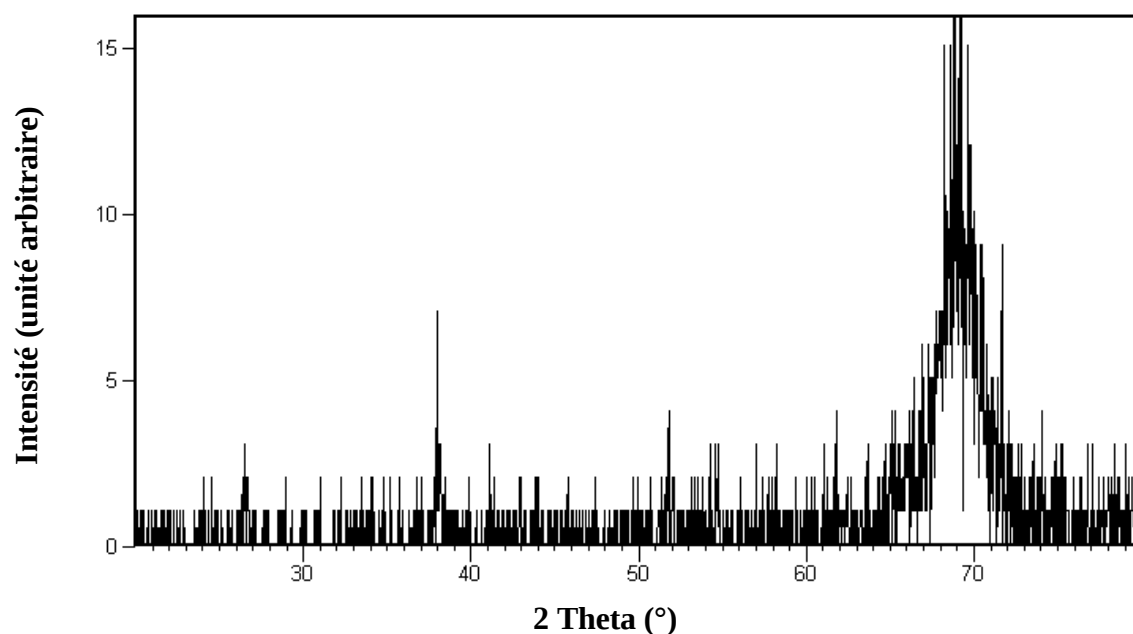


Fig.II.27: Spectre XRD des couches minces SnO₂:F sous CO

On remarque la présence des pics : (211), (310), (110), (200) et (301) selon leur ordre d'importance. L'orientation préférentielle devient (310) sous CO, alors qu'elle était (200) sous air et (211) sans recuit. Le calcul de la taille des grains selon la formule de Scherrer montre qu'elle augmente d'une décade ce qui conforte le caractère réducteur du CO comme explicité dans le tableau II.8 ci-dessous :

Tableau II.8 : Taille des grains des couches SnO₂:F recuites sous différentes atmosphères

	Avant recuit	Recuit sous air	Recuit sous CO
Taille des grains (nm)	8.62	4.53	63.85

Réflectivité des échantillons recuits:

La figure II.28 indique les réflectivités des films SnO₂:F avec et sans recuit. On remarque une absorbance croissante du côté des grands nombres d'onde qui pourrait dépendre de l'interaction causée par les petites particules.

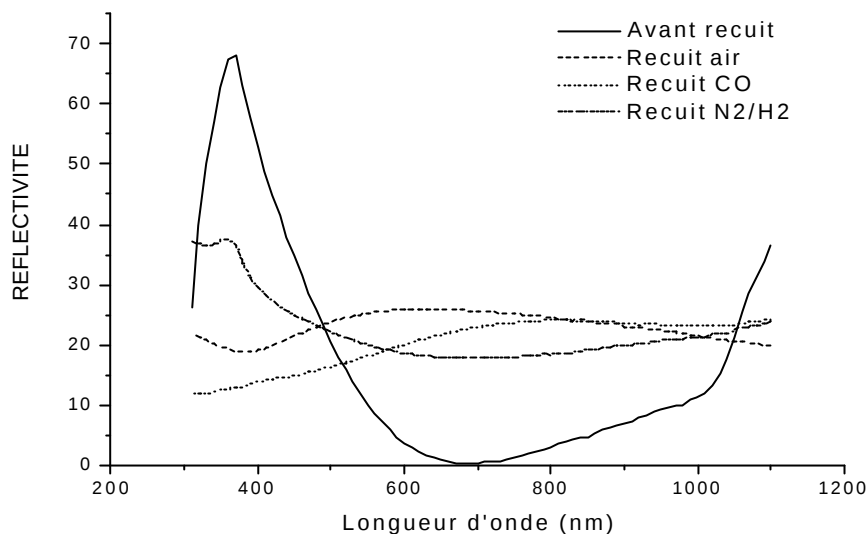


Fig.II.28: Réflectivité des couches minces SnO₂:F sous différentes atmosphères. Le calcul de la réflectivité moyenne pondérée au spectre solaire AM1.5 est résumé dans le tableau II.9 qui synthétise les propriétés optiques et électriques des échantillons SnO₂ dans différentes atmosphères de recuit.

Tableau II.9: Réflectivité moyenne et résistance carrée des échantillons SnO₂:F recuits sous différentes atmosphères

	Avant recuit	Recuit sous air	Recuit sous N ₂ /H ₂	Recuit sous CO
R_{moy} (réflectivité moyenne)	14.85%	23.08%	21.27%	20.09%

Le recuit sous CO montre une moindre dégradation de la réflectivité en plus de sa formidable qualité d'amélioration des propriétés électriques comme indiquées par la XRD ci-dessus.

II.10.1 Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes

Les valeurs de la résistance carrée avec et sans recuit à 830°C dans différentes atmosphères sont illustrées dans le tableau II.10.

Tableau II.10: Résistance carrée des couches SnO₂ avec recuit sous différentes atmosphères

	Sans recuit	Recuit Air	Recuit (N ₂ / H ₂)	Recuit CO
Résistance carrée ? /?	322	1468	12325	260

L'oxyde d'étain devient carrément résistant avec le recuit sous (N₂/H₂), alors que sous CO la résistivité décroît légèrement par rapport à l'échantillon sans recuit et bien en deçà de la valeur du recuit sous air. Cet intéressant résultat nous a motivé à faire des caractérisations additionnelles.

II.10.2 Rutherford back scattering(RBS)

Les spectres RBS des échantillons avant et après recuit :

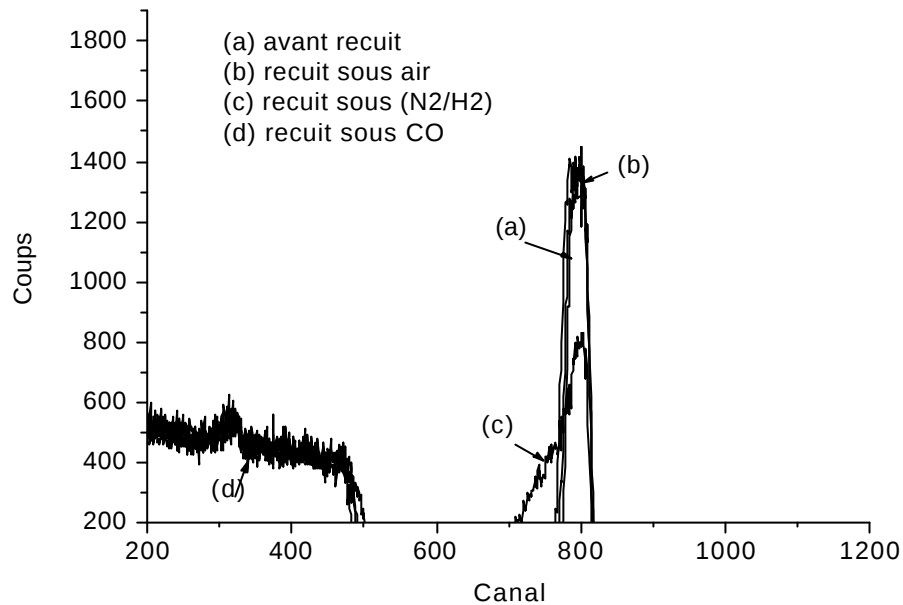


Fig II.29 : Spectres RBS des couches minces SnO₂:F avec et sans recuit

L'analyse et la simulation des spectres RBS, sont effectuées en utilisant le code RUMP. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.11 : Résultats de la simulation RBS des couches minces SnO₂:F avec et sans recuits dans différentes atmosphères Air, CO, N₂/H₂

Echantillon	# 1	# 2	# 3
sans	SnO ₂ .01 140.1 nm	-----	-----
Recuit sous air	SnO ₂ 165 nm	SnO ₂ Si 40 nm	-----
Recuit sous CO	SnO ₂ 155 nm	SnO ₂ Si 20nm	-----
recuit N ₂ /H ₂	SnO ₂ .2 30 nm	Sn ₃ O ₇ Si ₁₂ 345 nm	SiO ₂ 20 nm

On remarque que les recuits sous air et sous CO ont fait augmenter l'épaisseur du SnO₂ avec apparition d'une autre couche SnO₂Si. Alors que le recuit sous N₂/H₂ a provoqué l'annihilation de la couche SnO₂ et l'apparition d'une couche Sn₃O₇Si₁₂ rendant ainsi le SnO₂ très résistif.

II.10.3 Caractérisation FTIR

La technique de caractérisation Fourier Transform InfraRed spectrometry (FTIR) nous donne une idée sur les différentes transitions observées sur les couches minces SnO₂ avant et après recuit.

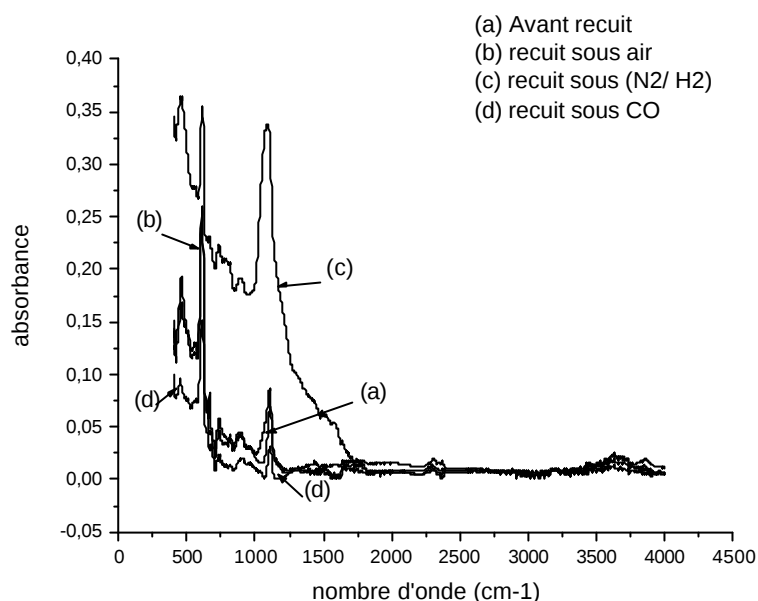


Fig II.30 : Spectres FTIR des couches SnO₂ :F

L'identification des pics FTIR est résumée dans le tableau suivant :

Tableau II.12 : Résultats de la caractérisation FTIR

Nbre d'onde (cm-1)	Vibration	Réf
460	SnO ₂ vibration dans le volume	[II.19], [II.20]
619	Elongation Si-H	[II.21]
737	SnO ₂ vibration dans le volume	[II.19]
743	Si-F	[II.22]
900	Sn-OH	[II.23]
1079	vibration SiO ₂	[II.24],[II.25] [II.26]
1200	transition VO+2-BC	[II.27]
1550	Vibration de la molécule d'eau H ₂ O	[II.28]
2300	C=O	[II.29]

Le pic de la vibration du SiO₂ est très important avec le recuit sous N₂/H₂ par rapport au CO. Cela sous-entend un épaissement de la couche interfaciale SiO₂ avec le recuit sous (N₂/H₂) rendant par conséquent le matériau très résistif.

II.10.4 CARACTERISATION SIMS:

Afin de mettre en valeur la couche interfaciale SiO₂, les couches minces SnO₂:F ont été caractérisées par la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) disponible à l'UDTS. Les spectres SIMS en dessous de 10⁵ coups/sec sont à négliger faute d'étalons.

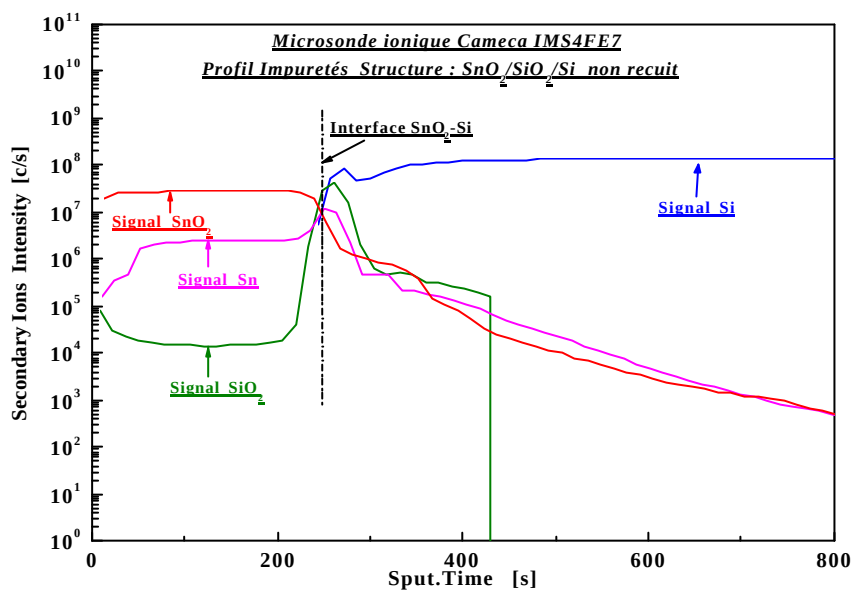


Fig II.31 : Courbe SIMS de couches minces SnO₂:F sans recuit

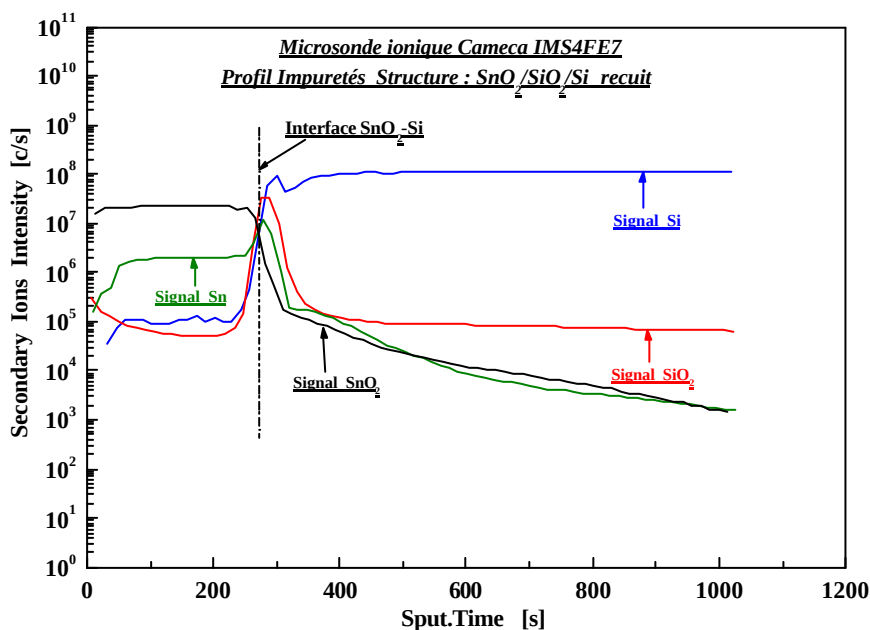


Fig II.32: Courbe SIMS de couches minces SnO₂:F avec recuit sous air

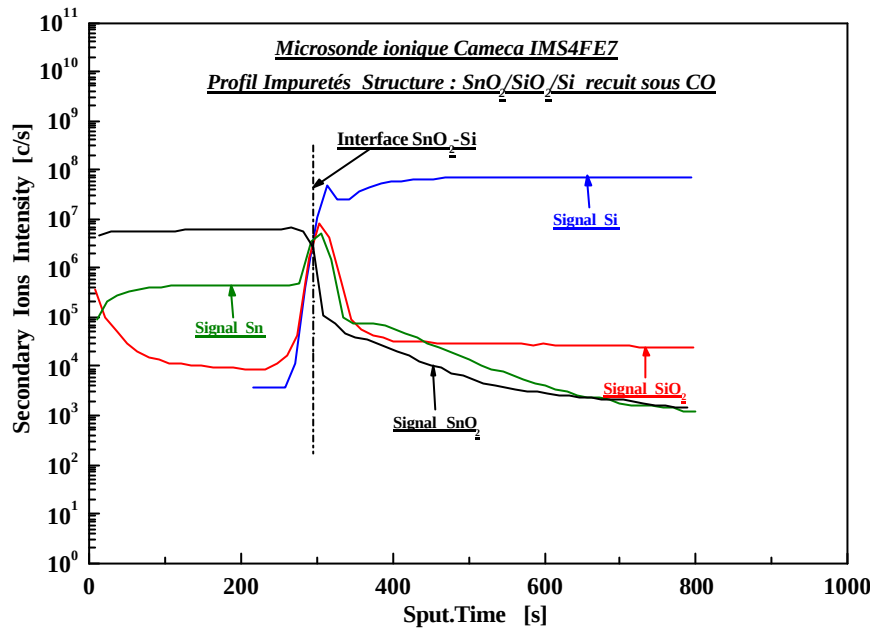


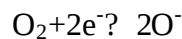
Fig II.33: Courbe SIMS de couches minces SnO₂:F avec recuit sous CO

L'analyse des courbes SIMS nous amène à déduire que l'interface SiO₂ est plus importante avec le recuit ou air, beaucoup moins que le recuit ou monoxyde de carbone. Ce résultat concorde très bien avec les déductions déjà obtenues avec d'autres caractérisations.

