

L'OXYDE DE ZINC PAR DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR COMME CONTACT ÉLECTRIQUE TRANSPARENT ET DIFFUSEUR DE LUMIÈRE POUR LES CELLULES SOLAIRES

THÈSE N° 2899 (2003)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

Institut de production et robotique

SECTION DE MICROTECHNIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Sylvie FAÏ

ingénieure en microtechnique diplômée EPF
de nationalité suisse et originaire de Saint-Léonard (VS) et Nax (VS)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Shah, directeur de thèse
Prof. R.P. Salathé, rapporteur
Dr P. Schmid, rapporteur
Dr M. Vanecek, rapporteur
Dr R. Wieting, rapporteur

Lausanne, EPFL
2003

À mes grands-parents

Résumé	1
Abstract.	2
Chapitre 1: Introduction.	3
1.1 Introduction - - - - -	3
1.2 Les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe ou microcristallin	4
1.2.1 Le choix du silicium - - - - -	4
1.2.2 Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque à base de silicium amorphe ou microcristallin - - - - -	5
1.2.3 Couches minces et techniques de déposition - - - - -	8
1.3 Le TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium-	8
1.4 L'oxyde de zinc (ZnO) - - - - -	10
1.4.1 Le choix du ZnO - - - - -	10
1.4.2 Le choix du procédé de dépôt du ZnO - - - - -	11
1.4.3 Caractéristiques des couches de ZnO - - - - -	11
1.5 Organisation de ce travail de thèse - - - - -	13
Chapitre 2: Matériel et Méthodes	15
2.1 Introduction - - - - -	15
2.2 Le système de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD)-	15
2.2.1 Le principe de dépôt - - - - -	15
2.2.2 Le système de dépôt par LP-CVD développé à l'Institut de Microtechnique de Neuchâtel - - - - -	17
2.3 Les méthodes de caractérisation du ZnO - - - - -	18
2.3.1 Mesure de l'épaisseur - - - - -	18
2.3.2 Mesure des propriétés électriques - - - - -	19
2.3.3 Mesure des propriétés optiques - - - - -	22
2.3.4 Mesure des propriétés structurelles - - - - -	25
Chapitre 3: 0-3 μm de ZnO déposé par LP-CVD; série en épaisseur	27
3.1 Introduction - - - - -	27
3.2 Les couches de ZnO déposées dans les conditions "standard"-	28
3.2.1 Les conditions "standard" de dépôt des couches de ZnO - - - - -	28
3.2.2 Etude cristallographique - - - - -	29
3.3 Série en épaisseur-	34
3.3.1 Propriétés électriques- - - - -	34
3.3.2 Propriétés optiques - - - - -	35
3.3.3 Propriétés structurelles - - - - -	39
3.4 Discussion - - - - -	44

3.4.1	Structure d'une couche de ZnO de 3 µm d'épaisseur- - - - -	44
3.4.2	Influence de l'épaisseur sur le facteur de haze et μ - - - - -	44
3.4.3	Corrélation entre le facteur de haze, la mobilité des porteurs de charge μ et le facteur de dimension δ - - - - -	45
3.5	Conclusions - - - - -	46
Chapitre 4:	Variations du rapport H₂O/DEZ et du dopage	47
4.1	Introduction - - - - -	47
4.2	Variation du rapport H₂O/DEZ - - - - -	47
4.2.1	Série A: le flux [DEZ+H ₂ O] et le flux de B ₂ H ₆ sont gardés constants - - -	48
4.2.2	Série B: le flux total [H ₂ O+DEZ+B ₂ H ₆] et le rapport B ₂ H ₆ /DEZ sont gardés constants- - - - -	50
4.2.3	Série C: les flux de DEZ et de B ₂ H ₆ sont gardés constants - - - - -	52
4.2.4	Série D: série en H ₂ O/DEZ non dopée - - - - -	55
4.2.5	Discussion des résultats des séries en H ₂ O/DEZ - - - - -	59
4.3	Variation du dopage - - - - -	62
4.3.1	Taux de dépôt - - - - -	62
4.3.2	Propriétés électriques - - - - -	63
4.3.3	Propriétés optiques- - - - -	65
4.3.4	Propriétés structurelles - - - - -	67
4.3.5	Discussion des résultats de la série en dopage - - - - -	70
4.4	Conclusions - - - - -	70
Chapitre 5:	Variations de la température et de la pression de dépôt	73
5.1	Introduction - - - - -	73
5.2	Variation de la température du substrat - - - - -	74
5.2.1	Série A: non dopée avec 13.6 sccm de flux de DEZ - - - - -	74
5.2.2	Séries B&C: non dopées avec des flux de DEZ de 24 sccm et 50 sccm - -	80
5.2.3	Série D: dopée, avec un flux de DEZ de 50 sccm - - - - -	85
5.2.4	Discussion sur les résultats des séries en température - - - - -	88
5.3	Série E : variation de la pression de travail - - - - -	89
5.3.1	Taux de dépôt - - - - -	91
5.3.2	Propriétés électriques - - - - -	92
5.3.3	Propriétés optiques- - - - -	92
5.3.4	Propriétés structurelles - - - - -	94
5.3.5	Discussion sur les résultats de la série en pression - - - - -	95
5.4	Conclusions - - - - -	95
Chapitre 6:	Le ZnO dans les cellules solaires	99
6.1	Introduction - - - - -	99
6.2	Principes généraux d'utilisation de couches de ZnO en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium - - - - -	100
6.2.1	Schéma général - - - - -	100

6.2.2	Influence de la rugosité des couches de ZnO sur l'épaisseur et la croissance du silicium déposé dessus	- 101
6.2.3	Ordre d'empilement des couches qui composent la cellule solaire	- 101
6.2.4	Comportement électrique du ZnO dans les cellules solaires	- 102
6.2.5	Comportement optique du ZnO dans les cellules solaires	- 103
6.2.6	Tableau récapitulatif	- 106
6.3	Observation de l'influence des grains pyramidaux du ZnO sur les performances des cellules solaires	- 109
6.3.1	Comparaison entre l'effet des "pyramides" du ZnO déposé par LP-CVD et celui des "trous" du ZnO déposé par sputtering et attaqué chimiquement	109
6.3.2	Etude de l'influence de la taille des grains pyramidaux présents à la surface des couches de ZnO déposées par LP-CVD	- 115
6.4	Discussion et conclusions	- 121
Chapitre 7: Discussion et Conclusions		123
7.1	Introduction	- 123
7.2	Résumé des résultats présentés dans les différents chapitres	- 123
7.3	L'influence du flux de DEZ	- 124
7.4	Discussion sur le dopage des couches de ZnO	- 125
7.5	Relations entre le pouvoir diffusant, la mobilité des porteurs de charge, et la microstructure des couches de ZnO	- 127
7.5.1	Récapitulation de toutes les mesures	- 127
7.5.2	Quel est le principe physique qui fait diminuer δ ?	- 128
7.5.3	Valeurs de δ maximum que l'on peut obtenir avec le système de dépôt par LP-CVD actuel	- 129
7.6	Perspectives	- 129
7.6.1	Caractérisations supplémentaires	- 129
7.6.2	Augmenter δ	- 130
7.6.3	Etendue des variations des paramètres de dépôt	- 130
7.6.4	Intégration des couches de ZnO dans les cellules solaires développées à l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel	- 130
7.6.5	Amélioration du dopage	- 130
7.6.6	Stabilité des couches de ZnO	- 131
7.6.7	Amélioration de la technique de dépôt par LP-CVD	- 131
7.7	Conclusion	- 132
Annexe A:	La structure cristallographique du ZnO	133
Annexe B:	Programme de mesure des angles présents sur une image AFM	137
Bibliographie		139
Remerciements		145
Curriculum Vitae		147

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

La technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD) permet d'obtenir des couches de ZnO rugueuses et donc diffusant de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photogénéré dans la cellule.

Ce travail de thèse étudie en détails la technique de dépôt par LP-CVD des couches de ZnO, en vue de l'utilisation de celles-ci dans les cellules solaires amorphes, microcristallines et "micromorphes" (tandem amorphe/microcristalline) développées à l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel.

Le chapitre 3 étudie en détail la croissance des couches de ZnO sur un substrat de verre. Cette étude révèle une microstructure colonnaire de ces couches, qui sont composées de larges monocristaux de forme conique. Les extrémités de ces monocristaux émergent à la surface des couches de ZnO sous la forme de pyramides, qui donnent à ces couches leur aspect rugueux et donc leur capacité à diffuser la lumière.

Les deux chapitres suivants étudient l'impact des variations des divers paramètres de dépôt sur les propriétés optiques (transparence et pouvoir diffusant), électriques (conductivité), et structurelles des couches de ZnO. Les paramètres de dépôt qui sont variés sont les différents flux de gaz, la température du substrat et la pression de travail.

En particulier, une forte influence de la température de dépôt sur la structure cristalline des couches de ZnO est observée. La variation de quelques dizaines de degrés de cette température induit de brusques variations des propriétés opto-électroniques de ces couches.

A partir des différentes études menées lors de ce travail de thèse, une relation est établie entre le pouvoir diffusant, les propriétés électriques, et la microstructure des couches de ZnO:

- Plus la taille des grains pyramidaux présents à la surface des couches de ZnO est grande, plus le pouvoir diffusant de ces couches est important.
- Plus les monocristaux qui composent les couches de ZnO sont larges, plus la mobilité des électrons est élevée. Ceci induit une augmentation de la conductivité des couches de ZnO.

Finalement, le chapitre 6 de ce travail de thèse aborde les différents cas d'utilisation des couches de ZnO déposées par LP-CVD comme contacts électriques transparents et diffuseurs de lumière dans les cellules solaires en couches minces de silicium.

Il démontre que les couches de ZnO développées dans ce travail et incorporées dans ces dispositifs permettent un gain en courant photogénéré d'au moins 8% par rapport aux performances des cellules solaires utilisant des couches de TCO standards.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a material that belongs to the family of Transparent Conductive Oxides (TCO). Its non-toxicity and the abundant availability in the Earth's crust of its components make it an ideal candidate as electrical transparent contact for thin-film amorphous and/or microcrystalline silicon solar cells.

The Low-Pressure Chemical Vapour Deposition (LP-CVD) method allows one to obtain rough ZnO layers, which can effectively scatter the light that passes through them. This high scattering capacity increases the path of the light within the solar cell and therefore enhances its probability to be absorbed by the solar cell, and consequently the photogenerated current.

This thesis work studies in detail the LP-CVD technology used for deposition of ZnO layers, which are employed as TCO layers for amorphous, microcrystalline and "micromorph" (microcrystalline/amorphous tandem) solar cells developed at the Institute of Microtechnology of the University of Neuchâtel.

The chapter 3 is a detailed study of the growth of ZnO layers on a glass substrate. This study reveals a columnar microstructure of the ZnO layers, which are composed of large conical monocrystals. The tops of these monocrystals emerge at the surface of the ZnO layers as pyramids, which give to such layers their rough aspect and therefore their capacity of scattering the light.

The two following chapters represent a study of the effect of variations in deposition parameters on the optical properties (transparency and scattering power), electrical properties (conductivity), and structural properties of ZnO layers. The deposition parameters varied thereby are the various gas flows, the substrate temperature, and the process pressure.

In particular, a strong influence of the substrate temperature on the microstructure of the ZnO layers is observed. A variation of ten degrees of this deposition temperature leads to abrupt variations of the optical and electrical properties of the layers.

From these various studies, a strong correlation is established, between the scattering power, the electrical properties, and the microstructure of the ZnO layers deposited by LP-CVD:

- The higher the pyramidal grains at the surface of the layers, the higher the scattering capacity of these layers.
- The larger the monocrystals within the bulk of the layers, the higher the mobility of the free electrons. This enhanced mobility leads to an increase of the conductivity of the layers.

Finally, the chapter 6 of this thesis work describes the various situations where LP-CVD ZnO layers are used as transparent electrical contacts and light scattering layers in thin-film silicon solar cells.

It is shown that, by incorporating ZnO layers developed in this work in the photovoltaic devices, an increase of 8% in the photogenerated current is obtained, compared to the performances of solar cells using standard commercially available TCO.

1.1 Introduction

Ce chapitre permet de cadrer ce travail de thèse en le plaçant dans le contexte plus général de la recherche scientifique effectuée dans le domaine des énergies renouvelables, et plus particulièrement des cellules solaires photovoltaïques.

Le concept de transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est aujourd'hui bien compris et exploité. Le principal facteur qui freine encore l'utilisation massive de ce procédé de production d'énergie propre concerne **les coûts de production**. C'est pourquoi les motivations de beaucoup de groupes de recherche sur l'énergie solaire, comme le groupe de l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel, ne sont pas tant de fabriquer une cellule solaire ayant le rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique le plus élevé possible, **mais de déterminer le procédé de fabrication qui permettra de produire des panneaux solaires photovoltaïques à grande échelle ayant une efficacité maximale tout en gardant les coûts de production aussi bas que possible**. Beaucoup de paramètres entrent alors dans cette démarche:

- Développer une technologie qui permette d'atteindre un rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique maximal, et ceci également pour de grandes surfaces de panneaux solaires ($> 1 \text{ m}^2$).
- Utiliser des matières premières non toxiques, abondantes sur Terre et d'extraction facile.
- Développer des procédés de fabrication qui ne polluent pas plus que ce que l'on améliore (émission de CO_2) en fabriquant des sources d'énergie non-polluantes.
- Développer des procédés de fabrication applicables à la production à grande échelle de larges surfaces de panneaux solaires, c'est-à-dire des procédés de fabrication rapides et peu coûteux.
- Utiliser des composants de panneaux solaires qui soient aisément recyclables.
- ...

Cette liste n'est pas exhaustive, mais permet de se rendre compte de la complexité du problème.

Aujourd'hui, les panneaux solaires produits atteignent des rendements de 10% et plus, mais les coûts de production peuvent varier considérablement d'un procédé à l'autre.

De nouveaux concepts comme celui de l'intégration des panneaux solaires sur toutes sortes de grandes surfaces exploitables (bâtiments, fenêtres, voitures, toitures, ...) commencent à mûrir dans les pensées de nombreux entrepreneurs. Là aussi, la technologie de base des panneaux solaires doit évoluer et progresser, afin d'être capable de répondre aux besoins de ces nouveaux concepts. En effet, on ne choisira pas exactement le même procédé de fabrication selon que l'on désire construire des "toits solaires" ou des "vêtements solaires".

Après une brève description des cellules solaires en couches minces de silicium développées dans notre institut, nous aborderons plus en détail la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), dont le ZnO fait partie.

Enfin, l'état général de la recherche sur les couches de ZnO en tant que TCO dans les cellules solaires ainsi que les buts et l'organisation de ce travail de thèse sont présentés dans les deux derniers paragraphes de cette introduction.

1.2 Les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe ou microcristallin

1.2.1 Le choix du silicium

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer la lumière qu'il reçoit en énergie électrique. **Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisamment faible pour absorber le maximum du spectre solaire, qui se situe principalement entre 1eV et 5eV.** De tous les semi-conducteurs qui possèdent un tel gap (Ge, Si, GaAs, InP, ...), le silicium est le plus prometteur car il est non-toxique et très abondant sur la Terre. De plus, ce matériau étant déjà à la base de toute la technologie de l'électronique, son utilisation est relativement bien maîtrisée de nos jours.

Les premiers prototypes de cellules solaires développés en laboratoire utilisaient du silicium monocristallin, c'est-à-dire du cristal de silicium pur. En laboratoire, une simple jonction p-n de silicium monocristallin suffit pour atteindre des efficacités de plus de 20%. Depuis, beaucoup de types de silicium différents, moins coûteux à la fabrication, ont été étudiés afin d'aborder le point crucial des coûts de production. Ainsi, on produit actuellement beaucoup de panneaux solaires en silicium polycristallin.

Pendant longtemps, cette technologie des panneaux solaires a utilisé les "restes" de la production de masse de la technologie de l'électronique, basée principalement sur des lingots de silicium. Aujourd'hui, la production de ces panneaux solaires est telle que cette technologie doit commencer à rechercher ses propres sources de matière première. D'autres types de silicium ont alors été explorés, comme **le silicium amorphe qui possède un gap de 1,75 eV** et peut être produit par dépôt en couches minces. **Le silicium microcristallin** peut également être fabriqué par dépôt en couches minces. Ce type de silicium **possède un gap égal à ~ 1.1 eV**, plus petit que celui du silicium amorphe. Il peut donc absorber une plus grande part du spectre solaire. Par contre, les temps de dépôt typiques du silicium microcristallin sont plus longs que ceux du silicium amorphe, rendant les coûts de production plus élevés.

1.2.2 Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque à base de silicium amorphe ou microcristallin

1.2.2.1 Principe de base

Le principe de base d'une cellule solaire faite avec un matériau semi-conducteur comme le silicium amorphe ou microcristallin consiste en une jonction p-i-n, c'est à dire: une zone de silicium dopée "p"- une zone de silicium non dopée (intrinsèque) - une zone de silicium dopée "n" [Shah 1992]. La Fig. 1.1 schématise le fonctionnement d'une cellule solaire de ce type:

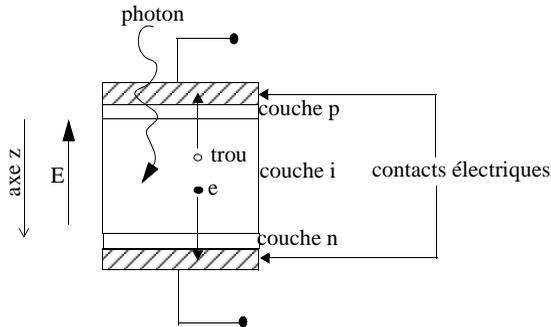


Figure 1.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire en silicium amorphe ou microcristallin

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure au gap du silicium atteint la zone intrinsèque, il est absorbé pour créer une paire "électron-trou". Un courant électrique est alors généré par la séparation de cette paire "électron-trou", en direction des deux bornes opposées de la cellule. Cette séparation se fait sous l'action du champ électrique présent dans la zone de silicium intrinsèque.

Le trou et l'électron créés dans la couche "i" doivent traverser les couches de silicium dopées ("p" et "n") avant d'atteindre les bornes de la cellule solaire. Malheureusement, ces couches dopées de silicium amorphe ou microcristallin possèdent énormément de "défauts" divers qui provoquent la recombinaison des électrons et trous dans ces couches avant que ceux-ci aient pu atteindre les bornes de la cellule. C'est pourquoi on donne à ces couches dopées le moins d'épaisseur possible.

Deux couches conductrices de courant placées aux bornes de la cellule vont récupérer l'électron et le trou qui n'auront alors plus beaucoup de risques de se recombinaison.

1.2.2.2 Caractéristiques d'une cellule solaire photovoltaïque

Les deux mesures principales pour caractériser une cellule solaire sont la mesure de la courbe courant-tension (cf Fig. 1.2(a)) sous illumination pour obtenir les caractéristiques

électriques, et la mesure de la courbe de l'efficacité de collection en fonction de la longueur d'onde (cf Fig. 1.2(b)), pour les caractéristiques optiques.

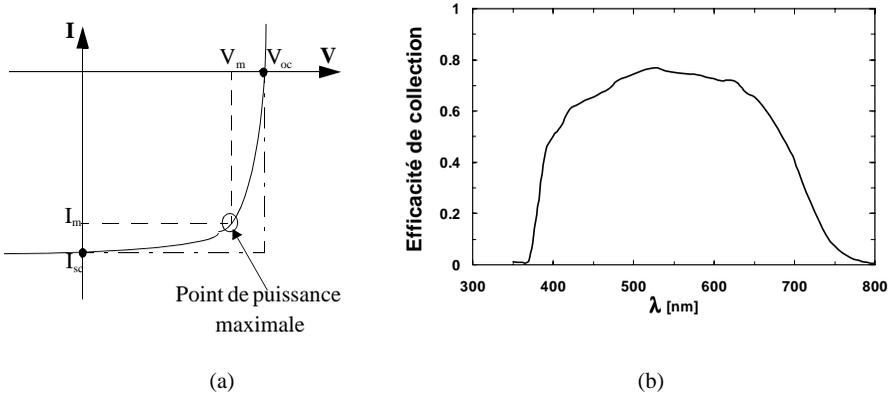


Figure 1.2 : (a) Courbe I-V d'une cellule solaire.
 (b) Courbe de l'efficacité de collection en fonction de la longueur d'onde (λ) d'une cellule solaire.

V_{oc} est la tension en circuit ouvert, c'est-à-dire la tension que l'on mesure lorsque l'on branche un voltmètre à haute impédance aux bornes de la cellule solaire illuminée. I_{sc} est le courant de court-circuit, c'est-à-dire le courant que l'on mesure lorsque l'on branche un ampèremètre aux bornes de la cellule solaire illuminée. V_m et I_m sont les valeurs de tension et courant correspondant au point de fonctionnement pour lequel la puissance, qui est égale à $U \cdot I$, est maximale. On définit le facteur de remplissage, ou Fill Factor (FF), comme le rapport de $V_m \cdot I_m$ sur $V_{oc} \cdot I_{sc}$. Ce rapport vaut 1 et est maximal si la courbe I-V est un rectangle parfait. Le rendement (η) d'une cellule solaire est défini par l'équation (1.1):

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{lumière}} \quad (1.1)$$

$P_{lumière}$: illumination sous laquelle la courbe I-V est mesurée.

L'efficacité de collection (Quantum Efficiency, QE), mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons (λ), correspond au nombre d'électrons collectés relativement au nombre de photons incidents ayant une longueur d'onde donnée.

En convoluant cette courbe avec le spectre d'illumination, on peut déterminer le courant généré dans

la cellule. De plus, cette courbe est un bon outil pour essayer de cerner les couches ou les interfaces de la cellule solaire qui provoquent des pertes d'absorption.

1.2.2.3 Importance de l'épaisseur de la couche i

La quantité de lumière absorbée par une cellule solaire augmente avec l'épaisseur de celle-ci. En effet, l'intensité (I) de la lumière présente à l'intérieure d'une couche i décroît selon une loi exponentielle décrite par l'équation (1.2):

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (1.2)$$

I : intensité de la lumière présente à une profondeur z de la couche i .

I_0 : intensité de la lumière pour $z = 0$ (cf Fig. 1.1).

α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption du silicium.

Il est donc important d'avoir une épaisseur de silicium suffisante pour absorber un maximum de la lumière qui traverse la couche i . Il y a cependant une limite supérieure à cette épaisseur de silicium. En effet, **les cellules solaires en silicium amorphe voient leur efficacité dégradée à la lumière, sous l'effet dit de "Staebler-Wronski" [Staebler 1977]**. Cette dégradation disparaît au bout d'un certain temps et l'efficacité des cellules amorphes se stabilise à une valeur inférieure à la valeur initiale. Cette valeur stabilisée de l'efficacité diminue lorsque l'épaisseur de la couche i de silicium amorphe augmente, d'où l'importance d'optimiser au mieux cette épaisseur. Le silicium microcristallin ne dégrade pas, mais, par contre, **les temps de dépôt des couches de silicium microcristallin sont beaucoup plus longs que ceux des couches en silicium amorphe**. Ceci souligne l'importance de réduire également au minimum possible l'épaisseur des couches de silicium microcristallin.

En général, il n'est pas nécessaire que toute la lumière soit absorbée lors de son premier passage dans la cellule. En effet, le contact électrique situé à l'arrière de la cellule étant souvent une couche de métal, il va aussi faire office de miroir pour réfléchir la lumière qui n'aura pas été absorbée et la renvoyer dans la cellule solaire.

1.2.2.4 Les cellules solaires "Micromorphes"

Un nouveau concept de cellule "tandem", les micromorphes, a été développé dans notre laboratoire [Meier 1995; Pellaton-Vaucher 1998]. **Ce concept consiste en une cellule en silicium amorphe déposée sur une cellule en silicium microcristallin.** La cellule amorphe, la première sur le chemin optique, se charge d'absorber les photons à haute énergie du spectre solaire (300 nm - 600 nm). La cellule microcristalline, située derrière la cellule amorphe, absorbe la zone du proche Infra-Rouge (IR, 600 nm - 1000 nm) du spectre solaire, zone que le silicium amorphe n'aura pas pu absorber, du fait de son gap trop élevé. Ainsi, il n'est pas nécessaire de déposer une trop grande épaisseur de silicium microcristallin, puisque cette cellule ne doit pas absorber tout le spectre solaire. **Ce principe de cellule tandem optimise l'absorption du rayonnement solaire par la cellule photovoltaïque.**

1.2.3 Couches minces et techniques de déposition

La technique de fabrication des différentes parties de la cellule solaire utilisée dans notre laboratoire est la technique de dépôt en couches minces. Des particules sont injectées en phase vapeur dans une chambre de dépôt où un substrat a été posé. Sous l'effet d'un apport d'énergie (température, plasma, pression, ...), les particules se décomposent, interagissent entre elles, et se déposent en couches sur le substrat. C'est pour cela que l'on parle de couches minces, dont l'épaisseur est de l'ordre du micron en général. Un des avantages de cette technique est que l'on dépose uniquement l'épaisseur désirée, ce qui veut dire que l'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première.

Les couches de silicium développées dans notre laboratoire sont déposées par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PE-CVD) [Keppner 1995].

La lumière entre toujours dans la cellule solaire du côté de la couche p. Expérimentalement, c'est dans cette géométrie que les cellules en couches minces de silicium sont les plus efficaces. Par contre, les différentes couches qui composent une cellule solaire peuvent être déposées dans un ordre ou dans l'ordre inverse. **On parle alors de cellule de type "p-i-n" si la couche p a été déposée en premier, et de cellule de type "n-i-p" si c'est la couche n qui est déposée en premier.** On utilise la configuration n-i-p lorsque l'on désire déposer la cellule sur un substrat opaque. En effet, la lumière entrant du côté p de la cellule, cela signifie que dans le cas d'une cellule p-i-n, elle doit passer à travers le substrat avant d'atteindre la cellule. Ce qui n'est pas le cas de la cellule n-i-p, pour laquelle la couche p est la dernière couche de silicium déposée.

1.3 Le TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium

Les couches dopées de silicium amorphe ou microcristallin étant de relativement mauvaise qualité, il est nécessaire de réduire au mieux leur épaisseur, afin de minimiser les pertes dans ces couches par recombinaison des porteurs photogénérés (électrons-trous). C'est pourquoi les couches conductrices, servant à collecter le courant (cf Fig. 1.1), doivent être déposées sur toute la surface de la cellule solaire. Ainsi, les électrons et trous qui atteignent les couches dopées n'auront qu'à les traverser pour se retrouver dans ces "autoroutes à courant" que sont les couches conductrices. La Fig. 1.1 illustre bien le problème que l'on rencontre alors avec la couche conductrice supérieure, qui doit en plus être transparente pour laisser passer la lumière qui entre dans la cellule solaire. Malheureusement, tous les métaux standard, qui sont très conducteurs, possèdent, du fait de leur haute concentration de porteurs de charge, une réflectivité élevée dans le visible et ne sont donc pas transparents dans cette région spectrale. D'un autre côté, tout les matériaux standard utilisés en raison de leur haute transparence dans le visible (verre, ...) ne sont pas bons conducteurs.

Il existe cependant une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stochiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes **des oxydes transparents conducteurs (TCO)**. Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. **Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les**

TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

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

- Ecrans plats
- Fenêtres anti-gel
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- Miroirs et fenêtres électrochromiques
- Ecrans de contrôle tactile
- Protection électro-magnétique
- Dissipation des charges électro-statiques
- **Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.**
- ...

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application [Gordon 2000].

Des compte-rendus sur l'état général de la recherche sur les TCO sont régulièrement publiés depuis les années 1950 [Holland 1970; Vossen 1977; Manificier 1982; Chopra 1983; Gordon 1996; Freeman 2000; Minami 2000]. Ces compte-rendus rapportent les avancées de la recherche concernant les TCO, les valeurs de conductivité atteintes, les techniques de préparation développées, les nouveaux TCO synthétisés, ...

La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche de TCO. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "**figures de mérite**" [Haacke 1976], dont un exemple est décrit par l'équation (1.3) [Gordon 1996]:

$$\sigma/\alpha = -\left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T + R)}\right) \quad (1.3)$$

- σ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] : conductivité.
- α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.
- R_{sq} [Ω_{sq}] : résistance carrée. *(cf paragraphe 2.3 pour la définition de ces grandeurs)*
- T [%] : transmission totale.
- R [%] : réflexion totale.

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est trop élevée, ou si sa conductivité (σ) est trop faible, cette figure de mérite va avoir une faible valeur. Cela permet ainsi de comparer plusieurs TCO.

A l'aide de l'équation (1.3), Gordon a évalué les figures de mérites de plusieurs TCO [Gordon 1996,2000]. Les valeurs qu'il a obtenues sont comprises entre 0 et 7.

Certaines études sur ces différentes figures de mérite concluent qu'un bon TCO possède des électrons ayant une haute mobilité et une faible masse effective [Chopra 1983].

Dans le cadre des cellules solaires en couches minces de silicium amorphe ou microcristallin, une troisième propriété importante des TCO est recherchée, qui est **leur capacité à diffuser la lumière**.

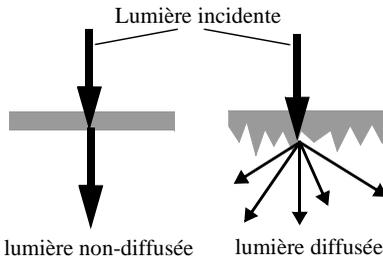


Figure 1.3 : Principe de diffusion de la lumière par une couche de TCO rugueuse.

Si un faisceau de lumière, lorsqu'il pénètre dans la cellule, est diffusé par la première couche qu'il rencontre, c'est-à-dire la couche de TCO, le chemin optique moyen qu'il va parcourir dans la cellule solaire sera plus long que si il avait traversé la cellule en ligne droite. En parcourant un chemin plus long dans la cellule, la lumière a ainsi plus de chance de se faire absorber. On a vu au paragraphe 1.2.2.3 l'importance de réduire au mieux l'épaisseur de silicium des cellules solaires. Une bonne diffusion de la lumière permet alors de réduire cette épaisseur au minimum possible.

Un troisième facteur entre donc en ligne de compte lors du choix d'un TCO comme contact électrique d'une cellule solaire en couches minces de silicium amorphe et microcristallin, facteur que les principales figures de mérite utilisées pour choisir un TCO ne prennent pas en compte.

Une couche de matériau qui est rugueuse diffuse très bien la lumière (cf Fig. 1.3). Ce sont en fait les nanostructures présentes à la surface de cette couche qui sont responsables de cette diffusion de la lumière [Beckmann 1987]. De plus, l'amplitude de cette diffusion varie en fonction de la longueur d'onde des photons qui traversent le TCO rugueux.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 , et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [Minami 2000].

Ce TCO, utilisé comme électrode dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe ou microcristallin, est le point central de ce travail de thèse.

1.4 L'oxyde de zinc (ZnO)

1.4.1 Le choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

De plus, le ZnO , lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [Major 1986]. Ceci est important car le procédé utilisé pour déposer les couches de silicium dans notre laboratoire implique un plasma d'hydrogène. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

1.4.2 Le choix du procédé de dépôt du ZnO

Jusqu'à aujourd'hui, les couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par la méthode de pulvérisation cathodique. Ces couches possèdent une surface plane qui ne diffuse donc pas la lumière. Par contre, un traitement supplémentaire par attaque chimique (dans une solution acide) permet de rendre ces couches rugueuses, c'est-à-dire de les texturer [Kluth 1997; Selvan 1998]. L'incorporation de telles couches de ZnO dans des cellules solaires en couches minces de silicium amorphe ou microcristallin a produit d'excellents résultats [Rech 1997]. Cependant, ce post-traitement chimique peut devenir un point critique lors de la conception de processus commerciaux de fabrication de cellules solaires en grande surface. Il serait alors préférable d'avoir un processus de dépôt qui permette de faire croître directement des couches de ZnO rugueuses, afin d'éviter l'étape du post-traitement chimique. Ce genre de couches rugueuses peut être obtenu, sous certaines conditions, avec le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Trois différentes formes de CVD ont été utilisées jusqu'à maintenant pour le dépôt de couches de ZnO: le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD), le CVD à basse pression (LP-CVD), et le CVD assisté par plasma (PE-CVD). Ce dernier type de dépôt par CVD en est encore aux premières étapes d'investigation, en ce qui concerne le dépôt de ZnO [Groenen 2000; Haga 2000]. Par contre, des études approfondies ont été menées sur le dépôt de couches de ZnO par AP-CVD [Shealy 1981; Smith 1983; Kashiwaba 2000]. Hu et Gordon ont étudié des couches de ZnO déposées par AP-CVD, en utilisant différents dopants [Hu 1991a,1992a,b,c]. Ils ont démontré également la bonne intégration de ces couches de ZnO dans des cellules solaires en couches minces de silicium amorphe [Hu 1991b]. Cependant, la température de dépôt typique pour la technique du AP-CVD est autour de 400°C, ce qui est une température qui reste relativement élevée pour la technologie des cellules solaires en couches minces. En effet, on peut se retrouver limité dans les cas où l'on désire déposer une couche de ZnO sur un substrat ou une cellule (dans le cas de la configuration n-i-p) qui supporte difficilement les températures élevées.

Un moyen d'abaisser la température de dépôt est de baisser la pression dans la chambre de dépôt. Ce procédé de LP-CVD permet également d'améliorer l'homogénéité en épaisseur des dépôts, ce qui est un facteur-clé pour le dépôt de grandes surfaces de ZnO. Enfin, abaisser la pression permet également d'éviter que certaines réactions aient lieu prématurément, c'est-à-dire avant que les particules aient atteint le substrat [Roth 1981a].

Plusieurs brevets ont été déposés sur le processus de dépôt de couches de ZnO dopées par LP-CVD [Blaker 1986; Takahashi 1996].

Toutes ces considérations nous ont amenés à choisir la technique de dépôt par LP-CVD pour déposer les couches de ZnO destinées à être utilisées en tant que contacts électriques transparents dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et microcristallin développées dans notre laboratoire.

1.4.3 Caractéristiques des couches de ZnO

Le ZnO possède une structure cristallographique de type hexagonale compacte (cf annexe A). Sa masse volumique est de 5.72 gcm⁻³, ce qui correspond à une densité moléculaire de 4.21x10²² molécules par cm³.

Le ZnO stochiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.1 eV. Mais en général, on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une

conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO.

Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO [Minami 1985,1986]. 2 électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [Hu 1991b].

Beaucoup d'études ont été menées sur le cristal de ZnO et sur ses méthodes de fabrication [Heiland 1959; Hirschwald 1981].

En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité μ des porteurs de charge, qui sont des électrons dans le cas du ZnO. μ est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus μ est élevée, plus la conductivité (σ) des TCO est élevée.

μ est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus μ sera basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [Sze 1983]:

- **La présence d'impuretés ionisées ou neutres:** plus la couche de ZnO possède d'impuretés (comme les atomes de bore ou des atomes de zinc interstitiels), plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories [Conwell 1950; Erginsoy 1950; Wolfe 1989].
- **La présence de joints de grains dans le matériau: ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallins.** Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.
- **La présence de phonons optiques ou acoustiques:** les diverses vibrations du réseau atomique du ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Beaucoup d'études réalisées sur la mobilité des électrons dans les couches de TCO (et de ZnO en particulier) ont désigné les 2 premiers facteurs de la liste ci-dessus, c'est-à-dire la diffusion des électrons par les impuretés et par les joints de grains, comme les plus influents sur μ [Chopra 1983; Minami 2000; Ellmer 2001]. Ellmer a d'ailleurs montré une limite supérieure de μ à $\sim 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, pour des couches de ZnO polycristallin.

1.5 Organisation de ce travail de thèse

Le but de ce travail de thèse est d'étudier les possibilités de dépôt de couches de ZnO par la technique du LP-CVD. Seules les propriétés "utiles" aux cellules solaire sont étudiées, c'est-à-dire la transmission optique de ces couches, leur conductivité électrique, et leur pouvoir diffusant.

Les paramètres de dépôt qui ont été variés pour cette étude sont les flux de gaz, les rapports entre les gaz, la pression, et la température du substrat. La Fig. 1.4 présente un schéma global des variations effectuées de ces paramètres, qui correspondent aux traits grisés. L'axe "gaz [sccm]" représente le flux total des 3 gaz utilisés pour le dépôt (H_2O , DEZ, B_2H_6). Mais les différents rapports entre ces gaz, qui ont été variés de façon systématique mais complexe, n'ont pas été reportés sur ce schéma, pour des raisons de clareté.

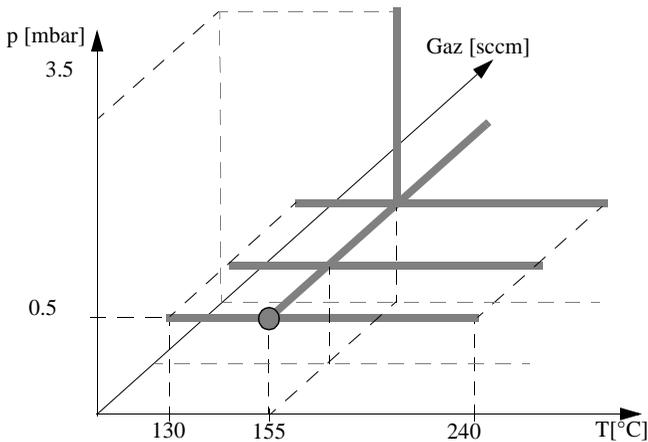


Figure 1.4 : Schéma global de l'espace des variables de dépôt (traits grisés) exploré dans le cadre de ce travail de thèse.

p [mbar] : pression.

T [°C] : température du substrat.

gaz [sccm] : flux total des gaz (H_2O , DEZ, B_2H_6); les différents rapports de gaz, qui ont été variés de façon systématique mais complexe, n'ont pas été reportés sur ce schéma, pour des raisons de clareté.

Ce rapport de thèse est organisé de la façon suivante:

- **Le chapitre 2** présente le dépôt par LP-CVD ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail de thèse.
- **Le chapitre 3** étudie la microstructure des couches de ZnO ainsi que les variations de leurs propriétés en fonction de leur épaisseur (point grisé sur la Fig. 1.4).

- **Le chapitre 4** étudie les variations des propriétés des couches de ZnO en fonction des différents flux de gaz injectés dans la chambre de dépôt (trait grisé horizontal parallèle à l'axe "gaz [sccm]" sur la Fig. 1.4).
- **Le chapitre 5** étudie les variations des propriétés des couches de ZnO en fonction de la température et de la pression de dépôt (trait grisé vertical et 3 traits grisés horizontaux parallèles à l'axe "T [°C]" sur la Fig. 1.4).
- **Le chapitre 6** est une discussion sur l'utilisation du ZnO en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium. Deux cas pratiques d'intégration des couches de ZnO dans des cellules solaires sont présentés et discutés.

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales selon lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé.

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches de ZnO.

La seconde partie de ce chapitre aborde les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches de ZnO.

2.2 Le système de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD)

2.2.1 Le principe de dépôt

Le principe de dépôt des couches de ZnO par LP-CVD, tel qu'il est appliqué dans notre laboratoire, est schématisé à la Fig. 2.1

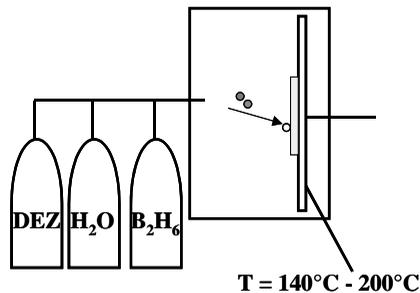


Figure 2.1 : Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur. Les vapeurs d'eau (H₂O) et de diéthylzinc (DEZ) réagissent entre elles pour former du ZnO. La dissociation du diborane (B₂H₆) permet d'incorporer du bore dans les couches de ZnO, en tant que dopant.

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [Morosanu 1990; Vescan 1995; Pierson 1999].

La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C. Cependant, elle peut être considérablement réduite en abaissant la pression de travail (on parle alors de “Low-Pressure Chemical Vapour Deposition” (LP-CVD)), ou en utilisant des précurseurs “Métallo-Organiques” (MOCVD). Ces métallo-organiques sont des composés pour lesquels un atome d'un élément (Zn, Al, Ga, Si, As, ...) est lié à un ou plusieurs atomes de carbone d'un groupe hydrocarboné organique. Ces précurseurs se décomposent en général à une température peu élevée, c'est-à-dire inférieure à 500°C.

Pour le dépôt de ZnO par CVD, nous avons choisi de réduire la température de dépôt en travaillant à basse pression et en utilisant du diéthylzinc (DEZ) comme précurseur métallo-organique fournissant les atomes de zinc. L'eau (H₂O) a été choisie comme autre réactant pour fournir les atomes d'oxygène. Les réactions chimiques qui entrent en jeu lors de la formation de ZnO à partir de DEZ et de H₂O sont nombreuses et complexes. Nous n'aborderons pas, lors de cette étude, ces réactions, qui sont détaillées dans plusieurs autres études sur le ZnO [Lau 1980; Roth 1981a].

Enfin, le diborane a été choisi pour fournir les atomes de bore permettant de doper les couches de ZnO.

2.2.2 Le système de dépôt par LP-CVD développé à l'Institut de Microtechnique de Neuchâtel

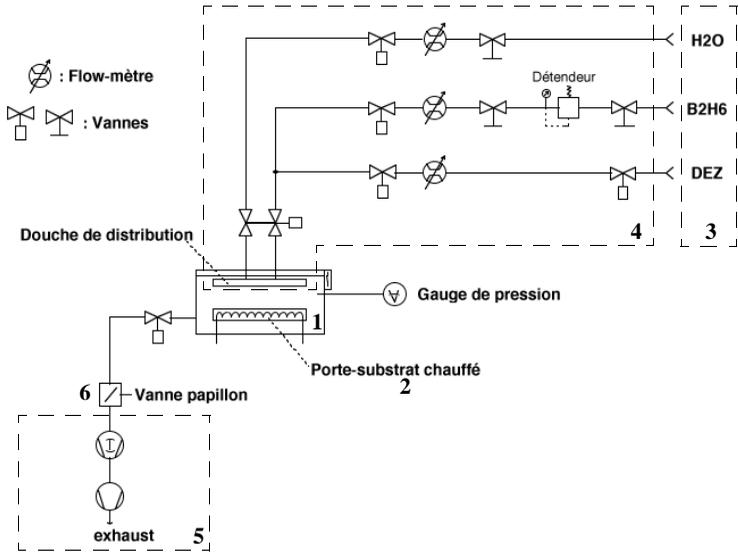


Figure 2.2 : Schéma descriptif du système de dépôt par LP-CVD développé à l'Institut de Microtechnique de Neuchâtel.