Analyses et commentaires :

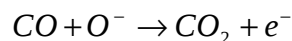
Pendant le recuit sous air, il y a forcément présence d'oxygène qui interagit avec le SnO₂ à haute température. Un phénomène d'adsorption se produit selon le modèle de Lennard-Djones et plus précisément une chimisorption.

Au contact de l'air pendant le recuit, le SnO₂:F adsorbe les molécules de di-oxygène et engendre leur dissociation et ionisation sous forme O⁻ (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.



D'où la réduction du nombre d'électrons dans la bande de conduction et par conséquent une diminution de la résistivité. Un second phénomène révélé par les caractérisations XPS, FTIR et RBS, consiste en la migration des atomes d'oxygène vers l'interface SnO₂/Si contribuant à l'épaississement de la couche interfaciale SiO₂.

Le recuit sous CO mène à l'adsorption de ce dernier et sa réaction avec le O⁻, donnant un électron à la bande de conduction et formant la molécule CO₂.



A chaque réaction du monoxyde de carbone avec l'adsorbat O⁻, il y a libération d'un électron. On peut dire que le recuit sous CO contribue à augmenter le nombre d'électrons et améliorer par conséquent la conductivité de l'oxyde d'étain comme cela est détaillé dans le paragraphe II.4.

II.11 CONCLUSION

Le frittage du contact métallique déposé par sérigraphie nécessite un recuit à haute température (830°C) sous air. Ce dernier engendre une dégradation de la conductivité des films SnO₂:F.

Ceci est dû principalement à:

- A un éloignement du niveau de Fermi de 0.37 eV par rapport à la bande de conduction d'après l'analyse des propriétés optiques.
- Une sous stœchiométrie du SnO₂ avec le recuit sous air, révélée par XPS, ce qui traduit une migration des atomes d'oxygène vers l'interface Si/SiO₂
- A l'épaississement de la couche interfaciale Si/SiO₂ comme démontré par les caractérisations FTIR, RBS et SIMS.
- La décroissance de la taille des grains et du libre parcours moyen confirme la dégradation de la conductivité.

L'emploi de deux atmosphères contrôlées (CO et N₂/H₂) a été proposé. Le (N₂/H₂) a rendu le matériau très résistif alors que le CO a amélioré la conductivité du SnO₂:F.

En conclusion, la fenêtre optique SnO₂:F sur silicium peut être adaptée à la métallisation par sérigraphie en effectuant le recuit à hautes températures sous monoxyde de carbone du moment que le CO préserve et améliore la résistivité du SnO₂. Cette originalité dans le procédé technologique a été protégée par un brevet d'invention.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [II.1] article trouvé sur l'adresse internet : www.ece.utexas.edu/courses/spring_04
- [II.2] ref.[E.F.Schubert, Schubert courses, band diagrams of heterostructures, <http://www.esce.rpi.edu/~Schubert>, 2003].
- [II.3] ref. [Chap.1 of heterostructures and quantum devices, W.R.Frensley and N.G.Einspruch editors, A volume of VLSI Electronics : Microstructure Science. (Academic press, San Diego) publication date: March 25, 1994].
- [II.4] Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques
- [II.5] P.Veluchamy, M.Tsuji, T.Nishio, T.Aramoto, H.Higuchi, S.Kumazawa, S.Shibutani, J.Nakajima, T.Arita, H.Ohyama, A.Hanafusa, T.Hibino and K.Omura, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 67 (2001) 179-185.
- [II.6] S.N.Danilchenko, O.G.Kukharenko, C.Moseke, I.Yu.Protsenko, L.F.Sokhodub and B.Sulkio-cleff, Cryst.Res.Technol. 37 (2002) 11, 1234-1240.
- [II.7] Cox, D.F., Fryberger, T.B., and Semancik, S., Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂(110) - 1 x 1 surface, Phys. Rev. B38, pp. 2072-2083 (1988).
- [II.8] G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, Thin Solid Films 190 (1990) 287-301.
- [II.9] S.Belgacem and R.Bennaceur, Rev.Phys. Appl. 25 (1990) 1245-1258.
- [II.10] A.Fujisawa, T.Nishino and Y.Hamakawa, Jap. J.Appl.Phys.27 (1988) 552-555.
- [II.11] "Practical surface analysis -Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M. P. Seah, Eds. Wiley and Sons, 1st edition 1983, 2nd edition (1990).
- [II.12] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" by C.D.Wagner *et al.*, Perkin-Elmer Corp.(1979).
- [II.13] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" by J.F.Moulder *et al.*, Perkin-Elmer Corp.(1992).
- [II.14] NIST XPS Database, NIST Standard Ref. Database 20, Version 3.3 (Web Version), (2000).
- [II.15] N.Fairley, www.casaxps.com, CasaXPS version 2.1.9 (2002)

- [II.16] A.Dilks in : C.R.Brundle and A.D.Baker (Ed.) “Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications”, Academic press, 4 (1981).
- [II.17] C. McGinley, S. Al Moussalami, M. Riedler, M. Pflughoefft, H. Borchert, M. Haase, A.R.B. de Castro, H. Weller and T. Möller., Eur. Phys. J. D 16 (2001) 225-228.
- [II.18] K.D. Childs, B.A. Carlson, L.A. LaVanier, J.F. Moulder, D.F. Paul, W.F. Stickle, and D.G. Watson , “Handbook of Auger Electron Spectroscopy”, 3rd edition, Physical Electronics, (1994).
- [II.19] R.Angelucci, A.Poggi, C.Critelli, L.Dori, F.Cavani, A.Parisini, A.Garulli, G.C. Cardinali and M.Fiorini; ESSDERC’97 Stuttgart (1997) – [http:// www.imec.be/essderc/papers-97](http://www.imec.be/essderc/papers-97).
- [II.20] N. Leon and M. I.Aponte ; Proc. of the Nat. Conf. on Undergrad. Res., Indiana (2004) 15-17.
- [II.21] I.Pereyra, M.Np. Careno, R.J.Prado, M.H.Tabacniks, M.C.A.Fantini; Brazilian J. of Phys., 27/A (1997) 150-153
- [II.22] Internet site, <http://www.webbook.nist.gov> .
- [II.23] Ü.Kersen and M.R.Sundberg ; J. of the Electrochem. Soc.; 150 (6) (2003) H129-134.
- [II.24] N.Tomozeiu, J.J. van Hapert, E.E. van faassen, W.Arnoldbik, A.M.Vredenberg, F.H.P. M.Habraken; J. of Optoelectro. and Advanced Mater., 4 (2002) 513-521.
- [II.25] F.Hamadache, C.Renaux, J.-L. Duvail, and P.Bertrand, Phys. Stat. Sol. (a) 197 (2003) 168-174.
- [II.26] K.T.Queeney, Y.J.Chabal, M.K.Weldon and K.Raghavachari, Phys. Stat. Sol. (a) 175 (1999) 77-87.
- [II.27] S.Hahn; Dissertation : “SnO₂ thick film sensors at ultimate limits” - Der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls - Universität Tübingen, (2002).
- [II.28] K.Fahmy; Biophysical Journal Volume 75 September 1998 1306-1308.
- [II.29] M. Daturi, L. G. Appel, Anais do 11^o Congres. Braseleiro de Catàlise - Rio Grande do Sul, (2001) 1-6.

CHAPITRE III

**SIMULATION NUMERIQUE
D'UNE CELLULE SOLAIRE A
BASE DE SILICIUM AVEC SnO_2 :F
FENETRE OPTIQUE**

III.1 INTRODUCTION

Bénéficiant de l'essor remarquable de la technologie des semi-conducteurs et de la microélectronique en particulier, le développement d'outils de conception assisté par ordinateur permet de simuler un dispositif et d'en optimiser les paramètres physiques et technologiques préalablement à sa fabrication. Les coûts exorbitants d'investigations expérimentales s'en trouvent ainsi considérablement réduits, de même que les risques liés à la manipulation prolongée de produits chimiques et de gaz hautement nuisants [III.1].

Le fonctionnement de la cellule est décrit par la résolution des équations de transport du semi-conducteur en régime stationnaire ; ces équations sont de type elliptique, non linéaires avec aux limites des conditions de Neumann et Dirichlet. L'approche analytique étant exclue, le recours à des méthodes numériques itératives s'impose par la mise en œuvre de la méthode des différences finie à cinq points et le schéma de Scharfetter-Gummel pour la discrétisation spatiale du système pouvant comporter plusieurs milliers d'équations. La résolution de ces équations est vraiment lourde et fastidieuse.

Dans ce contexte et parallèlement à l'étude expérimentale, notre tâche dans cette étude consiste à la modélisation et simulation de dépôts de couches minces d'oxyde d'étain sur une jonction de silicium.

Rappelons que les couches minces du SnO_2 présentent des propriétés optimales pour être utilisées comme couches transparentes et conductrices.

On se propose donc d'effectuer une simulation numérique d'une cellule solaire à base de silicium avec une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ comme fenêtre optique.

Nous devons par conséquent investiguer les paramètres physiques de l'oxyde d'étain dopé au fluor.

Le $\text{SnO}_2:\text{F}$ étant un semi-conducteur dégénéré, la physique qui le régit est bien loin de celle du silicium.

La statistique de Boltzmann n'est plus de rigueur, il faut avoir recours à la statistique de Fermi-Dirac. En plus du rétrécissement du gap, il y a apparition d'une différence entre le gap optique et électrique et les niveaux donneurs deviennent peu profonds (shallow levels).

Les semi-conducteurs dégénérés à large gap énergétique doivent être considérés comme des semi-conducteurs avec une bande de conduction non parabolique.

La variation de la masse effective avec la concentration des électrons peut être expliquée grâce au modèle de non parabolicité qui affecte les mécanismes d'interaction pour des concentrations élevées des électrons.

Les donneurs ionisés et les pièges (vacances) à oxygène dans le volume de la couche mince agissent comme des centres d'interaction.

III.2 PRESENTATION DES LOGICIELS UTILISES

Chaque étape du procédé technologique implique une série de modifications chimiques et physiques sur la tranche de silicium et à sa surface.

Une génération de modèles s'est développée pour simuler l'effet des conditions de fabrication sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Ceci permettra d'avoir une

meilleure compréhension de la physique des dispositifs photovoltaïques, et plus particulièrement les cellules solaires à base de silicium.

Une présentation des deux principaux logiciels qui vont être utilisés (PC1D et SCAPS) est résumée dans ce qui suit :

III.2.1 Le logiciel PC1D

Le logiciel PC1D, a été développé au centre de recherche de microélectronique de l'Université de New South Wales en Australie. C'est l'un des simulateurs largement répandu pour la modélisation des cellules photovoltaïques [III.2]. Le programme, écrit en langage Pascal, résout des équations non linéaires dépendant du temps pour le transport des électrons et des trous dans les dispositifs semi conducteurs, particulièrement les cellules solaires [III.3].

Le programme est interactif, incorporant :

- un bilan de fenêtres de dialogues tabulées pour introduire les données physiques et géométriques.
- des affichages graphiques pour examiner les résultats.

Le *PC-1D* est un logiciel qui résout les équations non linéaires de transport quasi-unidimensionnel des électrons et des trous dans des dispositifs à semi-conducteur, notamment dans les dispositifs photovoltaïques à une dimension par l'utilisation de la méthode des éléments finis [III.3,III.4].

Méthodologie :

- L'exploitation du logiciel nécessitera la détermination des données spécifiques au matériau SnO_2 tel que :
 - La permittivité.
 - La structure de bande (l'énergie de gap, l'affinité électronique, la concentration intrinsèque et le rapport N_c/N_v).
 - Les paramètres de recombinaison (coefficient Auger, influence du dopage en volume et en surface).
 - La mobilité des électrons ainsi que les trous.
 - L'indice de réfraction.
 - Le coefficient d'absorption.
- Une fois la collecte des paramètres physiques et électroniques est achevée, il faut adapter ces paramètres à l'application ciblée (hétéro structure).
- La mise en œuvre des programmes permettra de démontrer la fiabilité tout en comparant avec les procédés expérimentaux.

Résultats Attendus :

Le programme PC1D fournit des résultats sous forme d'affichages graphiques montrant des valeurs physiquement significatives tel que :

Courbes courant-tension I-V :

En polarisation directe de l'échantillon, les courbes I-V permettent de déterminer le courant de saturation le facteur de qualité et la résistance en série.

Aux forts courants, on a l'influence de la résistance série de la structure qui se traduit par une courbure de la caractéristique $h(I) = f(V)$. L'effet de la résistance série est important, elle provoque un courant direct opposé au photocourant engendrant une baisse du rendement.

L'exploitation de la partie linéaire de la courbe $\ln(I) = f(V)$ donne la valeur du facteur du qualité de la structure. Ce facteur traduit l'écart par rapport à une diode, où la conduction se fait uniquement par diffusion, il traduit aussi l'existence des défauts cristallographiques.

Le rendement quantique interne IQE(l) :

Le rendement quantique interne représente le rapport entre le nombre de porteurs collectés et le nombre de photons traversant la surface du dispositif. Ce rendement est calculé numériquement par le logiciel PC1D en fonction de la longueur d'onde l .

Longueur de diffusion des porteurs minoritaires :

Sous l'effet de l'éclairement il se produit une diffusion des porteurs minoritaires qui vont se déplacer vers les régions où leurs concentrations sont plus faibles. Ainsi le PC1D permet de tracer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires en fonction de la position.

Densité de courant : La variation de la densité de courant (Ampère par centimètre carré) des électrons et des trous est tracée en fonction de la position. Ainsi, on peut déduire la densité de courant total qui est la somme du courant des électrons et les trous [III.5].

III.2.2 Le logiciel SCAPS 2.5

Le logiciel SCAPS 2.5, a été développé au département électronique et information des systèmes (ELIS) à l'Université de Gent en Belgique. **SCAPS-1D** est écrit comme étant un programme d'application du logiciel "LabWindows/CVI".

SCAPS-1D (a Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension) a été développé pour simuler réellement les caractéristiques électriques (DC et AC) de cellules solaires en couches minces à hétérojonction. Il a été surtout testé pour les cellules solaires à base de CdTe et

Cu (In, Ga)Se₂.

Le programme **SCAPS-1D** résout les équations pour des structures contenant un certain nombre de couches semi-conductrices qui ont un profil de dopage arbitraire (comme fonction de la position), avec une distribution énergétiques arbitraires des niveaux profonds des donneurs ou des accepteurs sous différents types d'éclairement. Des itérations de résolutions des équations sont faites jusqu'à convergence de l'algorithme.

SCAPS-1D a été introduit dans la littérature avec les articles [III.6, III.7]

Alors que les algorithmes de **SCAPS** sont détaillés dans les références [III.8]

Les applications de la simulation en utilisant **SCAPS** peuvent être consultés dans les références [III.9, III.12].

Le SCAPS contient un ensemble de fenêtres. La fenêtre principale est appelée “*action panel*”. Elle nous permet de poser le problème, d’introduire les paramètres de notre structure et d’exécuter le programme tout en ayant accès aux résultats par des panneaux : « Energy band *EB*, Current density voltage *IV*, Capacitance voltage *CV*, Capacitance frequency *Cf* et Quantum Efficiency *QE* ».

III.3 PHYSIQUE D’UN SEMI-CONDUCTEUR DEGENERE

Le SnO₂ est généralement dopé au fluor. Ce dernier ramène de meilleures performances comparées aux dopants métalliques dans les TCO (Transparent Conducting Oxides). La bande de conduction des oxydes semi-conducteurs provient généralement des orbitales du métal.

Si un dopant métallique est utilisé ; il devient électriquement actif quand il substitue le métal de base (comme le zinc ou l’étain).

En conséquence, la bande de conduction reçoit une forte perturbation de chaque dopant métallique. La conduction des électrons est augmentée.

Le dopage fait augmenter le nombre de porteurs alors qu’un très fort dopage peut réduire la mobilité à cause de différents mécanismes de dispersion-diffusion (scattering), etc. Les couches minces polycristallines sont dominées par l’interaction des joints de grains.

On peut dire qu’il y a trois types d’interactions possibles dans le SnO₂ :F [III.13].

- Interaction des phonons acoustiques (joints de grains)
- Interaction des impuretés neutres
- Interaction des impuretés ionisées

En plus du fait que les vacances d’oxygène contribuent à la conduction en produisant des sites donneurs. Ceci se produit en réduisant le cation auquel est attaché l’oxygène en créant une liaison pendante c.à.d une paire électron-trou. Ces électrons, dès qu’ils reçoivent l’énergie nécessaire (l’énergie d’activation du défaut) peuvent passer à la bande de conduction.

Un semi-conducteur fortement dopé se comporte presque comme un métal.

Les semi-conducteurs dégénérés à large gap énergétique doivent être considérés comme des semi-conducteurs avec une bande de conduction non parabolique [III.14].

La variation de la masse effective avec la concentration des électrons peut être expliquée grâce au modèle de non parabolicité qui affecte les mécanismes d’interaction pour des concentrations élevées des électrons.

Les donneurs ionisés et les pièges (vacances) à oxygène dans le volume de la couche mince agissent comme des centres d’interaction.

La symétrie sphérique de la bande de conduction du SnO₂ suit la relation de dispersion $E(k)$:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} = E + CE^2 \quad (1)$$

m_0^* : la masse effective au minimum de la bande de conduction

C : constante

En utilisant l’expression pour la masse effective:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2 k} \frac{dE}{dk} \quad (2)$$

l'équation précédente devient :

$$m^* = m_0^*(1 + 2CE) \quad (3)$$

Dans le cas de bandes paraboliques, m^* coïncide avec la masse effective m^* obtenue à partir de la dérivée seconde de E par rapport à k .

La masse effective est fonction de l'énergie et de la concentration des électrons n .

Afin de déterminer l'expression exacte de $m^*(n)$ on utilise :

$$n = \frac{1}{3p^2} \int_0^{\partial f_0 / \partial E} k^3(E) dE \quad (4)$$

où f_0 est la distribution de Fermi-Dirac.

En calculant le vecteur d'onde en fonction de l'énergie de l'équation. (1) et la remplaçant dans l'équation (4) avec l'approximation de dégénérescence complète :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} = d(E - E_f)$$

On obtient une équation de la concentration des électrons en fonction de l'énergie de Fermi.

La solution de cette équation nous mène à :

$$E_f = \frac{1}{2C} \left[\left\{ 1 + 2C \frac{\hbar^2}{m_0^*} (3p^2 n)^{2/3} \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad (5)$$

En combinant les équations (5) et (3), la masse effective au niveau de Fermi peut s'écrire :

$$m^* = m_0^* \left\{ 1 + 2C \frac{\hbar^2}{m_0^*} (3p^2 n)^{2/3} \right\}^{1/2} \quad (6)$$

La théorie de non parabolicité de la bande de conduction suppose que les impuretés ionisées forment une charge immobile agissant comme des centres Coulomb d'interaction. Les charges mobiles sont des écrans. On peut supposer que le gaz d'électrons dégénérés forme une bande d'énergie sphérique. On obtient :

$$m_{cc} = m(E_f) = \frac{3p\hbar^3 (4pe_0e_s)^2}{2e^3} \frac{n}{N_I} \frac{1}{F_{cc}} \frac{1}{m^{*2}} \quad (7)$$

Avec e_s : La constante diélectrique basse fréquence

N_I : Concentration des charges ionisées

F_{cc} : la fonction écran

$$F_{cc}(x_0, x_1) = \left\{ 1 + \frac{4x_1}{x_0} \left(1 - \frac{x_1}{8} \right) \ln(x_0 + 1) - \frac{x_0}{x_0 + 1} - 2x_1 \left(1 - \frac{5}{16}x_1 \right) \right\}$$

$$\text{Avec } x_0 = p^2 \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3} \frac{e_0 e_s \hbar^2 n^{1/3}}{e^2 m^*} \quad \text{et } x_1 = 1 - \frac{m_0^*}{m^*}$$

Dans le cas d'une bande parabolique, $m^* = m_0^*$

La relation de neutralité s'écrit : $N_d = n + n_t$

Avec N_d : Concentration des donneurs

N_t : Concentration des vacances

La concentration des centres d'interaction s'écrit :

$$N_I = N_d + n_t = n + 2n_t$$

L'équation (7) se réduit à :

$$m_{cc} = \frac{3p}{2} \frac{(4pe_0e_s)^2 \hbar^3}{e^3} \frac{1}{F_{cc}} \frac{n}{n + 2n_t} \frac{1}{m^{*2}}$$

Interaction des joints de grains :

L'interaction des joints de grains et des pièges de charges à l'interface avec les charges libres d'un semi-conducteur dégénéré contribue à la réduction de la mobilité Hall μ_H .

L'absorption due à la free carrier absorption est donnée par la relation [III.15]:

$$A_{freecarrier} = \frac{l^2 e^3 N t}{4p^2 e_0 c^3 n m^{*2} m}$$

La dégénérescence de l'oxyde d'étain dopé au fluor conduit les bandes de valence et de conduction à développer des queues de bandes qui pénètrent dans la bande interdite et contribue à l'instar du silicium fortement dopé au rétrécissement du gap [III.16].

L'ensemble des développements théoriques présentés jusqu'à présent nous permettra de mieux comprendre et quantifier les paramètres physiques de l'oxyde d'étain dopé au fluor

III.4 INVESTIGATION DES PARAMETRES PHYSIQUES DU SnO₂:F

L'investigation des paramètres physiques du SnO₂ se fera sur deux approches. La première, semi empirique, se basera sur les données déduites des caractérisations des couches SnO₂:F déposées expérimentalement par spray pyrolyse. La seconde, théorique, se fera par la compréhension des mécanismes qui régissent les couches minces fortement dégénérées.

L'absorption des couches SnO₂:F a été introduite à partir du spectre expérimental de nos couches d'oxyde d'étain dopé au fluor déposées par spray pyrolyse. Nous avons inséré notre spectre expérimental du chapitre II [III.17], l'épaisseur de la couche déposée est de 0.13µm et son gap énergétique est de 3.8eV (Toujours d'après le chapitre II) [III.17].

La permittivité est 9 selon les réf. [III.18] et [III.19] où Gloeckler et al. présentent le SnO₂:F sur une cellule CIGS.

La concentration des porteurs majoritaires est dictée par le souci de vouloir préserver la transparence, il ne faut pas dépasser les $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [III.20].

Le fait que le SnO₂:F est un semiconducteur dégénéré, le nombre important des porteurs libres à savoir les électrons créent un nuage qui rend la mobilité plus faible et égale sans grand écart la mobilité Hall de la couche mince. Nous avons pris par conséquent la valeur de la mobilité égale à $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ la mobilité Hall mesurée dans le chapitre II [III.17] et [III.20].

En partant des travaux de Gloeckler et al. qui donnent les valeurs de N_c et N_v :

$$N_c = 2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad N_v = 1.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

D'après l'équation de la concentration intrinsèque:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

Avec $E_g = 3.8 \text{ eV}$, on déduit que sa valeur pour le SnO₂ est de l'ordre de 10^{-14} cm^{-3} .

La valeur de la concentration intrinsèque est logique car du moment que le semiconducteur est fortement dégénéré, la concentration des électrons est très grande, cela sous-entend que les trous se trouvent vraiment minoritaires.

En utilisant l'équation d'équilibre des semiconducteurs :

$$np = n_i^2$$

$$n - p^- \quad n_i \gg 0$$

Cela concorde bien avec les travaux de F.J.Aranda et al. qui mentionnent qu'en règle générale les TCO ont à 1000°C la même concentration intrinsèque que le silicium à 300°C [III.21].

La forte dégénérescence conduit la couche $\text{SnO}_2:\text{F}$ à se comporter comme un métal et obéit donc au modèle de Drude des électrons libres avec une pulsation plasma ω_p .

Pour l'oxyde d'étain non dopé, la mobilité est de l'ordre de $\mu \sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et la concentration des électrons est inférieure à 10^{18} cm^{-3} , la concentration des vacances d'oxygène V_{O}^2 avoisine les 10^{17} cm^{-3} .

Pour l'oxyde d'étain dopé au fluor, la concentration des électrons dépasse les 10^{20} cm^{-3} ce qui signifie que la concentration du fluor F^+ est plus de 10^{20} cm^{-3} .

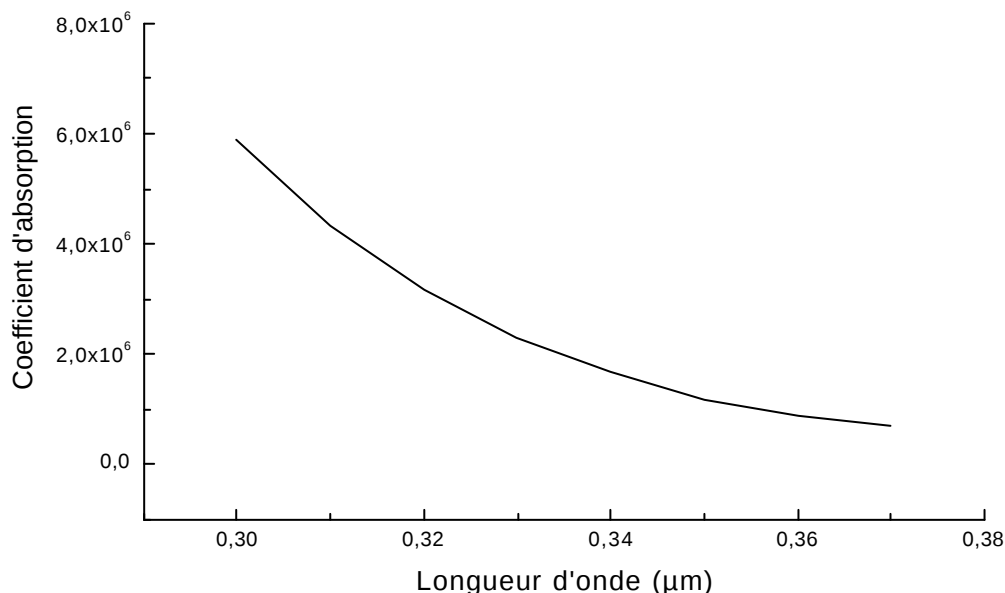
Malgré que la concentration des ions croît avec le dopage au fluor, la mobilité ne décroît pas, elle augmente de $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour notre cas.

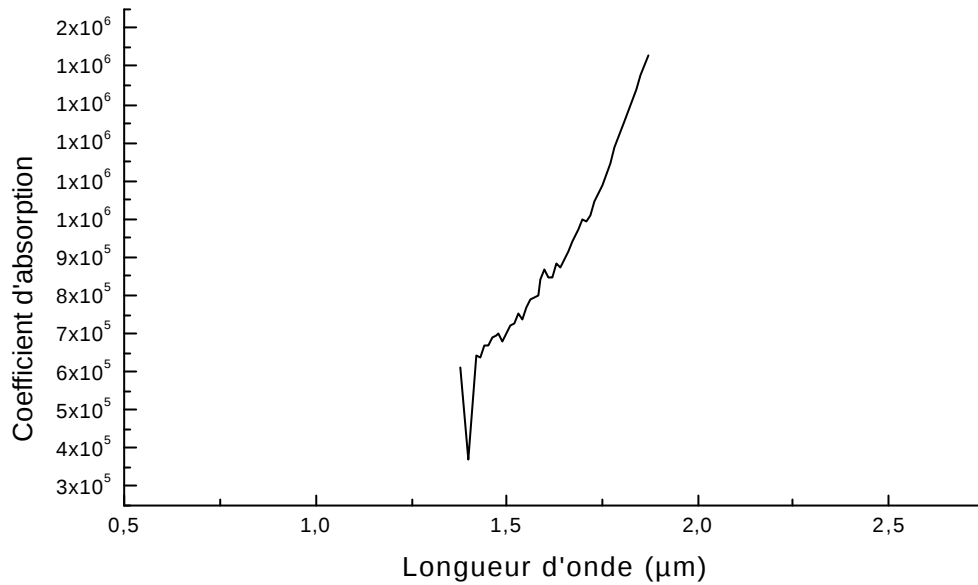
Ce qui indique que l'interaction des ions n'est pas dominante dans le mécanisme d'interaction de $\text{SnO}_2:\text{F}$ [III.22].

Les valeurs des paramètres des trous importent peu du moment que leur présence est pratiquement quasi-nulle.

La valeur du dopage du substrat silicium est la valeur réelle de la diffusion solide du silicium avec les sources PDS (voir chapitre IV) pour une jonction entre 0.6 et 0.8 μm .

Le Tableau III.1 résume tous les paramètres cités dans ce paragraphe.





FigIII.1: Spectre d'absorption des couches minces d'oxyde d'étain dopées au fluor

III.5 RESULTATS DE LA SIMULATION

III.5.1 Avec le PC1D

Pour effectuer cette simulation nous avons tout d'abord considéré la structure globale $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ puis $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{P})$ et enfin la jonction classique $\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$. Le but de cet exercice est de voir réellement la contribution de la fenêtre optique à base d'oxyde d'étain dopé au fluor sur une jonction classique au silicium et sur un substrat de silicium par rapport à une jonction de silicium.

1. $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$

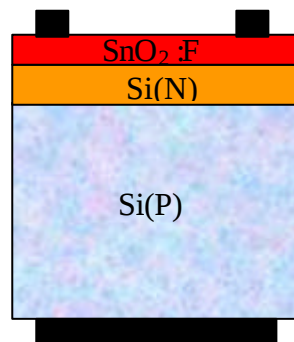


Fig III.2 : Cellule solaire $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ proposée à la simulation

Tableau récapitulatif des paramètres introduits dans la simulation PC1D :

Tableau III.1 : Paramètres de la structure $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ introduits dans la simulation

Superficie du dispositif	1cm^2
1^{ère} région du dispositif	$\text{SnO}_2:\text{F}$
Epaisseur	$0.13\mu\text{m}$
Mobilité des électrons	$15\text{ cm}^2/\text{Vs}$
Mobilité des trous	$2500\text{ cm}^2/\text{Vs}$
Constante diélectrique	9
Energie de gap	3.8eV
Concentration intrinsèque des porteurs à 300K	10^{-14} cm^{-3}
Indice de réfraction	1.9
Coefficient d'absorption	SnO2.abs (courbe expérimentale)
Dopage type n	5×10^{20}
Recombinaison dans le volume	$\tau_n=1000\text{ }\mu\text{s}$; $\tau_p=1000\text{ }\mu\text{s}$
2^{ème} région du dispositif	$\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$
Epaisseur	$350\mu\text{m}$
Mobilité des électrons	A partir du modèle interne pour le Silicium
Mobilité des trous	
Constante diélectrique	11.9
Energie de gap	1.124eV
Concentration intrinsèque des porteurs à 300K	10^{10} cm^{-3}
Indice de réfraction	3.58
Coefficient d'absorption	A partir du modèle interne pour Si du PC1D
Free carrier absorption	A partir du modèle interne pour Si du PC1D
Dopage du substrat type p	$1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$
Dopage du substrat type n	$1.85 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$
Recombinaison dans le volume	$\tau_n=1000\text{ }\mu\text{s}$; $\tau_p=100\text{ }\mu\text{s}$

Dans la physique classique qui régit les mécanismes dans le silicium dégénéré, la concentration intrinsèque n_0 modifiée par debye-einstein a été la première approche pour l'adapter au $\text{SnO}_2:\text{F}$ dégénéré. Nous avons au début, remplacé cette valeur pour le SnO_2 . Cela a donné des résultats erronés.

La caractéristique I(V) de cette cellule est donnée dans la figure qui suit :

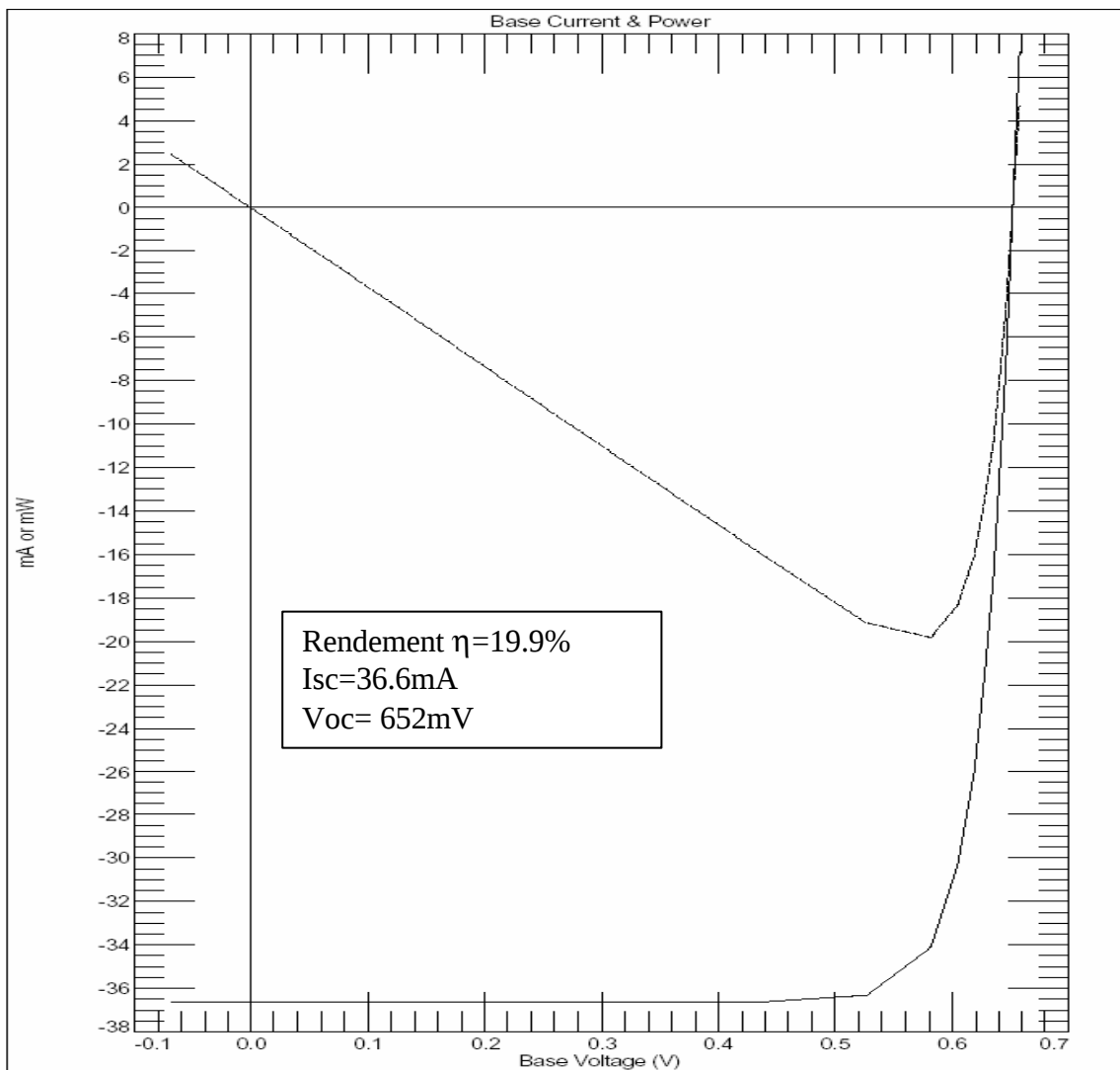


Fig III.3 : Courbe I(V) de la cellule $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$

2. $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{P})$

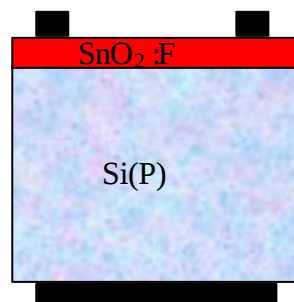


Fig III.4 : Cellule solaire $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{P})$ proposée à la simulation

Pour la simulation de cette cellule, nous avons juste repris le tableau précédent en enlevant la jonction $\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$. La caractéristique $I(V)$ est donnée dans la figure III.4 qui suit :