Les principaux composants de ce système de dépôt de ZnO par LP-CVD sont (cf Fig. 2.2):

1. Une chambre de dépôt dans laquelle le vide peut être fait et la pression mesurée par des jauges.
2. Un porte substrat chauffé situé dans la chambre de dépôt.
3. Des bouteilles d'eau, de DEZ, et de diborane: l'eau et le DEZ sont des liquides purs qui sont évaporés dans la chambre de dépôt. Le diborane est un gaz dilué à 2% dans de l'hélium.
4. Un système de distribution des gaz, composé de lignes de gaz, de flow-mètres (pour contrôler les flux), et d'une douche située dans la chambre de dépôt, en face du porte-substrat, qui permet de distribuer les gaz entrant dans la chambre de dépôt de manière uniforme sur toute la surface du porte-substrat.
5. Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt et permettant de faire le vide dans celle-ci, et d'évacuer, pendant le dépôt, les gaz résiduels des réactions chimiques.
6. Une vanne de régulation située entre le système de pompage et la chambre de dépôt, qui permet de stabiliser la pression dans la chambre à une valeur définie pour le dépôt.

La particularité de ce système de dépôt par LP-CVD est la technique d'évaporation de l'eau et du DEZ, qui est différente de celle utilisée en général. En effet, la plupart des techniques d'évaporation des systèmes de dépôt CVD utilisent un "gaz porteur", c'est-à-dire un gaz inerte (He, Ar, N₂, ...) qui est injecté dans la bouteille de liquide (que l'on appelle un "bubbler"). Ce qui sort du bubbler pour aller dans la chambre de dépôt est alors un mélange de matière (le DEZ ou l'eau dans notre cas) et de gaz porteur.

Trois facteurs déterminent la quantité de matière évaporée, c'est-à-dire le flux de matière circulant dans les lignes de gaz situées entre la bouteille de liquide et la chambre de dépôt: la différence de pression entre la chambre de dépôt et la bouteille de liquide, la température de cette bouteille, et surtout la conductance des lignes de gaz. L'utilisation d'un gaz porteur ne permet pas d'évaporer plus de matière. Par contre, cela permet de bien uniformiser le flux de matière et de bien conduire la chaleur tout le long du trajet de ce flux de matière. En effet, un point critique lorsque l'on cherche à faire évaporer des liquides est le risque de re-condensation des vapeurs dans les lignes de gaz, à certains points où une chute de pression peut avoir lieu ou si la température baisse trop. Un gaz porteur permet d'éviter ces "discontinuités". Par contre, si l'on veut varier le flux de matière, le seul paramètre que l'on puisse varier est la température du bubbler, ce qui rend le contrôle du flux de matière relativement peu précis. Pour un système de production pour lequel on n'a pas besoin de varier les flux de matière, ce point n'est pas limitant. Par contre, pour un système de laboratoire comme le nôtre, qui est en constante évolution, il est important de pouvoir contrôler avec précision les flux de matière injectée dans la chambre de dépôt. Le fait de ne pas utiliser de gaz porteur nous permet de placer un flow-mètre entre la bouteille de liquide et la chambre de dépôt, et de contrôler ainsi directement le flux de vapeurs circulant dans la ligne. En fait, ce flow-mètre, lorsqu'il est actionné afin de varier un flux, ne fait que changer la conductance de la ligne de gaz. Lorsqu'il y a un gaz porteur en plus, la valeur de flux mesurée par le flow-mètre comprend un flux de gaz inerte plus un flux de matière. Il n'est pas possible alors de discerner l'un de l'autre.

L'inconvénient majeur de ce système d'évaporation sans gaz porteur est le risque plus élevé de re-condensation dans les lignes de gaz. Mais un système de chauffage bien dimensionné de tout le système d'évaporation permet de s'affranchir de ce risque.

Deux chambres de dépôt ont été construites dans notre laboratoire, avec des surfaces de dépôt de respectivement 30x30cm² et 10x10cm². Ces deux chambres ont le système de pompage et le système de distribution des gaz en commun. La plus grande chambre est principalement utilisée pour le dépôt des couches de ZnO standard incorporées dans les différentes cellules solaires développées dans notre laboratoire. La petite chambre est plutôt utilisée pour la recherche effectuée sur les couches de ZnO. C'est dans cette chambre que la majeure partie des dépôts de ZnO étudiés lors de ce travail de thèse a été effectuée.

2.3 Les méthodes de caractérisation du ZnO

Tous les échantillons de ce travail de thèse qui ont été caractérisés ont été déposés sur des substrats de verre de type AF45 de chez Schott.

2.3.1 Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur (d) des couches de ZnO a été systématiquement mesurée à l'aide d'un profilomètre (Alpha-Step 200). Le taux de dépôt (t_d) a été déduit de cette mesure et du temps de dépôt.

2.3.2 Mesure des propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches de ZnO mesurées sont:

- La résistance carrée (R_{sq}), exprimée en Ω_{sq} : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur d . Plus d est grand, plus R_{sq} est faible.
- La résistivité (ρ), exprimée en Ωcm : cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau (le ZnO). C'est-à-dire que pour un matériau ayant une structure isotrope (ce qui n'est pas le cas du ZnO, comme on le verra au chapitre 3), ρ est indépendante de l'épaisseur de la couche de l'échantillon. ρ se déduit de R_{sq} par l'équation (2.1):

$$\rho = R_{sq} \cdot d \quad (2.1)$$

- La concentration (N) et la mobilité (μ) des porteurs de charge (les électrons dans notre cas, car le ZnO est de type n), exprimées en respectivement cm^{-3} et cm^2/Vs : ces deux grandeurs sont les composants de ρ , avec laquelle ils sont liés par l'équation (2.2):

$$\rho = \frac{1}{e \cdot \mu \cdot N} \quad (2.2)$$

e : charge de l'électron 1.6022×10^{-19} C

ρ peut être abaissée en augmentant μ ou N . Mais augmenter N signifie également augmenter l'absorption optique des porteurs de charge qui se situe dans le proche infra-rouge (IR) et donc, comme on le verra tout au long de ce travail de thèse, diminuer la transparence des couches de ZnO dans cette zone spectrale. C'est pourquoi on cherchera plutôt à augmenter μ , afin de ne pas dégrader les propriétés optiques des couches de ZnO, en cherchant à améliorer leurs propriétés électriques.

2.3.2.1 La mesure 4 points

Cette mesure permet de connaître R_{sq} très rapidement [Smits 1958]. Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés est appliquée sur la surface de l'échantillon, en son centre. Un faible courant (I) est appliqué entre les 2 contacts externes, et la tension (U) est mesurée entre les 2 contacts internes. R_{sq} est donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.

L'équation (2.1) permet ensuite de déduire ρ à partir de R_{sq} et d .

2.3.2.2 La mesure de la fréquence plasma

Cette méthode de mesure permet d'évaluer N par une méthode optique, et d'en déduire μ , par l'équation (2.2).

Les oscillations plasma des électrons libres ont une fréquence de résonance qui se situe dans le domaine du proche IR pour les semi-conducteurs. Pour des fréquences plus petites que cette fréquence de résonance (appelée fréquence plasma ω_p), c'est-à-dire lorsque l'on s'éloigne encore plus vers l'IR, la partie imaginaire de l'indice de réfraction (k) de la couche de ZnO n'est plus nulle et augmente avec la longueur d'onde (λ). Cette variation de l'indice de réfraction entraîne une brusque augmentation de la réflexion (R) de la couche de ZnO [Spitzer 1957; Clanget 1973; Köstlin 1975; Qu 1993]. La valeur de la fréquence plasma à laquelle se passe cette variation de l'indice de réfraction, dépend de la concentration d'électrons libres dans la couche de ZnO, c'est-à-dire N . Juste avant cette brusque augmentation qui se passe à ω_p , R passe par un minimum qui a lieu à une fréquence (ω_{\min}) légèrement décalée par rapport à ω_p , mais qui dépend aussi de N , et est décrit par l'équation (2.3):

$$\omega_{\min} = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0(\epsilon_{\infty} - 1)m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

- ϵ_0 : permittivité du vide.
- ϵ_{∞} : constante diélectrique du ZnO.
- m^* : masse effective de l'électron dans la couche de ZnO.
- e : charge de l'électron.

D'après la littérature [Qu 1993], nous avons fixé ϵ_{∞} à 4.5 et m^* à $0.35m_e$ (m_e étant la masse de l'électron au repos).

Plus N est élevée, plus ω_{\min} se rapproche du visible. Cette brusque augmentation de R provoque la diminution de la transmission (T) des couches de ZnO. Cela signifie que plus ω_{\min} se rapproche du visible, plus cette diminution de T va commencer "tôt", c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine concentration d'électrons, la diminution de T a lieu dans le spectre visible, c'est-à-dire dans le spectre de fréquences pour lequel on désire une couche de ZnO la plus transparente possible. On comprend alors l'importance de ne pas trop augmenter N .

En mesurant R à l'aide du spectromètre décrit au paragraphe 2.3.3, et en déterminant la fréquence pour laquelle R atteint son minimum, on peut en déduire N à l'aide de l'équation (2.3). Cependant, si la valeur de N est trop basse, on ne peut plus la mesurer avec cette méthode, car ω_{\min} se situe alors en dehors du spectre balayé par le spectromètre.

Cette méthode de mesure est une méthode indirecte qui permet de déduire N à partir de la mesure de R . Par la suite, on a remarqué que les valeurs de N obtenues par cette méthode de mesure étaient légèrement plus élevées, d'un facteur environ égal à 1.5, que les valeurs obtenues par la mesure par effet Hall, qui est une mesure "directe" de N et de μ , et qui est décrite au paragraphe suivant. Avec la méthode optique, μ est déduit de N par l'équation (2.2), ce qui veut dire que la valeur de μ sera plus basse d'un facteur ~ 1.5 par rapport à celle mesurée avec la méthode par effet Hall. L'origine de cette différence entre ces deux mesures n'est pas clairement définie. Quoiqu'il en soit, la mesure par effet Hall étant une mesure directe de N et μ , ce sont les résultats qu'elle produit qui sont considérés comme les plus représentatifs de la "réalité", c'est-à-dire des propriétés électriques d'une couche de

ZnO qui vont influencer de manière directe les performances du dispositif (dans notre cas une cellule solaire) dans lequel cette couche sera intégrée. La mesure optique est, en général, plutôt utilisée pour déterminer des grandeurs comme la masse effective ou la constante diélectrique, connaissant N qui aura été mesurée à l'aide de la méthode par effet Hall.

N'ayant pas de mesure par effet Hall au début de ce travail de thèse, nous avons commencé par mesurer optiquement N et μ . Par la suite, nous avons acquis un système de mesure par effet Hall, ce qui nous a permis de mesurer N et μ de façon plus directe. Toutes les valeurs de N et μ dans ce rapport de thèse ont été mesurées par effet Hall, sauf quelques unes. C'est pourquoi, afin de bien discerner les deux types de mesures, les variables N et μ mesurées par le méthode optique sont notées N_{opt} et μ_{opt} , et celles mesurées à l'aide de la méthode par effet Hall sont notées N_H et μ_H .

2.3.2.3 La mesure par effet Hall

Cette mesure permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H), contrairement à la mesure optique décrite dans le paragraphe précédent, qui est une mesure indirecte de N_{opt} .

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [Putley 1960] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la Fig. 2.3. Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (2.4):

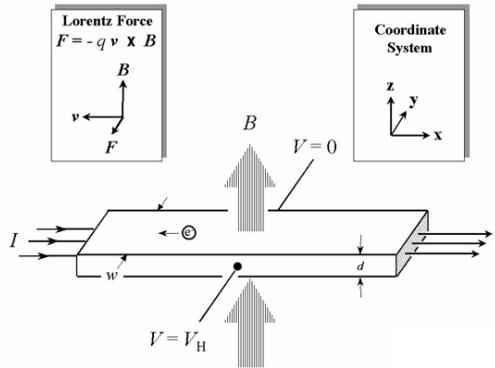


Figure 2.3 : Schéma descriptif de l'effet Hall, tiré de [NIST].

$$V_H = IB / (eN_H d) \tag{2.4}$$

e : charge de l'électron.

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B , on peut ainsi déterminer N_H . Ensuite, connaissant ρ , on peut déduire μ_H , à l'aide de l'équation (2.2).

Les mesures par effet Hall effectuées lors de ce travail de thèse l'ont été sur le système HEM-2000. Ce système se base sur la méthode de van der Pauw [van der Pauw 1958a,b], qui définit comment déterminer ρ et V_H sur un échantillon à la périphérie duquel 4 contacts métalliques ont été disposés. En faisant passer un courant entre 2 contacts et en mesurant la tension entre les 2 autres contacts, selon les 3 configurations représentées à la Fig. 2.4, on mesure R_A , R_B , et V_H .

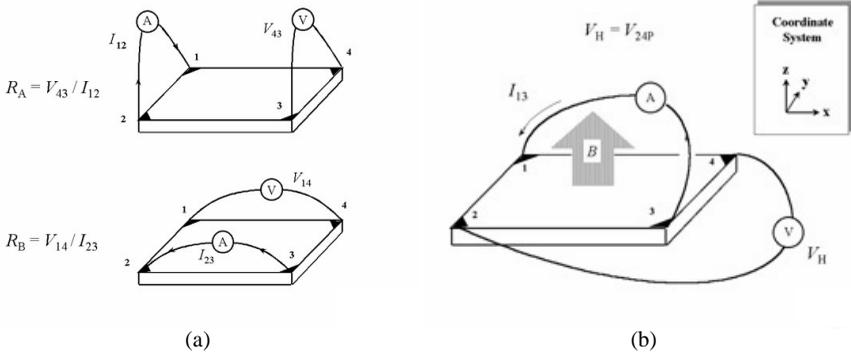


Figure 2.4 : Schéma de mesure de la technique de van der Pauw, tiré de [NIST].

Pour chaque mesure, un courant est injecté entre 2 contacts, et la tension est mesurée entre les 2 autres contacts.

(a) En mesurant la tension entre 2 contacts consécutifs, on détermine R_A et R_B , desquelles la résistance carrée (R_{sq}) peut être calculée, selon l'équation (2.5).

(b) En appliquant un champ magnétique perpendiculairement à l'échantillon, on peut mesurer la tension de Hall (V_H) aux bornes de 2 contacts diagonalement opposés.

On peut déduire la résistance carrée (R_{sq}) de R_A et R_B , à l'aide de l'équation (2.5), qui se résoud numériquement:

$$\exp((- \pi R_A) / R_{sq}) + \exp((- \pi R_B) / R_{sq}) = 1 \quad (2.5)$$

Connaissant l'épaisseur (d) de l'échantillon, on déduit ρ de l'équation (2.1), N_H de l'équation (2.4), et μ_H de l'équation (2.2).

2.3.3 Mesure des propriétés optiques

Les propriétés optiques mesurées lors de ce travail de thèse sont la transmission totale (TT), la transmission diffuse (TD), le facteur de haze, la réflexion totale (R) et le gap optique des couches de ZnO.

Toutes ces mesures sont effectuées avec un spectromètre PerkinElmer Lambda 900, dans le domaine du visible et du proche-IR. Ce spectromètre est muni d'une sphère intégratrice qui permet de prendre en compte dans la mesure la partie diffusée de la lumière [Selvan 1998]. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchié jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs qui se situent dans le fond de la sphère. Un schéma de cette sphère est présenté à la Fig. 2.5.

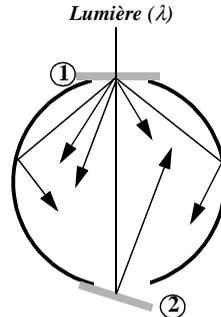


Figure 2.5 : Schéma de la sphère intégratrice utilisée pour mesurer la transmission totale et diffuse (en plaçant l'échantillon en position 1), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position 2), des couches de ZnO.

2.3.3.1 Transmission et réflexion

La mesure de TT se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position 1 sur la Fig. 2.5). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon.

La mesure de TD, c'est-à-dire la mesure de la lumière qui est diffusée lors de son passage à travers l'échantillon, se fait en enlevant un petit carré de la paroi de la sphère, situé à l'opposé de l'entrée de celle-ci (position 2 sur la Fig. 2.5). Ainsi, la lumière qui est transmise sans être diffusée par l'échantillon (la lumière spéculaire) va ressortir de la sphère par le petit carré de paroi enlevé. Elle ne va donc pas être détectée par la sphère, et seule la lumière diffuse va rester piégée dans la sphère et donc être détectée par celle-ci.

La mesure de R se fait en plaçant l'échantillon à la place du petit carré de paroi qui a été enlevé pour la mesure de TD (position 2 sur la Fig. 2.5). La lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchié par l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. Pour éviter que la lumière qui est réfléchié par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère, l'échantillon est plaqué contre la paroi de la sphère avec un léger angle par rapport à la tangente de la sphère. Ainsi, la lumière réfléchié de façon spéculaire ne repartira pas dans la même direction que la lumière incidente à l'échantillon.

Il est important de préciser que ces mesures de T et de R sont effectuées sur des couches de ZnO déposées sur un substrat de verre. La lumière, lorsqu'elle traverse l'échantillon, passe à travers plusieurs milieux ayant des indices de réfraction différents, selon l'ordre suivant: air/ZnO/verre/air.

On peut évaluer grossièrement la part de lumière qui est réfléchiée à ces différents interfaces, en utilisant l'équation (2.6):

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (2.6)$$

R : part de la lumière réfléchiée lors du passage de celle-ci entre 2 milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 .

Si l'on ne considère que les réflexions qui ont lieu lors d'un passage de la lumière dans chaque milieu, et en prenant $n_{\text{air}} = 1$, $n_{\text{verre}} = 1.5$ et $n_{\text{ZnO}} = 2$, la part de la lumière réfléchiée aux différents interfaces est de $\sim 17\%$. Ce calcul ne prend pas en compte la rugosité des différents interfaces, qui peut également influencer R.

L'équation (2.6) montre que cette part de lumière réfléchiée va varier si l'on ajoute encore un milieu de silicium avec un indice de réfraction égal à environ 3.5.

Les mesures de T et R effectuées avec le spectromètre sur les couches de ZnO déposées sur un substrat de verre ne correspondent donc pas totalement aux valeurs de la part de lumière transmise et réfléchiée dans une cellule solaire.

2.3.3.2 Facteur de haze

Le facteur de haze est une grandeur qui décrit le pouvoir diffusant des couches de ZnO. Il est défini comme le rapport de TD sur TT. On peut soit prendre le rapport des intégrales des courbes de TT et de TD en fonction de la longueur d'onde (λ), soit prendre les valeurs de TT et TD à une longueur d'onde donnée. Nous avons choisi la deuxième méthode et défini le facteur de haze comme le rapport TD/TT mesurées à $\lambda = 600$ nm.

2.3.3.3 Mesure du gap optique

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$, qui est obtenue à partir de TT et R, selon l'équation (2.7) [Ziegler 1997]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1 - R(\lambda)}{TT(\lambda)} \right) \quad (2.7)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

TT(λ) : transmission totale mesurée.

R(λ) : réflexion totale mesurée.

Si l'on mesure R et T sur une couche rugueuse qui diffuse la lumière, le chemin de celle-ci dans la couche de ZnO va être plus long que si la lumière n'avait pas été diffusée. Les valeurs déduites de α sont alors légèrement plus élevées que si R et T avaient été mesurées sur un échantillon plat. C'est pourquoi il est préférable d'effectuer les mesures de R et T sur une couche qui ne diffuse pas trop la lumière.

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation (2.8).

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.8)$$

A^* : constante.

E_g [eV] : gap optique.

Ainsi, si l'on trace α^2 en fonction de $h\nu$ (sachant que $h\nu[\text{eV}] = hc/(\lambda e)$) et que l'on continue la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g .

2.3.4 Mesure des propriétés structurales

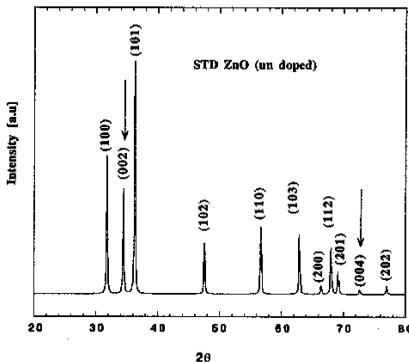
Les propriétés structurales englobent la topologie de surface des couches de ZnO, ainsi que la microstructure et la croissance cristallographique de ces couches.

2.3.4.1 Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD)

La mesure du spectre de diffraction des rayons-X [Cullity 1978] permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches de ZnO.

Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW3020, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Dans cette configuration, la profondeur de pénétration de la source de rayons-X est beaucoup plus grande que l'épaisseur de nos échantillons. Ainsi, l'échantillon est sondé sur toute son épaisseur.

Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 Å, avec un tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.



Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stoechiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présentée à la Fig. 2.6. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

Figure 2.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stoechiométrique (ASTM 36-1451).

2.3.4.2 Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Cette technique de mesure permet de visualiser la surface des couches de ZnO. Les mesures SEM ont été effectuées sur un microscope ESEM-FEG Philips XL30.

A partir des micrographies obtenues, **la surface moyenne des grains émergeant à la surface des couches de ZnO a été évaluée par report sur calque**: les contours des grains ont été dessinés sur un calque qui a ensuite été scanné. Ces contours de grains ont été détectés à l'aide du logiciel AnalySIS, version 3.2, et leurs surfaces ont été mesurées. La moyenne de ces surfaces a finalement été calculée.

La précision de cette méthode de mesure de la taille des grains dépend du nombre de grains pris en compte. Comme nous avons toujours gardé le même agrandissement pour prendre les micrographies SEM à partir desquelles nous avons mesuré les grains, cette erreur augmente avec la taille moyenne des grains. En effet, sur une même surface balayée par le microscope, le nombre de “petits grains” est plus élevé que le nombre de “gros grains”. L'erreur sur les mesures de taille de grains effectuées lors de ce travail de thèse est estimée à 5% pour les plus petits grains, et à 10% pour les plus gros grains.

2.3.4.3 Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO, mais de manière quantitative. C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne rms (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur rms est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Pour faire de telles mesures, les échantillons de ZnO ont été envoyés à Prague, dans le groupe du Dr Vanecek.

2.3.4.4 Microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Cette technique de mesure permet de visualiser une vue en coupe des couches de ZnO, et d'obtenir ainsi des informations sur la microstructure interne de ces couches.

La technique de préparation des échantillons, décrite par [Benedict 1992], est longue et fastidieuse. C'est pourquoi le nombre de mesures TEM pour ce travail de thèse a été réduit au minimum jugé nécessaire. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope TEM Philips CM200, avec une tension d'accélération de 200kV.

0-3 μm de ZnO déposé par LP-CVD; série en épaisseur

3.1 Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la microstructure et des propriétés opto-électroniques des couches de ZnO déposées par LP-CVD dans les conditions dites “standard”. Ces couches sont celles qui sont utilisées actuellement comme couches de TCO pour les cellules solaires en couches minces de silicium développées dans notre laboratoire.

Une étude cristallographique est menée dans cette partie et un modèle de croissance pour les couches de ZnO déposées par LP-CVD est proposé. A partir de ce modèle de croissance et des mesures AFM, l’angle moyen des nanostructures de forme pyramidale présentes à la surface des couches de ZnO a été estimé, ce qui nous permet de mieux définir la rugosité de ces couches.

La seconde partie de ce chapitre présente les variations des propriétés opto-électroniques et structurelles des couches de ZnO en fonction de leur épaisseur.

Les mesures optiques effectuées sur des couches de ZnO ayant une épaisseur inférieure à 300 nm permettent de mieux comprendre les phénomènes d’incubation qui ont lieu au début de la croissance de ces couches.

Les variations du pouvoir diffusant et de la mobilité des porteurs de charge des couches de ZnO sont corrélées avec les variations de la microstructure de ces couches. L’influence prononcée des nanostructures de forme pyramidale présentes à la surface des couches de ZnO sur le pouvoir diffusant de ces couches est constatée. De plus, la corrélation de la mobilité des porteurs de charge avec la microstructure des couches de ZnO indique la présence du phénomène de diffusion des électrons par les joints de grains.

Le facteur de dimension δ est introduit et défini dans ce chapitre. δ est une grandeur mesurée à la surface des couches, qui caractérise la taille moyenne des cristaux constituant le ZnO polycristallin, caractéristique de notre technologie. Il est également directement corrélé avec la rugosité moyenne (S_{rms}) des couches de ZnO.

δ sera ensuite utilisé dans les chapitres suivants pour être corrélé avec les propriétés électriques de ces couches, ainsi qu’avec leur pouvoir diffusant.

3.2 Les couches de ZnO déposées dans les conditions “standard”

3.2.1 Les conditions “standard” de dépôt des couches de ZnO

De nombreux essais ont été effectués pour la synthèse des couches de ZnO dans notre système de dépôt par LP-CVD. La température, la pression, et les rapports des gaz ont été variés sur de larges gammes de valeurs, afin d'obtenir des couches de ZnO suffisamment transparentes, conductrices et rugueuses pour être utilisées en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium. De telles couches de ZnO ont été finalement obtenues avec les conditions de dépôt suivantes: $T^{\circ}=155^{\circ}\text{C}$; **Pression = 0.5 mbar**; **DEZ = 13.6 sccm**; **H₂O = 16.4 sccm**; **B₂H₆ = 8.5 sccm**. Le tableau 3.1 présente les principales propriétés électriques, optiques et structurales des couches de ZnO déposées selon ces conditions “standard”.

d [μm]	t _d [Ås ⁻¹]	R _{sq} [Ωsq]	ρ [Ωcm]	TT _{600nm} [%]	haze _{600nm} [%]	E _g [eV]	S _{rms} [nm]
2.4	~30	5	1.3x10 ⁻³	80	40	3.5	60

Tableau 3.1 : Principales propriétés électriques, optiques et structurales des couches de ZnO déposées par LP-CVD selon les conditions “standard” développées dans notre laboratoire.

d:épaisseur; t_d:taux de dépôt; R_{sq}:résistance carrée; ρ:résistivité; TT_{600nm}:transmission totale mesurée à 600 nm; haze_{600nm}:facteur de haze mesuré à 600 nm; E_g:gap optique; S_{rms}:moyenne géométrique de la rugosité de surface.

Les spectres de transmission totale (TT) et diffuse (TD) sont représentés à la Fig. 3.1(a).

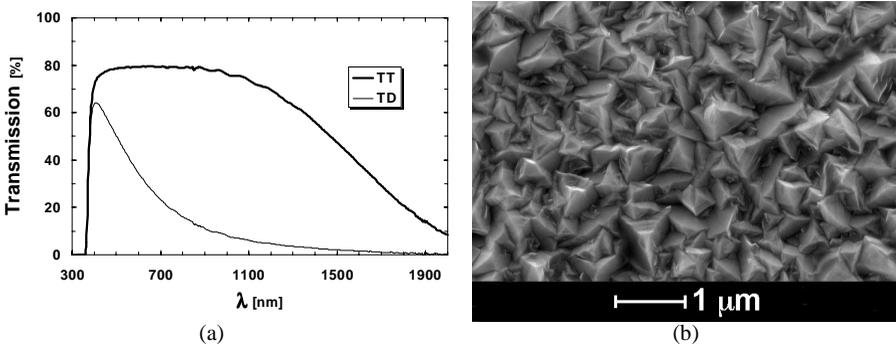


Figure 3.1 : (a) Transmission totale et diffuse (TT et TD) en fonction de la longueur d'onde (λ), d'une couche de ZnO déposée par LP-CVD, selon les conditions “standard” ($T^{\circ} = 155^{\circ}\text{C}$; $P = 0.5$ mbar; $\text{H}_2\text{O} = 16.4$ sccm; $\text{DEZ} = 13.6$ sccm; $\text{B}_2\text{H}_6 = 8.5$ sccm).

(b) Micrographie SEM de la surface de cette couche.

La transmission (TT et TD) s'annule en-dessous d'environ 355nm. Cette coupure correspond au gap optique du ZnO, qui est d'environ 3.5 eV pour ce type de couche de ZnO dopé. Tous les photons

d'énergie supérieure au gap (et donc tous les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 355 nm) sont absorbés au lieu d'être transmis.

En ce qui concerne les énergies inférieures au gap, et donc les longueurs d'onde (λ) supérieures à 355 nm, la transmission totale (TT) est à 80% jusqu'à environ 1000nm. Elle diminue ensuite pour $\lambda > 1000$ nm. Cette diminution est due à l'absorption par les porteurs libres (les électrons dans le cas du ZnO qui est de type n), qui a lieu à la fréquence plasma (définie au paragraphe 2.3.2.2).

La courbe de la transmission diffuse (TD) montre le pouvoir diffusant de ce type de couche, qui est plus important aux courtes longueurs d'onde et s'amenuise au fur et à mesure que l'on se déplace vers les grandes longueurs d'onde. C'est d'ailleurs ce pouvoir diffusant, élevé pour les courtes longueurs d'onde, qui est responsable du léger "arrondi" de la courbe de TT aux environs de 400nm. En effet, pour ces longueurs d'onde, le ZnO diffuse tellement qu'une partie de la lumière est piégée dans la couche de ZnO, au lieu de traverser celle-ci et de contribuer à la courbe de TT.

Ce phénomène de diffusion de la lumière est créé par les nanostructures situées à la surface du ZnO, et qui rendent celle-ci rugueuse. Ces nanostructures sont visibles sur la micrographie SEM de la Fig. 3.1(b). Elles sont de taille variable et ont une forme pyramidale. Les mesures AFM de la surface de ces mêmes couches de 2.4 μm de ZnO indiquent une valeur de la rugosité moyenne (S_{rms}) de 60 nm.

3.2.2 Etude cristallographique

3.2.2.1 Diffraction des Rayons-X (XRD)

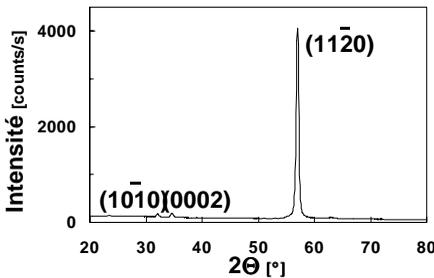


Figure 3.2 : Spectre XRD d'une couche de ZnO déposée par LP-CVD, selon les conditions "standard".

Le spectre XRD (cf paragraphe 2.3.4.1) d'une couche de ZnO déposée selon les conditions "standard" énoncées ci-dessus est représenté à la Fig. 3.2.

Etant donné que **le ZnO possède une structure cristallographique hexagonale compacte** (cf annexe A pour plus de détails concernant cette structure cristallographique), la notation à quatre indices est utilisée ici pour plus de clareté. **Le spectre de diffraction de la Fig. 3.2 met en évidence une forte orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (1120)**. En effet, seuls les pics de diffraction correspondant aux plans

parallèles au substrat ressortent sur les spectres XRD de la mesure utilisée dans la configuration "0-2 θ " (cf paragraphe 2.3.4.1 et [Cullity 1978]).

Cette orientation préférentielle signifie que la croissance du ZnO correspond en fait principalement à un empilement des plans (1120). Si l'on se réfère à la structure hexagonale compacte du ZnO, cela signifie donc que **l'axe cristallographique \hat{c} est parallèle au substrat**. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée par les groupes de recherche déposant du ZnO par LP-CVD [Wenas 1991a]. Par contre, dans le cas du ZnO déposé par pulvérisation cathodique [Selvan 1998] ou par AP-CVD autour de 400°C [Ghandhi 1980; Shealy 1981; Hu 1991b,1992c], une

orientation préférentielle de croissance est aussi observée, mais celle-ci est perpendiculaire aux plans cristallographiques (0002). Dans ce cas, l'axe cristallographique \hat{c} est perpendiculaire au substrat, ce qui correspond à une direction de croissance orthogonale à celle du ZnO déposé par LP-CVD.

Enfin, si l'on regarde plusieurs micrographies SEM des couches de ZnO associées aux spectres XRD correspondants, on s'aperçoit que les nanostructures de forme pyramidale apparaissent uniquement lorsque la croissance du ZnO est orientée préférentiellement selon les plans (11 $\bar{2}$ 0). Cela signifie donc que c'est cette orientation de croissance particulière qui permet d'obtenir une surface composée de ces nanostructures provoquant la diffusion de la lumière, représentée par la TD à la Fig. 3.1(a).

3.2.2.2 Microscopie et diffraction électronique

Une micrographie TEM (cf paragraphe 2.3.4.4) de la section d'une couche de ZnO de 2.2 μm (sur laquelle est déposée une cellule solaire microcristalline) est représentée à la Fig. 3.3(a).

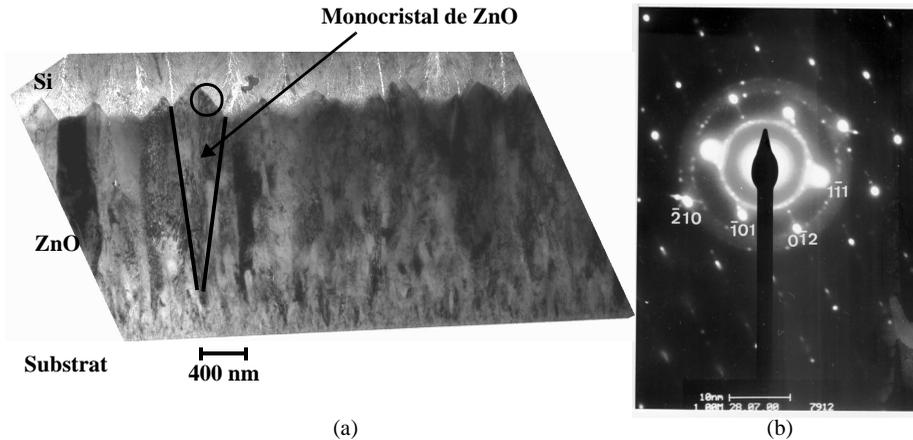


Figure 3.3 : (a) Micrographie TEM en champ clair d'une coupe transverse d'une couche de ZnO déposée par LP-CVD, selon les conditions "standard" de dépôt. Une cellule solaire microcristalline est déposée sur cette couche de ZnO.

(b) Diffractogramme en sélection d'aire de la partie marquée d'un cercle noir sur la Fig. (a). Les anneaux diffus sont dus au silicium microcristallin, tandis que le réseau périodique de taches de diffraction correspond au ZnO. Ceci montre que les gros grains de forme allongée observables sur la micrographie TEM sont des monocristaux (l'un d'entre eux est surligné de traits gras).

La micrographie TEM montre bien l'aspect polycristallin des couches de ZnO déposées par LP-CVD.

On peut observer sur cette micrographie une couche composée de tout petits grains sur les 500 premiers nanomètres. Par contre, de gros grains de forme allongée se développent ensuite depuis cette première couche jusqu'à la surface du ZnO. Les pyramides observées sur les micrographies SEM sont en fait la partie émergente de ces grains. Une image de diffraction

TEM est représentée à la Fig. 3.3(b). Le faisceau d'électrons a été focalisé sur une de ces pyramides, comme indiqué par le cercle noir sur la Fig. 3.3(a). Les anneaux diffus de la Fig. 3.3(b) sont dus au silicium microcristallin déposé sur le ZnO [Vallat-Sauvain 2001]. **Le réseau périodique de taches de diffraction correspond par contre au ZnO et montre clairement que ces gros grains sont des monocristaux** (si ces grains avaient été composés de multiples grains, l'image de diffraction aurait consisté en larges anneaux, comme dans le cas du silicium). A l'aide des différentes images de diffraction possibles pour la structure hexagonale compacte (cf annexe A), il est possible d'identifier les plans qui contribuent à ce diffractogramme. Ceux-ci sont indiqués sur la Fig. 3.3(b). Ce sont en fait les plans qui sont parallèles au faisceau d'électrons. Les plans $(\bar{2}10)$, traduits en $(\bar{2}110)$ dans la notation complète du système hexagonal, sont équivalents aux plans $(11\bar{2}0)$, qui apparaissent sur les spectres XRD (cf Fig. 3.2).

3.2.2.3 Proposition d'un modèle de croissance

Des mesures AFM haute résolution des facettes des pyramides constituant la surface du ZnO [Terrazoni-Daudrix], ainsi que les micrographies SEM effectuées à la surface des couches de ZnO (cf Fig. 3.4(b)), révèlent que ces facettes ne sont pas lisses, mais constituées de **petites marches**.

Sachant que:

- dans ces monocristaux, les plans $(11\bar{2}0)$ sont parallèles au substrat (cf spectre XRD de la Fig. 3.2) et les plans (0002) sont perpendiculaires au substrat.
- ces plans possèdent les densités d'énergie de surface minimum [Selvan 1998], et sont donc les plans les plus denses du système cristallographique du ZnO. Cela signifie qu'ils sont les plans de croissance selon lesquels les atomes qui atteignent la surface de dépôt vont chercher à s'empiler.

On peut donc supposer que ces petites marches observées sont créées par des empilements successifs des plans $(11\bar{2}0)$ selon l'axe vertical, et des plans (0002) selon l'axe horizontal. La Fig. 3.4(a) propose un schéma de croissance de ces monocristaux basé sur ces considérations. L'axe $1/2(\vec{a} + \vec{b})$ correspond à la direction perpendiculaire aux plans $(11\bar{2}0)$ (cf annexe A pour la visualisation de ces plans dans le système hexagonal compact).

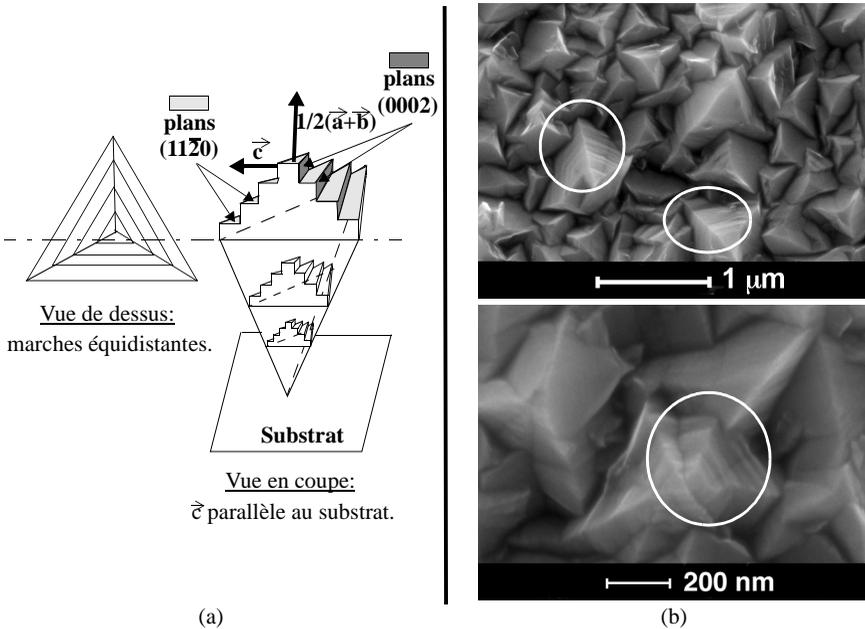


Figure 3.4 : (a) Schéma de croissance des grains monocristaux de forme pyramidale constituant le ZnO déposé par LP-CVD, selon les conditions “standard”.

L'axe $1/2(\vec{a} + \vec{b})$ correspond à la direction perpendiculaire aux plans (11 $\bar{2}$ 0) (cf annexe A pour la visualisation de ces plans dans la système hexagonal compact).

(b) Micrographies SEM de la surface d'une couche de ZnO. Les “marches” schématisées à gauche sont visibles sur les facettes de quelques pyramides.

Lorsque l'on regarde le schéma de croissance proposé de la Fig. 3.4(a), on s'aperçoit qu'il manque 1 type de plans également perpendiculaires au substrat pour former la pyramide. Ces plans sont sans doute les plans (1 $\bar{1}$ 01), qui apparaissent sur le diffractogramme en sélection d'aire de la Fig. 3.3(b).

3.2.2.4 Calcul de l'angle des pyramides à partir du modèle de croissance proposé

Si l'on admet cette “théorie des marches” pour la croissance du ZnO, et en se basant sur le système hexagonal compact caractéristique du cristal du ZnO, **on peut déterminer théoriquement les angles de croissance possibles de ces pyramides.** En effet, la théorie sur le système hexagonal compact, définit que les plans (0002) s'empilent tous les $1/2\vec{c}$, et que les plans (11 $\bar{2}$ 0) s'empilent tous les $1/2(\vec{a} + \vec{b})$ (cf annexe A pour la définition de ces axes). La Fig. 3.5 schématise ces deux directions de croissance, sachant que dans le cas du ZnO déposé par LP-CVD, l'axe cristallographique \vec{c} est parallèle au substrat. **Si l'empilement se fait alternativement selon les 2 directions, l'angle à la base des pyramides sera égal à 51°.** Mais il se peut aussi que cet empilement ne se fasse pas alternativement. En effet, il peut y avoir plus d'empilements de plans

atomiques dans une direction que dans l'autre. L'angle θ va alors prendre des valeurs différentes dont les principales sont calculées à la Fig. 3.5.

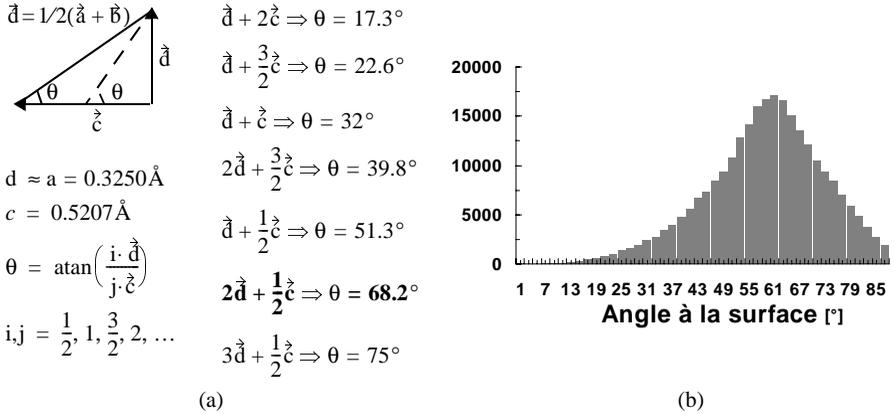


Figure 3.5 : (a) Calcul des angles possibles des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO, si l'on admet que ces pyramides se forment par empilements successifs des plans (0002) selon l'axe horizontal, et (1120) selon l'axe vertical. Ces plans ont une énergie de formation minimum. (b) Histogramme des angles entre les points d'une image AFM de la surface d'une couche de ZnO déposée selon les conditions "standard". Cet histogramme a été obtenu à l'aide du programme Matlab présenté dans l'annexe B.

A l'aide d'un programme Matlab qui calcule l'histogramme de tous les angles d'une image AFM (cf annexe B et Fig. 3.5(b)), **l'angle moyen de ces pyramides a été estimé à environ 65°**. C'est aussi l'ordre de grandeur des angles mesurés directement sur les micrographies TEM. D'après la Fig. 3.5(a), cette valeur de 65° correspond à la valeur de l'angle formé par un empilement "2 fois plus rapide" selon \vec{d} , c'est-à-dire la direction de croissance verticale, que selon $1/2\vec{c}$, c'est-à-dire la direction de croissance horizontale. **Cette croissance verticale plus rapide que la croissance horizontale explique la forme allongée des monocristaux que l'on observe sur les micrographies TEM.**

3.2.2.5 Conclusions de l'étude de la microstructure des couches de ZnO

Les couches de ZnO de 2 μm d'épaisseur sont composées en majeure partie de monocristaux de forme allongée, qui sont constitués par l'empilement vertical des plans (1120), et l'empilement horizontal des plans (0002). L'extrémité supérieure de ces monocristaux à la forme d'une pyramide ayant un angle des facettes défini par les plans cristallographiques de croissance du ZnO. Ces pyramides constituent la surface des couches de ZnO et leur confère une rugosité qui leur permet de diffuser la lumière.