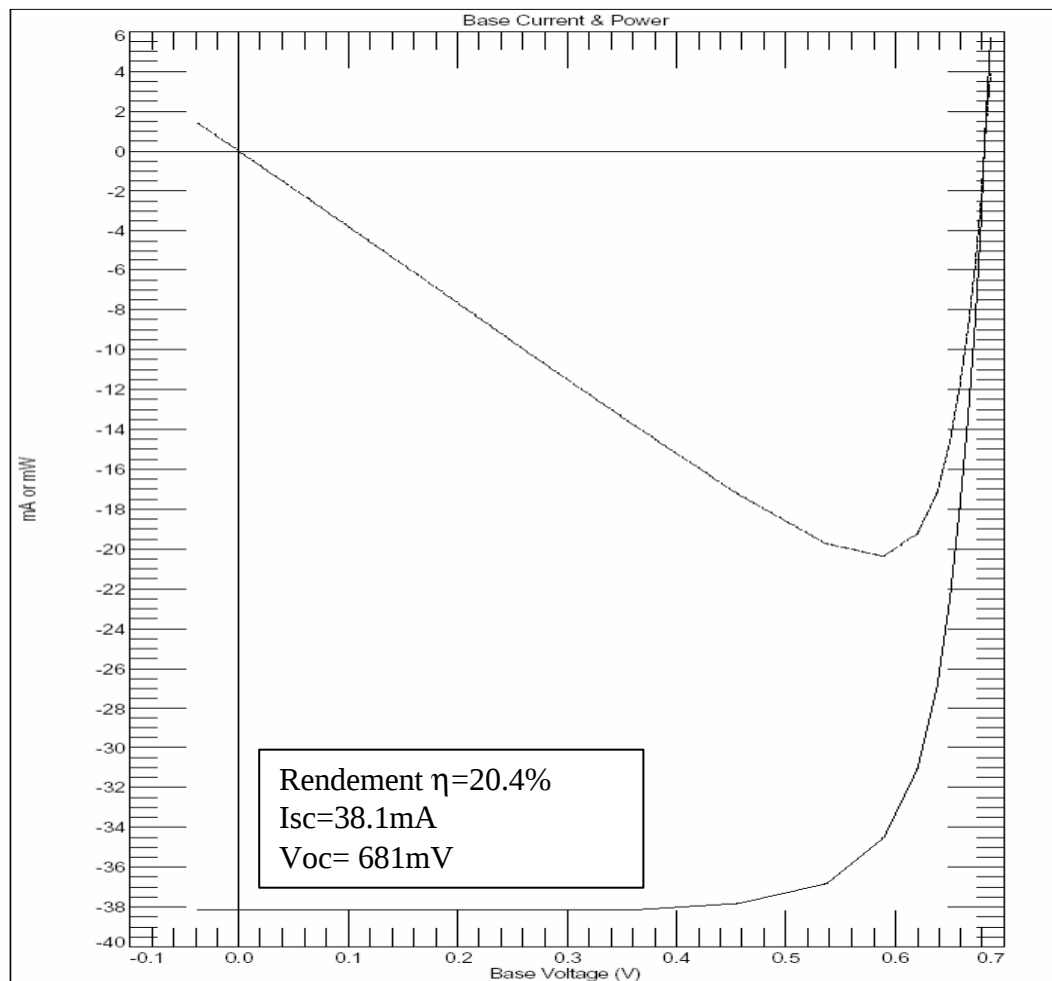


Fig III.5 : Courbe $I(V)$ pour cellule $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{P})$

3. $\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$

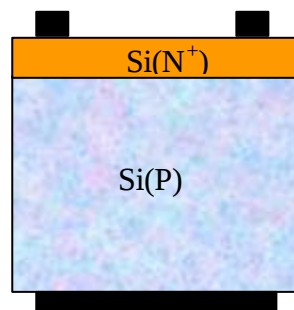


Fig III.6 : Cellule solaire $\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ proposée à la simulation

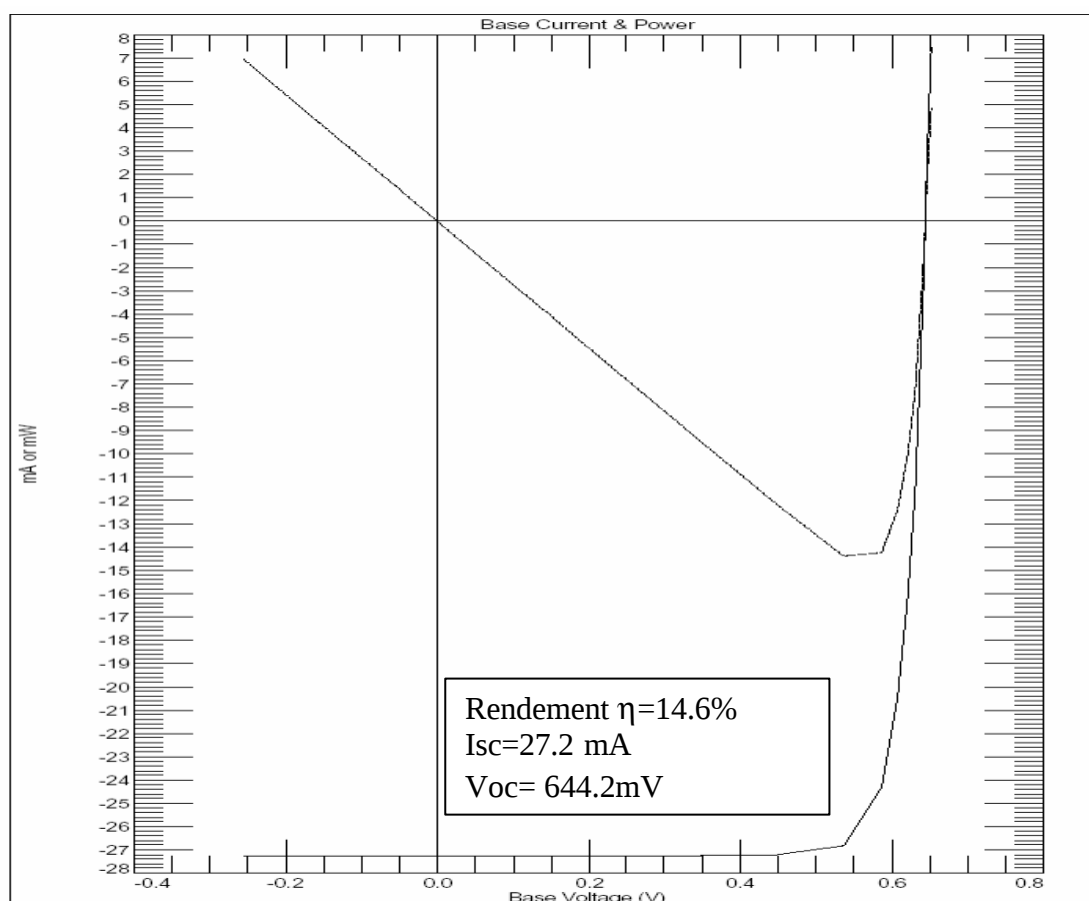


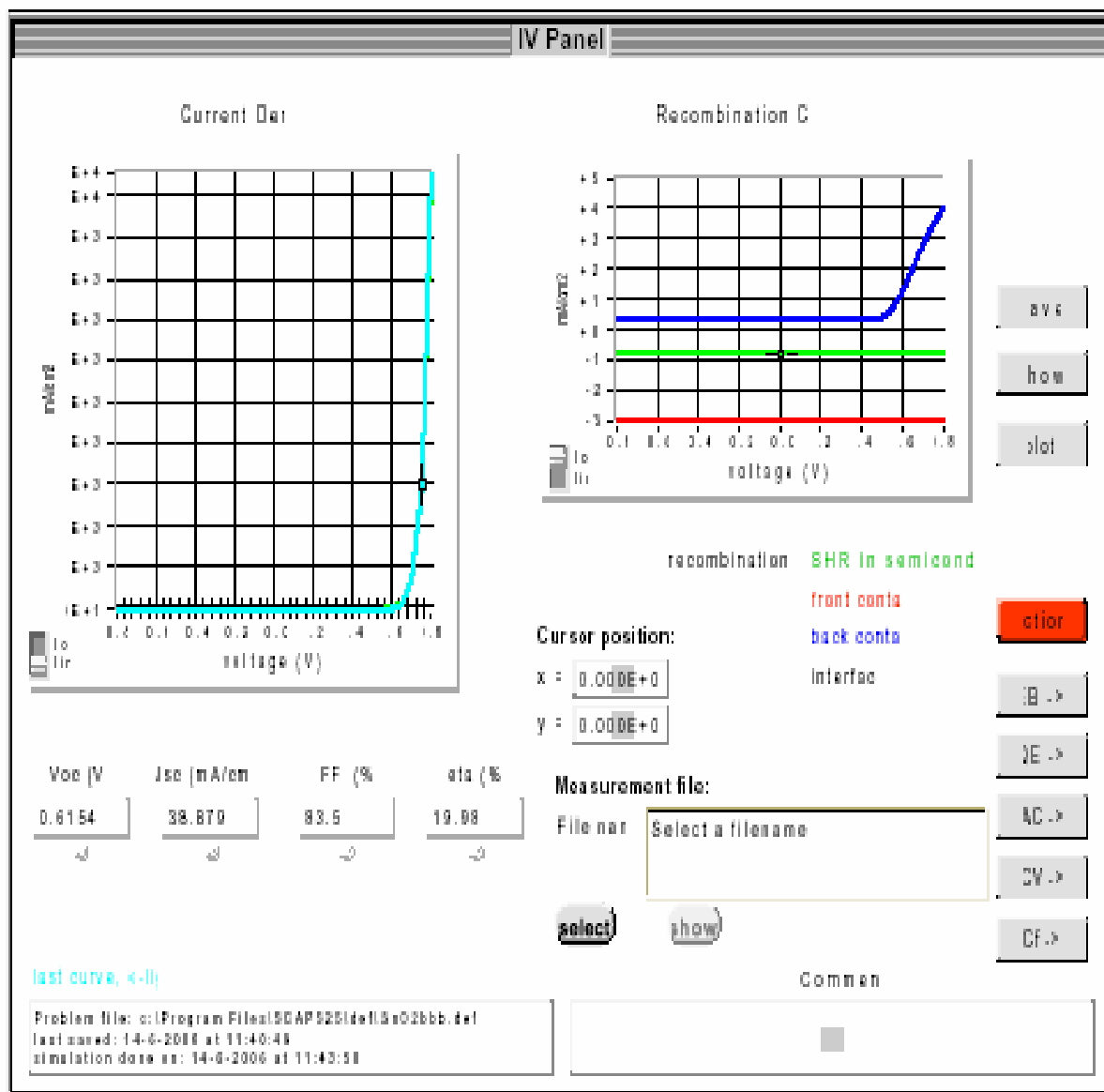
Fig III.7 : Courbe I(V) d'une cellule $\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$

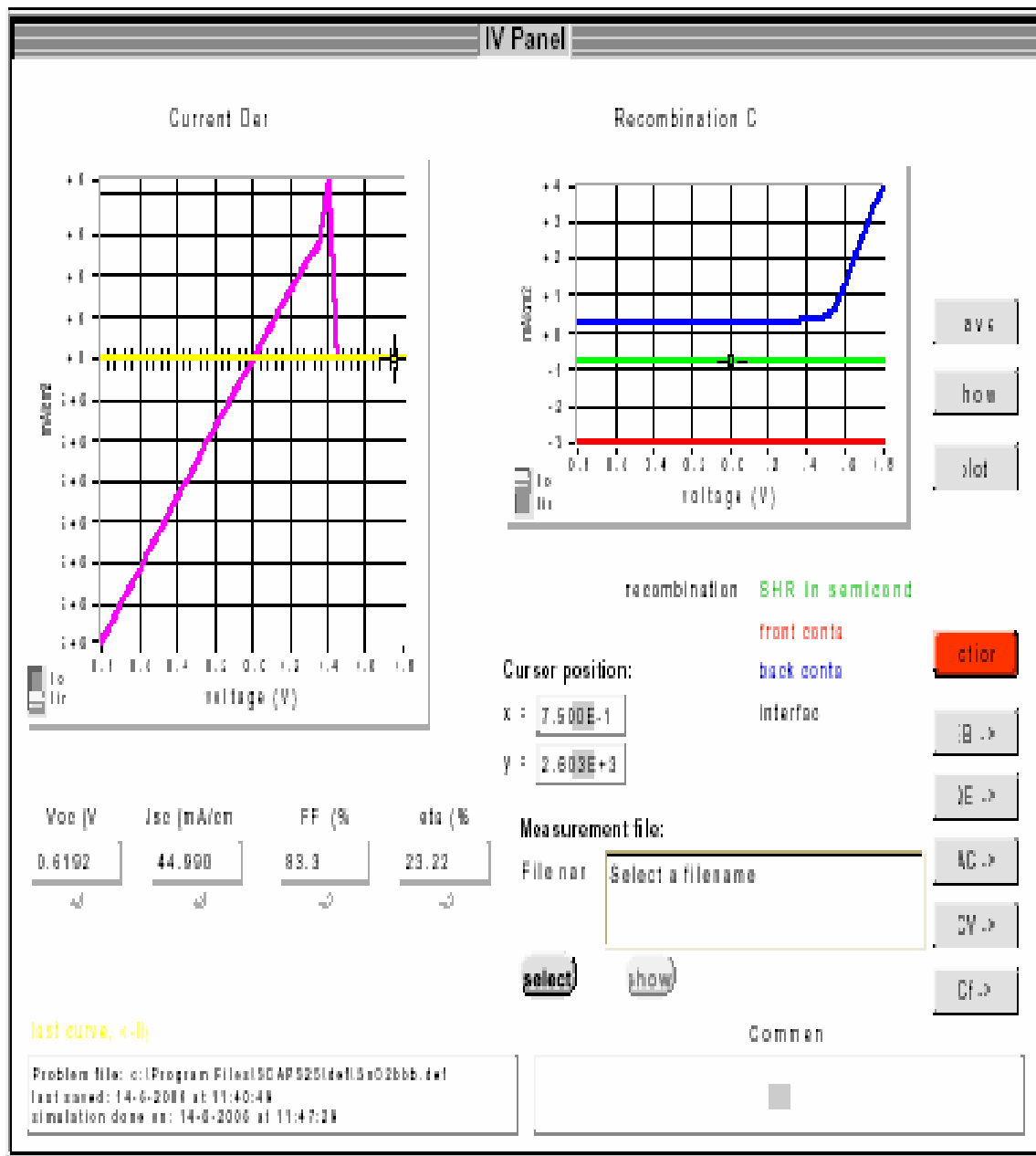
Tableau III.2 : Synthèse des résultats de la simulation avec le PC1D

Cellule solaire	Rendement h	Voc	Isc
$\text{Si}(\text{N}+)/\text{Si}(\text{P})$	14.6%	644.2mV	27.2mA
$\text{SnO}_2 : \text{F} / \text{Si}(\text{N}+)/\text{Si}(\text{P})$	19.9%	652mV	36.6mA
$\text{SnO}_2 : \text{F} / \text{Si}(\text{P})$	20.4%	681mV	38.1mA

Après lecture des résultats résumés dans le tableau ci-dessus, on remarque que l'adjonction de l'oxyde d'étain dopé au fluor comme fenêtre optique a amélioré le rendement de plus de 5% en augmentant le courant de court circuit I_{sc} de 9.4mA et la tension à circuit ouvert V_{oc} de 8.2 mV par rapport à une jonction classique du silicium. Néanmoins, on constate que l'effet de $\text{SnO}_2 : \text{F}$ est bien plus important comme hétérostructure simple sur un substrat de silicium de type P avec une tension de circuit ouvert qui dépasse les 680mV. Par contre, il ce type d'hétérostructure présente une grande instabilité. D'où son rejet dans les procédés technologiques [III.23].

III.5.2 Avec le logiciel SCAPS

1. SnO₂ :F/ Si(N⁺)/Si(P)Fig III.8 Caractéristique I(V) d'une cellule SnO₂ :F/Si(N⁺)/Si(P) en utilisant SCAPS

2. SnO₂ :F/ Si(P)Fig III.9 Caractéristique I(V) d'une cellule SnO₂ :F/Si(P) en utilisant SCAPS

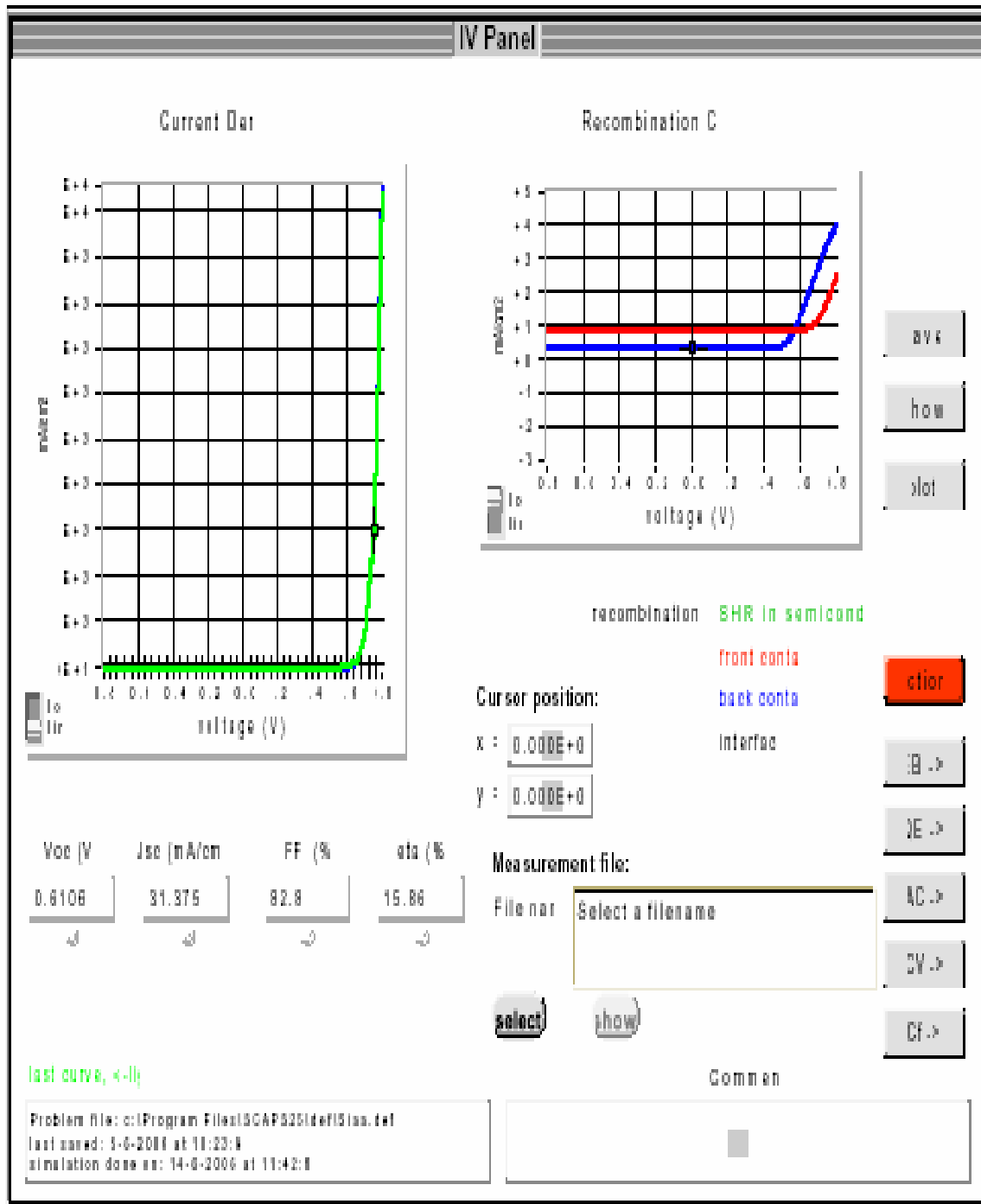
3. Si(N⁺)/Si(P)Fig III.10 Caractéristique I(V) d'une cellule Si(N⁺)/Si(P) en utilisant SCAPS

Tableau III.3 : Synthèse des résultats de la simulation avec les logiciels PC1D et SCAPS2.5

Logiciel	Si(N+)/Si(P)	SnO ₂ :F/ Si(N+)/Si(P)	SnO ₂ :F/Si(P)
PC1D	$\eta=14.60\%$ Voc=644.2mV Jsc=27.2mA FF=83.32%	$\eta=19.90\%$ Voc=652mV Jsc=36.6mA FF=83.39%	$\eta=20.40\%$ Voc=681mV Jsc=38.1mA FF=78.62%
SCAPS	$\eta=15.86\%$ Voc=610.8mV Jsc=31.37mA FF=82.8%	$\eta=19.98\%$ Voc=615.4mV Jsc=38.87mA FF=83.5%	$\eta=23.22\%$ Voc=681mV Jsc=44.9mA FF=83.3 %

L'analyse de ces résultats montre que l'ajout de l'oxyde d'étain dopé au fluor comme fenêtre optique a amélioré le rendement de plus de 4% en augmentant le courant de court circuit Jsc de 7.5mA et la tension de circuit ouvert Voc de 5.4 mV par rapport à une jonction classique du silicium. Par contre, l'effet de SnO₂ :F est plus visible comme hétérostructure simple sur un substrat de silicium de type P avec une tension de circuit ouvert qui dépasse les 680mV. Néanmoins, ce type de structure SnO₂ :F/Si(P) est à écarter vu les dégradations de ses performances avec le temps et son instabilité, comme mentionné plus haut. Nous constatons un très grand écart dans la tension de circuit ouvert Voc entre les codes SCAPS et PC1D. Ceci peut être expliqué par le fait que le logiciel SCAPS est plus dédié aux couches minces polycristallines et aux hétérostructures qu'aux substrats épais comme c'est notre cas Si(P) avec une épaisseur de 350 μ m.

Analyse et commentaires :

On remarque que chaque logiciel de simulation a ses points forts et ses points faibles. Le PC1D est très approprié pour les substrats épais mais comporte une base de données incomplète qu'il faudrait enrichir pour les hétérostructures et les couches minces, comme l'oxyde d'étain dopé au fluor. Le SCAPS est par contre spécialement dédié aux couches minces et les hétérostructures mais ne reflète pas correctement les mécanismes physiques des forts dopages et des substrats épais. On notera particulièrement l'absence de prise en considération des phénomènes aux interfaces qui demeurent relativement importants. On peut néanmoins affirmer que les résultats du PC1D sont plus proches de la réalité que ceux obtenus par le SCAPS.

III.6 CONCLUSION

La simulation numérique d'une cellule solaire à base de silicium avec un oxyde transparent comme fenêtre optique a été entreprise en s'appuyant sur des investigations poussées des paramètres physiques inhérents au domaine encore relativement méconnu des couches fortement dégénérées et à large gap. Une partie de ces paramètres a été déterminée à partir de nos résultats expérimentaux du chapitre II.

L'absence de codes de calcul dédiés spécifiquement à l'hétérostructure, sujet de notre travail (combinant un substrat épais de silicium et une couche mince de TCO) nous a conduit à implémenter deux logiciels spécialisés dans le photovoltaïque (PC1D et SCAPS) en les adaptant à notre problème.

L'étude de la modélisation des paramètres physiques (mobilité, conductivité, recombinaisons, etc...) a montré la complexité des mécanismes qui les régissent (adsorption, dispersion,...) fondamentalement différents à ceux habituellement rencontrés dans le matériau silicium.

Les résultats de simulation d'une cellule en hétérostructure sont satisfaisants et mettent en valeur explicitement l'apport de la couche mince SnO_2 dans l'amélioration du rendement de conversion.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [III.1] Jacques Della Torre. Thèse doctorat. Université Paul Sabatier de Toulouse (2000)
- [III.2] Paul A. Basore and Donald A. Clugston, IEEE Photovoltaic Specialists Conf., May 1996.
- [III.3] Donald A. Clugston and Paul A. Basore, IEEE Photovoltaic Specialists Conf., October 1997.
- [III.4] F.Bechiri, L. Zighed, M. Remram, Etude d'une structure de cellule solaire à base de silicium poreux ; 6^{ème} Séminaire Internationale sur la Physique Energétique Bechar octobre 2002.
- [III.5] Christine E. Richardson, Harry A. Atwater ; Device Modeling of Polycrystalline Thin Film Silicon Solar Cells Thomas J. Watson Laboratory of Applied Physics, California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA
- [III.6] A. Niemegeers and M. Burgelman, "Numerical Modeling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells", *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Washington D.C., april 1996), pp. 901-904, IEEE, New-York, 1996
- [III.7] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells", *Thin Solid Films*, **361-362**, 527-532, 2000
- [III.8] A. Niemegeers, S. Gillis and M. Burgelman, "A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS-1D", *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (Wien, Österreich, july 1998), pp. 672-675, JRC, European Commission, 1998
- [III.9] A. Niemegeers and M. Burgelman, "Effects of the Au/CdTe back contact on IV- and CV-characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells", *Journal of Applied Physics*, march 15, 1997 issue 6, pp. 2881-2886.
- [III.10] A. Niemegeers, Marc Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos and H.-W. Schock, "A model for the electronic transport in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ", *accepted for publication in Progress in Photovoltaics* (june 1998).
- [III.11] Niemegeers, S. Gillis and M. Burgelman, "Interpretation of capacitance spectra in the special case of novel thin film CdTe/CdS and CIGS/CdS solar cell device structures", *presented at the 2nd World Conference on Solar Energy Conversion, Wien, july 1998*.
- [III.12] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, "Electronic behaviour of thin film CdTe solar cells", *Applied Physics*, **A69**, 149-153, 1999
- [III.13] Young et al.: Direct measurement of density-of-states effective mass; J.Vac.Sci.Technol.A, Vol18, N° 6, Nov/Dec 2000
- [III.14] T.Pisarkiewicz, K.Zakrzewska et E.Leja; Thin Solid Films, 174(1989) 217-223
- [III.15] K.L.Chopra, S.Major and D.K.Pandya, Thin Solid Films, 102(1983) 1-46
- [III.16] H.Boubekeur, these de magister Juin 93.
- [III.17] R. Tala-Ighil, M. Boumaour, M.S. Belkaïd, A. Maallemi, K. Melhani and A. Iratni, 'High Temperature Annealing of Sprayed SnO_2 : F Layers in a Silicon Solar Cell Process with Screen-Printed Contacts'. Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 90, Issue 12 , 24 July 2006, Pages 1797-1814
- [III.18] M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, and J.R. Sites "Numerical Modelling of CIGS And CdTe Solar Cells: Setting the Baseline" , MG_WCPEC3 2003-Letter.
- [III.19] Markus Gloeckler ; Doctorate Thesis on "Device Physics of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin-Film Solar Cells", Colorado State University, Summer 2005.
- [III.20] A.S.Gilmore, A.Al-Kaoud, V.Kaydanov, and T.R.Ohno; 'Mobility in SnO_2 :F thin polycrystalline films: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk'. Proc. Spring Mat. Res. Soc. Symp., (2001).

- [III.21]** Francisco J. Aranda, Meckie T. Harris, Michael J. Callahan, John S. Bailey, Michael J. Suscavage, and David F. Bliss; Optical Limiting in Hydrothermal Zinc Oxide Crystals AFRL's Sensors Directorate, Electromagnetics Technology Division, Electromagnetic Materials Branch, Hanscom AFB, MA; March 2000.
- [III.22]** Xiaonan Li, Timothy Gessert, Clay Dettart, Teresa Barnes; Conference paper NCPV Program, Review meeting Lekewood Colorado 14-17 October 2001.
- [III.23]** G. K. Bhagavat and K. B. Sundaram; “electrical and photovoltaic properties of tin oxide-silicon heterojunctions”; Thin Solid Films, 63 (1979) 197-201.

CHAPITRE IV

**REALISATION DE LA CELLULE
SOLAIRE $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$
AVEC CONTACT SERIGRAPHIE
ET MESURES TLM**

IV.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé la simulation de la structure photovoltaïque $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Si}(\text{N}^+)/\text{Si}(\text{P})$ et trouvé que la fenêtre optique d'oxyde d'étain dopé au fluor contribue à améliorer le rendement de conversion.

Dans ce chapitre, on se propose de réaliser cette cellule et de démontrer expérimentalement la valeur ajoutée par l'adjonction de la couche mince en surface de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Les structures de cellules solaires conventionnelles sont relativement simples à réaliser. Pour ce type de cellules, la réalisation de l'émetteur par la diffusion thermique au phosphore est l'étape technologique la plus critique.

En effet, il est remarqué que toute amélioration visible des performances de ces cellules est conditionnée par l'amélioration de la tension à circuit ouvert (V_{oc}), sensible à la qualité de la jonction. Même si le problème de l'optimisation de l'émetteur est théoriquement maîtrisé, plusieurs choix et limitations sont souvent imposés par la technologie adoptée.

L'industrie photovoltaïque utilise la diffusion aux sources liquides comme étape standard pour la réalisation de l'émetteur. Les problèmes d'uniformité de la profondeur de jonction sont critiques lorsque des substrats de grande surface sont utilisés, d'autant plus que l'industrie de tirage du silicium tend à produire des lingots avec des diamètres de plus en plus larges.

La diffusion aux sources solides (type PDS[®] – Planar Diffusant Sources) peut constituer une solution à ce problème du fait que, l'uniformité et la reproductibilité du dopage sont indépendantes du diamètre des substrats.

De plus, il est possible de réaliser des jonctions de très grande qualité en combinant la diffusion aux sources solides et une attaque chimique contrôlée. Une valeur du V_{oc} de 700 mV a été obtenue d'une manière reproductible par cette technique [IV.1].

Les deux techniques de diffusion étant disponibles à l'UDTS, nous avons opté pour la seconde, utilisant les sources solides.

Un procédé technologique pour la réalisation des cellules solaires conventionnelles avec dépôt de SnO_2 par spray est optimisé et détaillé dans ce qui suit :

Description du procédé technologique :

La Fig.IV.1 schématise le procédé technologique mis en œuvre.

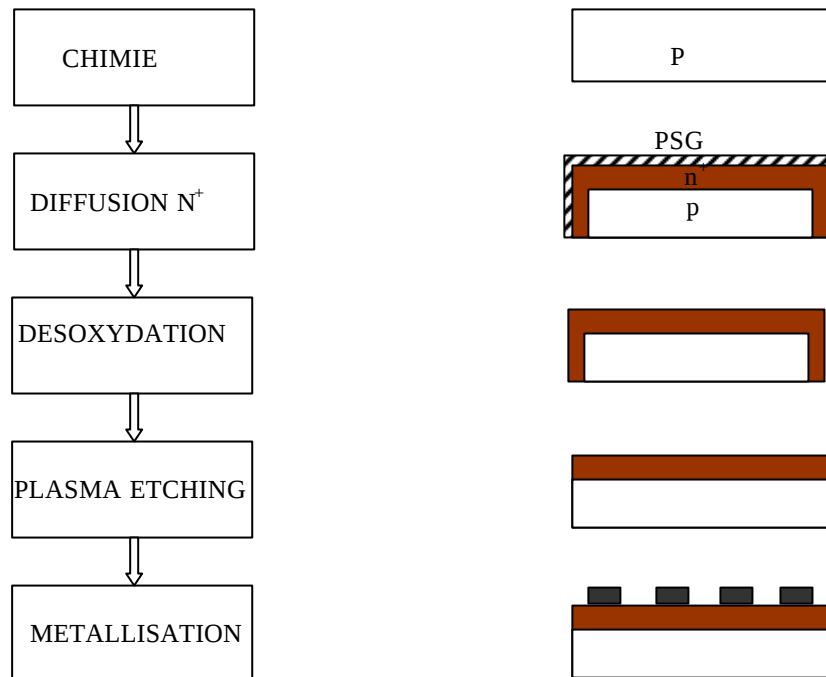


Fig IV.1 : Séquence du procédé technologique de réalisation des cellules solaires au silicium

Les cellules sont réalisées à partir de plaquettes de silicium monocristallin CZ de grade solaire, d'orientation $\langle 100 \rangle$, de 4" (10cm) de diamètre, de type P, dopées au bore avec une résistivité nominale de $1 \Omega\text{cm}$.

- **Chimie :**

Après une étape de lavage préliminaire, les plaquettes subissent une série de traitements chimiques avant diffusion :

Dégraissage :- Trichloréthylène à 70°C pendant environ 20mn

- Acétone à 70°C pendant 10mn pour neutraliser l'effet du trichloréthylène.
- Rinçage poussé à l'eau désionisée.

Polissage basique :- NaOH ($\approx 30\%$) à $80-85^\circ\text{C}$ et une durée d'attaque adéquate pour obtenir une épaisseur finale des plaquettes entre 350 et 370 μm .

Neutralisation :- $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ (1 :1).

Désoxydation :- HF (10%)

- **Diffusion aux sources solides :**

L'émetteur des cellules est réalisé par la diffusion du phosphore à partir des sources solides PH-950. Les plaquettes sont introduites dans le four de diffusion et retirées à la température standard de 800°C . Nous avons utilisé une rampe de température rapide de $\pm 10^\circ\text{C}/\text{mn}$. Une période de stabilisation de la température qui varie de 5 à 10mn est préconisée avant la rampe de température.

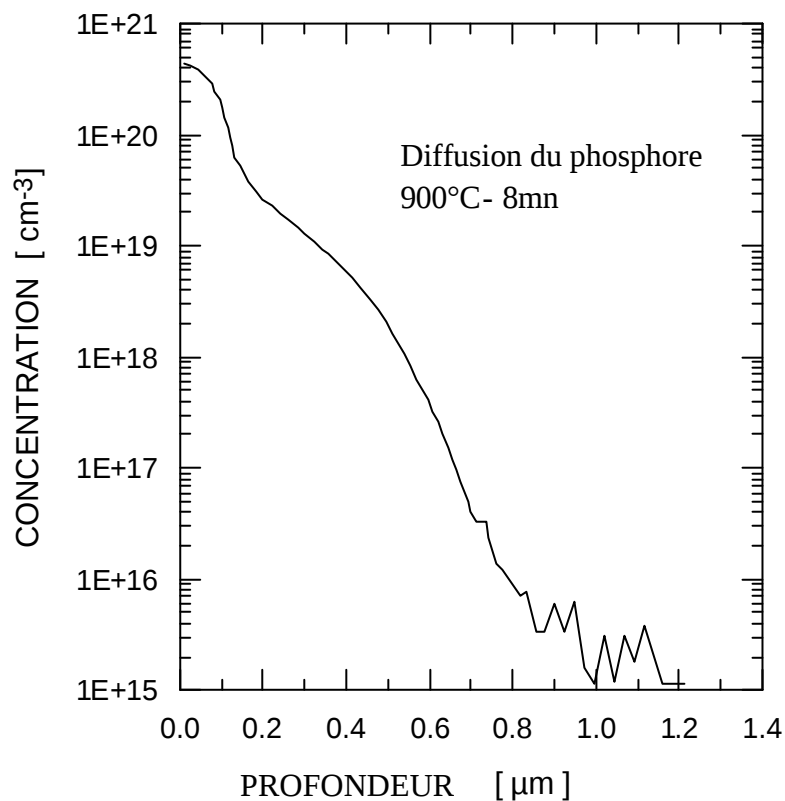
Les étapes de formation de la jonction $\text{N}^+ \text{P}$ sont détaillées dans le **tableau IV.1** suivant :

Tableau IV.1 : Processus de diffusion de l'émetteur

	Entrée	Stabilisation	Rampe montante	Prédéposition	Rampe descendante	Retrait
Temps (mn)	10	5-10	10	8-12	10	10
Température (°C)	800	800	+10°C/mn	900	-10°C/mn	800

La gamme de la résistance carrée obtenue par ce processus est comprise entre 12 à 15 $\Omega/\square$, correspondant à une profondeur de jonction entre 0.7 et 0.8 μm .

La **Fig IV.2** montre le profil de phosphore diffusé à 900°C – 8 min et caractérisé par la technique SIMS.