3.3 Série en épaisseur

Une série en épaisseur a été déposée, en appliquant les conditions “standard” de dépôt décrites au paragraphe précédent, et en augmentant progressivement le temps de dépôt. Le tableau 3.2 récapitule les temps de dépôt (t) utilisés pour les échantillons de cette série, ainsi que les épaisseurs (d) et les résistances carrées (R_{sq}) mesurées de ces échantillons.

t [min]	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	6.5	9	12	15	18
d [nm]	37	85	123	182	232	299	440	930	1370	1910	2440	2990
R_{sq} [Ω_{sq}]	6×10^5	3×10^3	900	320	195	113	70	18	11	7.5	5.3	4.1

Tableau 3.2 : Temps de dépôt (t), épaisseur (d) et résistance carrée (R_{sq}) de chaque échantillon de la série en épaisseur étudiée. Avec les conditions “standard” de dépôt, la pression met environ 15 sec pour atteindre 0.3 mbar, pression à laquelle le chronomètre est enclenché. Il faut encore un peu moins de 10 sec pour atteindre la pression de travail de 0.5 mbar.

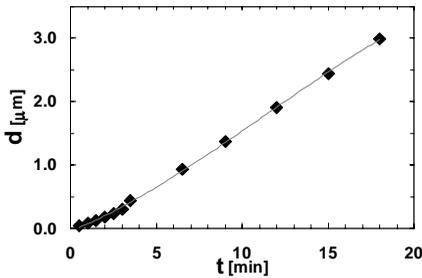


Figure 3.6 : Epaisseur (d) d'une couche de ZnO déposée par LP-CVD selon les conditions “standard”, en fonction du temps de dépôt (t).

les molécules de ZnO ne recouvrent pas, dans la phase initiale de la croissance, uniformément la surface du substrat, mais qu'ils se regroupent et forment des “nuclei”, qui sont des îlots propices à la croissance du ZnO. Le temps de formation de ces nuclei ralentit la croissance général des couches de ZnO. On peut estimer le temps d'incubation, c'est-à-dire le temps nécessaire à ce que la surface du substrat soit entièrement recouverte de nuclei de ZnO, en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à $d = 0$. **Le graphe de la Fig. 3.6 indique un temps d'incubation d'environ 2 min.**

3.3.1 Propriétés électriques

La résistivité (ρ), la concentration de porteurs (N_{opt}), et leur mobilité (μ_{opt}), sont représentés à la Fig. 3.7 en fonction de l'épaisseur (d). En premier lieu, c'est la méthode optique (cf paragraphe 2.3.2) qui a été utilisée. Elle donne des valeurs de μ_{opt} et N_{opt} qui sont respectivement plus basses et plus élevées que les résultats de la mesure par effet Hall, qui est considérée comme la

L'épaisseur (d) des couches de ZnO est représentée à la Fig. 3.6 en fonction du temps de dépôt (t). L'épaisseur augmente de façon quasi linéaire lorsque t est augmenté, mais seulement à partir de $d \approx 500$ nm. **Ceci montre la présence d'une phase préliminaire pendant laquelle le ZnO croît différemment que lorsque $d > 500$ nm.** Cette épaisseur correspond à la couche composée de petits grains observée au début de la croissance des couches de ZnO (cf Fig. 3.3(a)). De plus, le fait que la première partie de la courbe de la Fig. 3.6 soit concave indique que la croissance du ZnO est plus lente au début du dépôt. Il est donc fort probable que

mesure se rapprochant le plus de la réalité. Cependant, les mesures Hall sur les échantillons les plus minces ($< 300 \text{ nm}$) se sont avérées très fastidieuses et donnent des résultats d'interprétation difficile. Afin de bien suivre la variation des propriétés électriques en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO, et ceci pour une gamme d'épaisseurs la plus large possible, seules les mesures optiques ont été représentées à la Fig. 3.7(b). Les valeurs absolues de N_{opt} et μ_{opt} sont donc respectivement trop élevées et trop basses, mais leur variations peuvent être considérées comme similaires à celles des valeurs mesurées par le système à effet Hall.

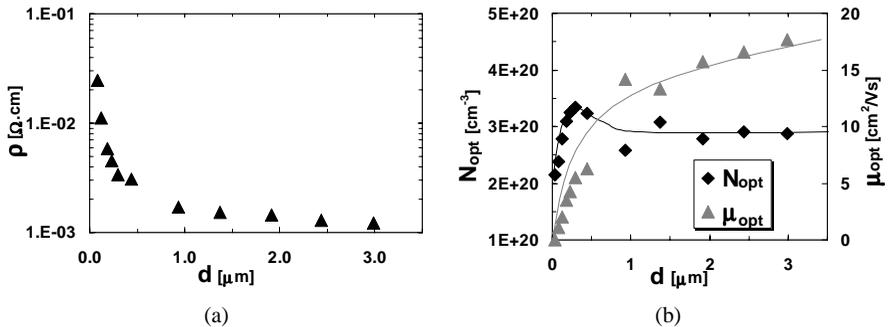


Figure 3.7 : (a) Résistivité (ρ) et (b) concentration (N_{opt}) et mobilité (μ_{opt}) des porteurs libres, en fonction de l'épaisseur (d) de couches de ZnO déposées selon les conditions "standard".

ρ diminue d'un facteur 10 durant les premiers 500nm, et continue ensuite à diminuer, mais de manière moins soutenue. La forte diminution de ρ est due à la forte augmentation de μ_{opt} (~facteur 8) combinée à celle moins marquée de N_{opt} (~facteur 1.5). A partir de 500 nm, N_{opt} se stabilise autour de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, tandis que μ_{opt} continue à augmenter, mais là aussi de manière moins soutenue que lors des premiers 500 nm (facteur 2 pour une augmentation de d de 2.5 μm). C'est l'augmentation de μ_{opt} à N_{opt} constant qui induit la diminution de ρ après 500 nm. Nous allons voir plus loin que la forte augmentation de μ_{opt} en fonction de d peut être reliée à la structure de la couche de ZnO.

3.3.2 Propriétés optiques

3.3.2.1 En-dessous de 500 nm

Si la transmission optique des couches de ZnO d'épaisseur inférieure à 500 nm semble être identique à celle des couches de ZnO plus épaisses dans le domaine du visible et du proche-infrarouge, il n'en n'est pas de même au environ du gap optique du ZnO, c'est-à-dire autour de 355nm. La Fig. 3.8(a) représente les courbes de transmission totale (TT) en fonction de l'épaisseur (d) des couches de ZnO. La transmission diffuse n'est pas indiquée, car on verra plus loin qu'elle est négligeable pour des couches ayant une épaisseur inférieure à 500 nm.

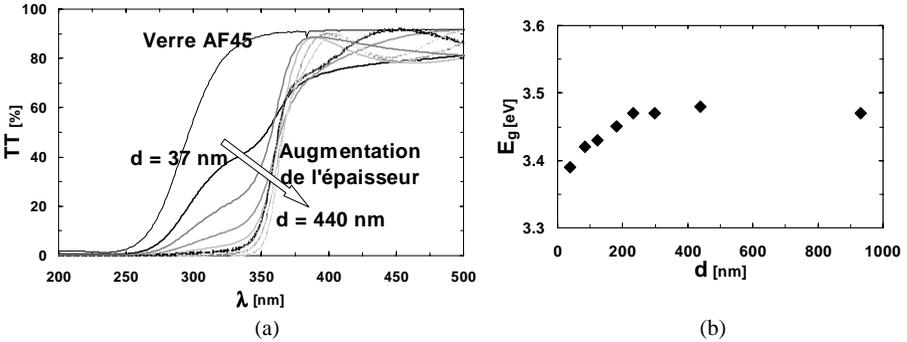


Figure 3.8 : (a) Transmission totale (TT) aux environs du gap des couches de ZnO de la série en épaisseur (d), pour $d < 500$ nm. (b) Gap optique (E_g) de ces couches en fonction de leur épaisseur (d).

Non seulement le gap varie, mais aussi la forme de la courbe aux alentours du gap. En effet, la courbe pour $d = 37$ nm (qui correspond à la couche la plus fine de la série) n'augmente pas de manière abrupte à la hauteur du gap, mais plutôt de manière progressive. Cette transition progressive de TT au niveau du gap devient de plus en plus abrupte au fur et à mesure que l'épaisseur (d) de la couche de ZnO est augmentée. Pour $d > 300$ nm, la forme de la TT à la hauteur du gap est abrupte et ne varie plus.

Ce phénomène de transition progressive de la TT pour des couches ayant $d < 300$ nm ne peut s'expliquer par des phénomènes quantiques, car la taille des micrograins est trop grande pour donner lieu à de tels phénomènes.

De plus, les mesures de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) effectuées sur ces couches n'ont pas révélé de variation significative de n et k. Ceci ne permet donc pas d'expliquer les variations de la TT au niveau du gap par un changement de porosité des couches en fonction de d. Par contre, cette transition progressive pourrait venir de **la contribution du substrat de verre**, dont la TT est également indiquée sur le graphe de la Fig. 3.8(a). **Cela signifierait alors que le substrat de verre n'est pas recouvert uniformément de ZnO au début de la croissance de celui-ci. Cette explication confirme la supposition faite au début de ce paragraphe, de la présence d'une période d'incubation, pendant laquelle le ZnO ne recouvre pas uniformément la surface du substrat, mais se regroupe en nuclei.** D'ailleurs, le temps d'incubation (correspondant au temps nécessaire au recouvrement total du substrat) a été estimé, à partir du graphe de la Fig. 3.6, à environ 2 minutes, temps qui correspond à peu près au dépôt de 200 nm de ZnO, mesurés à l'aide de l'Alpha-step. Et c'est à partir de cette épaisseur que ce phénomène d'augmentation progressive de la TT des couches de ZnO au niveau du gap optique commence à disparaître.

Il est ainsi possible d'affirmer que la croissance du ZnO déposé par LP-CVD sur un substrat de verre se fait à partir d'îlots de ZnO qui vont favoriser ensuite la croissance de ce matériau.

La Fig. 3.8(b) illustre la variation du gap optique (cf paragraphe 2.3.3.3 pour l'explication du calcul du gap optique E_g) en fonction de l'épaisseur de ZnO déposé. E_g augmente avec l'épaisseur, jusqu'à atteindre un palier vers 500 nm. Ce palier est égal à 3.48 eV et correspond au gap mesuré sur

des couches de ZnO ayant une épaisseur supérieure à 500 nm. **Si l'on corrèle cette augmentation du gap avec celle de N_{opt} observée à la Fig. 3.7(b), on peut alors l'expliquer par l'effet "Burstein-Moss" (BM) [Burstein 1954; Moss 1954].** Les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de ZnO remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. L'équation (3.1) décrit la dépendance de l'élargissement du gap (ΔE_g) avec la concentration des électrons (N), selon la théorie de BM. Il varie selon $N^{2/3}$.

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8em^*} \left(\frac{3N \cdot 10^6}{\pi} \right)^{2/3} \quad (3.1)$$

ΔE_g [eV] : élargissement du gap dû à l'effet Burstein-Moss.

h [J.s] : constante de Planck.

N [cm^{-3}] : concentration de porteurs de charge.

e : charge de l'électron.

m^* : masse effective de l'électron dans la bande de conduction.

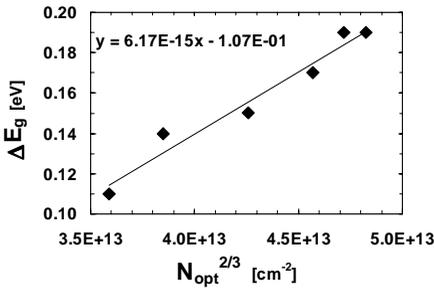


Figure 3.9 : Elargissement mesuré du gap (ΔE_g) en fonction de $N_{\text{opt}}^{2/3}$, pour les couches de ZnO ayant une épaisseur inférieure à 400 nm.

Les valeurs expérimentales de ΔE_g , pour les couches de ZnO ayant $d < 400$ nm, ont été déduites des valeurs mesurées de E_g auxquelles le gap optique du ZnO intrinsèque, fixé à 3.28eV, a été soustrait. Ces valeurs expérimentales de ΔE_g sont reportées en fonction des valeurs mesurées de $N_{\text{opt}}^{2/3}$ à la Fig. 3.9. On peut clairement observer sur ce graphe une dépendance linéaire. De plus, le calcul du facteur

$\frac{h^2}{8em^*} \left(\frac{3 \cdot 10^6}{\pi} \right)^{2/3}$ de l'équation (3.1) donne

9×10^{-15} , si l'on prend $m^* = 0.4m_e$ (m_e étant la masse au repos de l'électron). Cette valeur calculée est similaire à la pente de la régression

linéaire des mesures expérimentales de la Fig. 3.9. Ceci vérifie ainsi le fait que c'est bien l'effet BM qui est la cause de l'augmentation du gap observée à la Fig. 3.8(b).

Par contre, la régression linéaire de la Fig. 3.9 ne passe pas par zéro, mais est décalée vers la droite (l'ordonnée à l'origine est négative) par rapport à la fonction linéaire décrite par l'équation (3.1).

Roth a étudié le décalage du gap en fonction de la concentration de porteurs de charge, dans le cas du ZnO [Roth 1981b,1982]. Il a montré que jusqu'à $N \cong 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, l'effet BM prédomine et dicte la dépendance de ΔE_g avec N. Par contre, pour $N > 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, **un autre effet intervient, qui provoque le rétrécissement du gap.** Cet effet de rétrécissement du gap, qui est observé pour les semi-conducteurs fortement dopés, est lié à la transition semi-conducteur/métal (c'est-à-dire quand le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction) accompagné de la fusion des bandes de

donneur et de conduction. Le résultat de cet effet de rétrécissement du gap associé à l'effet BM, toujours présent comme le montre l'augmentation du gap en fonction de $N_{opt}^{2/3}$ à la Fig. 3.9, donne des valeurs absolues de ΔE_g qui sont plus basses que celles que le modèle de BM prédit pour un N donné. Les couches de ZnO étudiées dans cette série ont des valeurs de N de l'ordre du 10^{20} cm^{-3} , ce qui signifie que ces couches rentrent effectivement dans la catégorie de "fortement dopées". D'ailleurs, les valeurs de ΔE_g ($0.10 \text{ eV} < \Delta E_g < 0.20 \text{ eV}$) et de N_{opt} ($> 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) que l'on mesure correspondent relativement bien à la courbe $\Delta E_g = f(N)$ donnée par Roth.

Quoiqu'il en soit, ces observations nous permettent d'affirmer que l'augmentation du gap avec l'épaisseur pour $d < 500 \text{ nm}$ est bien due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge.

L'augmentation progressive de N_{opt} , qui induit une augmentation progressive du gap, pour $0 < d < 500 \text{ nm}$, signifie donc que **le dopage du ZnO (induit par l'introduction de bore dans la réaction chimique) est moins efficace en début de dépôt, que pour des épaisseurs supérieures à 500 nm**. Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que les couches de ZnO ayant $d < 500 \text{ nm}$ sont composées de très petits grains (cf micrographie TEM de la Fig. 3.3(a)). L'incorporation des atomes de bore dans ce matériau désordonné est probablement moins efficace que dans une structure composée de larges grains tous orientés selon la même direction, comme c'est le cas pour des couches de ZnO d'épaisseur supérieure à 500 nm.

3.3.2.2 En-dessus de 500 nm

Les spectres de transmission totale et diffuse (TT et TD), ainsi que le facteur de haze mesuré à 600nm, sont représentés à la Fig. 3.10, pour des épaisseurs $d \geq 440 \text{ nm}$.

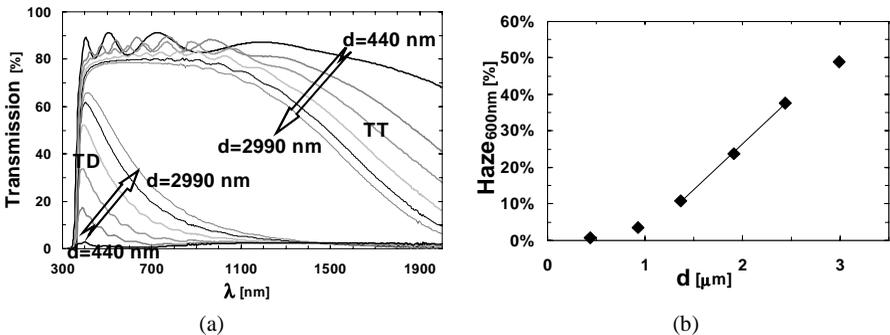


Figure 3.10 : (a) Spectres de transmission totale et diffuse (TT et TD) en fonction de la longueur d'onde (λ). (b) Facteur de haze mesuré à 600nm, en fonction de l'épaisseur (d) des couches de ZnO déposées selon les conditions "standard".

La transmission totale entre 500nm et 900nm reste constante à environ 85% pour tous les échantillons ayant une épaisseur inférieure à 1.5 μm . Etant donné que environ 15% de la lumière incidente à l'échantillon est réfléchié en raison des sauts d'indices présents aux interfaces air/ZnO et verre/air (cf paragraphe 2.3.3.1), cela signifie que **l'absorption dans les couches de ZnO, entre**

500nm et 900nm, est tellement basse qu'elle n'est pas mesurable avec notre spectromètre. La transmission totale baisse de environ 5% pour des épaisseurs de 3 μm , ce qui donne lieu à des couches de ZnO qui restent malgré tout très transparentes, en regard de leur épaisseur. **En-dessus de 900 nm, dans le proche infra-rouge, la transmission totale chute, en raison de l'absorption par les porteurs libres.**

Les couches de ZnO ayant une épaisseur inférieure à 500nm ne diffusent pas la lumière. Par contre, à partir d'une épaisseur de 500 nm, le pouvoir de diffusion de la lumière des couches de ZnO augmente avec leur épaisseur, comme l'indique la variation de la transmission diffuse à la Fig. 3.10(a). **Cette augmentation du pouvoir diffusant est quasiment linéaire pour des épaisseurs supérieures à 1 μm , comme l'indique la variation du facteur de haze à la Fig. 3.10(b).** Cette courbe de variation du facteur de haze n'est certes valable que pour des couches de ZnO déposées selon des conditions spécifiques décrites au début de ce chapitre. Elle donne cependant une bonne indication de l'amplitude de la variation du facteur de haze en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO. Ainsi, quand d varie de 2 μm à 2.1 μm , le facteur de haze augmente de 26% à 28.5%.

3.3.3 Propriétés structurelles

La résolution des micrographies SEM ne permet pas de visualiser les phénomènes de nucléation. Par contre, à partir de 400 nm, les nanostructures de forme pyramidale commencent à être visibles sur ces micrographies SEM.

Les micrographies SEM des surfaces de quatre échantillons de cette série en épaisseur, ainsi que les spectres XRD correspondants, sont représentés à la Fig. 3.11.

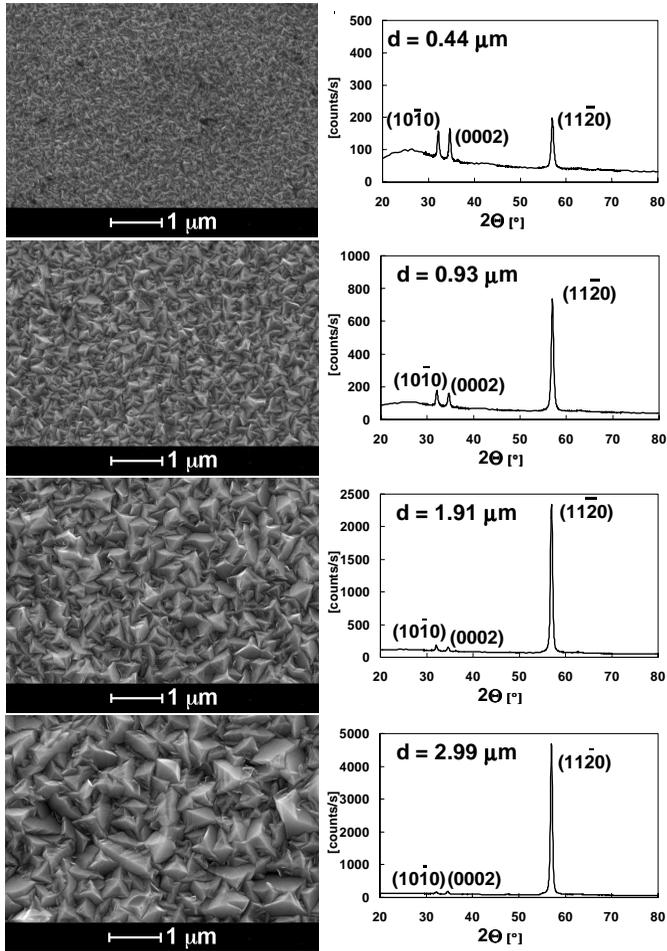


Figure 3.11 : Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour des couches de ZnO de quatre épaisseurs différentes. Ces couches ont été déposées selon les conditions “standard”.

L'aspect “pyramidal” de la surface des couches de ZnO est toujours présent pour les couches d'épaisseur supérieure à 500 nm. **Les spectres XRD montrent que lors des premiers 500 nm, la couche de ZnO est orientée selon trois directions perpendiculaires aux plans (11 $\bar{2}$ 0), (0002), et (10 $\bar{1}$ 0).** Cela ne signifie pas pour autant que le ZnO est dans ce cas orienté de façon aléatoire, car le spectre de diffraction de la couche de 440 nm n'est pas comparable à celui de la poudre de ZnO (cf Fig. 2.6), qui représente une orientation aléatoire des cristaux de ZnO. **Le calcul de l'énergie de**

formation par plan de croissance, basé sur le nombre de liaisons dans chaque plan [Selvan 1998], montre que ces trois plans possèdent les densités d'énergie de surface minimum. C'est donc selon les directions perpendiculaires à ces plans que le ZnO va chercher à croître, afin de minimiser l'énergie totale de surface. A partir de 500 nm, les grains commencent à être préférentiellement orientés selon la direction perpendiculaire aux plans $(11\bar{2}0)$.

L'évolution des spectres XRD en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO peut être corrélée avec la micrographie TEM de la vue en coupe d'une couche de ZnO représentée à la Fig. 3.3(a). En effet, une première zone de ~ 500 nm d'épaisseur qui se compose de tout petits grains est observée sur la micrographie TEM. Ces petits grains sont donc orientés selon les trois directions de croissance qui sont bien prononcées sur les spectres XRD correspondants. Puis, seuls les grains orientés selon la direction perpendiculaire aux plans $(11\bar{2}0)$ arrivent à pousser encore plus, formant de gros monocristaux qui donnent à la vue en coupe d'une couche de ZnO son aspect colonnaire.

La surface moyenne des pyramides projetée dans le plan du substrat a été évaluée par report sur calque à partir des micrographies SEM (cf paragraphe 2.3.4.2 pour l'explication de cette technique de mesure). La racine carrée δ de cette surface projetée a ensuite été considérée en tant que **facteur de dimension** pour ces monocristaux de forme pyramidale. Ce facteur correspond en fait à la taille moyenne des monocristaux qui poussent selon la direction perpendiculaire aux plans cristallographiques $(11\bar{2}0)$ (cf Fig. 3.4(a) et Fig. 3.12(a)). Les valeurs mesurées de δ sont reportées en fonction de d à la Fig. 3.12(b). Deux échantillons supplémentaires ont été déposés avec $d = 5.4$ μm et 10.3 μm .

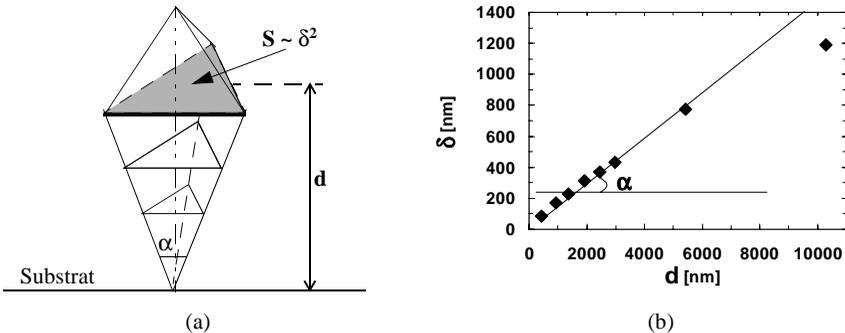


Figure 3.12 : (a) Schéma de croissance des monocristaux qui composent la majeure partie d'une couche de ZnO de plus de 500 nm d'épaisseur. Ces grains poussent de telle façon que l'aire d'un grain émergeant à la surface d'une couche d'épaisseur d se déduit par simple homothétie.

(b) Dimension δ moyenne mesurée des grains émergeant à la surface des couches de ZnO, en fonction de l'épaisseur de ces couches. δ est la racine carrée de la surface projetée moyenne des grains, qui a été évaluée par report sur calque à partir des micrographies SEM (cf paragraphe 2.3.4.2). Cette grandeur correspond à la largeur moyenne des monocristaux qui poussent selon le schéma présenté en (a).

δ augmente de façon quasi-linéaire avec d , confirmant ainsi le schéma de croissance présenté à la Fig. 3.12(a), pour lequel les gros monocristaux poussent en s'élargissant de plus en plus au fur et à mesure que d augmente. De fait, ces monocristaux poussent de telle façon que l'aire d'un grain à la surface d'une couche d'épaisseur d se déduit par simple homotétie. Par contre, l'extrapolation de la régression linéaire de la Fig. 3.12(a) à $\delta = 0$ donne une valeur de d nulle. **Cela signifie donc que les gros monocristaux visibles sur toute l'épaisseur de la coupe d'une couche de ZnO à partir de $d = 500$ nm, commencent en fait à pousser depuis le début de la croissance et non depuis cette première couche de 500 nm.**

De plus, ces monocristaux continuent à s'élargir au fur et à mesure que d augmente, et ceci même pour des épaisseurs de l'ordre de $10 \mu\text{m}$.

L'angle d'ouverture α de ces monocristaux, tel qu'il est défini sur le schéma de la Fig. 3.12(a), peut être évalué à partir de la régression linéaire calculée à partir des valeurs de $\delta(d)$ présentées à la Fig. 3.12(b).

$$\alpha = \arctan \frac{\delta_2 - \delta_1}{d_2 - d_1} = 7.3^\circ \quad (3.2)$$

α : angle d'ouverture moyen des monocristaux (cf Fig. 3.12(a)).

$\delta_{1,2}$: facteur de dimension moyen des monocristaux pour une épaisseur $d_{1,2}$ de ZnO.

$d_{1,2}$: épaisseurs de la couche de ZnO

L'équation (3.2), qui calcule α à partir de cette régression linéaire, donne une valeur de 7.3° . Cette valeur corrèle bien avec les valeurs des angles des monocristaux mesurées sur les micrographies TEM (cf Fig. 3.3(a)), qui sont comprises entre 8 et 12° .

Des mesures AFM sur cette série en épaisseur ont été effectuées par le groupe du Dr. Vanecek à Prague. Les valeurs moyennes de rugosité (S_{rms}) déduites de ces mesures sont reportées à la Fig. 3.13, en fonction de d et de δ .

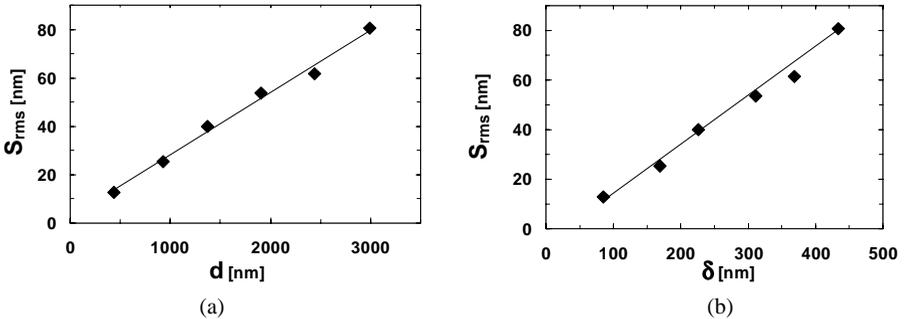


Figure 3.13 : Valeur moyennes de rugosité (S_{rms}) de la surface des couches de ZnO déposées par LP-CVD selon les conditions “standard”, en fonction de :

(a) l'épaisseur (d) de ces couches.

(b) le facteur de dimension (δ) des monocristaux de forme colonnaire constituant les couches de ZnO.

Comme dans les cas du facteur de haze et de δ , un comportement linéaire en fonction de l'épaisseur et de δ est aussi observé en ce qui concerne S_{rms} .

Le fait que S_{rms} , qui est en fait la valeur de la hauteur moyenne des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO, augmente linéairement avec δ , signifie que **plus les monocristaux sont larges, plus ces pyramides sont hautes**. Cela veut donc dire que c'est l'augmentation de la base des pyramides qui provoque l'augmentation de leur hauteur moyenne. La Fig. 3.14 illustre se mécanisme d'augmentation de la rugosité moyenne des couches de ZnO (S_{rms}) avec δ . On peut déduire de ce mécanisme que l'angle θ formé par les facettes de ces pyramides reste constant lorsque l'épaisseur des couches de ZnO augmente.

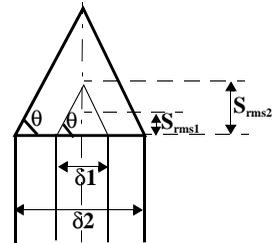


Figure 3.14 : Schéma illustrant l'augmentation (de $S_{\text{rms}1}$ à $S_{\text{rms}2}$) de la hauteur moyenne des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO, qui a lieu lorsque la largeur des monocristaux δ augmente de δ_1 à δ_2 . Ce schéma montre bien que l'angle θ formé par les facettes de ces pyramides reste constant lorsque la hauteur de ces pyramides augmente.

Cette constatation nous permet de définir δ comme le facteur de dimension décrivant:

- La largeur des monocristaux constituant les couches de ZnO.
- La hauteur des pyramides présentes à la surface de ces couches.

3.4 Discussion

3.4.1 Structure d'une couche de ZnO de 3 μm d'épaisseur

Une couche de 3 μm de ZnO déposé par LP-CVD selon les conditions de dépôt standard définies au début de ce chapitre, se compose de deux parties aux propriétés structurales et électriques différentes:

1. **Les premiers 500 nm, qui sont composés de petits grains orientés selon trois directions cristallographiques.** Les plans atomiques correspondant à ces directions sont ceux d'énergie minimale de formation. **La concentration des électrons (N) est faible, en raison d'une basse efficacité de dopage, et leur mobilité (μ) également, en raison de la petite taille des cristaux.** Ceci induit donc de hautes valeurs de résistivité (ρ). Le facteur de haze est aussi quasi nul, indiquant un très faible pouvoir diffusant pour cette partie de la couche de ZnO.

Ces premiers 500 nm n'ont pas des propriétés de TCO très bonnes. De plus, on a vu à la Fig. 3.10(a) que la transmission totale des couches de ZnO commençait à baisser uniquement à partir de 1.5 μm . Actuellement, l'épaisseur standard de ZnO déposé par LP-CVD utilisée dans les cellules solaires est de 2 μm environ. Cette épaisseur donne aux couches de ZnO une conductivité et un pouvoir diffusant suffisants pour l'application des cellules solaires. Si l'on arrivait à éviter cette première couche de 500 nm, qui n'apporte rien en conductivité et en pouvoir diffusant, et à obtenir directement la deuxième partie qui compose les couches de ZnO, on aurait alors besoin de ne déposer que 1.5 μm de ZnO. Les pertes en transparence dues aux trop grandes épaisseurs du ZnO en seraient alors considérablement réduites.

2. **De 500 nm à 3 μm : cette partie est composée de monocristaux allongés orientés cristallographiquement selon une direction préférentielle bien marquée.** Lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, ces grains s'élargissent, μ augmente (induisant une diminution de ρ), ainsi que le facteur de haze (et donc le pouvoir diffusant de la couche de ZnO).

3.4.2 Influence de l'épaisseur sur le facteur de haze et μ

Le facteur de haze et μ augmentent avec l'épaisseur (d) des couches de ZnO. Il est donc important, lorsque l'on dépose une série d'échantillons que l'on veut comparer afin d'observer les variations du facteur de haze et de μ , de déposer des échantillons de même épaisseur. Ceci afin d'être sûr de ne pas observer des différences entre les facteurs de haze et μ qui seraient uniquement dues aux différences d'épaisseur entre les échantillons. Les épaisseurs des couches déposées lors de ce travail de thèse sont comprises entre 2 μm et 2.5 μm . Au vu des variations du système de dépôt et de l'erreur sur l'estimation du temps de dépôt nécessaire pour un échantillon (sachant que le taux de dépôt varie beaucoup avec certains paramètres de dépôt), on peut estimer l'erreur que l'on fait, lorsque l'on désire déposer une épaisseur donnée, à $\pm 0.2 \mu\text{m}$. **Cette erreur induit une erreur de $\pm 1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sur μ , et de $\pm 5\%$ sur le facteur de haze** (attention, le % n'est pas ici une unité d'erreur, mais l'unité du facteur de haze). **Il est important de garder ces ordres de grandeur en tête, afin d'être certain de ne pas interpréter faussement une différence observée entre les facteurs de haze ou les valeurs de μ de plusieurs échantillons d'une série.**

On pourrait imaginer un procédé de normalisation qui permette de s'affranchir de ces variations d'épaisseur entre les échantillons. En effet, si l'on quantifie la variation du facteur de haze et de μ en fonction de l'épaisseur (cf Fig. 3.7(b) et Fig. 3.10(b)), on est capable d'extrapoler, pour un

échantillon mesuré, les valeurs du facteur de haze et de μ sur toute une gamme d'épaisseurs. Cependant, on verra par la suite que l'angle de croissance des monocristaux qui poussent depuis le substrat n'est pas indépendant des conditions de dépôt. En effet, il varie, entre autres, en fonction du dopage (cf paragraphe 4.3). On ne pourra donc pas appliquer le même procédé de normalisation pour toutes les séries d'échantillons effectuées lors de ce travail de thèse. Par contre, il est très utile de connaître la pente des variations du facteur de haze et de μ (ou plutôt de R_{sq} qui est la propriété électrique la plus facilement et rapidement mesurable) lorsque l'on travaille avec **un seul type de conditions de dépôt**. Cela permet d'estimer très rapidement si une différence de facteur de haze ou de μ observée vient d'une différence d'épaisseur ou d'autre chose. De plus, cela permet également d'estimer au mieux l'épaisseur nécessaire pour obtenir un facteur de haze et une R_{sq} voulus, selon des conditions de dépôt données.

3.4.3 Corrélation entre le facteur de haze, la mobilité des porteurs de charge μ et le facteur de dimension δ

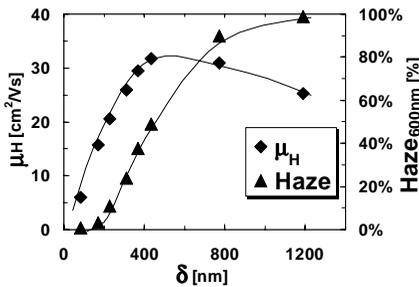


Figure 3.15 : Mobilité Hall (μ_H) et facteur de haze en fonction du facteur de dimension (δ) pour la série en épaisseur étudiée dans ce chapitre, plus deux échantillons pour lesquels $d = 5.4\mu\text{m}$ et $10.3\mu\text{m}$.

Le facteur de haze et μ augmentent avec l'épaisseur des couches de ZnO, tout comme δ . Afin d'essayer de corréler les propriétés électriques et diffusantes du ZnO avec ses caractéristiques structurales, le facteur de haze et μ ont été représentés en fonction de δ à la Fig. 3.15. Les valeurs des deux échantillons supplémentaires, pour lesquels $d=5.4\mu\text{m}$ et $10.3\mu\text{m}$, ont aussi été reportées. Comme les échantillons ayant une épaisseur inférieure à 400nm (pour lesquels les mesures par effet Hall ne sont pas fiables) ne sont pas représentés sur ce graphe, ce sont les valeurs de la mobilité Hall (μ_H) qui ont été représentées. En effet, on considère en général les mesures par effet Hall

comme les plus proches de la réalité (cf paragraphe 2.3.2.3). De plus, ce sont ces mesures qui vont être utilisées dans les chapitres suivants. Il est donc important de toujours utiliser la même méthode de mesure, lorsque cela est possible, afin de pouvoir comparer un maximum de valeurs, et ceci même entre deux séries différentes.

Plus δ est grand, plus le facteur de haze, et donc le pouvoir diffusant, de ces couches est grand. On sait par la théorie de la diffusion de la lumière [Beckmann 1987] que ce phénomène a lieu quand la dimension de la structure diffusante est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde à diffuser. Si cette dimension est trop petite, la longueur d'onde va passer au travers de la structure sans être influencée par celle-ci. **Ainsi, quand δ passe de 100 nm à 900 nm, cela permet à la structure pyramidale des couches de ZnO de diffuser des longueurs d'onde de plus en plus grandes et donc de diffuser de plus en plus la lumière visible.** Il est intéressant de noter que ce pouvoir diffusant augmente continuellement avec δ , et ceci jusqu'à $\delta \sim 900\text{nm}$. Ensuite, alors que δ continue d'augmenter, le facteur de haze mesuré pour $\lambda = 600\text{nm}$ sature à son maximum, c'est-à-dire 100%. Cela signifie que pour $\delta \geq 900\text{nm}$, le pouvoir diffusant à $\lambda = 600\text{nm}$ de la couche est

maximum. Mais si le facteur de haze était évalué pour $\lambda \geq 600$ nm, il faudrait des nanostructures de taille δ supérieure pour atteindre ce maximum.

μ augmente également lorsque δ augmente. Comme δ est directement relié à la largeur moyenne des monocristaux de forme allongée qui constituent la couche de ZnO, on peut expliquer cette tendance par le fait que plus ces monocristaux sont larges, moins la densité de joints de grains dans la couche de ZnO est grande. **Comme les joints de grains sont un facteur limitant de μ , il est donc logique que μ augmente quand il y en a moins.**

Par contre, μ cesse d'augmenter pour $\delta > 500$ nm. Cette valeur correspond donc à la largeur moyenne des monocristaux à partir de laquelle ceux-ci sont tellement larges qu'ils n'influencent plus la mobilité des porteurs de charge.

3.5 Conclusions

Une couche de ZnO déposée par LP-CVD est constituée d'une première partie de 500 nm d'épaisseur ayant des propriétés optiques et électriques pas du tout intéressantes du point de vue des TCO. Au-dessus de 500 nm, la couche de ZnO possède un aspect colonnaire dû à la présence de monocristaux de forme allongée qui s'élargissent avec l'épaisseur de la couche.

Le facteur de dimension δ a été défini dans ce chapitre. Il donne une information directe sur la taille moyenne, à la surface de la couche, de ces gros monocristaux de forme allongée qui composent la couche de ZnO. De plus, il donne également une information directe sur la rugosité moyenne de la couche de ZnO, puisque nous avons observé que l'angle des facettes des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO reste constant lorsque l'épaisseur de ces couches augmente.

Plus ces monocristaux s'élargissent, plus la mobilité des porteurs de charge (μ_n), et donc la conductivité, ainsi que le pouvoir diffusant de la couche de ZnO augmentent.

Cette observation a permis d'établir des corrélations entre le facteur de haze (qui définit le pouvoir diffusant), μ_n , et δ . De ces corrélations, on peut en déduire le rôle des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO, qui augmentent le pouvoir diffusant de ces couches lorsque leur hauteur moyenne augmente.

De plus, le fait que μ_n augmente lorsque la largeur des monocristaux qui composent les couches de ZnO augmente, indique que la diffusion des électrons par les joints de grains est présente dans ces couches.

Variations du rapport H_2O/DEZ et du dopage

4.1 Introduction

Les couches de ZnO présentées dans le chapitre 3 ont été obtenues avec les conditions “standard” de dépôt qui sont optimales en terme de conductivité (maximum) et de propriétés optiques (transparence et pouvoir diffusant maximum).

Le présent chapitre étudie plus en détail les effets de la variation des rapports des flux de gaz utilisés pour le dépôt du ZnO, sur ses propriétés électriques (résistivité ρ , concentration de porteurs de charge N , et mobilité de ces porteurs μ) et optiques (transmission totale et diffuse TT&TD et facteur de haze), et également sur la croissance de ces larges grains pyramidaux décrits dans le chapitre précédent et qui sont définis par un facteur de dimension δ (cf chapitre 3).

Les paramètres de dépôt qui sont variés sont le rapport des flux H_2O/DEZ et le dopage (en controlant le flux de B_2H_6). La température du substrat et la pression de dépôt sont gardées constantes à respectivement 155°C et 0.5 mbar. Les résultats consécutifs à leurs variations sont présentés au chapitre 5.

Enfin, comme dans le cas de la série en épaisseur étudiée au chapitre 3, la plupart des mesures du facteur de haze et de μ effectuées dans ce chapitre, ont été représentées dans un même graphe (cf Fig. 4.20) en fonction de δ . La corrélation observée entre les propriétés électriques et optiques des couches de ZnO avec leur propriétés structurales est similaire à celle observée au chapitre 3 (cf Fig. 3.15).

4.2 Variation du rapport H_2O/DEZ

Pour cette étude, quatre séries ont été effectuées, durant lesquelles le rapport H_2O/DEZ a été varié de 0.8 à 4. Cela signifie que la part de l'eau dans le flux de gaz total a été progressivement augmentée par rapport à la part du DEZ. **Les échantillons déposés avec un excès de DEZ par rapport à l'eau (c'est-à-dire $H_2O/DEZ < 1$) ont une apparence noire qui les rend inutilisables en tant que TCO.** C'est pourquoi les rapports H_2O/DEZ inférieurs à 0.8 n'ont pas été pris en compte dans cette étude.

Les trois premières séries (A, B et C) ont pour but de déterminer quels sont les influences respectives du flux total de gaz, du flux de vapeur d'eau, du flux de DEZ, du rapport H_2O/DEZ et du rapport "dopant/réactant" (défini comme le rapport B_2H_6/DEZ) sur le taux de dépôt et les propriétés électriques des couches de ZnO. La série C a ensuite été caractérisée optiquement et structurellement, afin d'étudier plus en détail l'influence de la variation du rapport H_2O/DEZ sur les propriétés optiques et structurelles de ces couches. La quatrième série (D) est une série non dopée, qui a été effectuée afin de distinguer clairement l'influence de la variation du rapport H_2O/DEZ sur les propriétés des couches de ZnO, et sur l'intégration du dopant dans les couches de ZnO.

Le tableau 4.1 récapitule les quatre séries en H_2O/DEZ de cette étude. Pour chacune d'entre elles, les variations des divers paramètres étudiés ont été indiquées.