**Fig.IV.2** : Profil SIMS de diffusion du phosphore pour la réalisation de l'émetteur

- **Désoxydation et Plasma-Etching :**

La couche de PSG (Phosphosilicate Glass) formée par l'oxydation de la surface du silicium par P_2O_5 , nécessaire pour l'incorporation du phosphore dans la matrice du silicium, est décapée de la surface par une attaque par HF (10%) pendant quelques secondes.

La jonction formée sur les bords des plaquettes est décapée par plasma-etching utilisant le gaz CF_4 . Cette étape est indispensable pour éviter le court-circuit de la jonction.

- **Métallisation :**

Les contacts métalliques sont réalisés par la technique de métallisation par sérigraphie détaillée dans le chapitre II.

L'indicateur principal de la réussite de l'étape de métallisation reste incontestablement le facteur de forme FF [IV.2].

Dans ce chapitre, nous étudierons l'interaction du contact sérigraphié avec la couche mince SnO_2 par la mesure de la résistance de contact.

Une étude sur quatre techniques de mesure de la résistance de contact : twin contact, Differential Extrapolation, Interface probing et la TLM (Méthode de caractérisation par lignes de transmission) a été effectuée par Berger. Il a été démontré que seule la TLM est appropriée pour la caractérisation des contacts sérigraphiés photovoltaïques puisqu'elle n'a pas la lourdeur de préparation des échantillons comme c'est le cas dans les autres techniques [IV.3-8].

La méthode de caractérisation par TLM consiste à déterminer la résistance de contact. Elle est fondée sur l'hypothèse que celle-ci est déterminée par l'hypothèse que celle-ci est déterminée par l'interface métal-semiconducteur et que la résistivité sous le contact est uniforme [IV.9]. On peut avec ce même modèle mesurer la résistance de fin de contact. C'est de là qu'est venue la technique CER en complément à la TLM [IV.10-12].

IV.2 CARACTERISATION DU CONTACT SERIGRAPIE PAR TLM

IV.2.1 Réalisation du Motif TLM

Le motif TLM est réalisé par la Division Sérigraphie de l'UDTS (**Fig IV.3**)

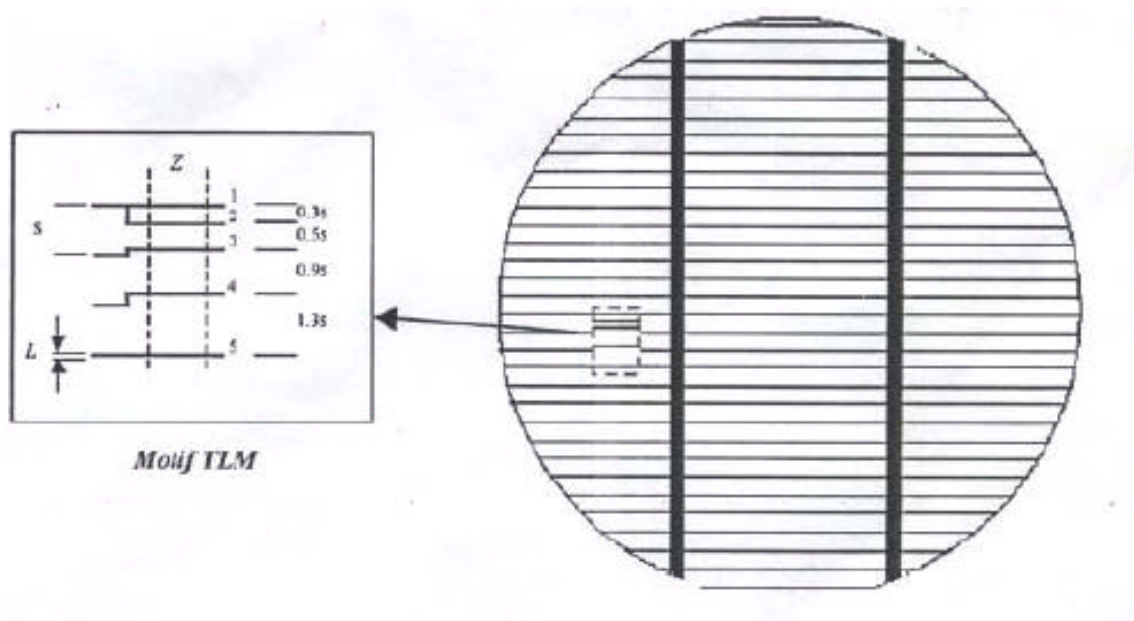


Fig IV.3: Grille métallique pour caractérisation TLM

Le motif comporte cinq contacts (numérotés de 1 à 5) et s'étend sur une distance $3s$, où s est la distance entre les doigts.

Une fois sérigraphié, il doit être isolé électriquement. La jonction PN empêche la circulation verticale du courant, et une attaque de type mesa autour du motif empêche la fuite latérale du courant. L'attaque mesa consiste en quatre tranchées formant un rectangle, réalisé à l'aide d'un scribe à diamant et dont la profondeur doit être supérieure à celle de la jonction. Les largeurs du contact et de la couche diffusée sont ainsi déterminées par l'espacement entre les deux tranchées perpendiculaires aux doigts. Le fait que ces deux largeurs soient égales écarte le problème de la circulation latérale du courant autour du contact.

La distance L d'un contact TLM est égale à la largeur du doigt (voir Fig. IV.3). Celle-ci a été mesurée par un profilomètre TENCOR Alpha Step 250. Les résultats obtenus révèlent une distance moyenne de $270\mu\text{m}$ et une épaisseur de dépôt d'environ $10\mu\text{m}$. La distance conventionnelle entre deux doigts étant $s=3\text{mm}$, les distances inter contacts dans le motif TLM sont alors :

$$\begin{aligned} d_{12} &= 0.3s = 0.9\text{mm}, & d_{23} &= 0.5s = 1.5\text{mm} \\ d_{34} &= 0.9s = 2.7\text{mm}, & d_{45} &= 1.3s = 3.9\text{mm} \end{aligned}$$

IV.2.2 Montage expérimental

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Microélectronique du CDTA. Le matériel utilisé (voir la figure IV.4) comprend :

- un prober de type Karl Suss AP4
- un analyseur de type Agilent 4156C (precision semiconductor parameter analyzer).

La station à pointes (ou prober) est composée essentiellement des éléments suivants :

- Un porte échantillon relié à une pompe à vide, doté d'un mécanisme de positionnement vertical (axe Z) ;
- Quatre pointes conductrices avec les micro positionneurs, réglables suivant X, Y et Z ;
- Un zoom avec différents oculaires pour le suivi du positionnement des pointes ;
- Quatre entrées BNC.

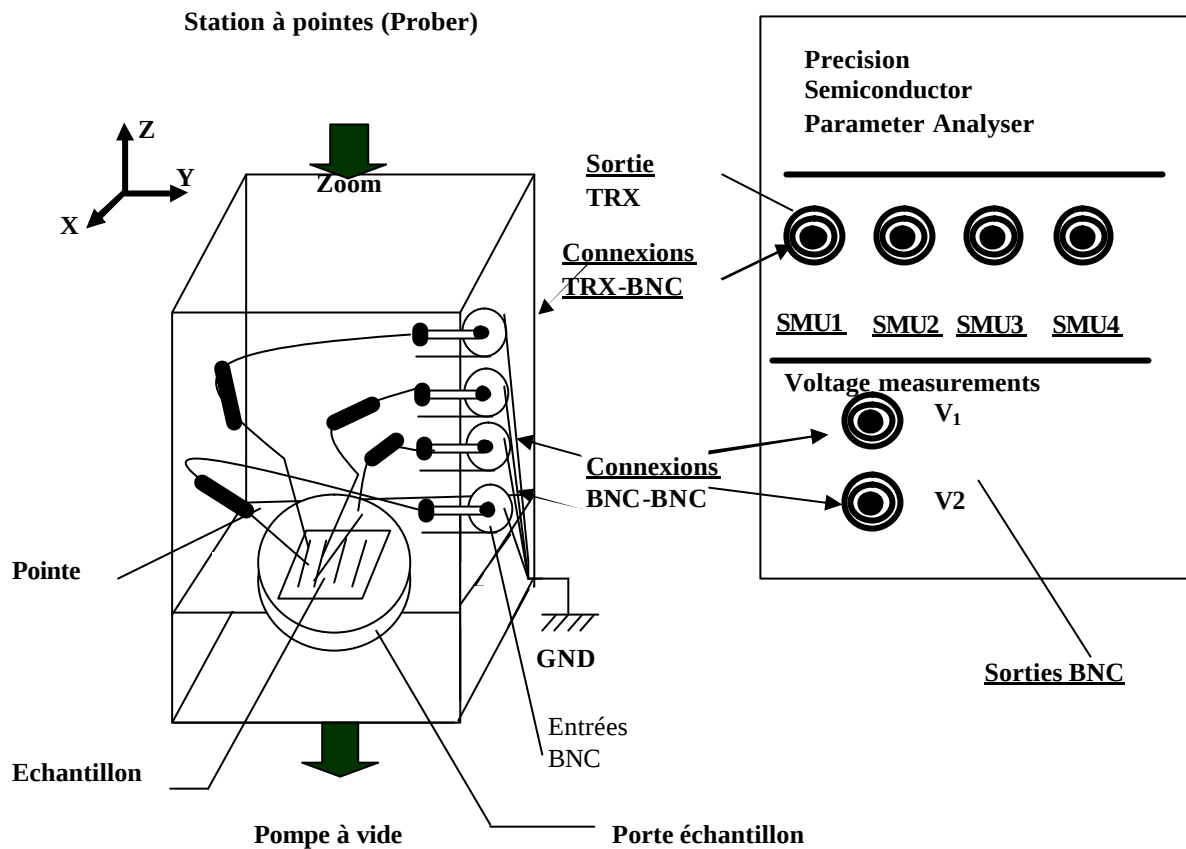


Fig IV.4 : Schéma du dispositif expérimental destiné aux mesures TLM

L'analyseur est un appareil complexe complètement programmable, composé essentiellement de quatre sources « courant tension » (SMU) à sorties triaxiales (TRX) et un voltmètre à haute impédance d'entrée à deux sorties coaxiales (BNC). Comme chacune de nos mesures consiste à injecter un courant continu et à prélever une différence de potentiel, nous avons utilisé les deux sorties BNC (V_1 et V_2 dans le schéma) et une seule sortie TRX (SMU1 dans le schéma) que nous avons configurée pour opérer en source de courant. La sortie TRX est reliée, grâce à un adaptateur, à l'une des quatre entrées BNC du prober, qui est reliée à son tour par le conducteur central à la pointe de laquelle le courant est injecté ; l'autre pointe du courant est reliée à la masse (GND). Les deux sorties BNC de l'analyseur sont connectées à deux autres entrées BNC du prober, lesquelles sont aussi reliées par leurs conducteurs centraux aux deux pointes qui servent à mesurer la différence de potentiel. La mesure recherchée est finalement donnée par le rapport de la différence de potentiel ($V_1 - V_2$) et du courant.

IV.2.3 Traitement des données TLM

Le traitement des données expérimentales a été assuré par un programme conçu à l'aide du logiciel MATHEMATICA.

Le traitement est explicité comme suit :

- Lecture des résistances comme données expérimentales : R_{12} , R_{23} , R_{34} , R_{45} ; celles-ci correspondent aux distances TLM (d_{12} , d_{23} , d_{34} , d_{45}) mentionnées au §IV.2.1.
- Interpolation linéaire des données (i.e les résistances ci-dessus en fonction des distances inter-contacts qui leurs correspondent). La qualité de l'interpolation est appréciée à travers la valeur du coefficient de corrélation, dont la valeur est comprise entre 0 et 1 (valeur idéale=1).
- Détermination de la résistance de contact (R_c) et la résistance carrée (R_s) à partir de la caractéristique TLM.

IV.3 RESULTATS ET DISCUSSION

Les divers lots de cellules réalisées en utilisant le procédé technologique cité en début du présent chapitre ont été caractérisés par une mesure courant-tension $I(V)$, avant et après dépôt de SnO_2 .

La **fig. (IV.5)** représente un exemple (cellule référencée SS1510Q) des résultats qui ont montré une bonne reproductibilité.

IV-Measurement of
Solar Devices
Results for

Cellule SS1510Q

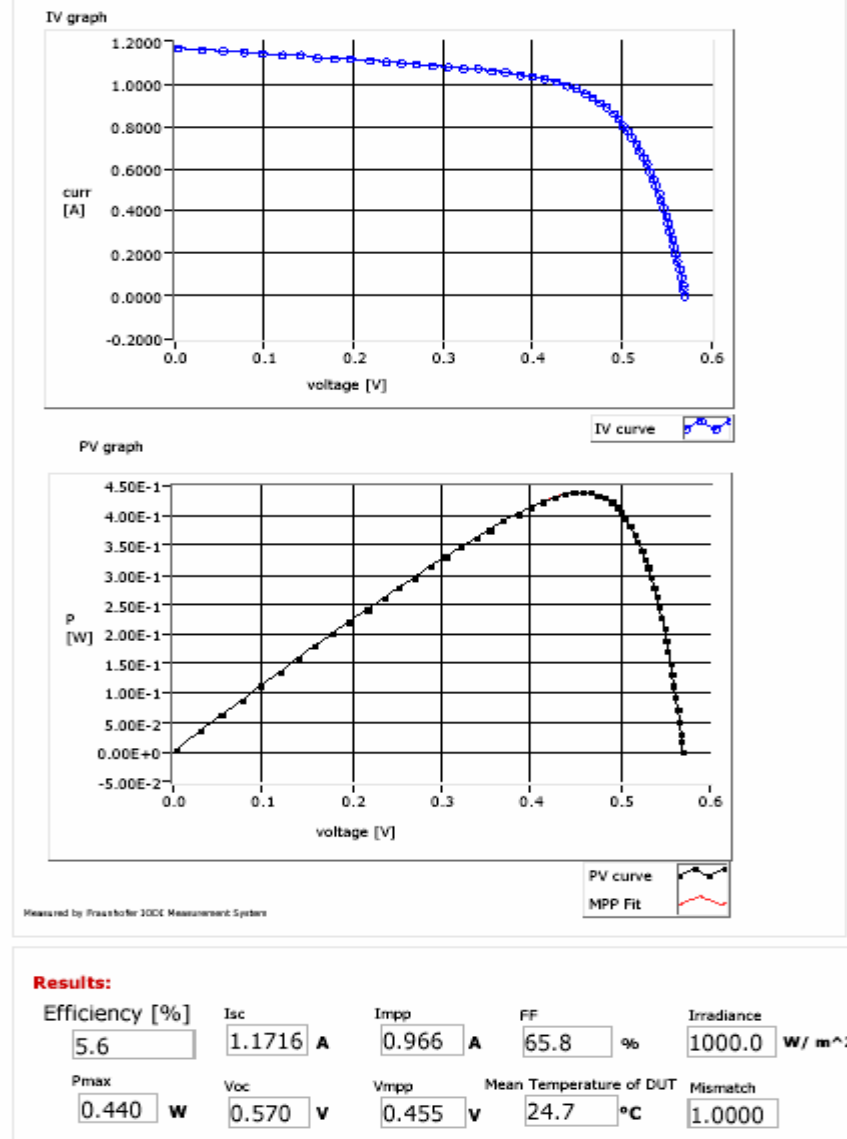


Fig IV.5 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire sans dépôt SnO₂:F

IV-Measurement of Solar Devices Results for

Cellule SS1510Q

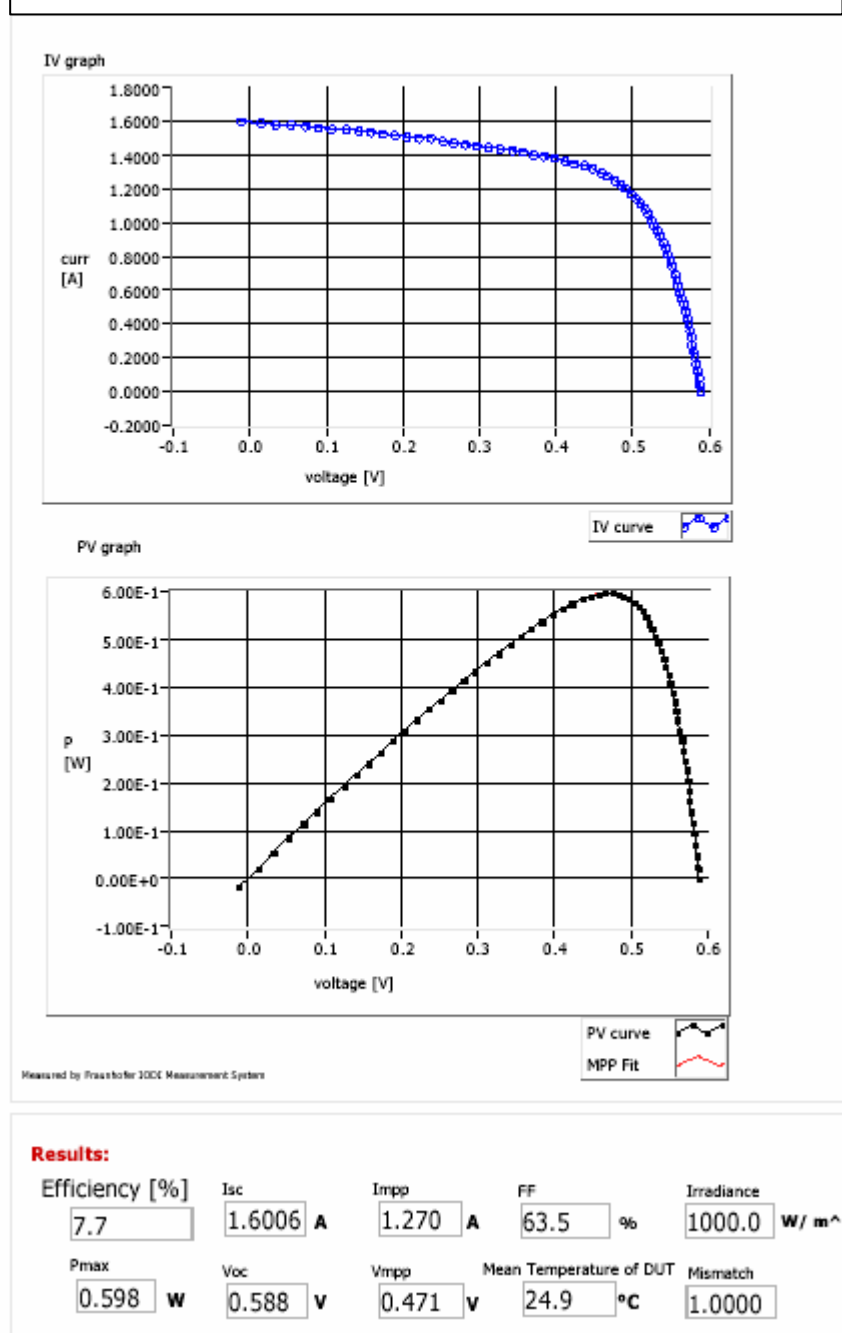


Fig IV.6 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire avec dépôt SnO₂

Nous remarquons une légère dégradation du facteur de forme avec le dépôt de la fenêtre optique d'oxyde d'étain dopé au fluor (1 échantillon sur 3); ceci est dû probablement au recuit à 500°C que subit le contact sérigraphié lors du dépôt par spray du SnO₂:F. Par contre, la tension à circuit ouvert et le courant de court circuit se trouvent améliorés pour

l'ensemble des échantillons. D'où l'augmentation du rendement de conversion avec l'adjonction de la couche mince de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Nous avons résumé les résultats dans le **tableau IV.2**

Tableau IV.2 : Performances des cellules avant et après dépôt de $\text{SnO}_2:\text{F}$

Cellule	Avant dépôt SnO_2				Après dépôt SnO_2			
	FF (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	h	FF (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	h
SS1510Q	65.8	570	15.08	5.6%	63.5	588	20.52	7.7%
PFG16C	61.0	564	17.10	5.9%	64.5	583	23.8	8.9%
SS036G	63.2	558	17.40	6.1%	65.9	575	23.8	9.0%

On remarque clairement que le dépôt de la fenêtre optique $\text{SnO}_2:\text{F}$ après métallisation augmente de 18mV la valeur de la tension à circuit V_{oc} , de 6mA/cm² la valeur du courant de court circuit J_{sc} alors que le facteur de forme a gardé une certaine stabilité. Le rendement de conversion s'est amélioré de 2 à 3%.

Pour la caractérisation spécifique de la résistance de contact, les mesures TLM ont été effectuées sur des plaquettes de silicium monocristallin diffusé, de 10 cm de diamètre qui ont subi une métallisation avec motif TLM de la face avant à 720°C pendant 2 mn. La reproductibilité des mesures a été vérifiée par le repositionnement régulier des pointes sur les contacts.

Dans ce qui suit, nous présentons les caractéristiques I(V) pour chaque distance TLM. La résistance est l'inverse de la pente. R_{12} est la résistance entre les points 1 et 2 du motif TLM pour la distance d_1 et ainsi de suite.

La résistance de contact est déduite par le tracé de la résistance en fonction de la distance. On représente les points $R_{12}(d_1)$, $R_{23}(d_2)$, $R_{34}(d_3)$ et $R_{45}(d_4)$. La résistance TLM est la moitié de l'intersection de la pente $R(d)$ avec l'axe des ordonnées.

Nous avons pris 6 plaquettes de silicium diffusées :

- Les trois plaquettes (avec références C, D et E) sont **sans** dépôt SnO_2 et subissent la métallisation TLM
- Les trois plaquettes (avec références N, M et O) sont **avec** dépôt SnO_2 et subissent la métallisation TLM

Les plaquettes avant et après dépôt sont différentes pour la simple raison que le SnO_2 doit être sous la grille métallique du motif TLM pour pouvoir mesurer la résistance de contact. On ne peut pas prendre les mêmes plaquettes C,D et E et leur faire le dépôt car la résistance de contact se trouve entre le silicium et le doigt métallique.

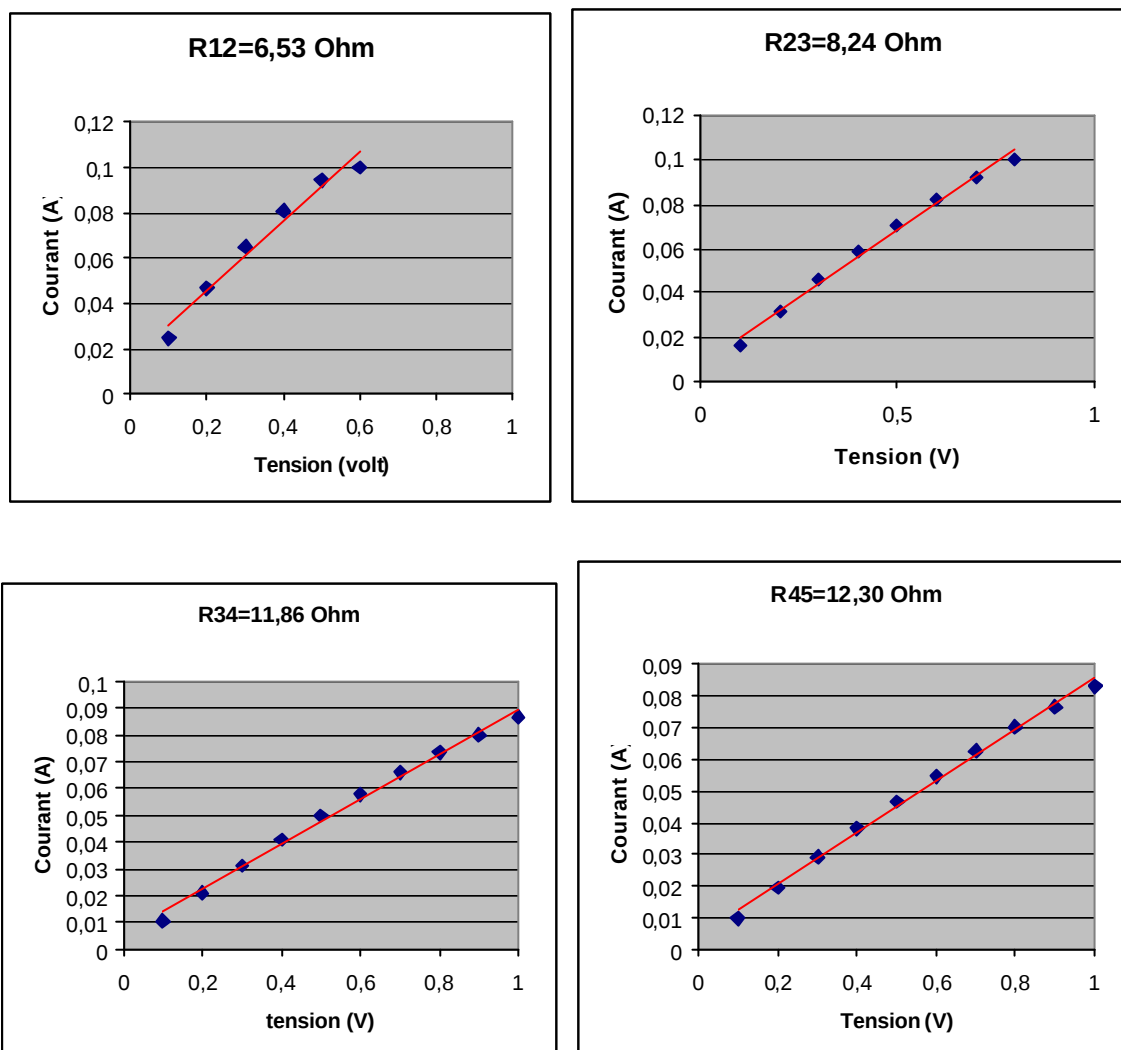
IV.3.1 Avant dépôt SnO_2 Echantillon C :

Fig IV.7 : Caractéristique I(V) pour 4 distances du motif TLM échantillon C

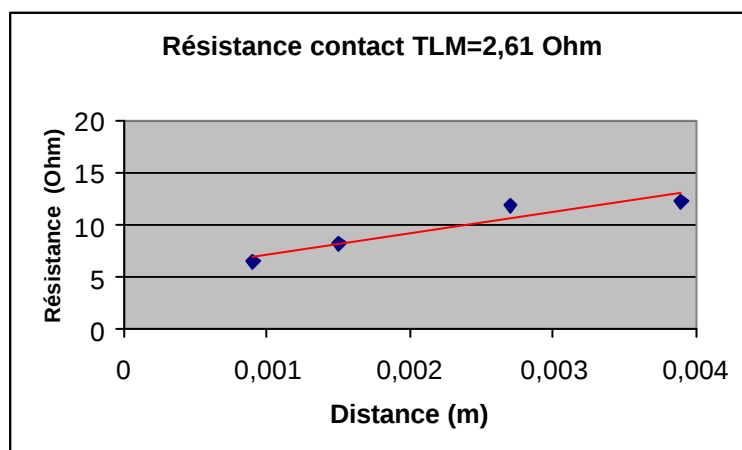


Fig IV.8 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon C

Nous suivons la même méthodologie pour les échantillons restants, la courbe de la résistance en fonction de la distance TLM est représentée directement.

Echantillon D :

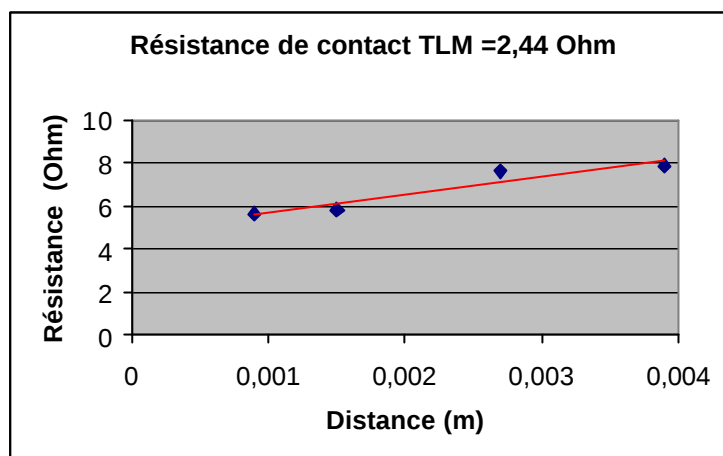


Fig IV.9 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon D

Echantillon E :

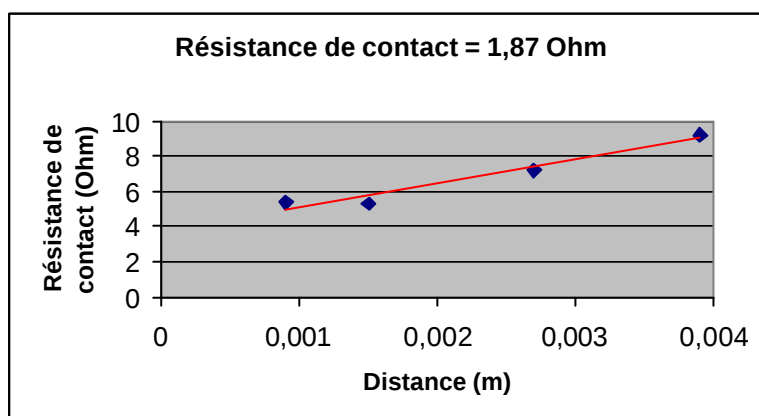


Fig IV.11 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon E

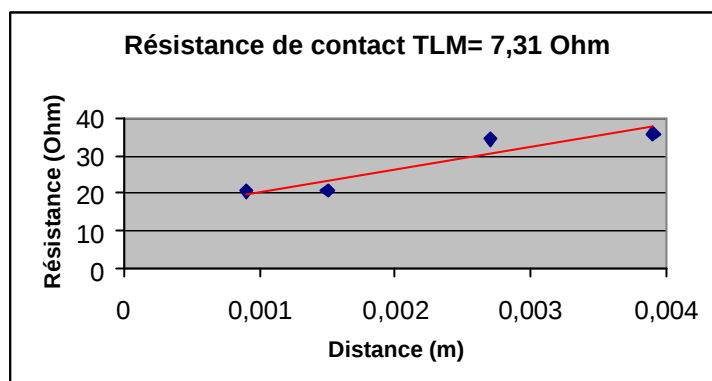
IV.3.2 Après dépôt SnO_2 Echantillon N :

Fig IV.12 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon N avec dépôt SnO_2

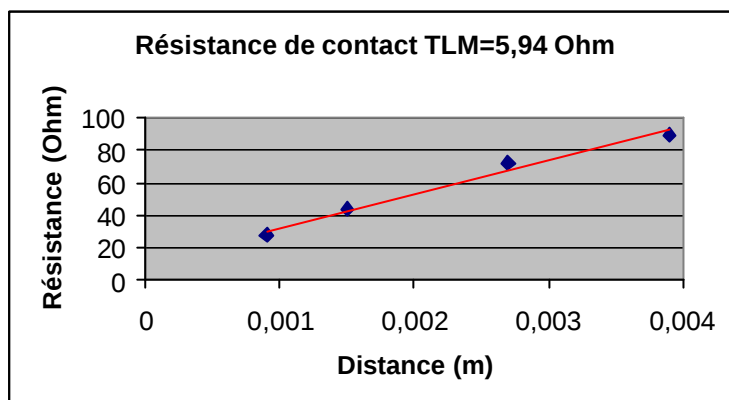
Echantillon M :

Fig IV.13 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon M avec dépôt SnO_2

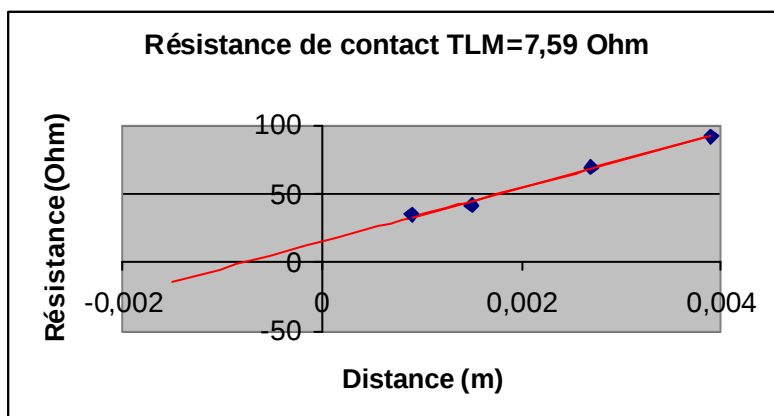
Echantillon O :

Fig IV.14 : Tracé de la résistance en fonction des distances TLM échantillon O avec dépôt SnO_2

L'ensemble des mesures TLM est récapitulé dans le tableau qui suit :

Tableau IV.4 : Synthèse des mesures TLM

Sans dépôt SnO ₂			Avec dépôt SnO ₂			
Cellule	Résistance carrée (O/?)	Résistance de contact par la TLM (O)	Cellule	Résistance carrée (O/?) avant dépôt	Résistance carrée (O/?) après dépôt	Résistance de contact par la TLM (O)
C	14.27	2.62	N	13.06	12.75	7.32
D	14.66	2.44	M	15.26	12.69	5.94
E	14.12	1.87	O	15.01	12.43	7.59

On remarque d'après ces résultats que la résistance carrée des plaquettes avec dépôt d'oxyde d'étain ne s'est pas dégradée avec la métallisation TLM. Cela pourrait s'expliquer par le fait que cette dernière s'effectue à une température ne dépassant pas les 720°C. Comme mentionné au chapitre II, la dégradation sévère de la conductivité du SnO₂ n'est observée qu'à partir de 800°C.

La qualité du contact ohmique dépend principalement du dopage en surface qui doit être élevé. Les profils de dopage caractérisés à l'aide du Profileur à Effet Hall HL5900PC, sur des structures N⁺P montrent qu'une valeur de la résistance carrée inférieure à 40Ω/ correspond à une concentration en surface de la couche N⁺ supérieure 10²⁰ cm⁻³.

Puisque l'oxyde d'étain ne s'est pas dégradé lors du dépôt de la grille TLM, sa dégénérescence est ainsi préservée et expliquerait l'obtention de valeurs acceptables de résistance de contact TLM.

Néanmoins, ces valeurs sont supérieures à celles obtenues sans dépôt SnO₂. Nous pourrions expliquer cela par le fait que le contact métallique sérigraphié (pâte d'argent) est conçu et optimisé pour le silicium et pas pour un autre matériau. Il faudrait alors entreprendre une étude spécifique sur l'interaction du contact avec notre matériau (le SnO₂).

Pour notre cas, nous suggérons l'addition à la composition existante de la pâte d'argent (élément actif Ag, fritte de verre, solvant...) un faible pourcentage (environ 2%) de l'élément Sn pur.

La conception ainsi modifiée de la pâte métallique pourrait présenter une meilleure compatibilité avec la couche sous-jacente (SnO₂:F) et notamment avec un meilleur eutectique avec la phase métallique qui apparaît lors du recuit à haute température.

Ce travail de conception de pâte a été initié avec un autre groupe de recherche et se poursuit actuellement.

IV.4 CONCLUSION

La réalisation d'une cellule solaire à hétérostructure avec contacts sérigraphiés s'est appuyée sur les procédés classiques au niveau de chacune des étapes principales :

- Traitement de surface.
- Réalisation de la jonction.
- Dépôt des grilles métalliques.

Pour notre part, nous nous sommes focalisés sur l'étape de métallisation par sérigraphie sur une couche mince de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Le dépôt de la fenêtre optique d'oxyde d'étain dopé au fluor se faisant par spray pyrolyse, nous sommes arrivés à l'intégrer au procédé de métallisation par sérigraphie.

La valeur ajoutée de la couche $\text{SnO}_2:\text{F}$ a été constatée par la mesure de la caractéristique courant tension en réussissant à préserver la valeur de la résistance de contact initiale. Une augmentation du rendement de conversion de 3% par rapport à une jonction classique au silicium a été observée principalement avec un gain au niveau du V_{oc} (de 18mV) et au niveau du J_{sc} (de 6mA).

A l'instar des rendements publiés dans la littérature qui annoncent que le SnO_2 améliore la caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire, nous avons pu atteindre des performances similaires en utilisant une métallisation par sérigraphie et valider expérimentalement les résultats des chapitres précédents.