Série	Variation du flux total	Variation du flux de H_2O	Variation du flux de DEZ	Variation du flux de B_2H_6	Variation de B_2H_6/DEZ
A	→	↗	↘	→	↗
B				↘	→
C	→		→		
D	↗		→	✗	✗

Tableau 4.1 : Tableau descriptif des quatre séries en H_2O/DEZ étudiées. Pour chaque série, les variations des divers flux de gaz et du rapport "dopant/réactant", lorsque le rapport H_2O/DEZ est augmenté de 0.8 à 4, sont indiquées.

4.2.1 Série A: le flux $[DEZ+H_2O]$ et le flux de B_2H_6 sont gardés constants

Le flux $[DEZ+H_2O]$ est fixé à 30 sccm et celui de diborane à 8.5 sccm. Le flux total de gaz est donc gardé constant. Le flux de DEZ diminue lorsque le rapport H_2O/DEZ augmente, entraînant une augmentation du rapport "dopant/réactant", du fait que le flux de diborane est gardé constant.

Le taux de dépôt (t_d) ainsi que les propriétés électriques (résistivité ρ , concentration N_H , et mobilité μ_H des porteurs de charge) des couches de ZnO de cette série sont représentés à la Fig. 4.1, en fonction du rapport H_2O/DEZ .

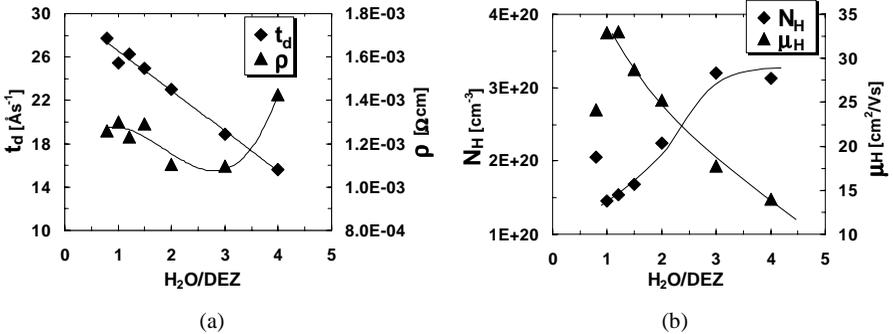


Figure 4.1 : (a) Taux de dépôt (t_d) et résistivité (ρ); (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction du rapport H_2O/DEZ . [H_2O+DEZ] = 30 sccm; B_2H_6 = 8.5 sccm.

t_d diminue linéairement depuis $H_2O/DEZ \sim 1-1.2$ de environ 40%, suivant la même variation que le flux de DEZ, qui est le composant minoritaire par rapport à l'eau (sauf pour $H_2O/DEZ = 0.8$), et qui diminue de environ 55% quand le rapport H_2O/DEZ est augmenté. Cela signifie donc que la part de l'eau en excès introduite dans la chambre ne participe pas à la formation de ZnO. t_d suit donc la même tendance que le composant minoritaire qui est utilisé entièrement dans la réaction chimique participant ainsi complètement à la formation de ZnO. Le seul point qui ne peut être expliqué par cette analyse est celui correspondant au rapport $H_2O/DEZ = 0.8$. En effet, t_d est dans ce cas le plus élevé alors que le flux de vapeur d'eau, composant minoritaire dans ce cas-là, est relativement bas. Mais cet échantillon possède une apparence légèrement noire, qui pourrait être un signe de dépôt de zinc métallique. Cela voudrait dire que dans ce cas, l'excès de zinc pourrait avoir été utilisé pour la formation de cristallites de zinc, augmentant par là même t_d .

ρ diminue légèrement d'un facteur ~ 1.2 jusqu'à $H_2O/DEZ = 3$, puis augmente pour des rapports H_2O/DEZ plus élevés. Cette légère baisse de ρ est due aux deux variations opposées, de N_H , qui augmente d'un facteur 2, et de μ_H , qui diminue d'un facteur ~ 1.7 . N_H se stabilise ensuite pour des rapports $H_2O/DEZ > 3$, alors que μ_H continue de diminuer, provoquant alors l'augmentation de ρ . Par contre, il est à noter que les valeurs de N_H et de μ_H de l'échantillon déposé avec un rapport H_2O/DEZ égal à 0.8 (c'est-à-dire avec un excès de DEZ par rapport à l'eau) ne suivent pas du tout les tendances générales observées ci-dessus.

Pour cette série, la part de diborane introduite dans la réaction par rapport au réactant minoritaire (le DEZ), qui fixe t_d , augmente progressivement. L'augmentation de N_H signifie donc que plus on introduit de molécules de diborane dans la réaction chimique, plus on arrive à augmenter la concentration des atomes de bore dans la couche de ZnO. La stabilisation de N_H pour $H_2O/DEZ > 3$ signifie soit que l'on a atteint les limites d'intégration du bore dans la couche de ZnO, soit que l'introduction supplémentaire d'atomes de bore provoque un tel niveau de défauts que l'efficacité du dopage se dégrade fortement, c'est-à-dire que de moins en moins d'atomes de bore sont électriquement actifs dans les couches de ZnO.

La chute de μ_H peut-être la conséquence de trois effets:

- **La diminution de l'épaisseur (d) des échantillons de cette série.** En effet, l'épaisseur de l'échantillon ayant un rapport H_2O/DEZ égal à 4 est de 1.87 μm , alors que celle de l'échantillon ayant un rapport H_2O/DEZ égal à 1.2 est de 3.15 μm . On a vu au chapitre 3 que μ_H diminue lorsque d diminue. Cependant, d'après le graphe de la Fig. 3.7(b), μ_H diminue de environ 15% pour une telle différence d'épaisseur. Dans cette série en H_2O/DEZ , μ_H diminue de plus de 50%. Cela signifie donc que la diminution de d ne peut expliquer totalement la forte diminution de μ_H .
- **La forte augmentation de N_H ,** qui signifie que la diffusion des électrons par les donneurs ionisés dans le réseau de ZnO augmente. En effet, μ_H diminue lorsque cette diffusion devient trop importante (cf paragraphe 1.4.3).
- **Une modification de la structure interne de la couche de ZnO.** μ_H peut effectivement être aussi influencée par la densité de joints de grains qui agissent également comme centres de diffusion pour les électrons et diminuent ainsi leur mobilité (cf paragraphe 1.4.3). Il est donc possible que l'augmentation du rapport H_2O/DEZ provoque une variation dans la structure des couches de ZnO, induisant de ce fait une diminution de μ_H .

Comme il n'est pas possible, dans cette série, de discerner l'importance de l'influence sur μ_H des deux derniers effets listés ci-dessus, la série B a été effectuée, pour laquelle le rapport B_2H_6/DEZ a été gardé constant, afin de garder N_H constant.

4.2.2 Série B: le flux total [$H_2O+DEZ+B_2H_6$] et le rapport B_2H_6/DEZ sont gardés constants

Le flux total [$H_2O+DEZ+B_2H_6$] est fixé à 38.5 sccm et le rapport B_2H_6/DEZ est gardé constant à 0.85.

Le flux total de gaz est donc, comme pour la série A, gardé constant. Par contre, contrairement à la série A, le flux de diborane diminue avec le flux de DEZ, lorsque le rapport H_2O/DEZ augmente. Ceci permet de garder la part de bore par unité de DEZ constante, et donc de **garder également N_H constant.**

Le taux de dépôt (t_d) ainsi que les propriétés électriques (résistivité ρ , concentration N_H , et mobilité μ_H des porteurs de charge) des couches de ZnO de cette série sont représentés à la Fig. 4.2, en fonction du rapport H_2O/DEZ .

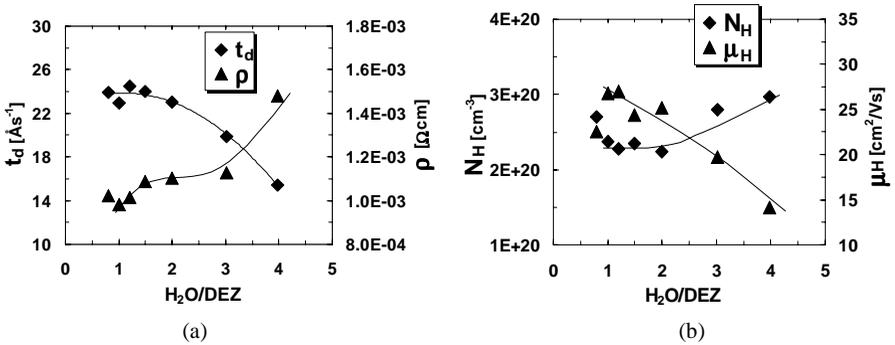


Figure 4.2 : (a) Taux de dépôt (t_d) et résistivité (ρ); (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction du rapport H_2O/DEZ . [$H_2O+DEZ+B_2H_6$] = 38.5 sccm; $B_2H_6/DEZ = 0.85$.

Comme dans le cas de la série A, t_d diminue linéairement depuis $H_2O/DEZ \sim 1-1.2$, suivant la même variation que le flux de DEZ, qui diminue lorsque le rapport H_2O/DEZ augmente. Cette diminution de t_d est légèrement inférieure à celle de la série A (35% contre 40% lors de la série A), mais la diminution du flux de DEZ est aussi inférieure dans le cas de la série B (45% contre 55% lors de la série A).

Le fait de garder le rapport B_2H_6/DEZ constant a permis de garder N_H constant sur la majeure partie de cette série. Cependant, N_H augmente quand même légèrement (d'un facteur 1.2) pour des rapports $H_2O/DEZ > 2$. Ceci peut s'expliquer par la diminution de t_d , qui devient conséquente à partir de $H_2O/DEZ = 2$. En effet, un **taux de dépôt plus bas signifie que les réactions chimiques provoquant le dépôt de ZnO sont moins rapides. Ceci peut permettre une meilleure incorporation du dopant dans les couches de ZnO et donc augmenter N_H .**

L'augmentation progressive de ρ observée à la Fig. 4.2(a) est due à la chute de μ_H , que même la légère augmentation de N_H ne peut compenser. Cette chute de μ_H peut-être expliquée par les trois mêmes effets listés pour la série A (une chute de d , une augmentation de N_H , ou/et une modification de la structure interne des couches de ZnO qui ferait augmenter la densité de joints de grains). Par contre, il est intéressant de noter que μ_H **diminue même lorsque N_H et t_d (et donc d) sont constants, pour $H_2O/DEZ < 2$. Cela signifie donc que la diffusion des électrons par les joints de grains est donc bien présente dans les couches de ZnO, et qu'il y a une augmentation de la densité des joints de grains lorsque le rapport H_2O/DEZ est augmenté.**

Pour cette série aussi, les valeurs de N_H et de μ_H de l'échantillon déposé avec un rapport H_2O/DEZ égal à 0.8 (c'est-à-dire avec un excès de DEZ par rapport à l'eau) ne suivent pas les tendances générales observées ci-dessus.

Les séries A&B ont révélé la dépendance directe de t_d au réactant minoritaire, c'est-à-dire le DEZ. **Toute l'eau qui est introduite en excès ne contribue pas à la croissance du ZnO.**

Il ressort également de ces séries que μ_H , déjà influencée par les variations de d et de N_H , diminue du fait de l'augmentation de la diffusion par les joints de grains. Ceci implique donc une modification

de la structure interne des couches de ZnO, qui pourrait avoir lieu lorsque le rapport H_2O/DEZ est augmenté. Pour vérifier cela, une troisième série a été effectuée, avec un flux de DEZ constant, afin de ne pas avoir de variation de d et d'avoir toujours le même taux d'intégration du dopant dans les couches. De plus, le rapport B_2H_6/DEZ a été également gardé constant (en gardant un flux de diborane constant), afin de garder N_H constant.

4.2.3 Série C: les flux de DEZ et de B_2H_6 sont gardés constants

Le flux de DEZ a été fixé à 10 sccm et celui du Diborane à 8.5 sccm.

Dans le cas de cette série, c'est le flux total qui ne reste pas constant, alors que les flux de DEZ et de diborane ne varient pas, ceci afin de garder t_d et N_H les plus constants possible.

Le taux de dépôt (t_d) ainsi que les propriétés électriques (résistivité ρ , concentration N_H , et mobilité μ_H des porteurs de charge) des couches de ZnO de cette série sont représentés à la Fig. 4.3, en fonction du rapport H_2O/DEZ .

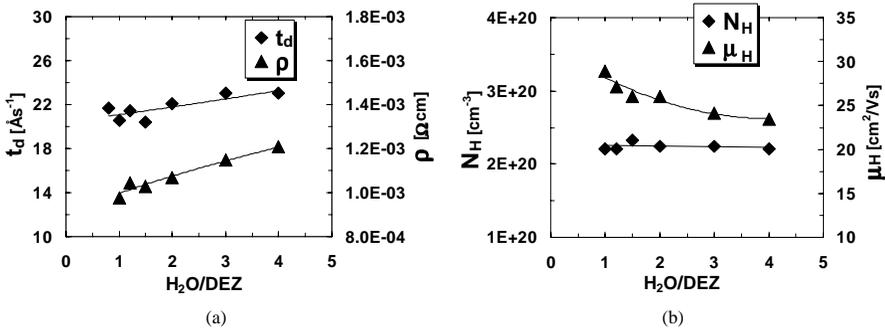


Figure 4.3 : (a) Taux de dépôt (t_d) et résistivité (ρ) ; (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction du rapport H_2O/DEZ . DEZ = 10 sccm; B_2H_6 = 8.5 sccm.

La variation de t_d , dans le cas de cette série pour laquelle le flux de DEZ est gardé constant, n'est pas aussi importante que celle des taux de dépôt des 2 séries précédentes (une augmentation de 9% pour cette série C, contre des diminutions de respectivement 40% et 35% dans le cas des séries A&B). Ceci confirme bien que le taux de dépôt peut être directement corrélé avec la quantité de DEZ introduite dans la chambre de réaction.

De plus, comme N_H reste constant sur toute la série, on peut également conclure que **le fait de varier le rapport H_2O/DEZ n'influence pas l'incorporation du dopant dans les couches de ZnO**. Par contre, t_d semble, lui, avoir une plus grande influence sur l'incorporation du dopant, comme on peut le voir à la Fig. 4.2, où N_H augmente lorsque le taux de dépôt diminue.

ρ augmente de 20% lorsque le rapport H_2O/DEZ est augmenté. N_H restant constant pour toute la série, cette augmentation de ρ est totalement due à la diminution de 20% de μ_H , d ne variant que très peu sur toute cette série, cela veut donc dire que μ_H ne diminue pas à cause d'une plus faible épaisseur. De plus, le fait que N_H ne varie pas signifie que la concentration de donneurs ionisés ne

varie pas et donc que la diffusion des électrons par les donneurs ionisés, qui est un facteur limitant de μ_H , n'augmente pas non plus.

On peut donc affirmer que **l'effet qui provoque cette diminution de μ_H est dû uniquement à l'augmentation de la diffusion des électrons par les joints de grains. Cela veut donc dire que la densité des joints de grains augmente avec le rapport H₂O/DEZ. La structure interne des couches de ZnO est donc modifiée lorsque le rapport H₂O/DEZ est varié.**

Afin d'essayer de comprendre quel genre de modification de structure provoque cette augmentation du rapport H₂O/DEZ, la série C, pour laquelle seule l'augmentation de la densité des joints de grains apparaît, a été caractérisée plus en détail.

Les spectres de transmission totale et diffuse (TT & TD) ainsi que les valeurs du facteur de haze pour cette série sont présentés à la Fig. 4.4. Comme t_d est quasi constant pour cette série, les épaisseurs des échantillons sont similaires et l'on peut donc comparer les courbes de transmission et les mesures du facteur de haze sans être trop influencé par les variations de d entre les échantillons de la série. Les épaisseurs des échantillons sont quand même reportées sur la Fig. 4.4(b), à titre indicatif.

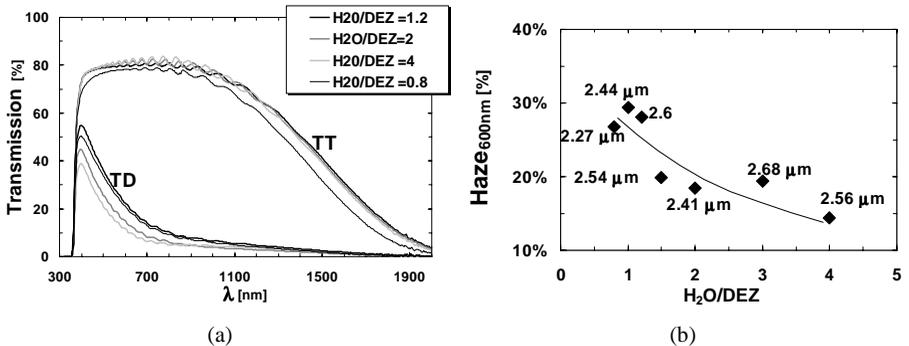


Figure 4.4 : (a) Spectres de transmission totale et diffuse (TT & TD); (b) facteur de haze mesuré à 600 nm; en fonction du rapport H₂O/DEZ.

DEZ = 10 sccm; B₂H₆ = 8.5 sccm. Les épaisseurs des échantillons sont indiquées à la Fig. (b).

Les spectres de TT sont très similaires et ne semblent donc pas être influencés par la variation du rapport H₂O/DEZ, excepté dans le cas de l'échantillon déposé avec un rapport H₂O/DEZ égal à 0.8 (c'est-à-dire avec un excès de DEZ dans la réaction). En effet, alors que cet échantillon est même le plus fin de la série (2.27 μm), sa transmission totale est légèrement inférieure à celles des autres échantillons, déposés avec un excès d'eau. **Si la variation de la part d'eau en excès par rapport au DEZ n'a donc pas d'influence significative sur la transmission totale, le fait d'avoir du DEZ en excès dans la réaction (et donc probablement du zinc en excès dans la couche de ZnO) provoque une chute de la transmission totale, et ceci même pour un faible excès de DEZ.**

Par contre, l'augmentation de la part d'eau en excès par rapport au DEZ diminue la TD et

donc le pouvoir diffusant de ces couches de ZnO. Cette diminution se reflète à la Fig. 4.4(b) par la diminution du facteur de haze de environ 50 % lorsque que H_2O/DEZ est augmenté de 1 à 4.

Des mesures du gap optique ont été effectuées sur cette troisième série en H_2O/DEZ . Aucune variation significative du gap n'a été observée, celui-ci restant à une valeur de 3.45 eV pour toute la série.

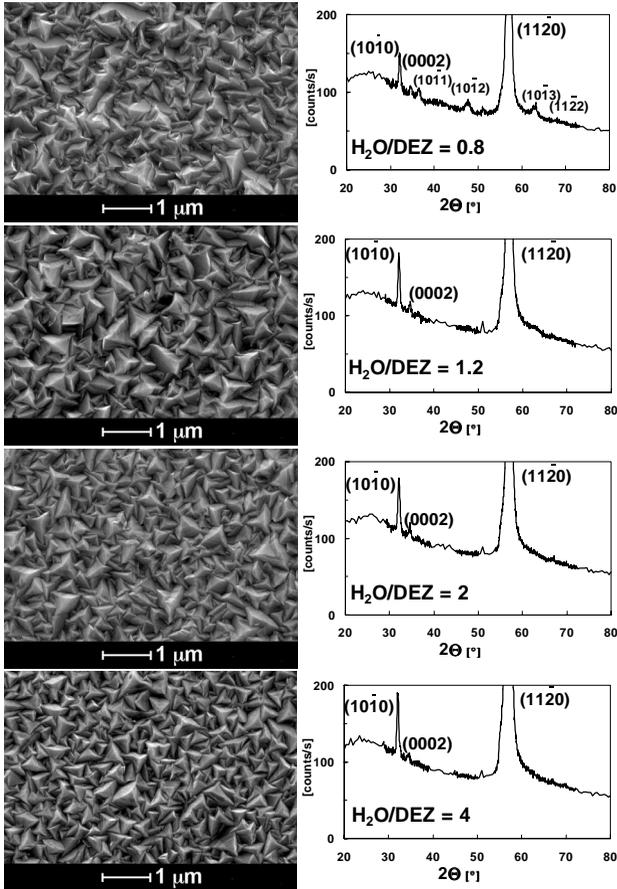


Figure 4.5 : Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour 4 rapports H_2O/DEZ . $DEZ = 10$ sccm; $B_2H_6 = 8.5$ sccm.

Les micrographes SEM des surfaces de quelques échantillons de cette série, ainsi que les spectres XRD correspondants, sont représentés à la Fig. 4.5.

On retrouve partout les grains pyramidaux émergeant à la surface du ZnO. Les spectres XRD ne montrent aucune variation dans la croissance du ZnO, qui reste préférentiellement orientée perpendiculairement aux plans $(11\bar{2}0)$.

L'échantillon correspondant au rapport $H_2O/DEZ = 0.8$ (faisant partie des échantillons déposés avec un excès de DEZ, et dont certains ont une apparence légèrement noire) ne semble pas avoir une topologie de surface différente des autres échantillons déposés avec un excès d'eau. Seuls quelques pics de diffraction appartenant au spectre de la poudre de ZnO apparaissent plus fortement que dans les autres spectres XRD. Afin de déterminer ce qui provoque cette apparence noire, il faudrait déposer un échantillon avec un fort excès de DEZ par rapport à l'eau. Cependant, étant donné que ces échantillons avec un excès de DEZ possèdent à l'évidence une faible transmission optique (cf Fig. 4.4(a)), due à leur apparence noire, ils ne peuvent pas être utilisés en tant que TCO dans les cellules solaires. Nous n'avons donc pas investi plus de temps dans cette direction.

Enfin, on peut observer sur les micrographies SEM de la Fig. 4.5 que, **pour $H_2O/DEZ > 1$, la taille des grains pyramidaux diminue au fur et à mesure que H_2O/DEZ augmente.**

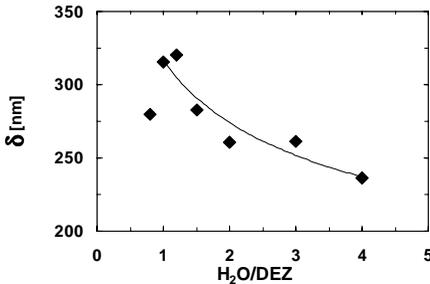


Figure 4.6 : Facteur de dimension (δ) des larges monocristaux composant les couches de ZnO, en fonction du rapport H_2O/DEZ .

$DEZ = 10 \text{ sccm}$; $B_2H_6 = 8.5 \text{ sccm}$.

Le facteur de dimension (δ) (défini au chapitre 3) est représenté à la Fig. 4.6 en fonction du rapport H_2O/DEZ . Ce facteur décrit la largeur moyenne des monocristaux qui composent les couches de ZnO, ainsi que la hauteur des pyramides présentes à la surface de ces couches. Ce graphique confirme de manière quantitative l'observation faite à partir des micrographies SEM de la Fig. 4.5: **la dimension moyenne des grains émergeant à la surface du ZnO diminue de 25% environ lorsque le rapport H_2O/DEZ est augmenté de 1 à 4.**

De plus, la variation de δ en fonction du rapport H_2O/DEZ est similaire à celle du facteur de haze et de μ_H (cf Fig. 4.4(b) et Fig. 4.3(b)).

Ainsi, l'augmentation du rapport H_2O/DEZ dans les réactions chimiques de dépôt du ZnO provoque la réduction de la largeur moyenne des monocristaux qui composent la couche de ZnO, induisant alors une chute de la mobilité des porteurs de charge. De plus, la diminution de δ signifie également la diminution de la rugosité moyenne des couches de ZnO (cf Fig. 3.13(b)), induisant une baisse du pouvoir diffusant de ces couches.

4.2.4 Série D: série en H_2O/DEZ non dopée

Les couches de ZnO non dopées sont conductrices en raison de leur déséquilibre stoechiométrique. Un excès de zinc, ou un déficit d'oxygène, provoque une conductivité de type n. Ceci rend souvent les couches d'oxyde non dopées très sensibles aux conditions extérieures [Ellmer 2001]. En effet, celles-ci peuvent influencer considérablement l'équilibre stoechiométrique de ces couches, par la diffusion de molécules d'oxygène ou d'eau, ou autres phénomènes. Augmenter la part de l'eau par rapport à celle du DEZ dans les réactions chimiques de dépôt du ZnO peut avoir un impact sur l'équilibre stoechiométrique des couches de ZnO, et donc modifier les propriétés électriques de ces

couches. Par contre, comme les propriétés électriques des couches de ZnO dopées sont principalement influencées par les effets du dopant, la variation de l'équilibre stochiométrique est alors complètement masquée par celui-ci. C'est pourquoi, afin de clairement déterminer l'impact de l'augmentation du rapport H₂O/DEZ sur les propriétés des couches de ZnO, une série en H₂O/DEZ non dopée a été effectuée.

Pour cette série non dopée, le flux de DEZ a été fixé à 10 sccm. Cette série correspond en fait à la série C, mais sans le diborane.

Le taux de dépôt (t_d) ainsi que les propriétés électriques (résistivité ρ , concentration N_H , et mobilité μ_H des porteurs de charge) des couches de ZnO de cette série sont représentés à la Fig. 4.7, en fonction du rapport H₂O/DEZ. Comme les échantillons de cette série sont non dopés, la concentration de porteurs de charge N est trop faible pour pouvoir effectuer des mesures optiques (cf paragraphe 2.3.2) pour déterminer cette valeur. Des mesures Hall ont pu être faites, mais seulement 10 mois après le dépôt des échantillons. Or, du fait de la plus grande sensibilité des couches de ZnO non dopées aux conditions extérieures, la résistivité de ces couches augmente avec le temps de stockage, sans toutefois changer de comportement (ρ augmente avec le rapport H₂O/DEZ, dans les deux cas de mesure). C'est pourquoi les deux mesures de ρ ont été présentées à la Fig. 4.7(a), et les mesures de N_H et μ_H présentées à la Fig. 4.7(b) sont celles résultant de la mesure par effet Hall et qui donc correspondent aux mesures de ρ faites dix mois après le dépôt des couches de ZnO de cette série.

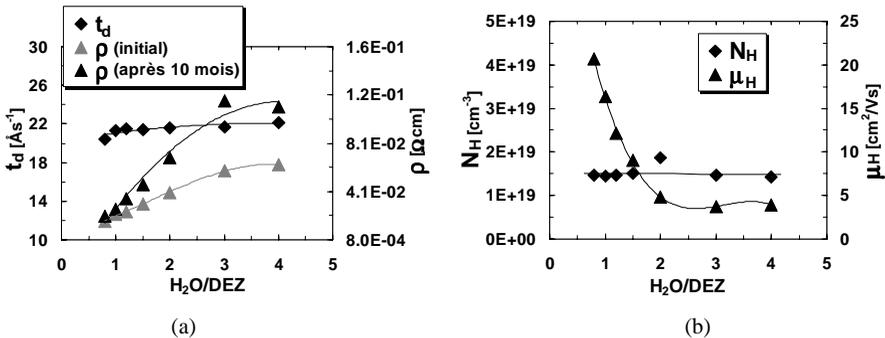


Figure 4.7 : (a) Taux de dépôt (t_d) et résistivité (ρ) ; (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction du rapport H₂O/DEZ. Série non dopée avec DEZ = 10 sccm.

Les mesures par effet Hall ont été faites 10 mois après le dépôt des couches de ZnO. ρ a augmenté pendant cette période, comme indiqué à la Fig.(a).

t_d ne varie quasiment pas lorsque le rapport H₂O/DEZ est augmenté, encore moins que le taux de dépôt dans le cas de la même série, mais dopée (cf Fig. 4.3(a)). Cela signifie que l'ajout de dopant peut perturber la vitesse de croissance des couches de ZnO, cet impact n'étant toutefois pas très prononcé. Pour ces 2 séries, dopée et non dopée, ayant un flux de DEZ égal à 10 sccm, t_d reste constant autour de 22 Ås⁻¹.

N_H reste constant pour toute la série, comme dans le cas de la série dopée. Cela signifie donc que l'apport supplémentaire de vapeur d'eau n'influence pas le "dopage intrinsèque". Il n'y a donc pas plus d'atomes d'oxygène libérés pour la formation de ZnO. Seule la quantité de DEZ introduite dans la chambre va déterminer la quantité d'oxygène utilisée à partir de la vapeur d'eau pour la croissance du ZnO.

Comme dans le cas de la série dopée, l'augmentation de ρ avec H_2O/DEZ est totalement due à la baisse de μ_H . Si l'on admet que ceci est également vrai pour les mesures de ρ faites directement après le dépôt de la série, cela signifie que si ρ a augmenté d'un facteur 3 lors des mesures initiales, alors μ_H a diminué d'un facteur 3, et ceci indépendamment des phénomènes de dégradation observés sur les propriétés électriques des échantillons de cette série. Or, μ_H ne diminue que d'un facteur 1.2 lors de la série dopée (cf Fig. 4.3(b)).

Les spectres de transmission totale et diffuse (TT & TD) ainsi que les valeurs du facteur de haze pour cette série sont présentés à la Fig. 4.8. Comme t_d est quasi constant pour cette série, les épaisseurs des échantillons sont similaires et l'on peut donc comparer les courbes de transmission et les mesures du facteur de haze sans être trop influencé par les variations de d entre les échantillons de la série. Les épaisseurs des échantillons sont quand même reportées sur la Fig. 4.8(b), à titre indicatif.

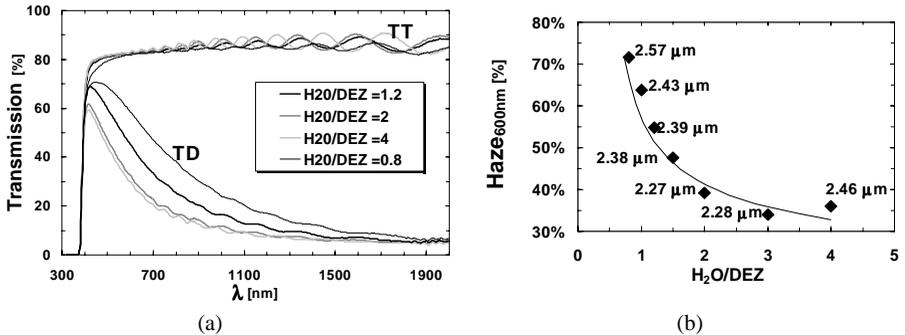


Figure 4.8 : (a) Spectres de transmission totale et diffuse (TT & TD); (b) facteur de haze mesuré à 600 nm; en fonction du rapport H_2O/DEZ . Série non dopée; DEZ = 10 sccm.

Les épaisseurs des échantillons sont indiquées à la Fig. (b).

Les échantillons de cette série sont non dopés et donc leur concentration en porteurs de charge n'est pas assez importante pour provoquer une chute de la transmission totale dans le proche infrarouge, chute qui est bien observée dans le cas de la série dopée (CF Fig. 4.4(a)). Comme pour la série dopée, la transmission totale ne semble pas affectée par la variation du rapport H_2O/DEZ . Les courbes de transmission diffuse sont plus élevées que celles de la série dopée, ceci étant dû au dopant dont l'introduction dans les couches de ZnO diminue leur pouvoir diffusant, comme on le verra plus en détail au paragraphe suivant. Par contre, la variation de la transmission diffuse en fonction du rapport H_2O/DEZ est similaire à celle de la transmission diffuse de la série dopée. Le pouvoir

diffusant des couches de ZnO diminue lorsque le rapport H₂O/DEZ est augmenté, comme le confirme la diminution de 50% du facteur de haze à la Fig. 4.8(b), lorsque H₂O/DEZ est augmenté de 1 à 4.

Il est intéressant de noter que, pour cette série non dopée, l'échantillon déposé avec un rapport H₂O/DEZ = 0.8 ne possède pas d'apparence noire, et ses propriétés optiques ne sont pas dégradées par rapport aux autres échantillons de cette série non dopée. Il est possible que, dans le cas de cette série non dopée, cet effet de dégradation des propriétés optiques apparaisse pour un rapport H₂O/DEZ < 0.8, c'est-à-dire pour un excès de DEZ plus important.

Enfin, des mesures du gap optique ont également été effectuées sur cette série non dopée en H₂O/DEZ. Ici aussi, aucune variation significative du gap n'a été observée, celui-ci restant à une valeur de ~ 3.3 eV pour toute la série. Cette valeur est plus basse que celle du gap de la série dopée (qui est égale à 3.45 eV), en raison de l'effet "Burstein-Moss" (cf paragraphe 4.3.2).

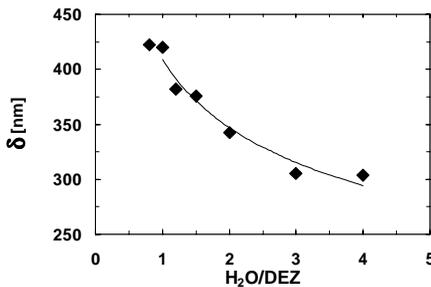


Figure 4.9 : Facteur de dimension (δ) des larges monocristaux composant les couches de ZnO, en fonction du rapport H₂O/DEZ. Série non dopée; DEZ = 10 sccm.

On observe également sur les micrographies SEM de cette série non dopée en H₂O/DEZ, une diminution de la taille des grains pyramidaux émergeant à la surface des couches de ZnO, lorsque le rapport H₂O/DEZ est augmenté. Le facteur de dimension (δ) est reporté à la Fig. 4.9, en fonction du rapport H₂O/DEZ. Comme dans le cas de la série dopée, δ diminue de environ 25% lorsque le rapport H₂O/DEZ est augmenté de 1 à 4.

De même, le facteur de haze, μ_h et δ diminuent tous les trois lorsque le rapport H₂O/DEZ est augmenté.

Par contre, si l'amplitude des variations du facteur de haze et de δ sont similaires pour les deux séries (à savoir 50% de diminution du facteur de haze et ~ 20-25% de diminution de δ), il n'en n'est pas de même en ce qui concerne μ_h , qui diminue d'un facteur 1.2 dans le cas de la série dopée, alors qu'il diminue d'un facteur 3 dans le cas de la série non dopée (si l'on admet que l'augmentation de ρ initiale est totalement due à la diminution de μ_h). Cela signifie donc qu'un autre phénomène diminuant μ_h apparaît dans cette série non dopée, phénomène qui n'est pas présent dans les séries dopées. Une explication à ceci pourrait venir de la faible stabilité des couches de ZnO aux conditions extérieures, et notamment à l'humidité. Certains groupes ont étudié cet aspect [Yen 1975; Caporaletti 1982; Minami 1984; Takata 1986]. Les phénomènes qui sont à l'origine de cette instabilité ne sont pas très clairement établis. Néanmoins, certaines explications sont avancées, comme la diffusion de molécules H₂O ou de O₂ vers les joints de grains. Cette diffusion augmenterait la barrière de potentiel aux joints de grains, diminuant ainsi la mobilité des électrons. Quelques théories ont été définies, tentant d'estimer la barrière de potentiel aux joints de grains, selon le type d'atomes ou de molécules présents à ces joints de grains [Orton 1980; Chopra 1983]. Ceci pourrait donner un début d'explication au fait que l'on observe une plus grande diminution de μ_h dans le cas de la série non dopée que dans le cas de la série dopée, et ceci malgré une diminution de δ similaire entre ces 2 séries: il est possible que

certaines molécules venant de la décomposition du diborane se placent aux joints de grains à la place des molécules d'H₂O ou O₂, empêchant alors la barrière de potentiel aux joints de grains d'augmenter. Une étude plus approfondie de ces phénomènes de diffusion en atmosphère humide sur des échantillons dopés et non dopés est cependant nécessaire, pour comprendre plus clairement ce qui se passe aux joints de grains.

Ainsi, on peut conclure de cette série non dopée que:

- Le fait d'augmenter la part de l'eau dans les réactions chimiques de dépôt de ZnO ne permet pas de compenser le déficit en oxygène que les couches de ZnO intrinsèques possèdent. Par contre, il est probable que la part de l'eau en excès puisse entraîner la diffusion de molécules d'H₂O ou O₂ aux joints de grains, augmentant la barrière de potentiel à ces joints de grains et diminuant ainsi μ_{H^+} .
- Le même type de variation du facteur de haze, de μ_{H^+} , et de δ est observé pour la série dopée et la série non dopée. Cela signifie donc que c'est bien l'augmentation du rapport H₂O/DEZ (facteur commun à ces deux séries) qui est la cause de ces variations.

4.2.5 Discussion des résultats des séries en H₂O/DEZ

4.2.5.1 Le cas du DEZ en excès

Tous les échantillons des séries dopées (A,B &C) déposés avec un excès de DEZ par rapport à l'eau, même léger, ont des propriétés optiques dégradées par rapport aux échantillons déposés avec un excès d'eau. De plus, beaucoup de ces échantillons ont également des propriétés électriques qui diffèrent beaucoup du reste des échantillons. Ceci pourrait être dû à un dépôt supplémentaire de zinc métallique. Mais il faudrait faire une étude plus approfondie pour confirmer cela.

Néanmoins, le point important à retenir ici est qu'une faible dose de DEZ en excès suffit à dégrader les propriétés optiques des couches de ZnO.

4.2.5.2 Variation du taux de dépôt (t_d)

t_d est directement dépendant du flux du réactant minoritaire (le DEZ en général) injecté dans la chambre de dépôt. Il ne dépend pas du tout du flux total de gaz injecté.

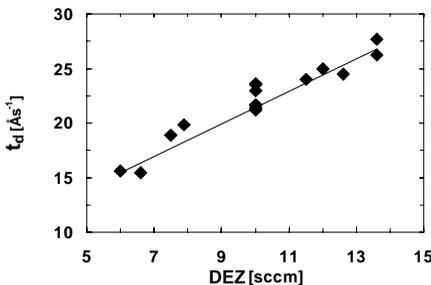


Figure 4.10 : Taux de dépôt (t_d) en fonction du flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt. Les données de presque tous les échantillons des séries A,B,C&D ont été reportées sur ce graphique.

Les taux de dépôt de presque tous les échantillons des 4 séries de ce paragraphe ont été reportés sur le graphe de la Fig. 4.10, en fonction du flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt. Seuls les échantillons avec un rapport H₂O/DEZ inférieur à 1.2 n'ont pas été reportés, afin d'être sûr de ne pas se trouver dans un régime de dépôt avec excès de zinc. La corrélation directe entre le flux de DEZ et le taux de dépôt est clairement illustrée à la Fig. 4.10: plus le flux de DEZ est grand, plus le taux de dépôt est élevé. Cette corrélation a également été observée par Wenas [Wenas 1994b], qui dépose du ZnO par LP-CVD à des pressions autour de 6

Torr, et par Hu [Hu 1991a] qui lui, dépose du ZnO par AP-CVD en utilisant du dimethylzinc (DMZ)

comme précurseur. Cette dépendance du taux de dépôt au flux de DEZ peut s'expliquer si l'on admet que l'on est dans un **régime de déplétion** lors du dépôt des couches de ZnO. En effet, un régime de déplétion signifie que tout le DEZ injecté dans la chambre de dépôt participe à la réaction chimique, et que l'on n'est pas limité par la vitesse des réactions au niveau du substrat. Cela signifie donc que plus on injecte de DEZ par unité de temps, plus il y a de la matière à disposition pour faire croître la couche de ZnO et comme les réactions à la surface du substrat sont suffisamment rapides pour "absorber" ce réactant, la couche de ZnO va donc croître plus vite.

Il est possible, en utilisant l'équation (4.1), d'évaluer le taux de DEZ réellement utilisé pour la croissance de ZnO sur le substrat.

$$C_{DEZ} = \frac{(F_{DEZ} \cdot t \cdot p \cdot 10^{-6}) / (R \cdot T) \cdot N_A}{S \cdot d \cdot \delta} \quad (4.1)$$

- C_{DEZ} [%] : taux de DEZ consommé pour la formation de ZnO.
- F_{DEZ} [sccm] : flux de DEZ.
- t [min] : temps de dépôt.
- p : 10^5 Pa, pression à laquelle l'unité de flux, le sccm, est définie.
- T : 300K, température ambiante, à laquelle l'unité de flux, le sccm, est définie.
- R : 8.3144 Jmol⁻¹K⁻¹, constante des gaz parfaits.
- N_A : 6.0220x10²³ mol⁻¹, nombre d'Avogadro.
- S : 227 cm², surface de l'électrode de chauffage du système de dépôt.
- d [cm] : épaisseur de ZnO déposé.
- δ : 4.21x10²² molécules.cm⁻³, densité moléculaire du ZnO.

La Fig. 4.11(a) présente ce taux de DEZ réellement consommé pour la formation de ZnO, pour les 4 séries en H₂O/DEZ.

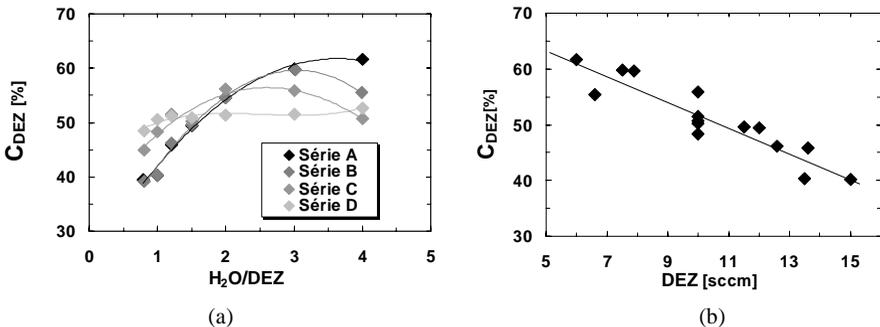


Figure 4.11 : Taux de conversion du DEZ en ZnO (C_{DEZ}), en fonction: (a) du rapport H_2O/DEZ pour les 4 séries en H_2O/DEZ (A, B, C & D); (b) du flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt.

La première constatation que l'on peut faire est que le DEZ introduit dans la chambre n'est jamais consommé dans sa totalité pour la formation de ZnO. Cependant, la Fig. 4.10 montre bien que le taux de dépôt augmente avec la quantité de DEZ introduite dans la chambre. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de "zone tampon de diffusion" située entre l'arrivée des gaz dans la chambre et le substrat. Le DEZ qui n'est pas utilisé pour la formation de ZnO sur le substrat est donc directement évacué par le système de pompage de la chambre. Une partie de ce DEZ est aussi probablement utilisé pour la formation de ZnO sur les parois de la chambre. On remarque également à la Fig. 4.11(a) que ce sont les 2 séries pour lesquelles le flux de DEZ est gardé constant à 10 sccm (séries C et D) qui ont les taux de conversion du DEZ en ZnO les plus constants. Cela nous amène à penser que C_{DEZ} pourrait lui aussi être dépendant du flux de DEZ introduit dans la chambre, comme l'est t_d . C'est ce que nous confirme le graphe de la Fig. 4.11(b), pour lequel les taux de conversion de la plupart des échantillons ont été représentés en fonction du flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt. **Plus le flux de DEZ est grand et moins l'efficacité de conversion du DEZ en ZnO est grande.**

Enfin, t_d est directement influencé par le flux de DEZ introduit dans la chambre de dépôt, mais il n'est pas influencé par l'introduction du flux de diborane. Par contre, il ressort de la série B que plus t_d est grand, moins bonne est l'intégration du bore dans les couches de ZnO (N_H diminue lorsque t_d augmente, pour un rapport "dopant/réactant" constant).

4.2.5.3 Impact de la variation du rapport H_2O/DEZ

L'introduction d'une part plus importante d'eau dans les réactions chimiques de dépôt du ZnO ne modifie pas la stoechiométrie des couches de ZnO intrinsèques (cf paragraphe 4.2.4). Par contre, il est probable que dans le cas de couches de ZnO non dopées, une plus grande part d'eau provoque une augmentation de la barrière de potentiel aux joints de grains, diminuant ainsi μ_H . Enfin, la variation du rapport H_2O/DEZ n'a également aucune influence sur l'intégration du dopant dans les couches de ZnO dopées (cf courbe de N_H à la Fig. 4.3(b)).

Un rapport H_2O/DEZ plus élevé provoque la réduction des dimensions des monocristaux qui constituent les couches de ZnO. Cette réduction induit la diminution du facteur de haze et donc la dégradation du pouvoir diffusant des couches de ZnO. De plus, par ce biais, la mobilité des porteurs de charge est aussi réduite, diminuant ainsi également la conductivité des couches de ZnO.

Malgré tout, il est important de noter que l'influence de ce rapport H_2O/DEZ reste relativement légère, les propriétés électriques et optiques des couches de ZnO restant toujours à des valeurs très acceptables pour des TCO (à part le facteur de haze qui est quand même réduit de moitié lorsque le rapport H_2O/DEZ passe de 1 à 4). Mais étant donné que augmenter la part d'eau par rapport à celle du DEZ n'apporte pas d'avantage particuliers aux propriétés optiques et électriques des couches de ZnO, il est donc préférable de garder un rapport H_2O/DEZ proche de 1. Cependant, on a vu qu'un excès de DEZ, même faible, dans les réactions chimiques de dépôt du ZnO pouvait relativement vite dégrader les propriétés optiques des couches de ZnO. C'est pourquoi, afin d'être certain de ne pas se trouver dans ce type de situation, **le rapport H_2O/DEZ utilisé pour les séries suivantes est fixé à 1.2.**

4.3 Variation du dopage

Les résultats des séries en H_2O/DEZ présentées au paragraphe précédent montrent qu'il est judicieux de rester dans un rapport H_2O/DEZ proche de 1, mais avec un léger excès d'eau, afin d'éviter de détériorer la transmission optique des couches de ZnO. Le présent paragraphe étudie l'incorporation du dopant nécessaire pour abaisser suffisamment la résistivité des couches de ZnO pour pouvoir les utiliser en tant que TCO dans les cellules solaires.

Pour cette série, les flux de DEZ et H_2O ont été fixés respectivement à 13.6 sccm et 16.4 sccm, ceci afin d'avoir un rapport H_2O/DEZ égal à 1.2. Le flux de diborane a été varié de 0 à 18 sccm, afin de faire varier le rapport B_2H_6/DEZ de 0 à 1.3.

4.3.1 Taux de dépôt

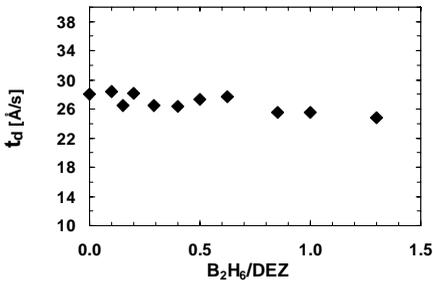


Figure 4.12 : Taux de dépôt (t_d) en fonction du dopage (rapport B_2H_6/DEZ).

$DEZ = 13.6$ sccm; $H_2O = 16.4$ sccm;
 0 sccm $< B_2H_6 < 18$ sccm.

Comme on peut l'observer à la Fig. 4.12, t_d ne varie quasiment pas lorsque la quantité de diborane introduite dans la chambre est augmentée. Ceci confirme la conclusion faite au paragraphe précédent: t_d est uniquement fixé par la quantité de DEZ introduite dans la chambre de dépôt. Cela signifie également que le diborane n'influence pas la vitesse d'empilement des molécules de ZnO (cf paragraphe 3.2).

Le taux de conversion du DEZ en ZnO a été calculé pour cette série, à l'aide de l'équation (4.1). Lui non plus n'est pas influencé par le dopage, et reste stable autour de 50%.

4.3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques (résistivité ρ , concentration N_H et mobilité μ_H des porteurs de charge) des couches de ZnO de la série en dopage sont présentées à la Fig. 4.13.

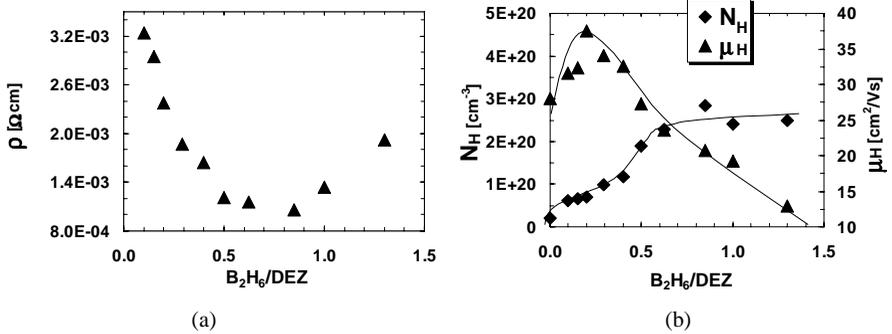


Figure 4.13 : (a) Résistivité (ρ), (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction du rapport B_2H_6/DEZ . $DEZ = 13.6$ sccm; $H_2O = 16.4$ sccm; 0 sccm $< B_2H_6 < 18$ sccm.

Comme on peut s’y attendre, ρ chute aussitôt que l’on introduit une petite quantité de dopant dans la réaction chimique, passant de $1.05 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ pour l’échantillon déposé avec $B_2H_6/DEZ = 0$, à $3.24 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ (c’est-à-dire un facteur 3) pour l’échantillon déposé avec $B_2H_6/DEZ = 0.1$. Ensuite, ρ continue à diminuer jusqu’à une valeur de environ $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$, atteinte pour $B_2H_6/DEZ \cong 0.6$. ρ se stabilise ensuite, puis remonte un peu pour des rapports $B_2H_6/DEZ > 1$. Si l’on regarde la Fig. 4.13(b), on remarque que ce qui fait chuter ρ est la forte augmentation de N_H . En effet, N_H passe de $2.1 \times 10^{19} cm^{-3}$ pour l’échantillon non dopé, à $6.1 \times 10^{19} cm^{-3}$ pour un rapport B_2H_6/DEZ de 0.1, soit un facteur 2.8. μ_H augmente également pour des rapports $B_2H_6/DEZ < 0.2$ (d’un facteur ~ 1.15 pour B_2H_6/DEZ passant de 0 à 0.1), et contribue donc également à la diminution rapide de ρ . Ensuite, N_H continue à augmenter pendant que le dopage est augmenté. Mais il finit par se stabiliser à une valeur de $\sim 2.5 \times 10^{20} cm^{-3}$. C’est cette stabilisation de N_H , accompagnée de la chute progressive de μ_H pour des rapports $B_2H_6/DEZ > 0.2$, qui provoque la stabilisation puis l’augmentation de ρ .

Cette variation de N_H qui finit par se stabiliser alors que le rapport B_2H_6/DEZ est toujours augmenté, a aussi été observée par Yamada et Wenas [Yamada 1991b]. Pour tenter d’expliquer cette stabilisation de N_H pour de hauts taux de dopage (et même une diminution dans leur cas), ils ont fait des mesures SIMS qui ont montré que seulement 10% des atomes de bore dans le film de ZnO était électriquement actif. Ceci suggérerait l’existence de défauts et de mécanismes de compensation qui provoqueraient cette stabilisation de N pour de hauts taux de dopage. Dans notre cas, considérons la densité moléculaire du ZnO, qui est de 4.21×10^{22} molécules. cm^{-3} . Un dopage “complet” signifie qu’il y a un atome de bore par molécule de ZnO. C’est-à-dire 4.21×10^{22} atomes de bore par cm^3 . Comme chaque atome de bore électriquement actif donne un électron au réseau du ZnO, la concentration de porteurs de charge devrait être de $4.21 \times 10^{22} cm^{-3}$. La valeur maximum de N_H mesurée est de environ $3 \times 10^{20} cm^{-3}$, soit un facteur 100 par rapport à la valeur correspondant à un

dopage “complet”. Il est certain qu’une partie du bore introduit dans la chambre de dépôt n’est pas intégrée dans la couche de ZnO et est évacuée par le système de pompage. Mais il est quand même peu probable que la part de bore intégrée dans la couche de ZnO ne corresponde qu’à 1% du bore injecté dans la chambre de dépôt. Il y a donc de fortes chances que, dans notre cas également, **une grande partie du bore intégré dans les couches de ZnO n’y est pas électroniquement active. La présence de multiples défauts introduits par le dopage est donc plus que probable. Pour $B_2H_6/DEZ > 0.6$, l’efficacité de dopage diminue donc, du fait de cette augmentation de défauts, et provoque ainsi la stabilisation de N_H .**

μ_H augmente de 28 cm^2/Vs pour $B_2H_6/DEZ = 0$, à 37.6 cm^2/Vs pour $B_2H_6/DEZ = 0.2$. Il diminue ensuite de 65% lorsque B_2H_6/DEZ varie de 0.2 à 1.3.

Cette première augmentation de μ_H pour de faibles taux de dopage a déjà été observée par d’autres groupes étudiant divers TCO [Chopra 1983]. Bien que beaucoup de théories soient données pour tenter d’expliquer ce phénomène, la question reste encore très ouverte. Les principales explications données sont:

- Une augmentation de la taille des grains qui permet de réduire la diffusion des électrons par les joints de grains. On verra par la suite que ce n’est pas le cas dans nos couches de ZnO, puisque la taille des grains diminue continuellement avec le dopage.
- L’occupation et donc la compensation par le dopant des sites vacants qui contribuent à la diffusion des porteurs de charge par les donneurs ionisés, et qui sont présents dans les couches de TCO non dopées du fait de leur non-stoichiométrie. Ce phénomène permet alors de diminuer dans un premier temps la diffusion des électrons par les donneurs ionisés, et donc d’augmenter μ_H . Dans le cas du ZnO, il n’est pas clair si l’excès d’électrons observé dans les couches non-dopées peut être attribué à un déficit d’atomes d’oxygène ou à un excès d’atomes de zinc (interstitiels). Cette explication de l’augmentation de μ_H pour de faibles dopages est alors plausible si l’on considère que ce sont des sites vacants d’oxygène qui sont à l’origine de la non-stoichiométrie des couches non-dopées. Mais dans notre cas, les atomes de bore se substituent plutôt aux atomes de zinc qu’aux atomes d’oxygène, ce qui rend caduque alors cette explication de compensation initiale des sites vacants par les atomes de bore.
- Une modulation de la barrière de potentiel formée par les joints de grains, du fait de l’incorporation d’atomes dopant dans ces joints de grains. Cette barrière de potentiel, qui constitue un frein pour les électrons, serait donc diminuée sous l’effet de la diffusion d’atomes de bore aux joints de grains. C’est cette explication qui semble la plus plausible, bien qu’une étude plus détaillée de la variation de cette barrière de potentiel aux joints de grains soit nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

La diminution ultérieure de μ_H pour de plus hauts taux de dopage peut-être expliquée par:

- L’augmentation de la concentration d’impuretés (due à l’ajout continu de dopant).
- La diminution de la taille des grains, provoquant ainsi l’augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints de grains. Cela signifierait donc que **l’augmentation du rapport B_2H_6/DEZ provoque une modification de la structure interne des couches de ZnO, induisant une augmentation de la densité des joints de grains dans ces couches.**

4.3.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmission totale et diffuse (TT & TD) ainsi que les valeurs du facteur de haze pour cette série sont présentés à la Fig. 4.14. Comme t_d est quasi constant dans cette série, les épaisseurs des échantillons sont similaires et l'on peut donc comparer les courbes de transmission et les mesures du facteur de haze sans être trop influencé par les variations de d entre les échantillons de la série. Les épaisseurs de quelques échantillons sont quand même reportées sur la Fig. 4.14(b), à titre indicatif.

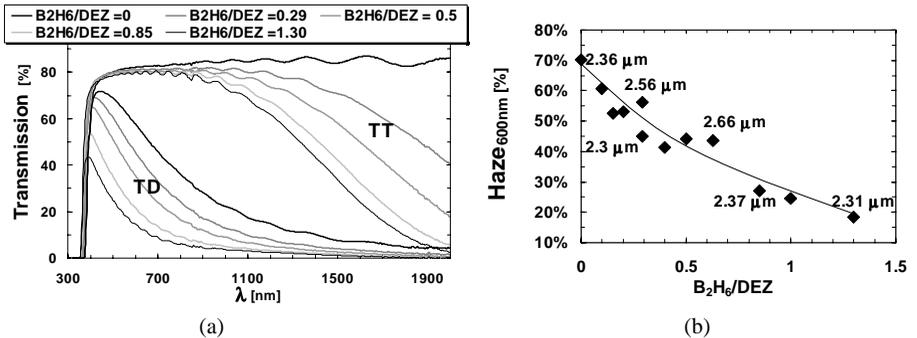


Figure 4.14 : (a) Spectres de transmission totale et diffuse (TT & TD), (b) facteur de haze mesuré à 600 nm, en fonction du rapport B_2H_6/DEZ . $DEZ = 13.6$ sccm; $H_2O = 16.4$ sccm; 0 sccm $< B_2H_6 < 18$ sccm. Les épaisseurs des échantillons sont indiquées à la Fig. (b).

La transmission totale de l'échantillon non dopé ($B_2H_6/DEZ = 0$) reste constante, légèrement au-dessus de 80%, pour des longueurs d'onde supérieures au gap optique. Par contre, aussitôt que l'on introduit du dopant dans la réaction, on observe une chute de TT dans le proche infra-rouge. Cette chute, due à l'absorption des porteurs de charge libres, est de plus en plus importante au fur et à mesure que l'on augmente la part de dopant introduite dans la chambre de dépôt. **Plus N_H est élevé, plus l'absorption de porteurs de charge est importante.** Si une concentration de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} (comme celle de l'échantillon non dopé) n'est pas suffisante pour provoquer une chute de la transmission dans ce domaine de longueur d'onde, on peut observer que des concentrations de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} ont, par contre, une influence directe sur la transmission optique des couches de ZnO. Comme la région du proche infra-rouge (> 800 nm) fait encore partie de la région d'absorption des cellules solaires micromorphes, il est donc important de minimiser au mieux cette absorption des couches de ZnO, et donc de minimiser au mieux la concentration de porteurs de charge. Ceci d'autant plus qu'il a été démontré que même une faible chute de la transmission induisait des pertes optiques conséquentes si l'on prend en compte l'ensemble de la cellule solaire et les multiples réflexions/diffusions qui se produisent lorsque la lumière traverse toutes les couches qui composent la cellule solaire [Vanecek 2003].

Le pouvoir diffusant des couches de ZnO est clairement diminué par le dopage, comme illustré à la Fig. 4.14, où l'on peut observer la chute de la transmission diffuse et donc du facteur de haze mesuré à 600 nm.

Afin d'observer l'influence du dopage sur le gap optique (E_g) du ZnO, une série en dopage a été déposée, mais avec des épaisseurs très fines de 125 nm, afin d'obtenir des surfaces planes et d'éviter ainsi que les mesures d'absorption ne soient faussées par la diffusion optique des couches de ZnO (cf paragraphe 2.3.3.3). Les mesures du gap en fonction du dopage sont présentées à la Fig. 4.15(a).

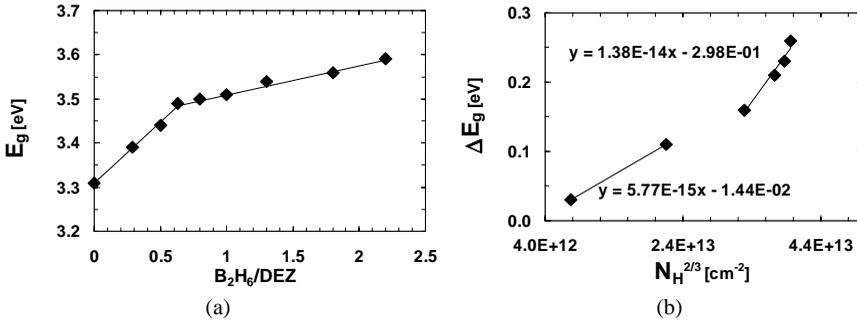


Figure 4.15 : (a)Gap optique (E_g) en fonction du rapport B_2H_6/DEZ .
 (b)Elargissement de E_g (ΔE_g) par rapport au gap du ZnO intrinsèque (égal à 3.28 eV) en fonction de $N_H^{2/3}$.

E_g augmente de 3.31 eV à 3.59 eV quand le rapport B_2H_6/DEZ est augmenté de 0 à 2.2. La variation de E_g est similaire à celle de N_H (cf Fig. 4.13(b)), c'est-à-dire que E_g et N_H augmentent jusqu'à $B_2H_6/DEZ \cong 0.6$, et se stabilisent ensuite. On retrouve ici l'effet d'augmentation du gap décrit dans la littérature comme l'effet "Burstein-Moss" (BM) [Burstein 1954; Moss 1954](cf paragraphe 3.3.2.1). On voit donc ici que le fait d'augmenter le dopage a un effet bénéfique sur une des propriétés optiques du ZnO, puisqu'un élargissement du gap permet de repousser la limite de longueurs d'onde au-dessous de laquelle le ZnO n'est plus transparent. Par contre, on a également observé au paragraphe 3.3.2.1 la présence d'un autre phénomène qui s'oppose à l'effet BM. Ce phénomène est décrit par Roth [Roth 1981b; Roth 1981a] qui a étudié les effets d'absorption dans les couches de ZnO fortement dopées. Il a observé que pour $N > 3 \times 10^{19} cm^{-3}$, un effet de rétrécissement du gap intervient en plus de l'effet BM. Cet effet est lié à la transition semi-conducteur/métal (c'est-à-dire quand le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction) accompagné de la fusion des bandes de donneur et de conduction. Le résultat de cet effet de rétrécissement du gap associé à l'effet BM, toujours présent, donne des valeurs absolues de ΔE_g (défini comme la différence entre le gap optique de la couche de ZnO mesurée, et celui du ZnO intrinsèque, égal à 3.28 eV) qui sont plus basses que celles prédites par le modèle de BM pour un N donné.

L'équation qui décrit l'effet BM (cf équation (3.1)) définit une dépendance linéaire de ΔE_g à $N^{2/3}$, avec une ordonnée à l'origine égale à 0. Si l'on trace ΔE_g en fonction de $N_H^{2/3}$ (cf Fig. 4.15(b)), on retrouve cette dépendance linéaire passant par l'origine pour de relativement faibles dopages. Par

contre, s'il existe bien également une régression linéaire pour de plus hauts taux de dopage, elle est décalée vers la droite, c'est-à-dire vers des N_H plus élevés. **Ces observations corrélient donc bien avec les hypothèses de Roth concernant les phénomènes d'absorption dans les couches de ZnO fortement dopées.**

4.3.4 Propriétés structurales

4.3.4.1 La surface des couches de ZnO

Les micrographies SEM des surfaces de quelques échantillons de cette série en dopage, ainsi que les spectres XRD correspondants, sont représentés à la Fig. 4.16.

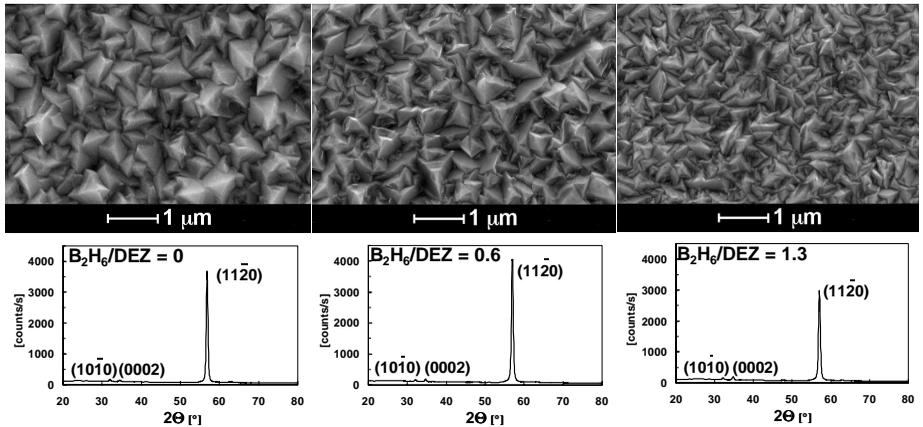


Figure 4.16 : Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour 3 rapports B_2H_6/DEZ . $DEZ = 13.6$ sccm; $H_2O = 16.4$ sccm.

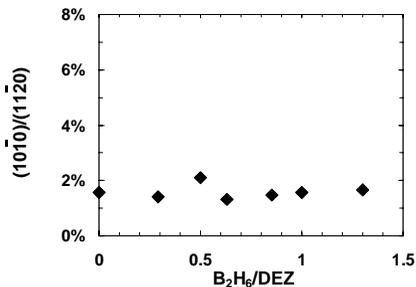


Figure 4.17 : Rapport des surfaces intégrées des pics de diffraction XRD du ZnO $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$, en fonction du rapport B_2H_6/DEZ .

On retrouve pour tous les échantillons les pyramides émergeant à la surface des couches de ZnO, dont la structure reste toujours orientée préférentiellement selon la direction de croissance perpendiculaire aux plans $(11\bar{2}0)$. Cette observation est d'autant plus importante que les groupes de recherche déposant des couches de ZnO par LP-CVD à plus haute pression (autour de 6 Torr) semblent plutôt observer un changement de croissance avec le dopage. En effet, aussitôt que le dopage est augmenté, le pic de diffraction correspondant aux plans $(10\bar{1}0)$ devient plus important, et les grains pyramidaux

à la surface des couches de ZnO prennent une forme de cigare. Alors que dans notre cas, **le pic de diffraction correspondant aux plans (10 $\bar{1}$ 0) reste non significatif vis-à-vis du pic de diffraction correspondant aux plans (11 $\bar{2}$ 0), et les grains conservent leur forme pyramidale.** Ceci est valable également pour des hauts taux de dopage. Cette constance en direction de croissance cristallographique est illustrée à la Fig. 4.17, où le rapport des surfaces intégrées des pics (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) est présenté en fonction du rapport B₂H₆/DEZ.

Si la direction de croissance reste la même lorsque le dopage est augmenté, il n'en n'est pas de même pour la taille des pyramides émergeant à la surface des couches de ZnO. En effet, on peut observer sur les micrographies SEM de la Fig. 4.16 **une claire diminution de la taille de ces pyramides, lorsque le dopage est augmenté.**

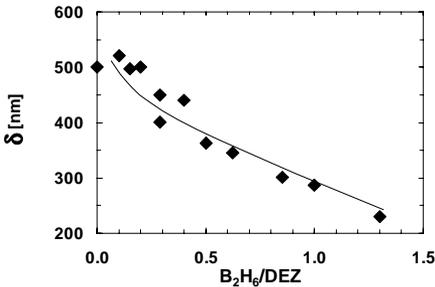


Figure 4.18 : Facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, en fonction du rapport B₂H₆/DEZ. DEZ = 13.6 sccm; H₂O = 16.4 sccm.

Afin de quantifier cette observation, le facteur de dimension (δ), défini au chapitre 3 comme une quantification de la largeur des monocristaux composant les couches de ZnO, et de la hauteur des pyramides présentes à la surface de ces couches, est présenté à la Fig. 4.18, en fonction du rapport B₂H₆/DEZ. δ diminue proportionnellement à l'augmentation du rapport B₂H₆/DEZ.

De plus, comme dans les cas de la série en épaisseur du chapitre 3 et des série en H₂O/DEZ du paragraphe 4.2, δ varie de la même façon que le facteur de haze et que μ_H .

4.3.4.2 Le "bulk" des couches de ZnO

Afin d'essayer de comprendre pourquoi deux couches de ZnO ayant la même épaisseur peuvent posséder de si grandes différences entre les tailles des monocristaux qui les composent, des mesures TEM ont été effectuées sur une couche de ZnO non dopée (donc avec δ élevé) et une couche de ZnO fortement dopée, c'est-à-dire avec B₂H₆/DEZ = 1.3 (donc avec δ faible). Les micrographies TEM obtenues sont présentées à la Fig. 4.19.

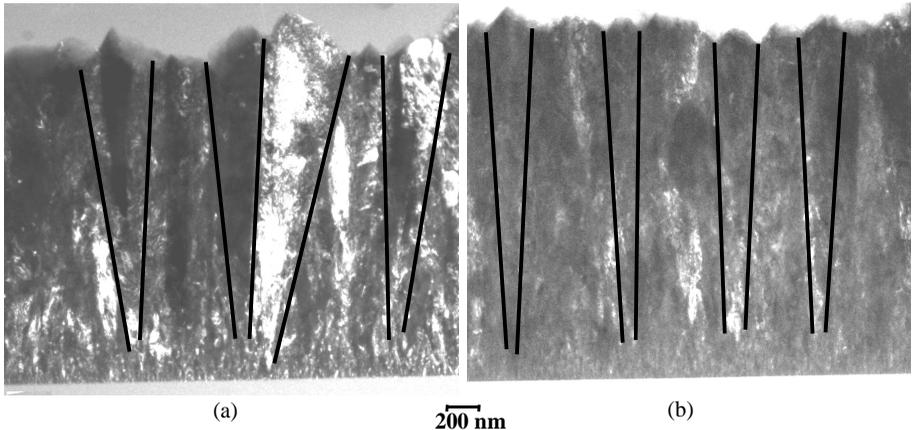


Figure 4.19 : Micrographies TEM de 2 couches de ZnO déposées avec (a) $B_2H_6/DEZ = 0$ (non dopée) et (b) $B_2H_6/DEZ = 1.3$ (fortement dopée). $DEZ = 13.6$ sccm; $H_2O = 16.4$ sccm.

La principale différence entre ces 2 micrographies TEM vient de l'angle de croissance des monocristaux, qui est plus large pour l'échantillon non dopé. En effet, la couche d'incubation, définie au chapitre 3, conserve à peu près la même épaisseur, quelque soit le taux de dopage. Par contre, c'est le nombre de sites de nucléation qui augmente lorsque le dopage est augmenté. Ainsi, pour un fort dopage, il y a plus de grains orientés perpendiculairement aux plans (1120) qui arrivent à pousser depuis la couche d'incubation. Il y a donc ainsi plus de compétition entre ces grains et leur angle moyen de croissance s'en trouve réduit.

La question se pose alors au sujet de l'angle moyen des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO: est-il le même quelque soient les conditions de dépôt ou varie-t-il également comme l'angle de croissance des monocristaux? Les mesures des angles à partir des micrographies TEM et des images AFM (à l'aide du programme MATLAB présenté dans l'annexe B, et qui donne l'histogramme de tous les angles d'une image AFM) ne montrent pas de variation significatif de cet angle moyen, qui reste autour de 65° . De plus, comme t_i ne varie pas avec le dopage, cela signifie donc que les grains ne poussent pas plus vite verticalement que horizontalement, lorsque le rapport B_2H_6/DEZ est augmenté. Cela signifie donc que la croissance des monocristaux s'effectue toujours selon un empilement successif des atomes le long des axes cristallographiques \hat{d} et \hat{c} , selon l'équation $2\hat{d} + \frac{1}{2}\hat{c}$, qui donne un angle des pyramides de $\sim 68^\circ$ (cf paragraphe 3.2 et Fig. 3.5).

Le fait que l'angle des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO reste constant quelque soient les conditions de dépôt permet également d'admettre que la relation entre la rugosité moyenne de la surface (S_{rms}) et δ , présentée lors de la série en épaisseur (cf Fig. 3.13(b) et Fig. 3.14), reste valable quelque soient les conditions de dépôt.

4.3.5 Discussion des résultats de la série en dopage

Ajouter du diborane dans la réaction chimique permet d'incorporer un dopant dans les couches de ZnO et donc d'abaisser la résistivité de ces couches de plus d'un ordre de grandeur (de l'ordre du $10^{-2} \Omega\text{cm}$ à $10^{-3} \Omega\text{cm}$). Par contre, on a vu également que l'ajout de ce dopant diminue le pouvoir diffusant des couches de ZnO (diminution du facteur de haze), et augmente l'absorption de ces couches dans le proche IR (absorption des porteurs de charge libres). Il est donc important de minimiser au mieux cet ajout de dopant dans les couches de ZnO, afin de ne pas trop dégrader leurs propriétés optiques. De plus, la résistivité arrête de diminuer lorsque l'on continue à augmenter le dopage, et a même tendance à augmenter de nouveau pour de hauts taux de dopage, ceci étant dû à une forte diminution de la mobilité. **C'est pourquoi, le rapport B_2H_6/DEZ a été fixé à 0.6 pour les prochaines séries.**

Comme dans le cas des séries en H_2O/DEZ du paragraphe précédent, les variations de μ_H et du facteur de haze sont directement corrélées avec le facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO.

4.4 Conclusions

Les principales conclusions qui ressortent des ces séries en H_2O/DEZ et en B_2H_6/DEZ sont:

- Il est important de ne jamais introduire de DEZ en excès par rapport à la vapeur d'eau. En effet, **un excès de DEZ, même léger, dégrade rapidement les propriétés optiques des couches de ZnO.**
- **Le taux de dépôt (t_d) dépend linéairement du flux de DEZ introduit dans la chambre de dépôt, et non du flux total de gaz introduit.** De plus, l'introduction de diborane n'a aucune influence sur la vitesse de croissance des couches de ZnO.
- L'introduction d'une plus grande part d'eau dans la chambre de dépôt n'influence pas la stoechiométrie des couches de ZnO, et donc ne modifie pas la concentration de porteurs de charge (N_H) dans ces couches. Par contre, dans le cas de couches de ZnO non dopées, il est probable que μ_H soit diminué du fait de la diffusion de molécules d' H_2O ou O_2 aux joints de grains, lorsque le rapport H_2O/DEZ est augmenté.
- **L'introduction de bore dans les couches de ZnO permet de diminuer la résistivité (ρ) de ces couches jusqu'à des valeurs de $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$.** Cette diminution se fait principalement par le biais de l'augmentation de N_H . Par contre, l'introduction de bore dans les couches de ZnO provoque également l'augmentation de la diffusion des électrons par les impuretés, dont la concentration augmente avec le dopage. Ce phénomène réduit la mobilité des électrons (μ_H), et s'oppose donc de plus en plus à la diminution de ρ , au fur et à mesure que le dopage est augmenté.
- **L'introduction d'une part plus grande d'eau ou de diborane provoque à chaque fois une diminution de la largeur des monocristaux qui composent les couches de ZnO, et de la hauteur des pyramides présentes à la surface de ces couches.** Ces deux paramètres sont décrits par une seule variable, le facteur de dimension (δ) défini au chapitre 3. Cette diminution de δ induit systématiquement une diminution du facteur de haze et de μ_H . Pour illustrer cette dépendance, les valeurs du facteur de haze et de μ_H des échantillons des séries C&D en H_2O/DEZ , et de la série en B_2H_6/DEZ sont présentées à la Fig. 4.20, en fonction de δ .

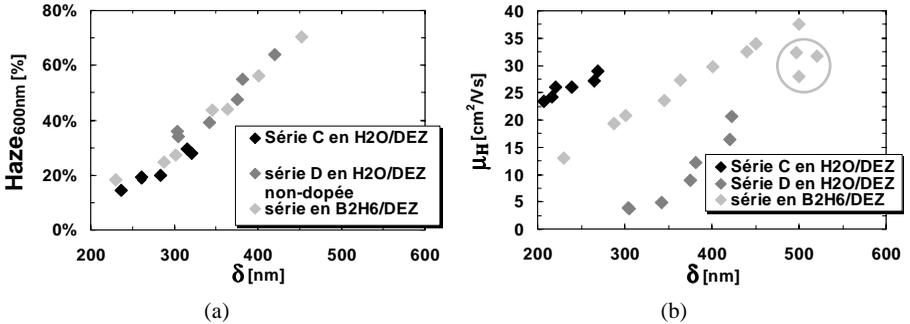


Figure 4.20 : (a) Facteur de haze mesuré à 600 nm et (b) mobilité des porteurs de charge (μ_H), en fonction du facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO.

Ce sont les points des séries C&D en H_2O/DEZ et de la série en B_2H_6/DEZ qui sont reportés dans ces graphes.

Tous les points de la Fig. 4.20(a) sont alignés sur une même droite, montrant par là même que le **facteur de haze est directement et uniquement dépendant de la taille des monocristaux qui composent les couches de ZnO, et plus particulièrement de la taille des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO.**

Les points de la Fig. 4.20(b) ne sont, par contre, pas tous alignés sur une même droite. Ceci vient du fait que μ_H n'est pas uniquement dépendant de la diffusion des joints de grains (qui augmente lorsque δ diminue), mais qu'il est aussi dépendant de la diffusion provoquée par les impuretés présentes dans les couches de ZnO. Ainsi, le décalage "vertical" entre la série C et la série en dopage vient du fait que pour $\delta < 400$ nm, la concentration d'impuretés est plus élevée pour les points de la série en dopage que pour ceux de la série C en H_2O/DEZ . Le décalage "vertical" entre la série en dopage et la série D non dopée est illustré par la variation de μ_H en fonction du dopage de la Fig. 4.13(b). En effet, la valeur de μ_H passe par un maximum avant de diminuer avec l'augmentation du dopage. Une des hypothèses pouvant expliquer cette augmentation initiale de μ_H est la possible diffusion des atomes de bore aux joints de grains, provoquant ainsi une diminution de la barrière de potentiel à ces joints de grains. Cela signifie que μ_H est plus élevée pour des échantillons faiblement dopés ($B_2H_6/DEZ < 0.3$) que pour des échantillons non dopés. D'ailleurs, les 3 points de la série en dopage entourés sur la Fig. 4.20(b), qui s'alignent relativement bien sur les points de la série non dopée, correspondent aux échantillons déposés avec $B_2H_6/DEZ < 0.3$.

Cependant, ce décalage entre la série en dopage et la série non dopée vient également du fait que :

- les mesures Hall de la série non dopée ont été effectuées 10 mois après la déposition des échantillons. Or, on a observé que ρ augmente un peu avec le temps de stockage des échantillons et que cette augmentation vient en partie de la diminution de μ_H .
- il est probable que μ_H soit encore plus diminuée de par la diffusion de molécules d' H_2O ou d' O_2 aux joints de grains, du fait que, dans cette série, la part d'eau est augmentée progressivement. Or, les points de la série D non dopée de la Fig. 4.20(b) qui ont le plus "d'écart vertical" avec la série en dopage (c'est-à-dire ceux qui correspondent aux δ les

plus faibles pour cette série) correspondent aux échantillons qui ont été déposés avec un fort excès d'eau.

Les études sur le rapport H_2O/DEZ et le dopage décrites dans ce chapitre montrent que les conditions optimum pour avoir de bonnes couches conductrices ayant des propriétés optiques (pouvoir diffusant et transparence) toujours optimales sont atteintes pour un rapport H_2O/DEZ égal à 1.2 et un rapport B_2H_6/DEZ égal à 0.6. Dans les deux cas, une augmentation de ces rapports ne fait qu'augmenter l'absorption des couches de ZnO et diminuer leur pouvoir diffusant.

5.1 Introduction

Ce chapitre étudie l'effet de la variation de la température du substrat et de la pression de travail, sur les propriétés opto-électroniques et structurales des couches de ZnO.

On a observé une forte influence de la température du substrat sur la structure des couches de ZnO, provoquant d'importantes variations des propriétés optiques et électriques de ces couches. Une influence significative du flux de DEZ sur les variations de ces propriétés en fonction de la température a également été observée.

Les rapports de gaz sont gardés constants à $H_2O/DEZ = 1.2$ et $B_2H_6/DEZ = 0.4$ & 0.63 . Ces rapports sont ceux qui se sont avérés être un bon optimum pour obtenir des couches de ZnO efficaces en tant que TCO (cf chapitre 4).

5 séries ont été déposées pour cette étude, 4 en température et 1 en pression. Les 3 premières séries en température sont non dopées et ont été déposées avec des flux de DEZ différents. Nous avons choisi de ne pas introduire de dopant dans un premier temps, afin d'isoler au mieux l'influence de la température du substrat sur les propriétés "intrinsèques" du ZnO. Par contre, la quatrième série en température a été déposée avec du diborane, afin d'étudier, cette fois-ci, l'influence de la température du substrat sur l'incorporation d'un dopant dans les couches de ZnO. La série en pression a été directement déposée avec du diborane, afin de pouvoir introduire dans la chambre de dépôt un flux de gaz total suffisamment élevé pour pouvoir atteindre les pressions les plus hautes possibles avec la configuration de notre système de dépôt par LP-CVD.

Les temps de dépôt de chaque échantillon ont été adaptés pour obtenir des épaisseurs de couches similaires et égales à environ $2.4 \mu m$. Ceci permet de s'affranchir des variations des paramètres comme le facteur de haze ou μ_{it} en fonction de l'épaisseur. En effet, ces variations sont souvent conséquentes (cf chapitre 3) et peuvent vite fausser les résultats d'une comparaison entre des échantillons d'épaisseurs trop différentes.

Le tableau 5.1 récapitule les 5 séries étudiées dans ce chapitre.

Série	DEZ [sccm]	H ₂ O [sccm]	B ₂ H ₆ [sccm]	H ₂ O/DEZ	B ₂ H ₆ /DEZ	Température	Pression
A	13.6	16.4	X	1.2	X	130°C → 240°C	0.5 mbar
B	24	28.8	X		X	130°C → 240°C	
C	50	60	X		X	130°C → 240°C	
D	50	60	20		0.4	130°C → 240°C	
E	50	60	31.5	1.2	0.63	172°C	0.5mbar → 3.5mbar

Tableau 5.1 : Tableau récapitulatif des 4 séries en température et de la série en pression étudiées dans ce chapitre.

Les propriétés optiques, électriques et structurelles des couches de ZnO pour ces 5 séries sont tout d'abord étudiées séparément. Puis, comme cela a été fait pour les séries en épaisseur et en flux de gaz (cf chapitre 3 et chapitre 4), les mesures du facteur de haze et de la mobilité des porteurs de charge (μ_H) sont corrélées avec les mesures du facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO (cf Fig. 5.20). Les tendances observées sont similaires à celles observées lors des précédentes séries.

5.2 Variation de la température du substrat

Pour les 4 séries en température (A,B,C&D), la température du substrat est variée de 130°C à 240°C. La pression de travail est gardée constante à 0.5 mbar.

5.2.1 Série A: non dopée avec 13.6 sccm de flux de DEZ

Cette série a été déposée avec des flux de H₂O et de DEZ de respectivement 16.4 sccm et 13.6 sccm, à une pression de 0.5 mbar.

5.2.1.1 Taux de dépôt

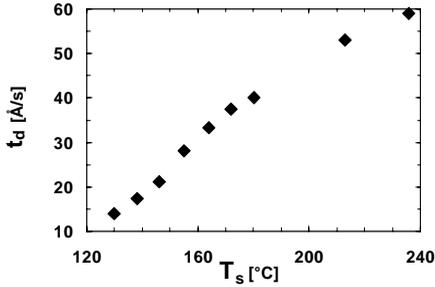


Figure 5.1 : Taux de dépôt (t_d) en fonction de la température du substrat (T_s), pour la série A (cf tableau 5.1).

L'évolution du taux de dépôt (t_d) en fonction de la température du substrat (T_s) est indiquée à la Fig. 5.1. t_d augmente régulièrement avec T_s .

Comme à basse pression, le régime de dépôt est limité par la cinétique de surface plutôt que par des effets de diffusion, cette augmentation de t_d est probablement due à l'augmentation de la cinétique des réactions chimiques à la surface de croissance. En effet, l'énergie thermique disponible augmente avec la température, et ces réactions chimiques sont donc accélérées. Cette observation signifie donc que **de hauts taux de dépôts sont atteignables à haute température.**

5.2.1.2 Propriétés structurales

Les micrographies SEM des surfaces de quatre échantillons de cette série en température, ainsi que les spectres XRD correspondants sont présentés à la Fig. 5.2.

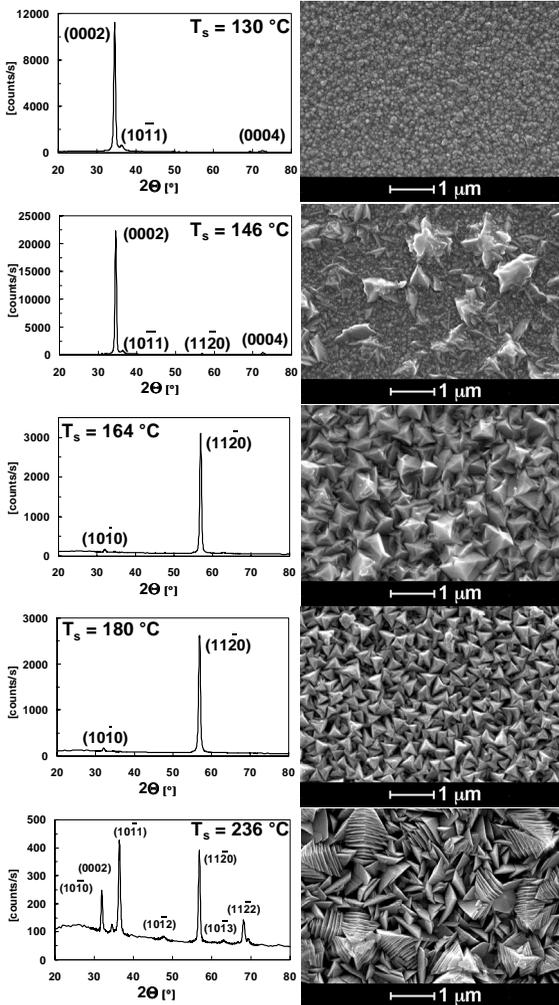


Figure 5.2 : Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour des couches de ZnO de la série A (cf tableau 5.1) à 5 températures de substrat différentes.