La technique des lignes de transmission (TLM) nous a permis de caractériser le contact sérigraphié avec le silicium et avec le SnO_2 . Etant donné que le frittage de la grille TLM s'effectue à 720°C, les propriétés de l'oxyde d'étain dopé au fluor ne se sont pas altérées. C'est ce qui pourrait expliquer que les valeurs de la résistance de contact étaient acceptables avec le dépôt SnO_2 . Ces dernières restent néanmoins supérieures à celles enregistrées pour le silicium sans dépôt SnO_2 . On pourrait attribuer cela au fait que la pâte de métallisation (Argent) est conçue pour dépôt sur silicium et pas spécifiquement pour le SnO_2 . L'optimisation d'une pâte métallique (à base d'argent) sur une fenêtre optique d'oxyde d'étain nécessiterait une modification de sa composition, en tenant compte de l'apparition à hautes températures et en surface de phases métalliques d'étain.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

- [IV.1] A.Wang, J.Zhao, and M.A.Green, Appl.Phys.Lett., 57, 602(1990)
- [IV.2] C.A.Guerbi, Rapport de confirmation au grade d'attaché de recherche, UDTS, Février 2004
- [IV.3] H.H.Berger, J.Electrochem.Soc., Vol.119, n° 4,p.507, 1972
- [IV.4] I.F.Chang, J.Electrochem.Soc., Vol.117, p.368, 1970
- [IV.5] H.H.Berger, Solid State Electron., Vol.15, p.145, 1972
- [IV.6] G.S.Marlow, M.B.Das, Solid State Electron., Vol.25, n° 2, p.91
- [IV.7] D.B.Scott & al, IEEE Trans. Electron Devices, Vol.29, n° 4, p.651, 1987.
- [IV.8] S.J.Poctor, L.W.Linholm, IEEE Electron Device letters, Vol.3, p.294, Mars 1982.
- [IV.9] A. Sayah, G.-A. Racine, Travaux pratiques en salle blanche, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002
- [IV.10] H.B.Harrison, proc.IREE41, p.95, Australia, 1980.
- [IV.11] G.K.Reeves, H.B.Harrison, IEEE Electron Device letters, Vol.3, n° 5, p.111, 1982.
- [IV.12] D.R.Burger, proc.Symposium on materials and new processing technologies for photovoltaics III, Electrochem.Soc., Inc., Pennington, New Jersey, may 1983.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié et élaboré une cellule photovoltaïque à hétérostructure type TCO/Si(N⁺)/Si(P) avec la particularité d'un contact métallique sérigraphié.

La fenêtre optique en TCO a été réalisée par spray pyrolyse, technique simple et permettant des dépôts uniformes sur des substrats de silicium de grande surface, comme c'est le cas des cellules industrielles.

Des matériaux à large gap énergétique pouvant être employés, notre choix s'est porté sur l'oxyde d'étain.

Dans la perspective d'accroître le courant de court circuit et augmenter par conséquent le rendement de conversion de la cellule, nous avons déposé une couche mince de SnO₂ sur du silicium multicristallin texturé.

La texture de type isotropique s'est effectuée avec une solution acide à base d'HF/HNO₃/H₂O. Le silicium multicristallin non texturé présente une réflectivité moyenne de 40% qui après texture acide, peut descendre à 7% dans la gamme spectrale de 300 à 1000 nm. Le dépôt de SnO₂ non dopé combiné à cette texturisation nous a permis de réduire encore d'avantage la réflectivité jusqu'à 3.15% dans la gamme utile du spectre de 600 à 1000nm. Un résultat remarquable, tout à fait comparable à celui obtenu par attaque anisotrope du silicium monocristallin.

Nous avons aussi étudié dans un deuxième volet, l'oxyde d'étain comme fenêtre optique lorsqu'il est dopé au fluor et en présence d'un contact métallique déposé par la technique de sérigraphie et sujette pour son frittage à un traitement à haute température.

La littérature montre bien que toutes les expérimentations à usage photovoltaïque du SnO₂:F restaient confinées au stade du laboratoire pour deux raisons :

- a) la métallisation sur l'hétérostructure SnO₂/Si s'effectue par évaporation et fait donc appel aux techniques du vide.
- b) Le recuit post-métallisation s'opère à basse température et n'altère pas fondamentalement les propriétés de l'oxyde d'étain.

Pour permettre le bénéfice de la couche mince d'oxyde d'étain dans un procédé de type industriel, il faut pouvoir l'adapter aux conditions contraignantes de la métallisation par sérigraphie.

Le recuit de frittage de la sérigraphie se faisant sous air (et donc en présence d'oxygène), à des températures supérieures à 800°C l'altération de la couche mince d'oxyde d'étain se perçoit vite à l'œil nu avec modification de l'état de surface et confirmée par une dégradation sévère de la conductivité

Pour comprendre les mécanismes de cette dégradation, nous avons eu recours à diverses techniques d'analyse :

1. Microscopie électronique à balayage (MEB)
2. Diffraction X
3. Spectrophotométrie
4. Spectroscopie à ions secondaires SIMS
5. Spectroscopie à rayons X (XPS)
6. Spectroscopie à électrons Auger (AES)
7. Technique RBS
8. Spectroscopie infrarouge FTIR
9. Technique des quatre pointes.

L'interprétation des résultats de ces caractérisations nous a mené à fractionner le processus de dégradation de l'oxyde d'étain en deux phénomènes principaux :

- Durant le recuit de frittage sous air, il y a adsorption de l'oxygène environnant. Cet oxygène va occuper les vacances d'oxygène du SnO_2 réduisant ainsi sa conductivité.
- Un second phénomène se produit, l'oxygène adsorbé en plus de l'oxygène du SnO_2 va migrer vers l'interface SnO_2/Si et va rendre la couche interfaciale SiO_2 plus épaisse.

L'épaississement de la couche interfaciale SiO_2 a été démontré par les techniques FTIR, SIMS et RBS alors que la spectroscopie X (XPS) a révélé une sous stœchiométrie du SnO_2 après recuit sous air, ce qui confirme la migration de l'oxygène vers l'interface.

Afin de remédier au problème, nous avons pensé à faire le recuit de frittage dans deux atmosphères contrôlées : N_2/H_2 (90% N_2 -10% H_2) et CO.

Le choix de ces atmosphères n'est pas fortuit, l'oxyde d'étain est généralement utilisé comme senseur et détecteur de monoxyde de carbone (CO) à basses températures. Il fallait tester le comportement du SnO_2 avec le recuit sous CO à hautes températures (800°C) alors que l'hydrogène (dans le forming gaz) est connu pour sa passivation des dispositifs semiconducteurs au silicium.

Le recuit sous N_2/H_2 a rendu le SnO_2 très résistif et son utilisation n'avait donc pas résolu le problème.

Le monoxyde de carbone avait par contre montré un comportement réducteur préservant et même (et de manière inattendue) améliorant la conductivité des couches recuites: la résistance carrée qui était de 322 $\Omega/\square$ avant recuit, est grimpée après recuit sous air à 1468 $\Omega/\square$; le recuit sous CO l'a par contre baissé à 260 $\Omega/\square$.

Grâce à cette amélioration, l'adaptation du SnO_2 : F avec la métallisation par sérigraphie a pu être rendue possible. Un brevet d'invention a été déposé pour protéger ce résultat technologique tout à fait original.

Pour mieux comprendre le comportement physique de l'oxyde d'étain, une simulation numérique de la structure SnO_2 : F/Si (N^+)/Si (P) a été effectuée en utilisant des logiciels dédiés au photovoltaïque.

Une investigation des paramètres physiques de l'oxyde d'étain dopé au fluor a été menée à travers l'étude des mécanismes spécifiques qui régissent les couches minces fortement dégénérées.

Le SnO_2 :F étant un semi-conducteur dégénéré, la physique qui le régit est bien loin de celle du silicium. En effet, la statistique de Boltzmann n'est plus de rigueur, il fallait recourir à la statistique de Fermi-Dirac. En plus du rétrécissement du gap, il y a l'apparition d'une différence entre le gap optique et électrique et les niveaux donneurs deviennent peu profonds (shallow levels).

L'effet de l'apport de la couche mince a été démontré au moyen de la simulation numérique en s'appuyant sur des modèles élaborés de manière semi-empirique.

La résistance de contact a été mesurée par la TLM, une technique permettant de caractériser le contact sérigraphié avec le silicium et avec le SnO_2 . Nous avons trouvé des valeurs acceptables par rapport aux plaquettes sans dépôt SnO_2 . L'écart observé pourrait être attribué au fait que la pâte de métallisation utilisée est conçue de manière spécifique pour un contact sur silicium mais pas pour l'oxyde d'étain.

Une réalisation effective de la cellule en hétérostructure a été concrétisée et grâce à une combinaison optimisée de la fenêtre optique de SnO_2 dopé avec un contact métallique sérigraphié, une augmentation sensible du rendement de conversion (plus de 3%) a été enregistrée.

Ce travail de recherche développement a ouvert la voie à de nombreuses pistes d'investigations prometteuses permettant d'améliorer d'avantage le rendement de conversion; citons :

- La conception de pâtes de métallisation par sérigraphie sur les TCO ;
- L'étude des couches antireflets de SnO_2 en gradient d'indice sur fenêtres optiques de même nature ;
- L'étude de l'interface $\text{TCO}/\text{Si}(\text{N}^+)$ – Effet de l'adsorption de l'oxygène ;
- L'élaboration de modèles physiques appropriés pour décrire les mécanismes de transport et de dispersion dans un semi-conducteur dégénéré en couche mince.

ANNEXE

CALCUL DES PARAMETRES OPTIQUES AVEC LA METHODE DE MUELLER

Les couches minces SnO_2 sont déposées sur des substrats de verre. Une fois le faisceau incident atteint la surface de la couche mince, une partie est réfléchie, une partie est absorbée et l'autre est transmise.

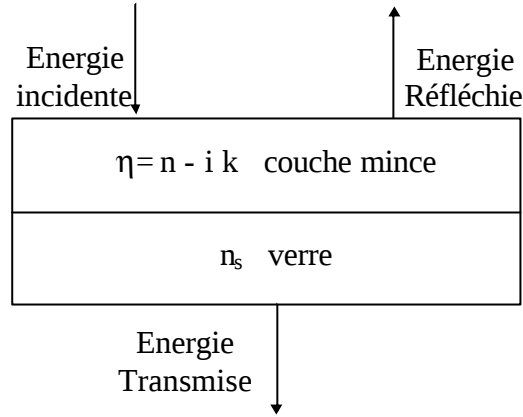


Fig. 1: Système d'une couche mince absorbante déposée sur une couche transparente de verre.

Avec :

$n=1$: indice de réfraction de l'air.

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

n_s : indice de réfraction du substrat (verre).

Les coefficients de réflexion R et de transmission T obéissent aux formules très complexes suivantes :

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

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

Avec :

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

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

$$a = 4 \cdot p \cdot k / l \quad \text{et} \quad d = 2 \cdot p \cdot n \cdot d / l$$

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

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

$$\begin{aligned} \hat{1} \mathbf{R}_{\text{théorique}} - \mathbf{R}_{\text{expérimental}} &= \mathbf{0} \\ \hat{1} \mathbf{T}_{\text{théorique}} - \mathbf{T}_{\text{expérimental}} &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

Méthode de traitement des spectres optiques :

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

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

Couches absorbantes :

$$\frac{1+R}{T} = \frac{1}{4 \cdot n_s \cdot A_1} \frac{\hat{e} F_1 (B_1 \cosh(a \cdot d) + 2 \cdot D_1 \sinh(a \cdot d)) + \hat{u}}{\hat{e} G_1 (C_1 \cos(2 \cdot d) + 2 \cdot E_1 \sin(2 \cdot d))} \hat{u}$$

$$\frac{1-R}{T} = \frac{1}{2 \cdot n_s \cdot A_1} \frac{\hat{e} n_s (B_1 \sinh(a \cdot d) + 2 \cdot D_1 \cosh(a \cdot d)) + \hat{u}}{\hat{e} k (C_1 \sin(2 \cdot d) - 2 \cdot E_1 \cos(2 \cdot d))} \hat{u}$$

$$\begin{aligned} A_1 &= n^2 + k^2 \quad ; \quad B_1 = n^2 + n_s^2 + k^2 \quad ; \quad C_1 = n^2 - n_s^2 + k^2 \quad ; \quad D_1 = n \cdot n_s \quad ; \quad E_1 = -n_s \cdot k \quad ; \\ F_1 &= 1 + n^2 + k^2 \quad \text{et} \quad G_1 = 1 - n^2 - k^2. \end{aligned}$$

Région de moyenne et forte absorption:

Dans le domaine du visible ($e^{\alpha \cdot d}$ est grand), les formules de R et T sont simplifiées :

$$\begin{cases} R = \frac{(1 - n^2) + k^2}{(1 + n^2) + k^2} \\ T = \frac{16 \cdot n_s (n^2 + k^2) e^{-a \cdot d}}{(1 - R^2) e^{-a \cdot d}} \end{cases}$$

On obtient donc les formules suivantes de n et k :

$$\begin{cases} k = \frac{l}{4 \cdot p \cdot d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{T} \right) \\ n = \frac{1 + \left(1 - ((1 - R)/(1 + R))^2 \cdot (1 + k^2) \right)^{1/2}}{(1 - R)/(1 + R)} \end{cases}$$

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

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

$$\frac{1+R}{T} = \frac{1}{4 \cdot n_s \cdot n^2} [A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 + D_2 \cdot k^3 + \dots]$$

$$\frac{1-R-T}{T} = \frac{1}{2 \cdot n_s \cdot n^2} [B_3 \cdot k + C_3 \cdot k^2 + D_3 \cdot k^3 + \dots]$$

Avec :

$$A_2 = (1 + n^2) \cdot (n^2 + n_s^2) + (1 - n^2) \cdot (n^2 - n_s^2) \cdot \cos(2 \cdot d) ;$$

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

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

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

$$B_3 = (n^2 + n_s^2).2.d + (n^2 - n_s^2).\sin(2.d) ;$$

$$C_3 = 4.n_s.(d^2 - \sin^2(d)) ;$$

$$D_3 = (1/n^2).[4.(n^2 + n_s^2).d^3 - n_s^2.(2.d - \sin(2.d))] .$$

Solution du premier ordre :

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

$$\frac{1+R}{T} = \frac{1}{4.n_s.n^2} [A_2 + B_2.k]$$

$$\frac{1-R-T}{T} = \frac{1}{2.n_s.n^2} [B_3.k]$$

$$\text{d'où : } k = \frac{2.n_s.n^2}{B_3} \frac{1-R-T}{T}$$

$$\text{alors : } \frac{1+R}{T} = \frac{1}{4.n_s.n^2} \hat{e} A_2 + B_2 \cdot \frac{2.n_s.n^2}{B_3} \frac{1-R-T}{T} \hat{u}$$

On définit alors la fonction optique $f_2(n, \lambda)$ tel que :

$$f_2(n, l) = \frac{\hat{e}}{\hat{e}} \frac{1+R_{thé o}}{T_{thé o}} \hat{o} - \frac{\hat{e}}{\hat{e}} \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} \hat{o} = 0$$

$$f_2(n, l) = \frac{1}{4.n_s.n^2} \hat{e} A_2 + B_2 \cdot \frac{2.n_s.n^2}{B_3} \frac{1-R_{exp} - T_{exp}}{T_{exp}} \hat{o} - \frac{\hat{e}}{\hat{e}} \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} \hat{o} = 0$$

$$f_2(n, l) = A_2 + 2.n_s.n^2 \cdot \frac{\hat{e} B_2}{\hat{e} B_3} \cdot \frac{1-R_{exp} - T_{exp}}{T_{exp}} - 2 \cdot \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} \hat{o} = 0$$

Solution du second ordre :

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

$$k = \frac{B_3}{2.C_3} \frac{\hat{e}}{\hat{e}} \frac{\hat{e}}{\hat{e}} 1 + 8.n_s.n^2 \cdot \frac{C_3}{B_3^2} \frac{1-R-T}{T} \hat{o}^{1/2} - \frac{\hat{o}}{\hat{o}}$$

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

$$f_3(n, l) = \frac{\hat{e}}{\hat{e}} \frac{1+R_{thé o}}{T_{thé o}} \hat{o} - \frac{\hat{e}}{\hat{e}} \frac{1+R_{exp}}{T_{exp}} \hat{o} = 0$$

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

Solution exacte :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans chacun de ces trois cas, l'intervalle encadrant la racine sera diminué de plus de la moitié de l'intervalle précédent. A partir du nouvel intervalle, le processus continue ainsi avec une convergence très rapide jusqu'à ce que l'on obtienne un intervalle encadrant la racine x_s qui soit inférieur à une valeur Δ très faible fixée comme précision de calcul.

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

Calcul des constantes $n(l)$ et $k(l)$ des couches minces SnO_2 :

Pour la détermination des constantes optiques n et k , nous avons appliqué dans le domaine du visible ($0.3\mu\text{m} < \lambda < 0.8\mu\text{m}$) les formules R et T dans la zone de forte absorption. Quand au domaine de l'infrarouge et proche de l'infrarouge ($0.8\mu\text{m} < \lambda < 2.5\mu\text{m}$), nous avons suivi le procédé de calcul suivant :

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

Nous calculons de la même manière la fonction $f_3(n, \lambda)$ pour chaque λ . Nous choisissons l'intervalle de n où f_3 change de signe. On applique la méthode de Mueller pour obtenir les solutions du second ordre $n(\lambda)$ qu'on injecte dans la solution de second ordre $k(\lambda)$.

Une fois les solutions de second ordre $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ connues, nous pouvons entamer le calcul exact de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$. Nous déterminons $n(\lambda)$ en résolvant la fonction f_4 en utilisant les solutions du second ordre $k(\lambda)$ comme données de départ. On détermine les solutions exactes $k(\lambda)$ en injectant les solutions exactes de $n(\lambda)$ dans f_5 par la méthode de Mueller. On réitère cette étape jusqu'à obtenir des valeurs de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ inchangées.

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