La structure du ZnO ne varie pas régulièrement avec T_s . Les couches de ZnO déposées en-dessous de 150°C sont orientées préférentiellement selon la direction de croissance perpendiculaire aux plans (0002), pour laquelle l'axe ζ est perpendiculaire au substrat. La surface de ces couches de ZnO est composée de tout petits grains arrondis. A partir de 140°C, de gros grains apparaissent à la surface du ZnO. Simultanément, le pic de diffraction correspondant aux plans (11 $\bar{2}$ 0) commence à apparaître sur les spectres XRD, et progresse de plus en plus au fur et à mesure que T_s est augmenté. Pour $T_s > 150^\circ\text{C}$, l'orientation perpendiculaire aux plans (11 $\bar{2}$ 0) est devenue préférentielle, et la surface des couches de ZnO est complètement recouverte de gros grains. De 155°C jusqu'à plus de 200°C, on retrouve donc des couches de ZnO qui croissent selon le schéma décrit au chapitre 3, orientées selon la direction préférentielle perpendiculaire aux plans (11 $\bar{2}$ 0), et avec des grains de forme pyramidale à la surface. Cependant, les micrographies SEM montrent clairement que la taille de ces pyramides diminue lorsque T_s augmente. De plus, vers 200°C, la morphologie de surface des couches de ZnO est de nouveau profondément modifiée, ce qui est aussi révélé par l'apparition de nombreux pics de diffraction. Le spectre XRD des couches de ZnO déposées à cette haute température de dépôt se rapproche beaucoup de celui d'une poudre de ZnO (cf Fig. 2.6). Ce qui signifie que **les couches polycristallines de ZnO déposées à plus de 200°C sont orientées de façon plus aléatoire.**

Ainsi, une transition abrupte dans la microstructure du ZnO apparaît aux environs de 150°C, passant d'une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (0002) à une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (11 $\bar{2}$ 0), et d'une surface lisse à une surface rugueuse. A encore plus haute température (> 200°C), cette orientation préférentielle se perd pour laisser place à une croissance quasiment aléatoire. Le plan cristallographique le plus dense du ZnO, et donc celui qui correspond à une énergie de formation minimale, est le (0002). Les 2 plans suivants ayant l'énergie de formation minimale sont les (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 0) [Selvan 1998]. La température du substrat est le principal élément qui fournit de l'énergie au processus de dépôt des couches de ZnO. Lorsque l'on élève T_s , on fournit donc plus d'énergie au système de dépôt. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi à basse température, donc lorsque peu d'énergie est fournie au système, le ZnO croît selon le plan à énergie minimale; puis, lorsque plus d'énergie est fournie au système, le ZnO arrive à croître selon les plans qui nécessitent un peu plus d'énergie de formation (le (11 $\bar{2}$ 0), mais aussi le (10 $\bar{1}$ 0) en ce qui concerne les premiers 500 nm, comme expliqué au chapitre 3). Enfin, lorsque l'énergie fournie est encore augmentée, le ZnO peut croître selon de multiples plans de croissance ayant une énergie de formation supérieure à celle des trois plans cités précédemment.

La racine carrée de la surface des grains émergeant à la surface des couches de ZnO, mesurée à partir des micrographies SEM, est reportée à la Fig. 5.3, en fonction de T_s . Ce paramètre correspond au facteur de dimension (δ) défini au chapitre 3 comme le facteur de dimension des monocristaux qui composent les couches de ZnO déposées selon les conditions de dépôt "standard", c'est-à-dire pour $T_s = 155^\circ\text{C}$, donc au-dessus de la première transition. Nous l'avons étendu aux couches déposées avant la température de transition, bien que cette grandeur ne donne, dans le cas de ces couches, qu'une information sur la taille des nanostructures présentes à la surface des couches de ZnO, et ne caractérise en rien la composition interne de ces couches.

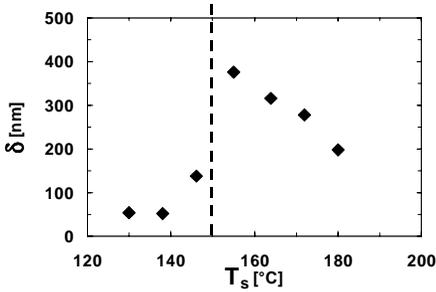


Figure 5.3 : Facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, en fonction de la température du substrat (T_s), pour la série A (cf tableau 5.1).

Par contre, δ n'a pas été mesuré sur les micrographies des couches de ZnO déposées au-dessus de la deuxième transition, c'est-à-dire au-dessus de 200°C, car, comme on peut le voir à la Fig. 5.2, les formes de ces microstructures sont très variées et constituées plutôt de "strates" que de gros grains. Cette morphologie en strates et l'orientation plus aléatoire de ces grains suggère que la structure interne de ces couches de ZnO n'est pas composée uniquement de larges monocristaux allongés verticalement, comme ceux décrits au chapitre 3. Les effets de joints de grains provoquant la diffusion des électrons et influençant donc μ_H sont donc probablement beaucoup plus complexes que dans le cas des

couches de ZnO déposées avant la deuxième transition. Il est donc inutile de prendre δ comme facteur de dimension pour la structure des couches déposées après la deuxième transition, d'autant plus que celles-ci ne sont de toute façon pas intéressantes en tant que TCO, du fait, comme on le verra au paragraphe 5.2.1.4, de leur trop faible μ_H , et donc de leur trop haute ρ .

On peut observer une variation abrupte de δ au moment de la transition, c'est-à-dire au moment où les grains de forme pyramidale apparaissent. De plus, ce qui a été observé à la Fig. 5.2 est ici confirmé de manière quantitative: la taille moyenne de ces pyramides diminue avec T_s .

5.2.1.3 Propriétés optiques

Les courbes de transmission totale et diffuse (TT&TD), ainsi que le facteur de haze, de plusieurs échantillons de cette série en température sont représentés à la Fig. 5.4.

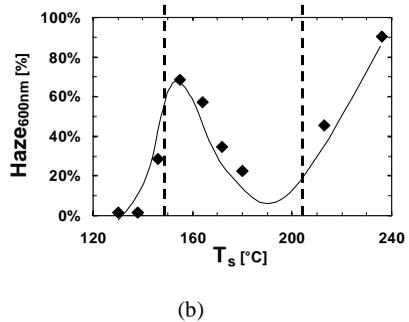
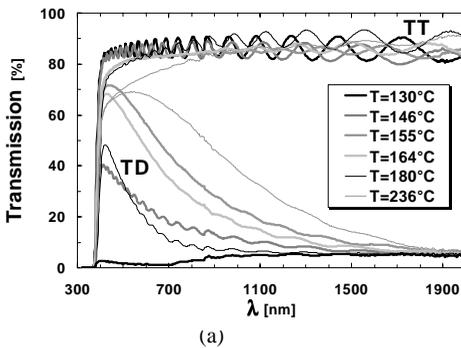


Figure 5.4 : (a) Courbes de transmission totale (TT) et diffuse (TD), et (b) facteur de haze mesuré à 600 nm, en fonction de la température du substrat (T_s), pour la série A (cf tableau 5.1).

Les couches de ZnO déposées avant la température de transition ($< 150^{\circ}\text{C}$) sont très transparentes et ne diffusent quasiment pas la lumière. Cela peut s'expliquer si l'on considère que ce qui provoque la diffusion de la lumière sont les nanostructures présentes à la surface des couches de ZnO. On observe nettement à la Fig. 5.2 que ces nanostructures sont très petites en ce qui concerne les couches déposées avant 150°C . Par contre, sitôt que les pyramides commencent à apparaître à la surface des couches de ZnO, TD augmente fortement. Elle diminue de nouveau lorsque l'on continue d'augmenter T_s , et recommence à augmenter sitôt la deuxième transition franchie, c'est-à-dire celle passant d'une croissance préférentielle perpendiculaire aux plans (1120), à une croissance orientée quasi aléatoirement. Les couches de ZnO déposées à 236°C sont très diffusantes, et même trop diffusantes, car une partie de la lumière est tellement diffusée qu'elle est piégée dans la couche de ZnO et n'est donc pas transmise. Cet effet est observable sur la courbe de TT qui diminue fortement au niveau du gap, lorsque TD est à son maximum. Le facteur de haze mesuré à 600 nm illustre bien cette variation du pouvoir diffusant des couches de ZnO, au fur et à mesure que T_s est augmentée.

Ces 2 transitions dans la structure des couches de ZnO apparaissant lorsque T_s est augmentée sont observables à l'oeil nu sur les couches. En effet, les couches déposées avant 150°C sont bien transparentes et n'ont aucun aspect laiteux, du fait de leur surface quasi plate ne leur permettant pas de diffuser la lumière. Au niveau de la première transition, les couches de ZnO sont clairement inhomogènes, avec des régions transparentes et d'autres plus laiteuses, suivant les petites inhomogénéités de température du porte-substrat. Ceci montre d'ailleurs bien que cette transition morphologique se fait de façon très abrupte. Les couches déposées après cette transition ont un aspect très laiteux, signe qu'elles diffusent beaucoup la lumière. Ensuite, quand T_s est encore augmentée, les couches de ZnO ont un aspect de moins en moins laiteux, jusqu'à ce que la deuxième transition soit atteinte. A partir de cette deuxième transition, les couches de ZnO reprennent un aspect extrêmement laiteux, indiquant de nouveau une importante diffusion de la lumière par ces couches de ZnO.

5.2.1.4 Propriétés électriques

Les variations des propriétés électriques (résistivité ρ , concentration N_H et mobilité μ_H des porteurs de charge) du ZnO au cours de cette série en température sont représentées à la Fig. 5.5. Si les mesures de ρ n'ont pas posé de problème particulier, il n'en n'a pas été de même pour les mesures Hall de N_H et de μ_H . En effet, les échantillons déposés en-dessous de 150°C , et donc en-dessous de la transition, ont un comportement fortement anisotropique. Cette anisotropie se manifeste par une tension de Hall qui garde le même signe quelque soit la polarité du champ magnétique (cf paragraphe 2.3.2). Il est possible que d'autres phénomènes, provoqués par l'application du champ magnétique du système de mesure, se superposent à l'effet Hall dans ce cas-là [Putley 1960; Coutts 2000]. Plus on se rapproche de la transition, moins cette anisotropie apparaît et donc plus les résultats sont probants. Mais il faut malgré tout rester très critique par rapport aux valeurs de N_H et de μ_H mesurées sur les couches déposées à $T_s < 150^{\circ}\text{C}$. Ces mesures ont quand même été reportées sur le graphe de la Fig. 5.5(b), à titre indicatif. Enfin, la résistance carrée des échantillons déposés à $T_s > 200^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire au-dessus de la deuxième transition observée précédemment, est trop élevée pour pouvoir mesurer la tension de Hall.

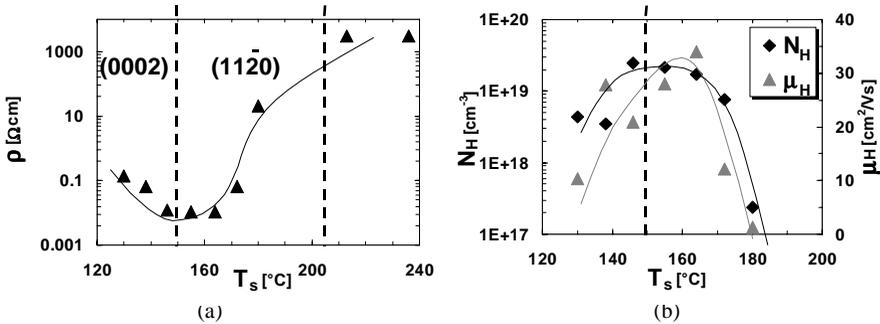


Figure 5.5 : (a) Résistivité (r), et (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction de la température du substrat (T_s), pour la série A (cf tableau 5.1).

La résistance carrée des échantillons déposés à $T_s > 200^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire au-dessus de la deuxième transition observée précédemment, est trop élevée pour pouvoir mesurer la tension de Hall.

ρ diminue jusqu'à une valeur approchant les $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, puis augmente à nouveau vers des valeurs plus élevées de environ six ordres de grandeur. C'est la plus grande variation de ρ observée parmi toutes les séries caractérisées dans ce travail de thèse. Le minimum de ρ se situe en fait à une température située juste après la première transition morphologique observée précédemment. La Fig. 5.5(b) montre que le minimum de ρ correspond au maximum de N_H et de μ_H (bien que l'on ne puisse statuer sur les valeurs de N_H et de μ_H pour des températures de dépôt en-dessous de la transition), et que l'augmentation de ρ après la première transition correspond à une diminution de N_H et de μ_H . Il est fort probable, au vu de la variation de ρ au-dessus de 200°C , que N_H et μ_H continuent de diminuer par la suite.

N_H est, dans le cas d'une couche de ZnO non dopée, déterminée par le déséquilibre stochiométrique de cette couche, induit par un excès de zinc. La diminution de N_H après la première transition, lorsque T_s est augmentée, signifie donc que cet excès de zinc est réduit. Ceci est probablement dû au fait que la part de H_2O utilisée dans les réactions chimiques qui induisent la croissance de ZnO augmente avec T_s .

On verra dans les paragraphes suivants que les 2 transitions morphologiques observées lors de cette série en température sont toujours présentes quelque soit la série en température étudiée. Par contre, on ne se focalisera plus que sur la première transition morphologique, qui est celle qui nous intéresse le plus, étant donné qu'elle définit la température minimum à partir de laquelle on peut obtenir des couches de TCO rugueuses et ayant une conductivité suffisamment élevée.

5.2.2 Séries B&C: non dopées avec des flux de DEZ de 24 sccm et 50 sccm

Ces 2 séries non dopées en température ont été déposées avec un flux de DEZ de respectivement 24 sccm et 50 sccm. Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{DEZ}$ est gardé constant à 1.2, et la pression à 0.5 mbar.

La transition morphologique observée à l'oeil nu dans la cas de la série A (avec un flux de DEZ de 13.6 sccm) est aussi présente pour ces 2 séries, mais elle se passe à des températures différentes. En effet, les échantillons de ZnO passent d'un aspect transparent à un aspect laiteux autour de 160°C

pour la série B, et autour de 170°C pour la série C. C'est-à-dire que **plus on augmente le flux de DEZ, plus la température de transition est décalée vers les températures plus élevées.**

5.2.2.1 Taux de dépôt

La Fig. 5.6(a) reporte les taux de dépôt (t_d) des trois séries en température A, B & C (avec des flux de DEZ de respectivement 13.6 sccm, 24 sccm, et 50 sccm). Les traitillés indiquent les températures de transition pour chacune des séries.

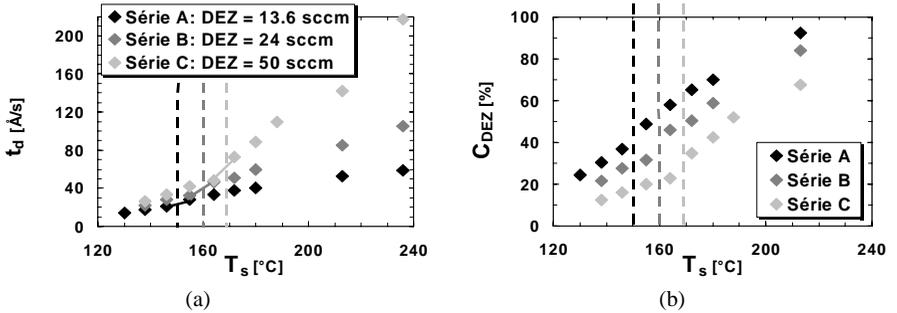


Figure 5.6 : (a) Taux de dépôt (t_d), et (b) taux de conversion du DEZ en ZnO (C_{DEZ}), en fonction de la température du substrat (T_s), pour les séries A,B&C (cf tableau 5.1) déposées avec 3 flux de DEZ différents.

Ce qui n'était pas très évident à observer sur la série A à 13.6 sccm de DEZ, mais qui l'est plus sur les séries B & C à plus hauts flux de DEZ, c'est le fait que **la transition morphologique correspond à un changement de la pente de t_d** . De plus, il est intéressant de noter que, avant les transitions, t_d ne varie pas énormément en fonction du flux de DEZ. Par contre, après les transitions, on peut observer de grandes différences entre les taux de dépôt, pour une même T_s mais avec des flux de DEZ différents. Après la transition, plus le flux de DEZ est élevé, plus t_d est grand. Ceci peut s'expliquer par le fait que **pour de basses températures (inférieures à la température de transition)**, les réactions chimiques qui ont lieu à la surface de croissance sont très limitées, du fait du peu d'apport en énergie. Ainsi, le fait d'apporter plus de matière dans la chambre de dépôt (en augmentant le flux de DEZ) ne sert à rien, car **c'est la cinétique des réactions présentes à la surface de croissance qui limite le système**. Par contre, **à des températures plus élevées (supérieures à la température de transition)**, les réactions chimiques de la surface de croissance reçoivent plus d'énergie et donc deviennent de plus en plus rapides. **On entre alors dans un schéma pour lequel les réactants introduits dans la chambre sont immédiatement consommés par le système, c'est le régime de déplétion**. Dans ces conditions, si l'on apporte plus de matière dans la chambre de dépôt (en augmentant les flux des réactants), les réactions chimiques à la surface de croissance sont suffisamment rapides pour "consommer" immédiatement cet apport supplémentaire de matière et donc t_d va augmenter avec le flux de réactants introduit dans la chambre. **Ainsi, la première transition morphologique observée sur les couches de ZnO correspond donc à un changement de régime de dépôt.**

Le fait que la température de transition soit décalée vers les plus hautes températures pour de plus hauts flux de réactants s'explique également. En effet, plus il y aura de réactants, plus l'énergie nécessaire pour consommer tout ces réactants sera grande, et donc plus il faudra accroître T_s . La transition correspondant à peu près au moment auquel les réactions chimiques à la surface de croissance sont suffisamment rapides pour absorber tous les réactants, elle se situera donc à de plus hautes températures pour des flux de réactants plus élevés.

Le taux de DEZ réellement consommé pour la formation de ZnO (C_{DEZ}), calculé selon l'équation (4.1), est représenté à la Fig. 5.6(b) en fonction de T_s . Plus T_s est élevée, plus l'énergie apportée au système est élevée, et donc plus l'efficacité du système est grande. Les trois courbes possèdent également un changement de pente au niveau des transitions morphologiques, signe d'un changement de régime. Par contre, le fait que C_{DEZ} ne soit pas à 100% juste après la transition vers le régime de déplétion, indique qu'une partie des réactants n'est toujours pas utilisée dans la réaction de croissance, elle doit probablement être directement évacuée dans le système de pompage. Au fur et à mesure que T_s est augmentée après la transition, la quantité de réactants utilisée au lieu d'être évacuée par le système de pompage augmente, car la cinétique des réactions à la surface de croissance est de plus en plus élevée. De plus, le "décalage vertical" entre les trois séries indique que plus le flux de DEZ est élevé, moins C_{DEZ} est grand. Cette constatation avait déjà été faite lors de l'étude sur les séries en H_2O/DEZ , au chapitre 4 (cf Fig. 4.11(b)). En fait, la transition morphologique a lieu chaque fois que le taux de consommation de DEZ dépasse les 35%-40%, même si, dans ce cas aussi, plus le flux de DEZ est grand et plus ce "taux de consommation de transition" diminue.

5.2.2.2 Propriétés électriques

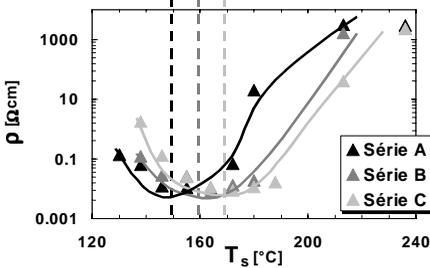


Figure 5.7 : Résistivité (ρ) en fonction de la température du substrat (T_s), pour les séries A,B&C (cf tableau 5.1), déposées à des flux de DEZ de respectivement 13.6 sccm, 24 sccm, et 50 sccm.

Les propriétés électriques (ρ , N_H et μ_H) des couches de ZnO des trois séries en température sont indiquées aux Fig. 5.7 et Fig. 5.8.

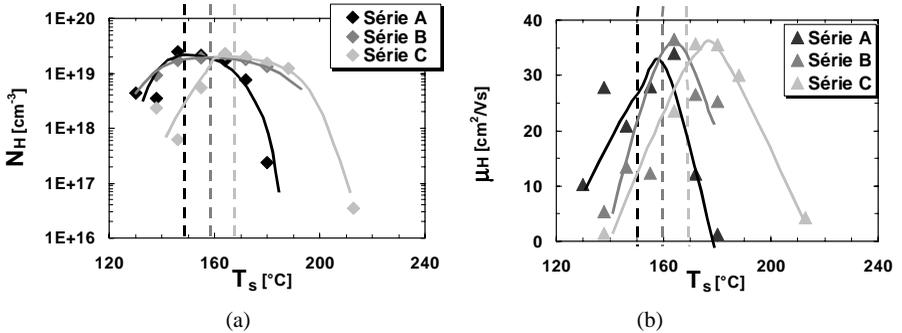


Figure 5.8: (a) Concentration (N_H), et (b) mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction de la température du substrat (T_s), pour les séries A,B&C (cf tableau 5.1), déposées à des flux de DEZ de respectivement 13.6 sccm, 24 sccm, et 50 sccm.

Pour les deux séries à plus haut flux de DEZ (B&C), les anomalies observées lors des mesures Hall dans le cas de la série A sont également présentes: avant la transition, la forte anisotropie du matériau empêche d'obtenir des mesures Hall cohérentes.

Malgré tout, on peut observer que les variations de ρ , de N_H et de μ_H en fonction de T_s sont identiques pour les trois flux de DEZ.

Les courbes sont par contre également décalées vers les plus hautes températures pour de plus hauts flux de DEZ, comme l'est la transition morphologique. **Ceci montre bien que cette transition, qui provoque un changement dans la structure de croissance du ZnO, est à l'origine des variations des propriétés électriques des couches de ZnO.**

5.2.2.3 Propriétés optiques

Les mêmes variations des transmissions totale et diffuse que celles de la première série en température sont observées pour les deux séries à plus haut flux de DEZ.

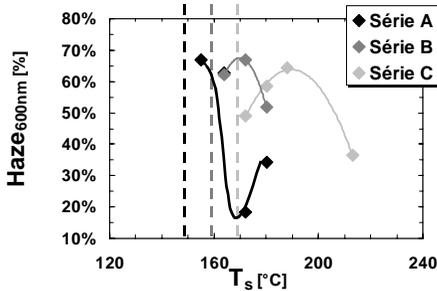


Figure 5.9: Facteur de haze mesuré à 600 nm, en fonction de la température du substrat (T_s), pour les séries A,B&C (cf tableau 5.1), déposées à des flux de DEZ de respectivement 13.6, 24, et 50 sccm.

Les variations du facteur de haze mesuré à 600 nm, présentées à la Fig. 5.9 uniquement pour les échantillons déposés entre les 2 transitions, montrent que, pour ce paramètre aussi, les courbes des trois séries sont décalées vers les plus hautes températures pour de plus hauts flux de DEZ, comme l'est la transition morphologique. **Cette observation montre donc bien que cette transition, qui produit un changement dans la structure de croissance du ZnO, est également à l'origine des variations des propriétés optiques des couches de ZnO.**

Il est intéressant de noter que le maximum du facteur de haze n'est pas atteint au moment de la transition observée à l'oeil nu, mais un peu plus haut en température. Il est fort probable que lorsque l'on croit avoir passé la transition, en observant les échantillons qui prennent soudainement un aspect laiteux, on ne soit réellement pas encore complètement passé "de l'autre côté".

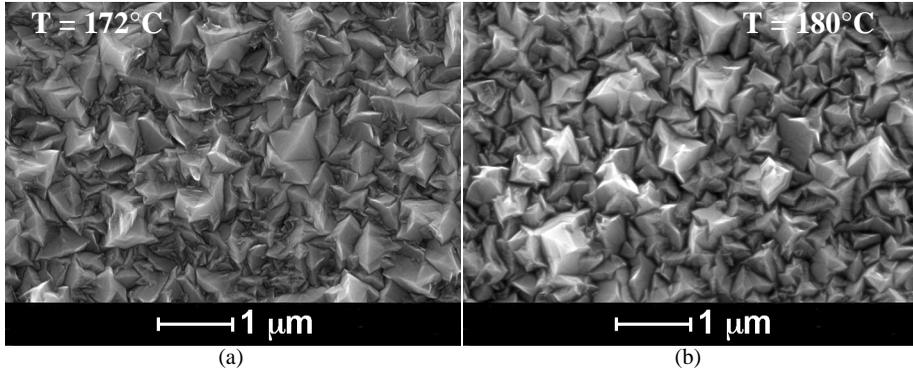


Figure 5.10 : Micrographies SEM de la surface de 2 échantillons de la série C (cf tableau 5.1), déposés à :
(a) 172°C, c'est-à-dire juste après la transition morphologique observée à l'oeil nu
(b) 180°C

La transition morphologique n'est en fait pas tout-à-fait achevée dans le cas de l'échantillon (a), comme le prouve la présence de tous petits grains entre les larges grains pyramidaux. Ces tout petits grains disparaissent lorsque T , est augmenté, signe que la transition morphologique s'est complètement effectuée.

Les micrographies SEM de la surface des couches de ZnO déposées juste après la transition montrent d'ailleurs bien une surface avec de gros grains pyramidaux, mais aussi beaucoup de petits grains tout autour (cf Fig. 5.10(a)). Ces petits grains ne contribuent pas ou en tout cas moins à la diffusion de la lumière et leur proportion est sans doute encore trop élevée juste après la transition observée à l'oeil nu, entraînant un facteur de haze qui n'a pas encore atteint son maximum. En montant un peu la température, ces petits grains disparaissent (cf Fig. 5.10(b)) au profit des gros grains pyramidaux, entraînant une augmentation du facteur de haze.

5.2.2.4 Propriétés structurelles

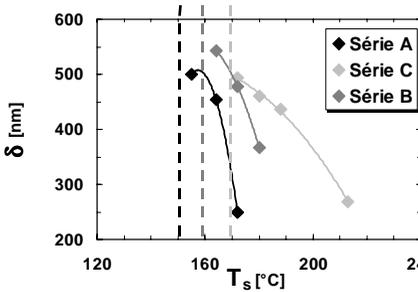


Figure 5.11 : Facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, en fonction de la température du substrat (T_s), pour les séries A,B&C (cf tableau 5.1), déposées à des flux de DEZ de respectivement 13.6 sccm, 24 sccm, et 50 sccm.

Seuls les points compris entre les 2 transitions structurelles ont été reportés sur ce graphe.

Le facteur de dimension (δ), qui caractérise les dimensions des monocristaux composant les couches de ZnO déposées entre les deux températures de transition, est reporté à la Fig. 5.11, en fonction de la température du substrat (T_s), pour les trois séries A,B&C.

Comme pour les propriétés électriques et le facteur de haze, les 3 courbes de δ en fonction de T_s sont décalées vers les plus hautes températures pour de plus hauts flux de DEZ.

Ainsi, on peut conclure de ces 3 séries non dopées étudiées jusqu'à maintenant que:

- Le taux de dépôt augmente avec la température de dépôt, du fait d'une plus grande consommation de DEZ au fur et à mesure que T_s augmente.
- Des transitions structurelles abruptes se produisent à différentes températures, et induisent de fortes variations dans les propriétés électriques et optiques du ZnO.
- La première transition morphologique observée a lieu lors d'un changement de régime de dépôt, lorsque l'on passe d'un régime limité par la cinétique des réactions chimiques de surface, à un régime dit de "déplétion", pour lequel ces réactions chimiques sont suffisamment rapides pour absorber tout le DEZ introduit dans la chambre de dépôt.
- Ce changement de régime qui induit cette transition morphologique se situe à une température qui augmente avec le flux de DEZ introduit dans la chambre.
- Pour une température se situant juste après la première transition morphologique, la conductivité et le facteur de haze atteignent tous deux un maximum. Le facteur de haze augmente de nouveau après une deuxième transition, mais les valeurs de conductivité sont, à ces températures, beaucoup trop basses.

5.2.3 Série D: dopée, avec un flux de DEZ de 50 sccm

Cette dernière série en température a été déposée pour étudier l'influence du dopant sur ces transitions structurelles et donc sur les propriétés électriques et optiques des couches de ZnO. La variation du dopage ayant déjà été étudiée en détail au paragraphe 4.3, nous n'aborderons ici que les différences observées avec les séries en températures non dopées étudiées au paragraphe précédent.

Un flux de DEZ de 50 sccm a été choisi, étant donné que c'est celui pour lequel le taux de dépôt est le plus élevé, donc le plus intéressant si l'on considère qu'un des objectifs concernant le dépôt des

couches constituant les cellules solaires est celui de minimiser les temps de dépôt.

Le flux de vapeur d'eau a été fixé à 60 sccm, afin de conserver un rapport H_2O/DEZ égal à 1.2 (cf paragraphe 4.2). Le taux de dopage a été choisi selon les critères suivants: avoir une résistivité au point optimum suffisamment basse pour que les couches de ZnO soient acceptables en tant que TCO (c'est ce qui nous intéresse en premier lieu), mais conserver une taille de grains, une mobilité des porteurs de charge, et un facteur de haze assez grands pour pouvoir toujours étudier leurs variations en fonction de la température (on a vu au paragraphe 4.3 qu'un fort taux de dopage ne réduisait pas plus ρ , mais en revanche diminuait considérablement la taille des monocristaux composant les couches de ZnO, induisant ainsi une diminution de μ_H et du facteur de haze). C'est pourquoi un rapport B_2H_6/DEZ de 0.4 a été choisi.

T_s a été variée de 130°C à 240°C, comme pour les précédentes séries en température. La pression de dépôt a été gardée constante à 0.5 mbar.

5.2.3.1 Taux de dépôt

Les deux transitions morphologiques ont aussi eu lieu pour cette série en température, autour des mêmes températures que pour la série C non dopée ayant un flux de DEZ de 50 sccm (~170°C et au-dessus de 220°C). Ce qui montre que **l'introduction de diborane dans la chambre de dépôt ne modifie pas les températures de transition, à l'inverse de l'influence du DEZ.**

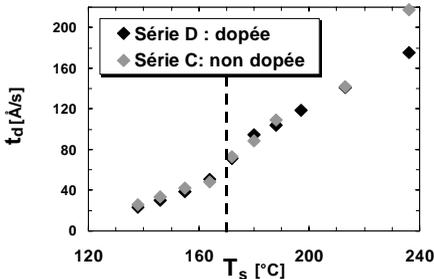


Figure 5.12 : Taux de dépôt (t_d) en fonction de la température du substrat (T_s), pour les séries D & C (cf tableau 5.1), dopée & non dopée, et déposées avec un flux de DEZ de 50 sccm.

Le taux de dépôt (t_d) de cette série, ainsi que celui de la série C non dopée comparable, sont indiqués à la Fig. 5.12, en fonction de T_s . Aucune différence significative entre les deux séries n'est observable. Le changement de pente, signe d'un changement de régime de dépôt (cf paragraphe 5.2.2.1), intervient au même moment pour les deux séries, à partir de 170°C.

5.2.3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques (ρ , N_H et μ_H) des couches de ZnO déposées lors de cette série en température sont présentées à la Fig. 5.13. Comme dans le cas des précédentes séries en température, les couches de ZnO déposées avant la transition possèdent également une forte anisotropie qui rend les mesures Hall peu fiables. Par contre, comme la concentration des porteurs de charge dans ces couches dopées est suffisamment élevée pour effectuer des mesures optiques permettant de déterminer N_{opt} et μ_{opt} (cf paragraphe 2.3.2), nous avons effectué ces mesures sur certains échantillons de cette série, afin d'estimer la fiabilité des mesures Hall. N_{opt} et μ_{opt} ont les mêmes variations que N_H et μ_H pour cette série en température. Cela permet ainsi de valider les valeurs fournies par la mesure Hall pour les couches de ZnO déposées avant la première transition.

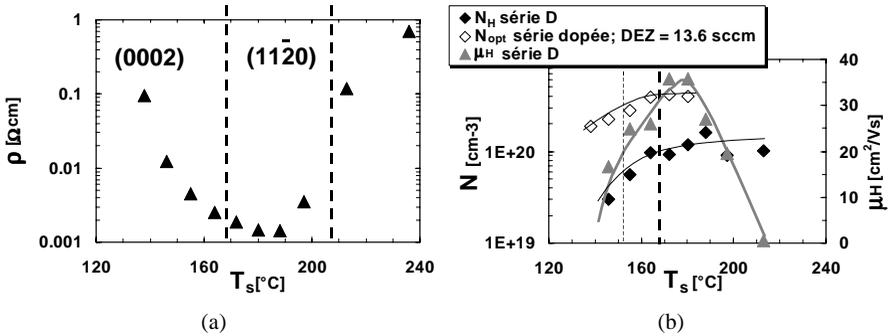


Figure 5.13 : (a) Résistivité (ρ), et (b) concentration (N_H) et mobilité des porteurs de charge, en fonction de la température du substrat (T_s), pour la série dopée D (cf tableau 5.1).

A la Fig. (b), les mesures optiques (N_{opt}) d'une série en température dopée avec un flux de DEZ = 13.6 sccm, sont indiquées. Ces mesures montrent que quelque soit le flux de DEZ, N sature lorsque T_s atteint la température de décomposition du diborane.

La variation de ρ est très similaire à celle mesurée pour les précédentes séries en température, à l'exception près que ρ ne remonte pas tout de suite après la première transition, mais continue de diminuer jusqu'à environ 190°C. Ceci est dû à N_H qui, au lieu de diminuer après la première transition, se stabilise à une valeur de environ $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La variation de μ_H est par contre identique à celle de μ_H mesurée lors de la série non dopée (C) au même flux de DEZ. C'est la forte diminution de μ_H après la première transition qui finit par faire remonter ρ .

N_H augmente en premier lieu avec T_s , ceci étant probablement dû au fait que plus on élève la température, mieux le diborane se décompose et donc plus l'incorporation d'atomes de bore dans les couches de ZnO est efficace, induisant donc un meilleur dopage. La concentration de porteurs se stabilise autour des 180°C. La température de décomposition du diborane se situant autour de 200°C, cette stabilisation de N_H correspond sans doute au moment pour lequel le diborane est complètement dissocié. A la Fig. 5.13(b), les valeurs de N_{opt} pour une série dopée en température déposée avec un flux de DEZ de 13.6 sccm ont été rajoutées. Ces valeurs ont été déterminées avec la mesure optique (cf paragraphe 2.3.2), elles sont donc plus élevées que celles mesurées par l'effet Hall, mais leur variation n'est pas modifiée par le type de technique de mesure employée. La transition morphologique de cette série se passe à plus basse température ($\sim 150^\circ\text{C}$), étant donné que le flux de DEZ pour cette série est inférieur à celui de la série étudiée dans ce paragraphe. Malgré tout, la concentration de porteurs se stabilise, comme pour la série à plus haut flux de DEZ, autour des 180°C. **Ceci montre bien que ce n'est pas, dans ce cas, la transition structurale qui influence le dopage des couches de ZnO, mais plutôt le taux de décomposition du diborane qui est directement influencé par la température de dépôt.**

5.2.3.3 Propriétés optiques et structurales

Les mesures de transmission totale et diffuse pour cette série montrent les mêmes variations que pour les séries en températures non dopées.

Le facteur de haze mesuré à 600 nm, ainsi que le facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, sont représentés à la Fig. 5.14, en fonction de T_s . Seuls les résultats pour les couches de ZnO déposées entre les deux transitions ont été reportés.

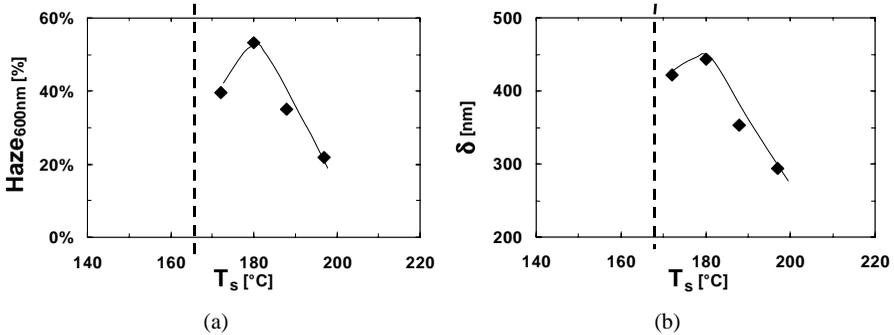


Figure 5.14 : (a)Facteur de haze mesuré à 600nm, et (b) facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, en fonction de la température du substrat (T_s), pour la série dopée D (cf tableau 5.1).

Seuls les points compris entre les 2 transitions structurelles ont été reportés sur ces graphes.

Là aussi, les variations de ces deux paramètres en fonction de T_s sont similaires dans cette série à celles de la série non dopée à même flux de DEZ (C). Les valeurs du facteur de haze et de δ sont cependant légèrement plus basses que celles des séries non dopées, ceci étant dû à l'effet du dopage (cf paragraphe 4.3).

De ces deux graphes et également de celui de la Fig. 5.13(b), on peut noter la similarité des variations du facteur de haze, de μ_H , et de δ , en fonction de T_s . Cette similarité est aussi observée dans le cas des séries en température non dopées.

5.2.4 Discussion sur les résultats des séries en température

Cette étude en température a révélé une forte dépendance des couches de ZnO à la température du substrat lors du processus de dépôt. En effet, un changement de régime de dépôt a lieu à une température qui, de plus, varie en fonction du flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt. Ce changement abrupt de régime provoque une modification profonde de la structure des couches de ZnO, qui induit de fortes variations des propriétés opto-électroniques de ces couches.

Les couches déposées à des températures supérieures de au maximum 50°C à celle correspondant à ce changement de régime de dépôt, possèdent une structure comparable à celle décrite au chapitre 3, qui est composée de ces larges monocristaux de forme allongée. **Dans cette fenêtre de température, on observe une corrélation entre μ_H , le facteur de haze et le facteur de dimension (δ) de ces monocristaux, similaire à celle qui a été observée lors de l'étude des séries en épaisseur, en H₂O/DEZ et en dopage.**

Néanmoins, la fenêtre de température pour laquelle les couches de ZnO possèdent toutes les qualités d'un bon TCO rugueux est très mince, de l'ordre de 10°C. En effet, lorsque T_s est augmenté à partir de la température de transition, δ , le facteur de haze et μ_H diminuent. **Il est donc important de connaître, pour un flux de DEZ donné, la valeur de cette température de transition, afin de se situer juste après celle-ci pour le dépôt de couches de ZnO optimales en tant que TCO.**

Si le flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt a une influence directe sur la température à laquelle le changement de régime de dépôt a lieu, il n'en n'est pas de même pour le flux de diborane, qui n'influence en rien ce changement de régime. Ceci est d'ailleurs tout à fait compréhensible car on a déjà vu au chapitre 4 que la variation du flux de diborane n'avait aucune influence sur le taux de dépôt et donc sur la vitesse d'empilement des molécules de ZnO, selon la théorie de croissance développée au chapitre 3.

Le fait d'augmenter T_s permet en revanche d'augmenter la dissociation du diborane en atomes de bore, et donc de permettre une plus grande incorporation de ceux-ci dans les couches de ZnO. Lorsque l'on approche de la température de décomposition du diborane, qui se situe autour de 200°C, celui-ci est complètement dissocié et le taux de dopage se trouve donc à son maximum.

Afin de voir s'il n'existerait pas d'autres régimes de température pour lesquels les propriétés électriques et optiques du ZnO seraient adéquates pour l'utiliser en tant que TCO, la température a été augmentée jusqu'aux limites du système de dépôt, c'est-à-dire environ 350°C. Si un changement net de la structure des couches de ZnO a été observé, sous la forme du passage d'une orientation aléatoire à une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans (0002), aucune augmentation de la mobilité n'a été décelée. En effet, cette mobilité reste à des valeurs très basses inférieures à $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, correspondant à une résistivité des couches de ZnO trop élevée pour leur utilisation en tant que TCO. Certains groupes [Roth 1981a; Hu 1991b,1992c] ont observé une augmentation de la mobilité des porteurs de charge, mais pour des températures de plus de 400°C, c'est-à-dire beaucoup plus élevées que les limites techniques du système de dépôt de notre laboratoire. De plus, les études effectuées par ces groupes ont été menées à plus haute pression, ou même sur des systèmes de dépôt par AP-CVD.

Face à ces résultats, nous n'avons pas mené plus loin les essais à très haute température.

5.3 Série E : variation de la pression de travail

La pression de travail utilisée usuellement dans notre laboratoire pour le dépôt des couches de ZnO par LP-CVD se situe en-dessous de 1 mbar (0.5 mbar pour la plupart des dépôts effectués dans le cadre de ce travail de thèse). Ce régime de pression est surtout dicté par le fait qu'aucun gaz porteur n'est utilisé pour l'évaporation de l'eau et du DEZ (cf paragraphe 2.2.2). Cela signifie donc que le flux total de gaz circulant dans les lignes se compose uniquement du diborane, des vapeurs de DEZ et d'eau. Ce flux total qui arrive dans la chambre de dépôt est donc relativement faible. Ce qui signifie que plus la pression de travail est élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre cette pression, à partir du moment où les vapeurs entrent dans la chambre, va être long. Pendant cette période transitoire, les paramètres de dépôt ne sont pas stables, et l'on cherche justement à minimiser ce temps, afin de contrôler au mieux le dépôt des couches de ZnO. Dans le cas de notre système de dépôt, avec une pression de travail inférieure au millibar, le temps de montée en pression ne dépasse

pas les 20 secondes, ce qui est tout à fait acceptable pour des dépôts durant 15 minutes environ. Une pression de travail juste en-dessous du millibar est donc un bon compromis pour un système de dépôt par évaporation directe, tel qu'il a été conçu dans notre laboratoire.

Travailler à plus haute pression (> 5 mbar) signifie pour nous augmenter les flux de vapeurs qui entrent dans la chambre, afin de garder ce régime transitoire le plus court possible. Or, on a vu au chapitre 4 et dans ce chapitre que le taux de dépôt (t_d) augmente avec le flux de DEZ. Augmenter le flux de DEZ pour travailler à plus haute pression signifie donc augmenter également t_d . Un temps de dépôt de 4 minutes (estimé comme le temps minimum pour lequel on a un contrôle acceptable du dépôt des couches de ZnO) pour déposer $2 \mu\text{m}$ de ZnO correspond à $t_d \cong 80 \text{ \AA s}^{-1}$. Si l'on extrapole la régression linéaire de la Fig. 4.10, on peut estimer le flux de DEZ nécessaire pour obtenir un tel t_d à ~ 50 sccm. Or cette valeur de flux de DEZ, combinée avec les flux de vapeur d'eau et de diborane, ne permet pas de travailler à des pressions beaucoup plus hautes que le millibar, si l'on veut garder des temps de montée en pression relativement courts. Cela signifie donc que, dans notre cas, si l'on désire travailler à des pressions encore plus élevées, on est obligé d'injecter un flux de réactants tellement élevé que les taux de dépôt obtenus sont tels que le contrôle du processus de dépôt devient très difficile.

Une des solutions à ceci serait d'utiliser ce qu'on appelle un "gaz porteur", comme l'argon, l'hélium ou l'azote, c'est-à-dire un gaz inerte qui a l'avantage d'augmenter la quantité de gaz totale injectée dans la chambre de dépôt et donc de raccourcir considérablement les temps de montée en pression, tout en conservant des taux de dépôt suffisamment bas pour pouvoir contrôler le processus de dépôt. Ces gaz porteurs n'ont en effet aucune influence sur le flux de matière (à savoir dans notre cas le DEZ et l'eau) qui est injecté dans la chambre de dépôt. On a vu au paragraphe 2.2 que ce qui influence ce flux de matière est la différence de pression entre la chambre de dépôt et la bouteille de liquide, la température de cette bouteille, et surtout la conductance de tout le système de distribution des flux de vapeurs jusqu'à la chambre de dépôt. Si l'on évapore directement les liquides sans gaz porteur, on peut faire varier le flux de vapeurs en utilisant un flow-mètre qui va faire varier la conductance du système de distribution des flux de vapeurs. Si ce système est correctement dimensionné, cette variation du flux de vapeurs peut être très importante, ce qui veut dire que l'on peut atteindre de hauts flux de vapeurs et donc de hauts taux de dépôt, et l'on peut aussi varier très facilement ces flux afin de déterminer le flux optimal. Un système qui utilise un gaz porteur n'aura que la température du bubbler comme paramètre de réglage du flux de matière (les flow-mètres sont alors utilisés uniquement pour régler le flux du gaz porteur, qui n'influence pas la quantité de matière évaporée), ce qui est relativement limitant et peu précis. Bien sûr, il est toujours possible de bien dimensionner le système de distribution au moment de la construction du système, mais une fois que ce système est construit, on ne peut plus faire varier sa conductance.

Les autres groupes étudiant le dépôt de ZnO par LP-CVD et qui travaillent à plus haute pression [Roth 1981a; Oda 1985; Wenas 1994a], utilisent des gaz porteurs. Les études menées jusque là montrent que plus la pression est élevée, plus t_d augmente [Yamada 1991b]. Les valeurs de t_d obtenues par ces groupes pour une pression inférieure au millibar sont extrêmement faibles, et c'est sans doute pour cela qu'ils travaillent à plus haute pression. Mais les flux de matière qu'ils évaporent sont également très faibles (< 5 sccm). Dans notre cas, la conductance du système de distribution des flux de vapeurs est assez grande (et variable avec des flow-mètres adaptés) pour évaporer des quantités de matières suffisantes à l'obtention de taux de dépôts élevés, même à une pression inférieure au millibar.

De plus, Wenas [Wenas 1991b] a observé une certaine “instabilité” de la croissance du ZnO si l’on augmente trop le dopage. Dans notre cas, nous n’observons pas cette instabilité (cf paragraphe 4.3), et ceci pourrait être dû au fait que nous déposons les couches de ZnO à plus basse pression, ou que nous n’utilisons pas de gaz porteur.

Le but de ce paragraphe est d’étudier, dans les limites du système actuel (c’est-à-dire sans l’utilisation d’un gaz porteur), l’influence de la pression de travail sur les propriétés des couches de ZnO. Tout cela afin de déterminer si un dépôt à plus haute pression apporte un avantage conséquent à ces propriétés, sachant que travailler à plus haute pression que le millibar est plus difficile avec le système d’évaporation directe qui est utilisé dans notre laboratoire.

Les flux de vapeurs maximum possibles ont été utilisés pour cette série en pression, afin d’atteindre la pression maximale possible tout en ayant des temps de montée en pression acceptables. Mais cette pression maximale possible est en fait surtout déterminée par la capacité de la vanne papillon à réguler la pression dans la chambre de dépôt (cf Fig. 2.2 pour la description du système de dépôt). En effet, ce genre de vanne, même complètement fermée, n’est pas étanche. Et le système de pompage derrière cette vanne est tel qu’il est impossible de maintenir une pression dans la chambre de plus de 3.5 mbar, même en coupant la pompe root et en ne laissant que la pompe primaire. La pression a donc été variée de 0.5 mbar à 3.5 mbar. Les flux de DEZ, de H₂O et de B₂H₆ ont été fixés à respectivement 50 sccm, 60 sccm et 31.5 sccm, ceci pour conserver les rapports de gaz optimum déterminés au chapitre 4 (H₂O/DEZ = 1.2; B₂H₆/DEZ = 0.6). Enfin, la température de dépôt a été fixée à 172°C, ceci afin de se trouver juste au-dessus de la température de transition pour un flux de DEZ de 50 sccm.

5.3.1 Taux de dépôt

Le taux de dépôt (t_d) ainsi que le taux de conversion du DEZ en ZnO (C_{DEZ} , défini par l’équation (4.1)), en fonction de la pression de dépôt (p) sont indiqués à la Fig. 5.15.

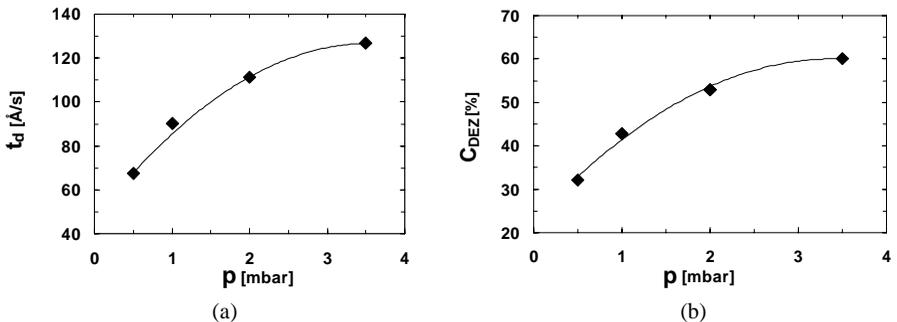


Figure 5.15 : (a) Taux de dépôt (t_d), et (b) taux de conversion du DEZ en ZnO (C_{DEZ}), en fonction de la pression de travail (p), pour la série E (cf tableau 5.1).

t_d double presque de valeur, passant de $\sim 70 \text{ \AA s}^{-1}$ pour $p = 0.5 \text{ mbar}$, à $\sim 130 \text{ \AA s}^{-1}$ pour $p = 3.5 \text{ mbar}$. Cette augmentation de t_d avec p est souvent observée par les groupes qui déposent par LP-CVD [Wenas 1991a]. Lorsque p augmente, le temps de résidence des vapeurs dans la chambre et donc la probabilité d'interactions entre les molécules augmentent. Ceci augmente le nombre des réactions chimiques à la surface de croissance du ZnO et t_d s'en trouve donc également augmenté. Cela est confirmé par l'augmentation de C_{DEZ} avec p , qui montre qu'une part plus importante de DEZ est consommée pour la formation du ZnO (au lieu d'être évacuée par le système de pompage) lorsque p est augmentée.

5.3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques (ρ , N_H et μ_H) des couches de ZnO de la série en pression sont présentées à la Fig. 5.16.

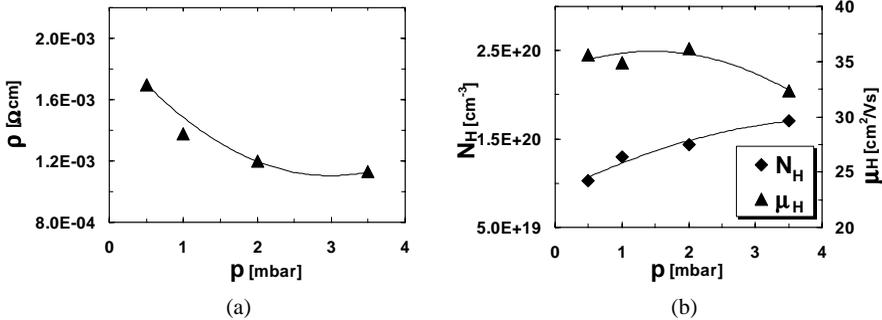


Figure 5.16 : (a) Résistivité (ρ); (b) concentration (N_H) et mobilité (μ_H) des porteurs de charge, en fonction de la pression de travail (p), pour la série E (cf tableau 5.1).

ρ diminue d'un facteur 1.5, du fait principalement de l'augmentation de N_H d'un facteur 1.6, et d'une faible diminution de μ_H , d'un facteur 1.1.

Cette augmentation de N_H est probablement due au fait que lorsque p augmente, le temps de résidence des molécules de diborane dans la chambre de dépôt, et donc leurs interactions avec les autres molécules, sont augmentés. Ceci élève le taux de décomposition du diborane et donc également le nombre d'atomes de bore intégrés dans la couche de ZnO.

μ_H diminue pour des pressions approchant les 3 mbar. Cette diminution est sans doute due à l'augmentation de N_H (et donc des impuretés ionisées) qui est un des facteurs limitant μ_H . Un autre facteur limitant μ_H étant la densité de joints de grains, c'est-à-dire la taille des monocristaux qui composent les couches de ZnO (cf chapitre 3), il se peut également que celle-ci diminue avec p .

5.3.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmission totale et diffuse (TT&TD) ainsi que les valeurs du facteur de haze mesuré à 600nm en fonction de la pression (p) sont présentés à la Fig. 5.17. Les temps de dépôt des échantillons de cette série ont été adaptés pour obtenir des épaisseurs similaires pour toute la série en

pression. On peut donc comparer les courbes de transmission et les mesures du facteur de haze sans être trop influencé par les variations de d entre les échantillons de la série. Les épaisseurs des échantillons sont quand même reportées sur la Fig. 5.17(b), à titre indicatif.

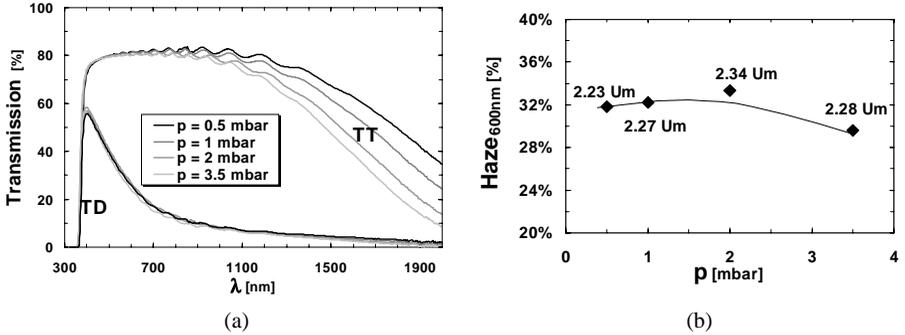


Figure 5.17 : (a) Courbes de transmission totale (TT) et diffuse (TD), et (b) facteur de haze mesuré à 600 nm, en fonction de la pression de travail (p), pour la série E (cf tableau 5.1). Les épaisseurs des échantillons sont indiquées à la Fig. (b).

La baisse progressive de la transmission totale dans le proche infra-rouge avec l'élévation de la pression illustre bien l'augmentation de N_H .

La transmission diffuse varie très peu en fonction de la pression. Les valeurs du facteur de haze révèlent une très légère diminution de 8% du pouvoir diffusant des couches de ZnO déposées à plus haute pression.

5.3.4 Propriétés structurales

Les micrographies SEM ainsi que les spectres XRD correspondants de deux couches de ZnO déposées à respectivement $p = 0.5$ mbar et $p = 3.5$ mbar sont représentés à la Fig. 5.18.

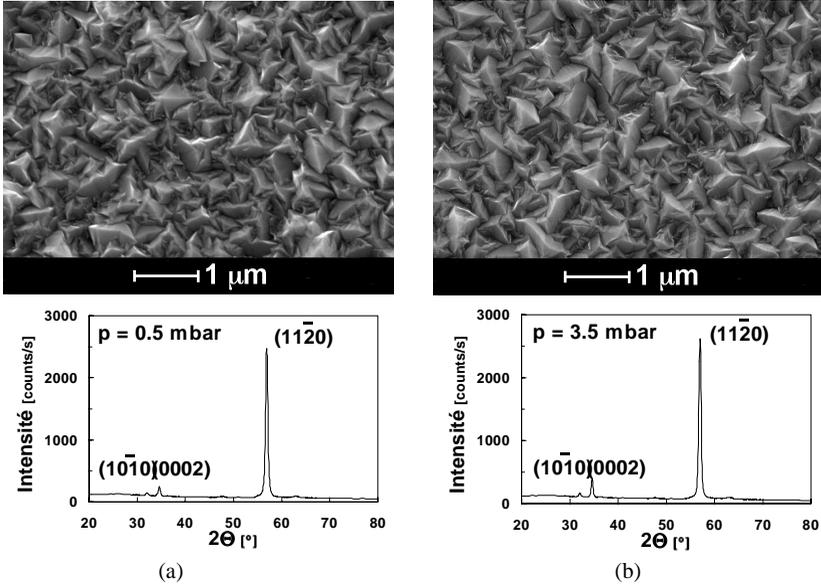


Figure 5.18 : Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour 2 couches de ZnO de la série E (cf tableau 5.1), déposées à (a) $p = 0.5$ mbar, et (b) $p = 3.5$ mbar.

Aucune différence significative n'est observée entre ces deux types de couches de ZnO. L'orientation préférentielle perpendiculaire aux plans (11 $\bar{2}$ 0), qui est observée pour des dépôts effectués à $p = 0.5$ mbar, est maintenue à plus haute pression. Les surfaces des couches déposées à $p = 3.5$ mbar ont le même aspect que celles déposées à $p = 0.5$ mbar. **Ces observations montrent que la montée en pression de 0.5 mbar à 3.5 mbar n'a pas d'influence notable sur la structure du ZnO.** Les différences de structure observées avec les couches de ZnO dopées des autres groupes déposant par LP-CVD ne viendraient donc pas du fait de la pression de dépôt différente. Cependant, nous ne pouvons pas affirmer cela catégoriquement, car il n'a pas été possible de monter plus haut que 3.5 mbar, alors que ces autres groupes travaillent à encore plus haute pression (de 1 à 20 mbar environ).

Par contre, on observe sur les micrographies SEM beaucoup de petits grains entre les grands grains pyramidaux. Ceci, en plus des relativement faibles valeurs du facteur de haze mesurées (cf Fig. 5.17), laisse penser que les dépôts de cette série en pression ont été faits à une température un peu trop proche de la température de transition. En effet, on a vu au paragraphe précédent que si la transition n'était pas complètement achevée, de petits grains subsistaient encore à la surface des

couches de ZnO, réduisant le facteur de haze de celles-ci et donc leur pouvoir diffusant (cf Fig. 5.10).

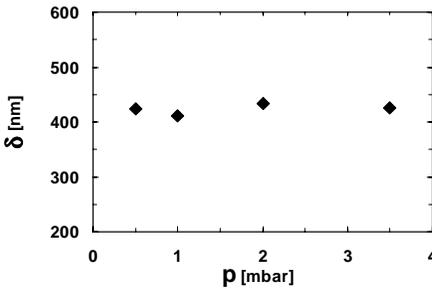


Figure 5.19 : Facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, en fonction de la pression de travail (p), pour la série E (cf tableau 5.1).

Le facteur de dimension (δ , défini au chapitre 3), qui caractérise la largeur des monocristaux composant les couches de ZnO et la hauteur des pyramides présentes à la surface des ces couches, est représenté à la Fig. 5.19, en fonction de p .

δ ne varie pas en fonction de p . Cela confirme bien que la structure des couches de ZnO n'est pas influencée par une montée en pression de 0.5 mbar à 3.5 mbar.

De plus, le fait que δ reste constant signifie que la densité de joints de grains ne varie pas avec p . Nous pouvons donc confirmer que la diminution de μ_H , lorsque p augmente, est uniquement due à l'augmentation de N_H (cf Fig. 5.16(b)).

5.3.5 Discussion sur les résultats de la série en pression

- Le taux de dépôt double presque de valeur lorsque la pression augmente de 0.5 mbar à 3.5 mbar.
- Par contre, cette augmentation en pression ne provoque pas de changement substantiel au niveau des propriétés optiques, électriques et structurelles des couches de ZnO. La résistivité diminue, mais par le fait de l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, ce qui a également pour conséquence d'augmenter l'absorption des couches de ZnO dans le proche infra-rouge.

Déposer les couches de ZnO à plus haute pression n'apporte donc pas d'avantage significatif dans notre cas, étant donné que les taux de dépôt obtenus à des pressions inférieures au millibare sont déjà suffisamment élevés.

Par contre, il est fort probable que la variation de la pression induise des variations au niveau de l'uniformité en épaisseur des couches de ZnO. Nous n'avons pas observé ce type de variations sur une surface de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Cependant, cette uniformité en épaisseur des couches de ZnO peut devenir un facteur critique pour de plus grandes surfaces de dépôt.

5.4 Conclusions

Lorsque l'on élève la température de 130°C à 240°C , les couches de ZnO subissent des changements profonds au niveau de leur structure. Ces changements structurels induisent de brusques variations des propriétés électriques et optiques de ces couches. Seul un domaine, guère plus large que 10°C , permet de déposer des couches de ZnO optimales en tant que TCO rugueux. La température à laquelle ce domaine se situe varie en fonction du flux de DEZ introduit dans la chambre de dépôt (cette température se situe environ 10°C plus haut lorsque l'on double le flux de DEZ).

Le fait d'augmenter la pression de dépôt jusqu'à 3.5 mbar n'a pas révélé d'amélioration des propriétés électriques et optiques des couches de ZnO. Seul le taux de dépôt peut être augmenté considérablement par ce biais, mais les taux de dépôt obtenus à plus basse pression sont déjà suffisamment élevés dans notre cas.

Le taux de décomposition du diborane augmente avec la température et la pression de travail. Cette augmentation provoque l'augmentation de la concentration des porteurs de charge dans les couches de ZnO.

Enfin, comme dans le cas des deux précédents chapitres, on a observé les mêmes corrélations entre les variations du facteur de haze, de la mobilité des porteurs de charge (μ_H) et du facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO.

Comme pour les deux précédents chapitres, le facteur de haze et μ_H ont été reportés à la Fig. 5.20 en fonction de δ .

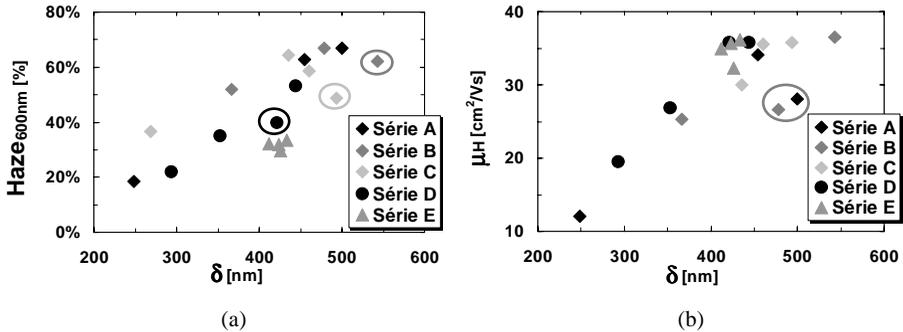


Figure 5.20 : (a) Facteur de haze mesuré à 600 nm et (b) mobilité des porteurs de charge (μ_H), en fonction du facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO.

Ce sont les points des séries A,B,C&D en température et de la série E en pression qui sont reportés dans ces graphes (cf tableau 5.1). Néanmoins, les valeurs du facteur de haze et de μ_H des échantillons qui ne possèdent pas une croissance similaire à celle étudiée au chapitre 3, n'ont pas été reportées dans ces graphes.

Ici aussi, la même tendance est observée: lorsque δ augmente, le facteur de haze ainsi que μ_H augmentent également. Ceci montre encore bien l'influence de la diffusion par les joints de grains sur μ_H , et de la taille des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO sur le pouvoir diffusant de ces couches.

En ce qui concerne le facteur de haze, les points correspondant à la série en pression sont tous un peu plus bas que la moyenne. Ceci peut être expliqué par le fait que, comme on l'a constaté précédemment, les couches de ZnO de la série en pression ont probablement été déposées un peu trop près de la transition. Le facteur de haze est, pour ce genre de couches, un peu moins élevé, du fait de la présence de tout petits grains autour des gros grains pyramidaux. Par contre, lorsque l'on mesure la surface projetée de ces grains pyramidaux par report sur calque (cf paragraphe 2.3.4.2 pour la description de cette mesure), on ne tient pas compte de ces tout petits grains, et la moyenne

de la surface mesurée est donc un peu plus élevée que la moyenne réelle. La même explication peut être faite pour les trois points entourés sur le graphe et qui sont légèrement en-dessous de la moyenne. Ces trois points correspondent en fait aux échantillons de ZnO déposés juste après (et sans doute un peu trop près de) la transition, dans les séries en température.

Si l'on enlève les points de la série en pression et ceux entourés, tous les points restants sont à peu près alignés. Ceci montre bien que le facteur de haze est directement et uniquement dépendant de la taille des monocristaux qui composent les couches de ZnO, et plus particulièrement de la taille des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO.

En ce qui concerne μ_{H} , les points correspondant à la série en pression ne sont pas en-dessous de la moyenne, ce qui veut dire que les tout petits grains observés à la surface des couches de ZnO et diminuant le facteur de haze, n'ont pas d'influence sur les larges monocristaux situés sous la surface des couches de ZnO.

Il est plus difficile d'expliquer les 2 points entourés qui sont plus bas que la tendance générale. Ces 2 points correspondent à des échantillons non dopés, et il est probable que certains mécanismes provoquant l'augmentation de la diffusion par les impuretés (mécanismes étudiés lors des séries en H₂O/DEZ et en dopage du chapitre 4) soient plus présents dans ces couches.

Par contre, les valeurs de μ_{H} atteignent un palier à 36 cm²/Vs pour une valeur de δ de ~ 500nm. Cette valeur de δ pour laquelle μ_{H} sature est la même que celle observée lors de la série en épaisseur du chapitre 3 (cf Fig. 3.15). Cela confirme donc le fait que **pour $\delta > 500\text{nm}$, les monocristaux qui composent les couches de ZnO sont tellement larges qu'ils n'influencent plus la mobilité des porteurs de charge.**

6.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'utilisation des couches de ZnO déposées par LP-CVD en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium.

Le paragraphe 1.2 du chapitre 1 explique le fonctionnement de base d'une cellule solaire en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin, et justifie **l'utilisation d'une couche de TCO comme contact avant pour collecter le courant généré dans la cellule tout en laissant passer la lumière du soleil en la diffusant le plus possible.**

En fait, une couche de TCO est souvent utilisée également à d'autres endroits de la cellule, comme contact arrière et même comme contact intermédiaire entre la cellule amorphe et la cellule microcristalline d'une cellule micromorphe (cf paragraphe 1.2.2.4 pour la description d'une cellule micromorphe). L'étude des différents cas d'utilisation de couches de TCO (dans notre cas le ZnO) dans une cellule solaire en couches minces de silicium devient alors relativement complexe. Tout un travail d'optimisation de la cellule solaire en fonction des couches de ZnO utilisées comme TCO est nécessaire, mais ceci dépasse le cadre de ce travail de thèse. Aucune "cellule record" ne sera donc présentée dans ce chapitre. Cependant, nous avons quand même essayé de dessiner **un schéma général qui prend en compte les configurations p-i-n et n-i-p (cf paragraphe 1.2.3) d'une cellule solaire en couches minces de silicium, le type de silicium utilisé (amorphe ou microcristallin), et les propriétés des couches de ZnO**, étudiées en détails dans les trois précédents chapitres de ce travail de thèse.

Ce schéma général est présenté dans la première partie de ce chapitre.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de deux cas pratiques d'optimisation de la rugosité d'une couche de ZnO utilisée en tant que contact avant de cellules p-i-n amorphes et microcristallines.

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

6.2.1 Schéma général

Le schéma de la Fig. 6.1 récapitule les différentes places que peut prendre une couche de ZnO dans une cellule solaire en couches minces de silicium. La cellule représentée est une micromorphe (cf paragraphe 1.2.2.4), mais il suffit "d'enlever" les 3 couches au centre de cette cellule (n, ZnO, p) pour se retrouver dans un schéma de cellule simple.

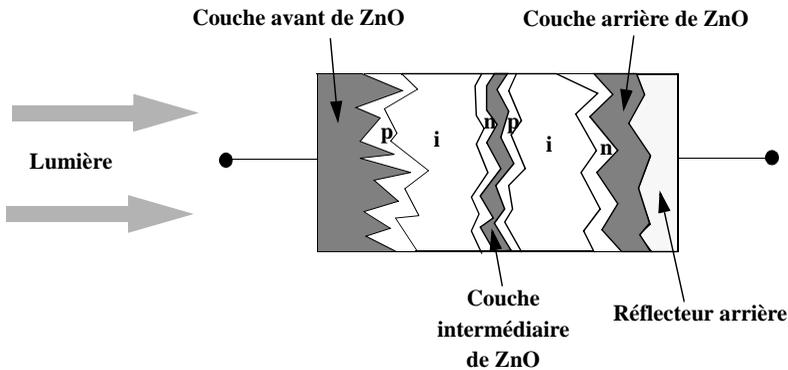


Figure 6.1 : Schéma général présentant les trois places qu'une couche de ZnO peut occuper dans une cellule solaire micromorphe (cf paragraphe 1.2.2.4 pour la description d'une cellule micromorphe). Le même schéma s'applique pour les cellules simples amorphes ou microcristallines. Il suffit juste d'enlever les trois couches situées au centre de la cellule (n, ZnO, p).

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

- **La couche avant de ZnO:** c'est à travers celle-ci que la lumière du soleil passe pour entrer dans la cellule solaire.
- **La couche arrière de ZnO:** cette couche n'est pas tout le temps nécessaire. Elle agit cependant dans certains cas comme barrière de diffusion pour les atomes de métal du réflecteur, et peut également agir comme diffuseur supplémentaire de lumière.
- **La couche intermédiaire de ZnO,** située entre la cellule amorphe et la cellule microcristalline d'une cellule micromorphe: cette couche intermédiaire permet de faciliter la recombinaison des trous venant de la cellule microcristalline avec les électrons venant de la cellule amorphe. Cette recombinaison est primordiale pour obtenir de bonnes performances de la cellule micromorphe. De plus, si son épaisseur est bien choisie, cette couche intermédiaire peut aussi agir comme réflecteur de certaines courtes longueurs d'onde qui sont des sous-multiples de cette épaisseur. Ces courtes longueurs d'onde sont ainsi réfléchies vers la cellule amorphe. Ceci à l'avantage d'augmenter le courant généré dans celle-ci, et d'équilibrer ainsi un peu

mieux les courants générés pas les 2 cellules. En effet, ces courants doivent être égaux pour optimiser au mieux le rendement de la cellule micromorphe.

Ce concept de réflecteur intermédiaire a été présenté par notre groupe en 1996 [Fischer 1996]. Une explication plus détaillée du principe de fonctionnement des cellules micromorphes et du rôle de cette couche intermédiaire est présentée dans la thèse de Nathalie Pellaton-Vaucher [Pellaton-Vaucher 1998]. Ce type de couche intermédiaire à l'intérieur d'une cellule micromorphe est un cas très particulier de l'utilisation du ZnO. Nous le mentionons juste, mais il ne sera plus discuté dans ce chapitre.

6.2.2 Influence de la rugosité des couches de ZnO sur l'épaisseur et la croissance du silicium déposé dessus

Pour un même temps de dépôt, l'épaisseur de la couche de silicium déposée sur la couche de ZnO va varier en fonction de la rugosité de cette dernière. Ainsi, **une couche de silicium déposée sur une couche de ZnO très rugueuse sera plus mince que si elle avait été déposée, avec le même temps de dépôt, sur une couche de ZnO plate ou moins rugueuse.** Dans les cas extrêmes, on peut même provoquer des court-circuits dans la cellule solaire, si le silicium ne recouvre pas toute la couche de ZnO et que donc celle-ci est en contact avec la couche conductrice déposée de l'autre côté de la cellule solaire.

De plus, si les couches dopées (n & p) d'une cellule solaire sont trop épaisses, la lumière commence à être absorbée dans ces couches au lieu d'être transmise au coeur même de la cellule, à savoir la couche de silicium intrinsèque. D'un autre côté, il est nécessaire de maintenir une certaine épaisseur de ces couches dopées, car si elles sont trop minces, on observe des problèmes au niveau du champ électrique interne et donc une dégradation des qualités électriques de la cellule solaire. On comprend alors que ce compromis est changeant selon la rugosité du substrat et donc que pour une couche de ZnO donnée, il est nécessaire de s'y prendre à plusieurs fois avant de trouver la cellule solaire optimale.

Enfin, en plus de l'épaisseur de la couche de silicium qui varie selon la rugosité de la couche de ZnO, **le type de croissance du silicium peut aussi varier en fonction de la rugosité de ce substrat.** Plusieurs études ont déjà été menées [Vallat-Sauvain 2001; Bailat 2002,2003] pour mieux comprendre la croissance du silicium sur différents TCO.

6.2.3 Ordre d'empilement des couches qui composent la cellule solaire

Le paragraphe 1.2.3 présente les deux types de cellules solaires, p-i-n et n-i-p, qui correspondent à l'ordre dans lequel les différentes couches composant les cellules solaires sont empilées:

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

Les 2 schémas du tableau 6.1 illustrent ces deux configurations d'empilement des couches d'une cellule solaire.

Ceci est important car les couches de silicium déposées sur un substrat rugueux vont, dans la plupart des cas, épouser la forme de la surface du substrat sur lequel elles sont déposées. Ce qui veut dire qu'un substrat rugueux va permettre de déposer des couches de silicium qui seront elles aussi rugueuses et donc susceptibles de diffuser encore mieux la lumière.

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

6.2.4 Comportement électrique du ZnO dans les cellules solaires

Lorsque l'on parle de caractéristiques électriques des couches constituant une cellule solaire, on indique en général la résistance carrée (R_{sq}) plutôt que la résistivité (ρ) (cf paragraphe 2.3.2). En effet, ρ est utilisée pour caractériser un matériau et le comparer avec d'autres matériaux de même type. Lorsque l'on étudie les performances d'une cellule solaire, on s'intéresse plutôt à la R_{sq} des couches conductrices de courant que l'on peut obtenir, indépendamment de leur épaisseur. En effet, un certain type de TCO peut avoir une ρ plus élevée qu'un autre type de TCO, il sera quand même celui qu'on préférera utiliser, si l'on peut en déposer une plus grande épaisseur, donnant lieu ainsi à une R_{sq} plus faible des couches de contacts électriques.

Le ZnO est utilisé en tant que TCO et se doit d'être donc le plus conducteur possible. Les couches de TCO servent à conduire le courant généré dans la cellule solaire (cf paragraphe 1.3). **Une R_{sq} de ces couches trop élevée entraîne donc une trop haute résistance électrique de la cellule solaire prise dans son ensemble.** Cela signifie donc que la courbe I-V de la cellule solaire sera "déformée", par rapport à la caractéristique d'une diode idéale (cf paragraphe 1.2.2.2). Ceci donne lieu à **un fill factor (FF) réduit** et donc à une efficacité (η) de la cellule également réduite.

Il a été vu dans les précédents chapitres qu'il existe deux moyens d'augmenter la R_{sq} du ZnO: en augmentant l'épaisseur (d) ou en augmentant le dopage. Cependant, les observations faites sur les séries en épaisseur et en dopage (cf chapitre 3 et paragraphe 4.3) montrent également qu'une couche de ZnO trop épaisse ou trop dopée possède une plus forte absorption, particulièrement dans le proche infra-rouge, où se manifeste l'absorption des porteurs de charge. De plus, un trop fort dopage réduit également le pouvoir diffusant optique des couches de ZnO. **Il est donc nécessaire de connaître la R_{sq} maximale en-dessous de laquelle les performances électriques de la cellule ne sont pas dégradées et, une fois cette R_{sq} déterminée, adapter le dopage et l'épaisseur en conséquence pour atteindre cette valeur.**

6.2.4.1 La couche avant de ZnO

La couche avant de ZnO est celle à travers laquelle la lumière passe pour pénétrer dans la cellule solaire. R_{sq} doit être la plus faible possible, afin d'approcher au mieux les caractéristiques conductrices d'un métal. En effet, les connexions électriques sont prises en quelques points localisés le plus "discrètement" possible afin de minimiser au mieux la surface de la cellule non-illuminée. Il est donc important que le courant généré dans la cellule solaire soit bien transporté à travers la couche de ZnO jusqu'à ces connexions électriques qui collectent tous les porteurs de charge. Souvent, lorsque la surface de la cellule solaire commence à être importante, une grille métallique est déposée par dessus la couche avant de ZnO, ceci afin de collecter à plusieurs endroits le courant généré dans la cellule et de trouver le bon optimum entre les pertes électriques par effet Joule dues au chemin parcouru par les porteurs de charge dans la couche de ZnO, et les pertes

optiques dues au masquage d'une partie de la surface de la cellule solaire par la grille métallique. Beaucoup de calculs et simulations sont effectués afin de déterminer cet optimum, qui va varier en fonction des dimensions de la cellule et des propriétés conductrices des couches de TCO.

6.2.4.2 La couche arrière de ZnO

La couche arrière de ZnO n'est nécessaire que si le réflecteur arrière n'est pas conducteur ("peinture" hautement réfléchissante, ...). Dans ce cas aussi la R_{sq} nécessaire à la bonne marche de la cellule doit être faible, mais dépend également du système de connexions électriques utilisé à l'arrière de la cellule solaire. Si le réflecteur arrière est une couche métallique comme l'argent, la couche de ZnO n'aura alors pas besoin d'être particulièrement conductrice, étant donné que c'est le métal déposé derrière qui va s'occuper de conduire le courant jusqu'aux connexions électriques. **Cette couche de ZnO arrière peut, par contre, servir comme barrière de diffusion pour les atomes de métal du réflecteur.** En effet, les atomes d'argent diffusent facilement dans le silicium, pouvant dégrader ainsi les performances de la cellule solaire. Une fine couche de ZnO entre la cellule et le contact métallique permet cependant de limiter cette diffusion.

6.2.5 Comportement optique du ZnO dans les cellules solaires

Le comportement optique du ZnO dans une cellule solaire en couches minces de silicium regroupe deux aspects: sa capacité à transmettre et à diffuser la lumière. Ce pouvoir diffusant augmente avec l'épaisseur (d) des couches de ZnO (cf Fig. 3.10(b)) et diminue avec le dopage (cf Fig. 4.14(b)) et le rapport H_2O/DEZ (cf Fig. 4.8(b)). La transmission et la conductivité des couches de ZnO ne varient quasiment pas avec le rapport H_2O/DEZ , ce qui nous permet de choisir un rapport H_2O/DEZ le plus proche possible de 1, afin de maximiser le pouvoir diffusant des couches de ZnO. La transmission commence par contre à diminuer pour des couches de ZnO trop épaisses (cf Fig. 3.10(a)), variant ainsi en sens contraire du pouvoir diffusant, mais dans le même sens que R_{sq} , qui diminue également lorsque d augmente. En ce qui concerne le dopage, la transmission et le pouvoir diffusant varient cette fois-ci dans le même sens (cf Fig. 4.14(a)&(b)), mais c'est par contre R_{sq} qui varie inversement à la transmission, c'est-à-dire qu'elle diminue lorsque le dopage est augmenté. Il découle de ces observations que **le principal moyen d'atteindre le meilleur compromis pour une couche de ZnO (entre le pouvoir diffusant, la transmission et R_{sq}), est de varier d et le dopage en conséquence.** Bien sûr, ce compromis va dépendre de la position de la couche de ZnO dans la cellule solaire, et du type de cellule solaire.

6.2.5.1 La couche avant de ZnO

Il a déjà été vu que la R_{sq} de la couche avant de ZnO doit être aussi faible que possible. **Mais cette couche doit aussi être aussi transparente que possible car toute la lumière qui n'est pas transmise par cette couche de ZnO est perdue pour la cellule solaire.** Le dopage, qui permet de diminuer cette R_{sq} , doit donc être minimisé au mieux, pour limiter l'absorption des porteurs de charge. Pour les mêmes raisons, il est également nécessaire de minimiser d . Une bonne méthode pour optimiser la couche avant de ZnO d'une cellule solaire est d'augmenter progressivement l'épaisseur (d) de cette couche jusqu'à ce que l'on observe une diminution de l'efficacité de collection de la cellule solaire, indiquant une réduction de la génération de courant et donc de l'absorption de lumière par la cellule solaire. On connaît alors l'épaisseur limite que la couche de ZnO peut avoir. En réduisant ensuite progressivement le dopage, on détermine le dopage minimum

nécessaire pour que la courbe I-V de la cellule solaire ne soit pas déformée, et donc que le FF ne soit pas dégradé par une R_{sq} de la couche de ZnO trop élevée. Si l'on agit ainsi pour optimiser cette couche avant de ZnO, on s'aperçoit que l'on peut également déterminer le pouvoir diffusant maximum possible pour ce compromis entre transmission et R_{sq} . En effet, augmenter d à son maximum possible (c'est-à-dire jusqu'au point limite où la transmission commence à trop se dégrader) signifie aussi augmenter le pouvoir diffusant à son maximum possible. Ensuite, la diminution du dopage va continuer à augmenter ce pouvoir diffusant, jusqu'à atteindre un maximum qui sera fixé par R_{sq} . Cette dernière remarque est importante surtout dans le cas des cellules de type p-i-n, pour lesquelles la couche avant de ZnO est la première déposée. C'est cette couche-là qui va donc transmettre sa rugosité (responsable du pouvoir diffusant) au reste de la cellule solaire qui est déposée dessus. Il est donc nécessaire que cette couche avant de ZnO soit la plus rugueuse possible. Par contre, dans le cas des cellules de type n-i-p, la couche avant de ZnO est la dernière couche déposée. Elle va donc automatiquement prendre la rugosité des couches déposées avant elle, et il n'est donc pas nécessaire, ici, de chercher des paramètres de dépôt qui rendent cette couche de ZnO particulièrement rugueuse.

6.2.5.2 La couche arrière de ZnO

Concernant la couche arrière de ZnO, son optimisation va beaucoup dépendre du type de réflecteur utilisé, et également du type de cellule solaire:

- Dans le cas d'une cellule p-i-n:

Si le réflecteur est un métal, la couche arrière de ZnO n'aura pas besoin d'être très épaisse, servant juste **comme barrière de diffusion**. Elle peut également diffuser encore la lumière réfléchi à l'arrière de la cellule. Mais là aussi, comme cette couche de ZnO et le réflecteur sont les dernières couches déposées, elles auront de toute façon une certaine rugosité transmise par le reste des couches déposées précédemment.

Si le réflecteur n'est pas un métal, on peut appliquer les mêmes considérations que celles utilisées pour optimiser la couche avant de ZnO, excepté le fait que la rugosité de cette couche arrière est moins critique dans le cas d'une cellule p-i-n. Quelque soit le type de réflecteur utilisé, une étude plus approfondie du tandem ZnO/réflecteur est nécessaire pour optimiser la réflexion/diffusion dans ce type de cellule solaire, en tenant compte également de la rugosité de la cellule solaire déposée avant.

- Dans le cas d'une cellule n-i-p:

on peut appliquer les mêmes considérations que pour la cellule p-i-n, excepté qu'ici, la couche arrière de ZnO et le réflecteur étant les premières couches déposées, ce sont elles qui vont **transmettre leur rugosité au reste de la cellule déposée ultérieurement**. Il est donc important d'augmenter au mieux la rugosité de ces couches. Mais dans ce cas, on peut non seulement varier la rugosité du ZnO, mais également jouer sur celle du réflecteur arrière. Les possibilités de variation de cette rugosité sont beaucoup plus larges que pour le réflecteur arrière d'une cellule p-i-n, car on peut même appliquer des procédés qui détruiraient la cellule (attaque chimique, etc...), puisque celle-ci est déposée après le réflecteur arrière. Des études plus approfondies du tandem ZnO/réflecteur pour les cellules solaires n-i-p ont été conduites dans notre groupe [Terrazzoni-Daudrix 2003a; Terrazzoni-Daudrix 2003b; Terrazzoni-Daudrix 2004].

6.2.5.3 Cellules amorphes ou microcristallines

Au niveau optique, il est aussi important de faire la différence entre les cellules amorphes et les cellules microcristallines/micromorphes. En effet, le silicium amorphe possède un gap d'environ 1.75 eV et peut donc absorber le spectre de la lumière inférieur à 700 nm. Le silicium microcristallin, quant à lui, possède un gap plus petit de environ 1.1 eV et peut donc absorber la lumière jusqu'à 1100 nm.

Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un TCO qui laisse passer la lumière à plus de 700 nm si on veut déposer uniquement une cellule en silicium amorphe. On est alors moins limité sur le dopage du ZnO, étant donné que c'est l'absorption dans le proche infra-rouge, donc la zone qui n'est de toute façon pas absorbée par le silicium amorphe, qui augmente avec le dopage. Ceci peut donc permettre d'avoir des couches avant ou arrière de ZnO plus conductrices et donc d'avoir plus de marge de manoeuvre en ce qui concerne la manière de contacter la cellule solaire (comme par exemple avoir une grille de contacts plus espacés, et donc une moins grande perte optique due au masquage par cette grille sur la surface totale de la cellule).

En ce qui concerne les cellules microcristallines et micromorphes, le TCO avant doit être transparent pour tout le spectre absorbé par le silicium microcristallin, qui couvre de toute façon celui absorbé par le silicium amorphe. **Au niveau du TCO arrière, par contre, on peut aisément supposer que toutes les courtes longueurs d'onde (correspondant au bleu-vert) ont déjà été absorbées par la cellule lors de leur premier passage, surtout que ce sont les longueurs d'onde les mieux diffusées par le TCO avant.** Ceci est vrai surtout pour les cellules micromorphes, qui sont plus épaisses que les cellules simples et qui absorbent plus de lumière lors de son premier passage dans la cellule. Pour les cellules microcristallines, il est important de mesurer auparavant ce qui sort de la cellule sans réflecteur, afin de déterminer le type de longueur d'onde qui va être encore réfléchi par le réflecteur et qui va donc devoir traverser le TCO arrière. Quoiqu'il en soit, il est évident que les plus petites longueurs d'ondes qui entrent dans une cellule microcristalline ou micromorphe seront absorbées dès leur premier passage et n'auront donc jamais à traverser la couche arrière de ZnO. Les courbes de la Fig. 3.10(a) et de la Fig. 4.14(a) montrent bien que lorsque la transmission diffuse est augmentée, elle l'est sur tout le spectre de transmission et donc les courtes longueurs d'onde seront toujours mieux diffusées que les plus grandes. Lorsque cette transmission diffuse commence à devenir trop importante, on observe une chute dans la transmission totale au niveau du bleu, chute qui signifie que les courtes longueurs d'onde sont tellement diffusées par la couche de ZnO qu'elles sont piégées et absorbées par cette couche. Cette situation est bien observable sur le graphe de la Fig. 5.4(a). C'est une situation que l'on veut éviter car tout ce qui est absorbé par des couches autres que celle du silicium intrinsèque ne participe pas à la génération de courant dans la cellule solaire. Lorsque les courtes longueurs d'onde sont piégées dans la couche de ZnO, les plus grandes longueurs d'onde sont, quant à elles, toujours transmises, et pourraient être encore plus diffusées si l'on augmentait encore plus la rugosité de la couche de ZnO. S'il n'est pas possible de faire cela pour une couche avant de ZnO en raison du piégage des courtes longueurs d'onde, on peut le faire pour la couche arrière de ZnO, car on sait que les courtes longueurs d'onde auront de toute façon déjà été absorbées par la cellule lors de leur premier passage. **Cela permet ainsi d'utiliser comme TCO arrière des couches de ZnO beaucoup plus rugueuses, permettant de diffuser encore mieux les grandes longueurs d'onde.** Ce fait est particulièrement intéressant dans le cas des cellules de type n-i-p, pour lesquelles on peut utiliser toute une palette de substrats

composés du réflecteur et de la couche de TCO, ayant des rugosités très variables en forme et en taille. Cette grande marge de manoeuvre permet de mieux optimiser la texture de surface du substrat afin de bien se focaliser sur la diffusion des grandes longueurs d'onde.

6.2.5.4 Modélisation optique des cellules solaires en couches minces de silicium

Le groupe du Dr. M. Vanecek a établi un modèle de simulation permettant de modéliser l'absorption optique dans les différentes couches qui composent une cellule solaire en silicium amorphe et/ou microcristallin [Springer 2000; Springer 2001; Vanecek 2003]. Les paramètres entrés dans ce programme sont les différentes couches qui composent la cellule solaire que l'on veut modéliser, dans leur ordre "d'empilement", ainsi que leur rugosité moyenne (rms), leur indice de réfraction et leur absorption. Les phénomènes de diffusion de la lumière sont ainsi pris en compte par le biais de la valeur rms et en se basant sur la méthode de calcul appelée la méthode de Monte-Carlo. Les indices de réfraction permettent également de déterminer la quantité de lumière réfléchié ou transmise à chaque interface de la cellule solaire. Enfin, les courbes d'absorption permettent de quantifier la proportion de lumière absorbée dans chaque couche.

Ce modèle a été appliqué dans le cas de nos cellules solaires et une bonne corrélation entre les performances des cellules déposées et celles des cellules simulées a été observée [Springer 2000; Vanecek 2003]. De plus, ce modèle permet également d'identifier les facteurs-clé pour l'optimisation des cellules solaires en couches minces de silicium.

Enfin, lors d'une étude sur les phénomènes de diffusion optique à travers une couche rugueuse [Poruba 1998], **ce même groupe a calculé que la diffusion se produisant lors d'une réflexion de la lumière à l'intérieur de cette couche est complète pour une rugosité moyenne (rms) de la couche de environ 40 nm. Par contre, la diffusion de lumière se produisant lors de sa transmission à travers cette couche est complète uniquement à partir d'une rugosité de cette couche de l'ordre de 100 nm.**

Cette constatation est importante car cela veut dire que l'on doit essayer d'atteindre des valeurs rms de l'ordre de 100 nm pour la couche avant de ZnO, que toute la lumière entrant dans la cellule solaire doit traverser. Un dépôt standard de ZnO décrit dans les chapitres précédents possède une valeur rms de l'ordre de 60 nm pour une épaisseur de environ 2 μm . Si l'on augmente l'épaisseur de la couche de ZnO pour augmenter la valeur rms, on est vite limité par la transmission de la couche de ZnO qui risque de trop chuter. Par contre, on possède une plus grande marge de manoeuvre si l'on réduit le dopage pour augmenter la valeur rms. Le facteur limitant est dans ce cas R_q . Mais la marge de manoeuvre est plus importante, et on peut espérer augmenter la valeur rms jusqu'à environ 80 nm, voire plus selon la géométrie des cellules solaires et de leurs modes de contact.

6.2.6 Tableau récapitulatif

Comme on peut le constater à la lecture des paragraphes précédents, il est relativement complexe de définir de manière précise les optima des propriétés des couches de ZnO nécessaires pour optimiser les performances d'une cellule solaire. Ces optima dépendent de beaucoup de paramètres dont certains, comme les options de fabrication choisies pour les autres couches constituant la cellule solaire, ne rentrent pas dans le cadre de ce travail de thèse.

Il est malgré tout possible de tirer des "règles générales" à partir des considérations décrites dans les paragraphes précédents. Le tableau 6.1 ci-dessous est un récapitulatif des principaux compromis

possibles et nécessaires lorsque l'on désire utiliser des couches de ZnO en tant que TCO dans des cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. Ce tableau donne des valeurs empiriques de R_{sq} , de la transmission totale (TT) et de la rugosité moyenne (S_{rms}). Ces valeurs données sont basées sur l'expérience et sur ce que l'on peut obtenir avec les couches de ZnO déposées par LP-CVD (cf les trois chapitres précédents). Cela permet d'avoir quelques ordres de grandeur en tête, mais ces valeurs nécessitent un ajustement en fonction de chaque application, c'est-à-dire de chaque utilisation d'une couche de ZnO dans un certain type de cellule solaire.

Les valeurs de transmission présentées dans ce tableau sont celles d'une mesure air/ZnO/verre/air, décrite au paragraphe 2.3.3. Cette mesure prend en compte les différentes réflexions qui ont lieu à toutes les interfaces. Cependant, il est important de garder à l'esprit que ces interfaces diffèrent de celles présentes dans une configuration de cellule solaire (cf paragraphe 2.3.3.1). Mais comme ces interfaces varient également en fonction de la place de la couche de ZnO dans la cellule solaire, et en fonction du type de silicium utilisé, la mesure de T décrite au paragraphe 2.3.3 a été choisie comme référence pour décrire la couche de ZnO.

Une propriété décrite dans ce tableau comme "non limitante" signifie que cette propriété n'est pas un facteur critique en regard des autres propriétés. Cela veut dire que l'on obtient de toute façon une valeur acceptable pour cette propriété lorsque l'on cherche à optimiser les autres propriétés plus "limitantes" du ZnO.

Enfin, quand on parle dans ce tableau de S_{rms} , on parle de la rugosité moyenne qu'aurait la couche de ZnO si elle avait été déposée sur du verre. La rugosité qui pourrait éventuellement être transmise par le substrat (cellule, réflecteur, ...) sur lequel la couche de ZnO est déposée n'est pas prise en compte, étant donné qu'elle est indépendante des paramètres de dépôt choisis pour la couche de ZnO.

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

Tableau 6.1 : Tableau récapitulatif des différents compromis à faire au niveau des propriétés électriques et optiques des couches de ZnO, en vue de leur utilisation en tant que contact avant ou arrière, dans les cellules solaires amorphes, microcristallines ou micromorphes.

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

Une remarque importante qui ressort de ce tableau récapitulatif est le fait que l'on n'a pas toujours besoin de faire un compromis entre S_{rms} , R_{sq} et TT. En effet, ce compromis est critique uniquement en ce qui concerne la couche avant de ZnO dans une cellule de type p-i-n. Pour tous les autres cas, c'est surtout un compromis entre R_{sq} et TT qui est nécessaire, S_{rms} étant plus modulable par le fait que la couche de ZnO peut-être déposée sur un substrat déjà rugueux. Cette constatation a également été faite par le Dr. M. Vanecek [Vanecek 2003] qui insiste sur l'importance de l'optimisation de la couche de contact avant dans une cellule solaire de type p-i-n. De plus, dans cette même étude, il souligne également les pertes par absorption qui peuvent avoir lieu lors de la réflexion de la lumière sur un substrat métallique rugueux comme l'argent.

6.3 Observation de l'influence des grains pyramidaux du ZnO sur les performances des cellules solaires

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, les optima des propriétés opto-électroniques et structurelles des couches de TCO dépendent beaucoup du type de cellule solaire et des différentes options choisies pour leur configuration. Afin de donner une idée d'ordre de grandeur de ces propriétés opto-électroniques et structurelles, le présent paragraphe aborde 2 cas particuliers d'utilisation d'une couche de ZnO en tant que contact avant dans des cellules amorphes et microcristallines de type p-i-n. C'est en effet pour ce type de configuration que l'optimisation, en terme de S_{rms} - R_{sq} -TT, de la couche avant de ZnO est la plus critique (cf tableau 6.1).

La première partie de ce paragraphe étudie l'impact du type de morphologie de surface du TCO avant sur les performances d'une cellule en silicium amorphe. La deuxième partie de ce paragraphe étudie l'influence de la taille des grains pyramidaux présents à la surface des couches de ZnO sur les performances d'une cellule en silicium microcristallin.

6.3.1 Comparaison entre l'effet des "pyramides" du ZnO déposé par LP-CVD et celui des "trous" du ZnO déposé par sputtering et attaque chimiquement

Les résultats de cette étude ont été présentés lors de la 16ième conférence européenne du photovoltaïque, à Glasgow [Faÿ 2000].

Le but de cette expérience est de déterminer si le facteur de haze est suffisant pour définir entièrement l'influence de la rugosité du TCO avant sur les performances d'une cellule solaire p-i-n en silicium amorphe.

Pour cela, deux types de ZnO ont été utilisés comme substrats pour une cellule p-i-n en silicium amorphe: le ZnO déposé par pulvérisation cathodique (sputtering) et celui déposé par LP-CVD. Ces deux types de ZnO n'ont pas du tout le même type de croissance, car leurs directions de croissance sont orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. La surface du ZnO déposé par sputtering est plane et peut-être rendue rugueuse par un procédé d'attaque chimique à l'acide chlorhydrique (HCl) [Selvan 1998]. L'orientation très préférentielle du ZnO engendre une attaque très directionnelle de la couche, donnant lieu à une surface "creusée" de façon aléatoire. Cette technique est d'ailleurs appliquée notamment par le groupe de Jülich, pour texturer le ZnO déposé par sputtering qu'ils utilisent comme TCO pour leurs cellules solaires [Kluth 1997]. Par le même procédé de texturation chimique, il est aussi possible d'augmenter la rugosité des couches de ZnO déposées par LP-CVD.

Ainsi, en utilisant comme substrats:

- du ZnO déposé par sputtering
- du ZnO déposé par sputtering et post-attaqué chimiquement
- du ZnO déposé par LP-CVD
- du ZnO déposé par LP-CVD et post-attaqué chimiquement

on obtient quatre substrats différents avec un gradient de rugosité entre une surface plane et une surface très rugueuse, et aussi deux morphologies de surface différentes.

Pour déposer des couches de ZnO par sputtering, nous avons utilisé une cible ZnO:Al (avec 3% poids d'aluminium) et un plasma RF (13.56 Mhz). Le dépôt a été fait à température ambiante. L'épaisseur typique de ces dépôts par sputtering est de 1.5 μm . La valeur rms de ce type de surface est de environ 6 nm, et le facteur de haze est égal à environ 0.4%. Ce sont des valeurs très basses, attendues pour ce genre de surface plane. Le post-traitement d'attaque chimique consiste en l'immersion pendant 9 secondes du substrat dans une solution de HCl diluée à 0.5%. Avec ce type d'attaque, une valeur rms de 21 nm a été mesurée, ainsi que un facteur de haze de 14.6%. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles mesurées sur les couches de ZnO planes. Ce ne sont cependant pas les plus hautes valeurs que l'on peut obtenir avec ce type de post-traitement. Une plus longue immersion du substrat dans la solution acide permet d'obtenir des valeurs de rms et de haze plus élevées. D'ailleurs, les temps d'immersion standard utilisés par le groupe de Jülich pour obtenir des cellules solaires à bonne efficacité sont plus longs que celui appliqué pour notre étude [Rech 1997]. Mais dans le cas de cette expérience, nous voulions augmenter progressivement la rugosité des quatre substrats. Nous avons donc attaqué chimiquement la couche de ZnO déposée par sputtering juste assez pour obtenir un facteur de haze compris entre celui d'une couche de ZnO plate et celui d'une couche de ZnO déposée par LP-CVD.

Les couches de ZnO déposées par LP-CVD ont été produites selon la manière discutée en détail au cours de cette thèse. Les flux de H_2O , DEZ et B_2H_6 ont été fixés respectivement à 20 sccm, 10 sccm, et 8.5 sccm (à l'époque où cette expérience a été conduite, l'optimisation des flux de gaz n'avait été menée que grossièrement, c'est pour cela que les flux cités ci-dessus ne correspondent pas tout à fait aux conditions "standard" évoquées dans les chapitres précédents). La température de dépôt a été fixée à 155°C et la pression de travail à 0.5 mbar. L'épaisseur des couches déposées est de environ 2.6 μm . La valeur rms mesurée est de 50 nm et celle du facteur de haze de 23%. Afin d'augmenter encore la rugosité de ce type de couche, le même post-traitement d'attaque chimique a été appliqué sur ces couches de ZnO déposées par LP-CVD, mais avec un temps d'immersion de 85 secondes. Mais la rugosité de surface de ces couches post-attaquées était telle que toutes les cellules déposées dessus étaient court-circuitées. C'est pourquoi, une fine couche de ZnO déposée par LP-CVD a été ensuite rajoutée sur ces substrats post-attaqués. La surface obtenue ainsi est très similaire à celle d'une simple couche de ZnO déposée par LP-CVD, mais avec une valeur rms de 80 nm et un facteur de haze de 41%.

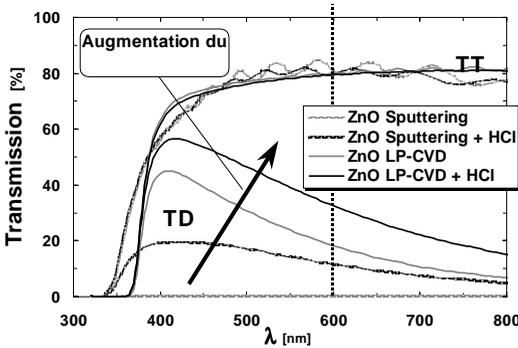


Figure 6.2 : Courbes de transmission totale (TT) et diffuse (TD) en fonction de la longueur d'onde (λ), des 4 couches de ZnO utilisées comme TCO avant d'une cellule p-i-n en silicium amorphe. Ces 4 substrats ont été déposés de façon à obtenir un gradient du facteur de hize entre eux, pour des TT et des résistances carrées similaires (TT~80%, R_{sq} ~5 Ω sq).

celle du ZnO déposé par sputtering. Cette coupure abrupte est caractéristique du ZnO déposé par LP-CVD, et on la retrouve sur les courbes d'efficacité de collection des cellules solaires utilisant du ZnO déposé par LP-CVD comme contact avant.

La même cellule solaire p-i-n en silicium amorphe a été déposée par PE-CVD (cf paragraphe 1.2.3) sur ces quatre substrats de ZnO. L'épaisseur de la couche intrinsèque de la cellule a été maintenue autour de 3500Å - 4000Å. Comme l'intérêt principal de cette expérience est d'étudier l'effet de la rugosité de la couche avant de ZnO, nous n'avons pas essayé d'optimiser les couches dopées pour chaque substrat. Cette optimisation est en effet assez laborieuse à effectuer, et elle est inutile dans ce cas-là, étant donné que le but n'est pas de faire des cellules record. Cela signifie que les épaisseurs des couches de silicium ont été choisies suffisamment épaisses pour éviter des effets de court-circuit dus à un recouvrement partiel de la surface du substrat. En particulier, nous ne nous sommes pas souciés de l'épaisseur de la couche <p>, qui, si elle est trop importante, absorbe une partie des courtes longueurs d'onde de la lumière. Ce domaine de longueurs d'onde est de toute façon absorbé lors de son premier passage dans la cellule solaire et n'a donc pas besoin d'être diffusé, contrairement au domaine des grandes longueurs d'onde, qui lui, a besoin d'être diffusé pour allonger son trajet dans la cellule solaire et augmenter ainsi sa probabilité d'être absorbé dans la cellule solaire. Ces grandes longueurs d'onde passent de toute façon à travers une couche dopée même trop épaisse sans y être absorbées.

De plus, afin de n'observer que l'effet direct de la diffusion de la lumière par la couche avant de ZnO, aucun réflecteur arrière n'a été déposé, afin de n'avoir qu'un seul passage de la lumière dans la cellule. Seule une couche de ZnO a été déposée à l'arrière de la cellule, en tant que contact électrique. La tension de circuit ouvert (V_{oc}) ainsi que le facteur de remplissage, ou fill factor (FF), des cellules solaires ont été mesurés sous une illumination AM1.5. Les courbes d'efficacité de collection des cellules solaires ont été normalisées à leur valeur maximale, afin de s'affranchir des différences dues à une absorption plus ou moins forte des couches constituant les cellules solaires.

Ces quatre substrats de ZnO possèdent une R_{sq} relativement constante, de environ 5 Ω_{sq} , et une transmission optique totale de environ 80% dans la région spectrale de 400 nm à 800 nm (qui correspond au domaine d'absorption du silicium amorphe). Les transmissions totales et diffuses de ces quatre substrats de ZnO sont représentées à la Fig. 6.2. On peut effectivement observer la variation régulière de la transmission diffuse et donc l'augmentation progressive du facteur de hize.

De plus, on peut observer la coupure au niveau du gap des courbes de transmission du ZnO déposé par LP-CVD, qui est beaucoup plus abrupte que

qui pourraient avoir des épaisseurs légèrement différentes en raison des rugosités différentes des substrats. Enfin, ces courbes d'efficacité de collection normalisées ont été comparées dans le domaine spectral du rouge.

Les cellules solaires déposées sur les quatre sortes de substrats de ZnO possèdent des V_{oc} compris entre 0.87V et 0.89V et des FF compris entre 72% et 74%. Ces excellentes valeurs indiquent bien les hautes performances des cellules solaires étudiées lors de cette expérience. Cependant, des variations significatives sont observées au niveau des courbes d'efficacité de collection, qui sont présentées à la Fig. 6.3(a) dans la région spectrale du rouge.

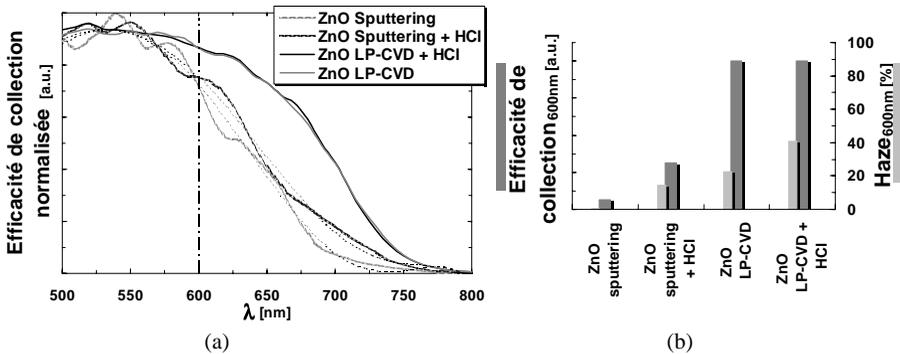


Figure 6.3 : (a) Efficacité de collection des cellules *p-i-n* amorphes déposées sur les 4 substrats de ZnO ayant des facteurs de haze différents (cf Fig. 6.2) Ces courbes ont été normalisées à leur valeurs maximum, afin de s'affranchir des différences d'absorption dues aux éventuelles variations d'épaisseur des couches de silicium, et de comparer uniquement les variations d'absorption dans le rouge, dues à la diffusion différente de la lumière dans ces 4 cellules solaires.

(b) Facteur de haze des 4 couches de ZnO et efficacité de collection des cellules solaires déposées dessus, mesurés tous deux à 600nm. Aucune nette corrélation n'est trouvée entre ces 2 paramètres.

Une importante différence est observée entre les cellules solaires déposées sur du ZnO LP-CVD et celles déposées sur du ZnO sputtering. De plus, dans le cas du ZnO déposé par sputtering, une augmentation de l'efficacité de collection est observée pour la cellule déposée sur le substrat post-attaqué. Cet effet peut être directement relié à la meilleure diffusion de la lumière provoquée par la rugosité plus élevée de la couche de ZnO déposée par sputtering et post-attaquée. Étonnamment, dans le cas des couches de ZnO déposées par LP-CVD, aucune différence n'est observée entre les deux courbes d'efficacité de collection. La courbe d'efficacité de collection de la cellule solaire déposée sur une couche rugueuse de ZnO déposée par LP-CVD est identique à celle d'une cellule solaire déposée sur une couche "encore plus rugueuse" de ZnO déposée par LP-CVD et post-attaquée. De plus, le dépôt d'un réflecteur sur ces cellules provoque une élévation supplémentaire des deux courbes d'efficacité de collection dans la région spectrale du rouge. Cela signifie que les deux cellules ne sont pas en "saturation optique", qui a lieu lorsque toute la lumière est absorbée par la cellule solaire avant d'atteindre les couches à l'arrière de la cellule. Cet effet de "saturation

optique” ne peut donc pas expliquer cette similarité observée entre les deux courbes d’efficacité de collection des cellule solaires déposées sur les deux couches de ZnO déposées par LP-CVD et ayant des rugosités différentes.

Le facteur de haze et l’efficacité de collection de la cellule, mesurés à 600 nm, sont représentés à la Fig. 6.3(b). Aucune nette corrélation n’est observée entre ces deux paramètres. L’augmentation considérable de l’efficacité de collection des cellules solaires déposées sur du ZnO déposé par LP-CVD, comparée à l’efficacité de collection des cellules déposées sur du ZnO déposé par sputtering, ne semble pas du tout être explicable uniquement par l’augmentation du facteur de haze.

Suite à ces observations, et afin d’essayer de mieux comprendre ces différences observées entre les courbes d’efficacité de collection qui ne corrént pas pleinement avec les variations du facteur de haze, des micrographies SEM de la surface des différents substrats de ZnO et des cellules p-i-n déposées dessus, ont été prises. Les micrographies de la Fig. 6.4 concernent les substrats de ZnO déposés par sputtering.

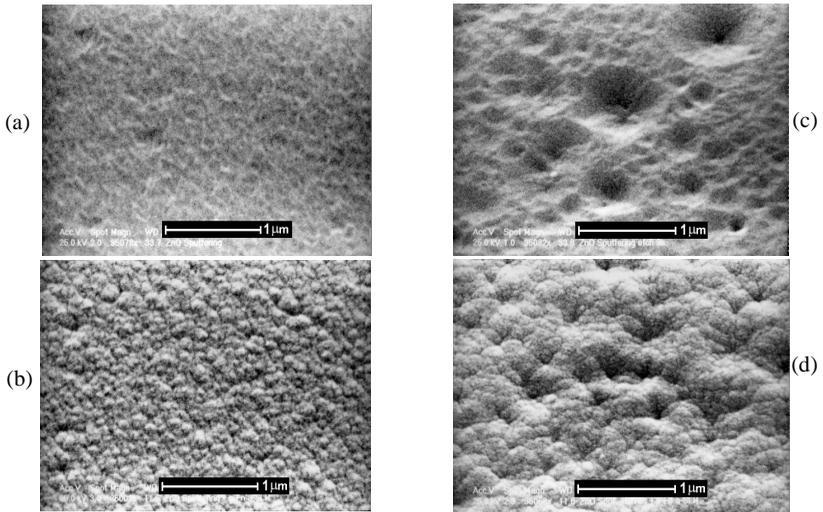


Figure 6.4 : Micrographies SEM de la surface de: (a) la couche de ZnO déposée par sputtering et (b) la couche n de la cellule solaire p-i-n amorphe déposée sur la couche en (a). (c) la couche de ZnO déposée par sputtering et post-attaquée chimiquement et (d) la couche n de la cellule solaire p-i-n amorphe déposée sur la couche en (c).

Ces micrographies SEM montrent que les cellules solaires en silicium amorphe reproduisent relativement bien la topologie de surface du ZnO avant, avec une légère “sur-rugosité” supplémentaire. On observe bien à la Fig. 6.4(d) le même type de “trous” qui ont été créés par le traitement de post-attaque chimique sur la couche avant de ZnO.

Les micrographies de la Fig. 6.5 concernent les substrats de ZnO déposé par LP-CVD.

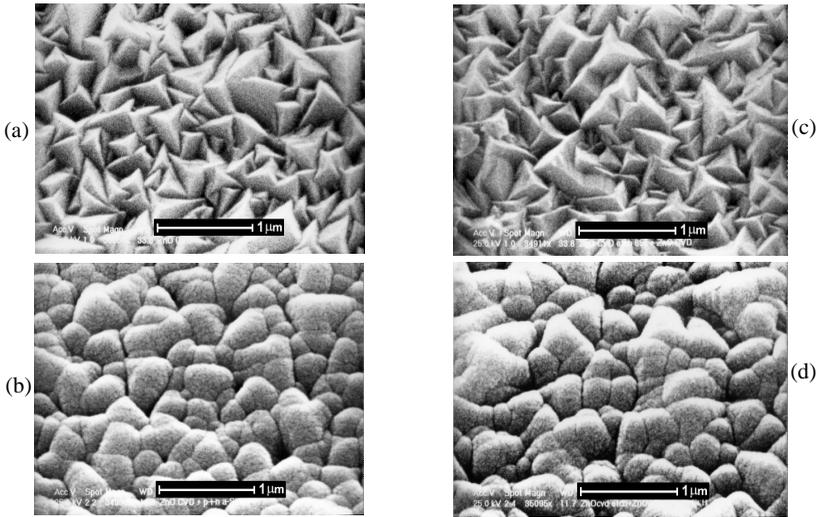


Figure 6.5 : Micrographies SEM de la surface de:

(a) la couche de ZnO déposée par LP-CVD et (b) la couche n de la cellule solaire p-i-n amorphe déposée sur la couche en (a).

(c) la couche de ZnO déposée par LP-CVD et post-attaquée chimiquement et (d) la couche n de la cellule solaire p-i-n amorphe déposée sur la couche en (c).

La topologie “pyramidale” typique du ZnO déposé par LP-CVD est bien présente dans le cas des deux substrats. Elle est totalement différente de celle du ZnO déposé par sputtering et post-attaqué, dont la surface est plutôt composée de “trous” que de “bosses”. De plus, la couche de ZnO post-attaquée et recouverte à nouveau d’une fine couche de ZnO conserve la même topologie de surface que la couche de ZnO simple déposée par LP-CVD, bien qu’ayant un facteur de haze et une rugosité rms supérieurs. La couche de ZnO déposée par sputtering a, quand à elle, une topologie de surface qui change quelque peu avec le traitement de post-attaque. Enfin, pour les deux substrats de ZnO déposés par LP-CVD, les cellules déposées dessus ont une topologie de surface similaire, qui rappelle les grains pyramidaux de la surface du ZnO, mais “arrondis” par le silicium amorphe.

L’importante différence entre les types de surface des couches de ZnO déposées par LP-CVD et celles déposées par sputtering, plus l’importante différence qui en découle entre les surfaces des cellules solaires déposées sur ces substrats, peut être une raison de la considérable augmentation de l’efficacité de collection des cellules solaires déposées sur les couches de ZnO déposées par LP-CVD. Cela indique donc que la topologie de surface peut être aussi un facteur important pour la diffusion de la lumière dans une cellule solaire. Ceci d’autant plus que, dans le cas des couches de ZnO déposées par LP-CVD et de celles post-attaquées en plus, les courbes d’efficacité de collection

des cellules solaires déposées dessus sont identiques, malgré une différence entre les valeurs de rugosité de ces deux couches de ZnO.

Cette étude montre que le facteur de haze ne suffit pas pour pleinement caractériser la diffusion de la lumière dans une cellule solaire. Le type de surface (pyramides, trous, ...) joue aussi un rôle important. En regardant les micrographies SEM de la Fig. 6.4 et de la Fig. 6.5, on peut concevoir aisément que la croissance du silicium amorphe sur une couche de ZnO déposée par LP-CVD soit différente de celle du silicium amorphe sur une couche de ZnO déposée par sputtering. La diffusion de la lumière est un phénomène qui peut être provoqué non seulement par la rugosité de surface, mais aussi par la structure interne du matériau diffusant. Il est donc possible que certains phénomènes supplémentaires de diffusion aient lieu dans une cellule amorphe déposée sur une couche de ZnO LP-CVD. Cette supposition n'explique cependant pas pourquoi une augmentation de la valeur rms d'une couche de ZnO LP-CVD de 60 nm à 80 nm n'engendre aucune augmentation de l'efficacité de collection de la cellule amorphe.

6.3.2 Etude de l'influence de la taille des grains pyramidaux présents à la surface des couches de ZnO déposées par LP-CVD

Les résultats de cette étude vont être présentés lors de la 14^{ième} conférence asiatique du photovoltaïque, à Bangkok [Faÿ 2004].

Le but de cette étude est d'essayer de déterminer une méthode d'optimisation de la couche avant de ZnO d'une cellule microcristalline de type p-i-n.

La première étape consiste en la détermination de l'épaisseur maximale de cette couche. En augmentant progressivement cette épaisseur, on augmente la rugosité et l'on devrait donc observer une meilleure absorption de la cellule solaire, surtout au niveau des grandes longueurs d'onde (les plus petites n'ayant pas ou peu besoin d'être diffusées pour être absorbées à leur premier passage dans la cellule). Mais si l'épaisseur devient trop élevée, la couche de ZnO devrait commencer à trop absorber sur tout le spectre du visible (cf Fig. 3.10(a)). On devrait alors commencer à observer un contre-effet dans l'efficacité de collection de la cellule solaire. La résistance carrée ne devrait pas être ici un facteur limitant, car elle diminue lorsque l'épaisseur augmente, donc, les caractéristiques électriques de la cellule augmenteront probablement avec l'épaisseur de la couche avant de ZnO.

A partir de l'épaisseur maximale trouvée lors de la première étape de cette étude, la seconde étape consiste en la détermination du dopage minimum à appliquer à cette couche avant de ZnO. En diminuant le dopage, la rugosité de la couche de ZnO est augmentée ainsi que sa transmission (cf Fig. 4.14). Par contre, R_{sq} risque alors de devenir un facteur limitant, car elle augmente avec la diminution du dopage.

6.3.2.1 Etude des 4 substrats de ZnO déposés par LP-CVD avec des épaisseurs différentes

Pour la première étape de cette étude, quatre substrats de ZnO LP-CVD ont été déposés, avec quatre épaisseurs différentes. La Fig. 6.6 présente les caractéristiques électriques et optiques de ces quatre couches.

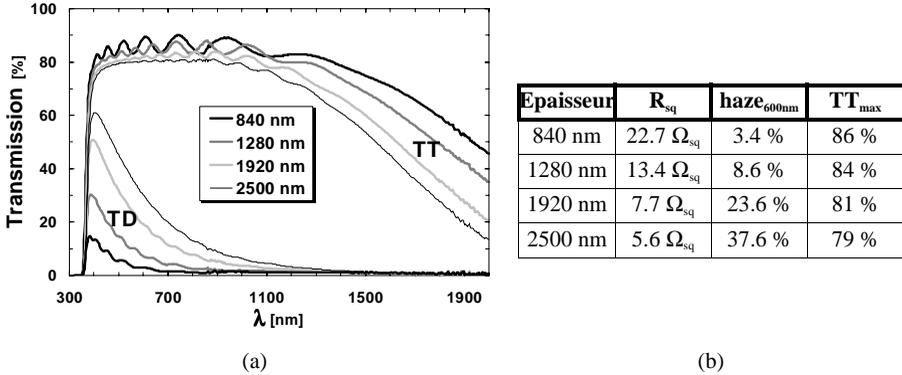


Figure 6.6 : (a) Courbes de transmission totale (TT) et diffuse (TD) en fonction de la longueur d'onde (λ), des 4 couches de ZnO d'épaisseurs différentes utilisées comme TCO avant d'une cellule p-i-n en silicium microcristallin.

(b) Epaisseur, résistance carrée (R_{sq}), facteur de haze mesuré à 600nm, et transmission totale (TT_{max}) prise à la valeur maximale de la courbe de la Fig.(b), de ces 4 substrats de ZnO.

On observe bien l'augmentation du pouvoir diffusant de ces couches avec l'épaisseur, ainsi que la diminution de R_{sq} et de la transmission totale.

6.3.2.2 Etude des performances des cellules solaires p-i-n microcristallines déposées sur ces 4 substrats

Afin d'être sûr de déposer à chaque fois la même cellule solaire sur ces quatre substrats, ceux-ci ont été chargés dans le système de dépôt lors d'un même run, permettant ainsi de s'affranchir des éventuelles variations dans la reproductibilité du processus de dépôt des cellules solaires. La même cellule solaire en silicium microcristallin a donc été déposée par PE-CVD (cf paragraphe 1.2.3) sur ces quatre substrats de ZnO. L'épaisseur de la couche intrinsèque de la cellule a été maintenue autour de 1 μm . Comme l'intérêt principal de cette expérience est, comme dans l'étude précédente, d'étudier l'effet de la rugosité de la couche avant de ZnO, nous n'avons pas essayé d'optimiser les couches dopées pour chaque substrat. Les temps de dépôt des couches de silicium dopées ont donc été, ici aussi, fixés suffisamment longs pour obtenir des épaisseurs de couches suffisamment élevées afin d'éviter des effets de court-circuit dus à un recouvrement partiel de la surface du substrat. Bien qu'il ne soit pas possible de mesurer avec précision l'épaisseur des couches dopées (qui est de l'ordre de 20nm), on peut estimer que la couche <p> risque fort d'être trop épaisse pour les substrats peu rugueux. Mais cela n'est pas important car, comme expliqué dans le paragraphe précédent, le

domaine spectral qui nous intéresse ici est celui des grandes longueurs d'onde (> 700 nm), car c'est ce domaine de longueurs d'onde dont on veut optimiser la diffusion. Ces grandes longueurs d'onde passent de toute façon à travers une couche dopée, même trop épaisse, sans y être absorbées. Enfin, afin de n'observer que l'effet direct de la diffusion de la lumière par la couche avant de ZnO, aucun réflecteur arrière n'a été déposé, afin de n'avoir qu'un seul passage de la lumière dans la cellule. Seule une couche de ZnO a été déposée à l'arrière de la cellule, en tant que contact électrique. La surface des cellules mesurées est de 0.25 cm^2 . La tension de circuit ouvert (V_{oc}) ainsi que le facteur de remplissage, ou fill factor (FF), des cellules solaires ont été mesurés sous une illumination AM1.5.

Pour chaque type de substrat, plus de 75% des cellules possèdent de bonnes caractéristiques électriques, c'est-à-dire un bon V_{oc} et un bon FF. La Fig. 6.7(a) représente les valeurs moyennes, sur toutes ces "bonnes" cellules, des V_{oc} et FF pour chacun des quatre substrats de ZnO. Les courbes d'efficacité de collection de 4 cellules solaires déposées sur les 4 substrats d'épaisseurs différentes sont présentées à la Fig. 6.7(b).

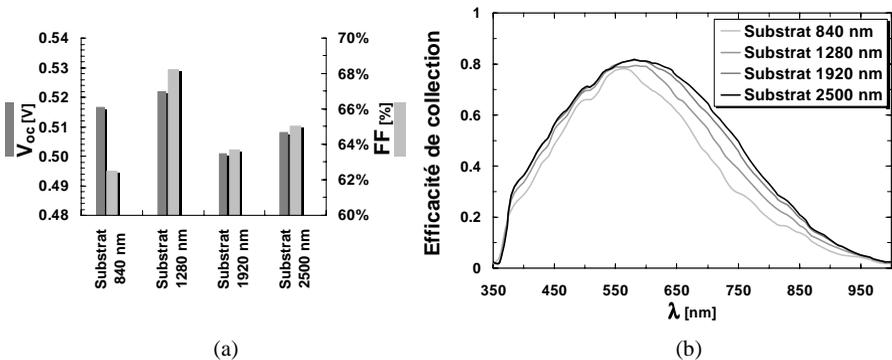


Figure 6.7: (a) Valeurs moyennes de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et du fill-factor (FF) des cellules solaires microcristallines de type p-i-n déposées sur les 4 substrats de ZnO déposé par LP-CVD et ayant des épaisseurs différentes.

(b) Efficacité de collection de 4 de ces cellules solaires, mesurées chacune sur un substrat différent.

Les cellules solaires microcristallines déposées sur ces quatre substrats de ZnO d'épaisseurs différentes possèdent des V_{oc} compris entre 0.48V et 0.52V et des FF compris entre 58% et 70%. Comme dans le cas de l'étude précédente, ces excellentes valeurs indiquent bien les hautes performances des cellules solaires étudiées.

Les valeurs de V_{oc} restent pour les quatre substrats autour de 0.50 V, montrant ainsi qu'il n'y a pas de problème de champ interne dans les cellules solaires, quelque soit la rugosité du substrat. Cela signifie donc que les couches dopées, qui peuvent devenir trop fines si elles sont déposées sur une surface trop rugueuse, conservent une épaisseur adéquate pour toutes les valeurs de rugosité utilisées dans cette étude, et permettent donc d'établir un bon champ interne dans toutes les cellules.

Il est cependant intéressant de noter que les valeurs les plus basses du V_{oc} sont mesurées pour les cellules déposées sur les deux substrats les plus rugueux, signe probable de l'amincissement de ces couches dopées.

En ce qui concerne le FF, ses valeurs restent constantes pour des substrats ayant une R_{sq} inférieure à $14 \Omega_{sq}$. On observe une légère diminution du FF des cellules déposées sur un substrat ayant une R_{sq} de $23 \Omega_{sq}$. Mais cette diminution est toutefois insignifiante en regard de l'augmentation de la R_{sq} du substrat, qui quadruple de valeur entre le substrat le plus fin et celui le plus épais. Cette observation est importante car elle permet de donner une idée de la diminution du dopage que l'on pourra appliquer pour la seconde étape de cette étude, afin d'augmenter encore la rugosité des substrats de ZnO, tout en conservant une R_{sq} acceptable pour obtenir de bonnes caractéristiques électriques des cellules solaires. Cependant, il faut retenir le fait que la surface des cellules mesurées est de 0.25 cm^2 , ce qui est relativement petit. Il est fort probable que, pour une plus grande surface de cellule solaire, la réduction du FF en raison de l'augmentation d'un facteur 4 de la R_{sq} du substrat, soit beaucoup plus importante.

La variation des courbes d'efficacité de collection de la Fig. 6.7(b) montre bien l'augmentation de l'absorption de la cellule dans la région du proche IR, corrélée avec l'augmentation de l'épaisseur, et donc du pouvoir diffusant, de la couche avant de ZnO (cf Fig. 6.6(a)).

Dans la région des courtes longueurs d'onde (350nm-550nm), l'efficacité de collection est très basse pour la cellule déposée sur le substrat le plus fin (840 nm), et augmente ensuite avec l'épaisseur de ce substrat. Elle atteint un palier pour les cellules déposées sur les 2 substrats les plus épais. Cette augmentation dans le bleu est probablement due à l'épaisseur de la couche p de la cellule, qui diminue lorsque la rugosité de la couche avant de ZnO augmente. Le palier atteint peut être dû au fait que le bleu est trop diffusé et commence à être absorbé dans la couche p de la cellule, au lieu de l'être dans la couche intrinsèque.

6.3.2.3 Comparaison avec la modélisation de ces 4 cellules solaires

Pour essayer de confirmer les explications données concernant la variation de l'efficacité de collection en fonction de l'épaisseur de la couche avant de ZnO, le programme de simulation du groupe du Dr Vanecek (cf paragraphe 6.2.5.4) a été utilisé pour simuler le comportement des cellules solaires microcristallines sur des substrats de ZnO d'épaisseurs différentes.

Dans ce but, les données concernant les indices de réfraction (n), les coefficients d'extinction (k), les courbes d'absorption (α), et les valeurs de rugosité moyenne (rms) de toutes les couches utilisées pour "fabriquer" une cellule p-i-n microcristalline, ont été rentrées dans ce programme de simulation.

Dans un premier temps, seules l'épaisseur et la rugosité de la couche avant de ZnO ont été variées en prenant les 4 épaisseurs définies à la Fig. 6.6(b), et en se basant sur la régression linéaire de la Fig. 3.13(a) pour déterminer les valeurs rms de ces 4 substrats. Les courbes d'efficacité de collection calculées par le programme de simulation pour cette étude sont représentées à la Fig. 6.8.

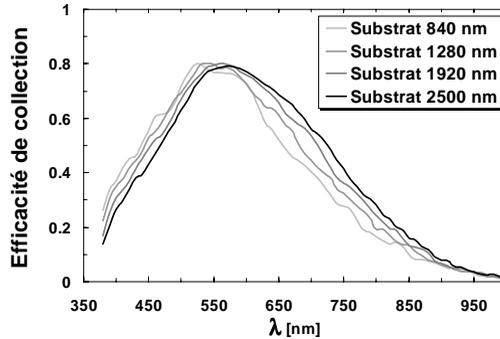


Figure 6.8 : Courbes d'efficacité de collection calculées par le programme de simulation (cf paragraphe 6.2.5.4), pour les cellules solaires microcristallines déposées sur 4 substrats de ZnO ayant des épaisseurs différentes. Pour cette modélisation, l'épaisseur et la rugosité moyenne (rms) de la couche avant de ZnO ont été variées. Par contre, l'épaisseur de la couche p de la cellule a été gardée constante à 20 nm, quelque soit la rugosité de la couche avant de ZnO.

L'efficacité de collection au niveau des grandes longueurs d'onde (rouge et proche IR) reproduit le même comportement que les variations de l'efficacité de collection mesurées sur les cellules "réelles" (cf Fig. 6.7(b)). **Cette bonne corrélation entre le modèle et les mesures des cellules "réelles" confirme bien l'importance du rôle de la rugosité de la couche avant de ZnO, dans le cas d'une cellule microcristalline de type p-i-n.**

Par contre, en ce qui concerne les courtes longueurs d'onde (350nm-550nm), la variation de l'efficacité de collection prédite par le modèle est inverse de celle des cellules "réelles". Ceci peut s'expliquer par le fait que, pour la simulation, l'épaisseur de la couche p a été gardée constante à 20 nm pour les 4 types de cellules, et que cela ne se passe sans doute pas ainsi dans la réalité. En effet, les couches dopées d'une cellule solaire étant très fines (suffisamment épaisses pour maintenir un bon champ interne dans la cellule, mais les plus fines possibles pour limiter au mieux l'absorption dans ces couches), l'épaisseur que l'on va effectivement déposer pour un même temps de dépôt va diminuer si la rugosité du substrat est augmentée. Pour cette première simulation, avec l'épaisseur de la couche p gardée constante, plus la rugosité du substrat augmente, plus les courtes longueurs d'onde sont diffusées, et donc plus elles sont absorbées dans la couche p au lieu de l'être dans la couche intrinsèque.

Afin de vérifier si c'est effectivement l'épaisseur de la couche p qui diminue lorsque la rugosité du substrat augmente, une nouvelle série de simulations a été lancée, en faisant varier cette fois-ci l'épaisseur de la couche p. Le tableau 6.2 indique les valeurs de l'épaisseur de la couche p rentrées dans le programme de simulation, pour chaque épaisseur de substrat de ZnO.

Épaisseur du substrat de ZnO	840 nm	1280 nm	1920 nm	2500 nm
Épaisseur de la couche p	25 nm	20 nm	15 nm	10 nm

Tableau 6.2 : Présentation des épaisseurs de couche p rentrées dans le programme de simulation, selon l'épaisseur du substrat de ZnO utilisé.

Les courbes d'efficacité de collection calculées par le programme avec ces nouvelles données sont représentées à la Fig. 6.9.

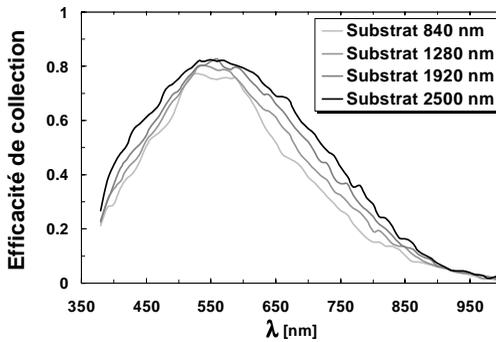


Figure 6.9 : Courbes d'efficacité de collection calculées par le programme de modélisation, pour les cellules solaires microcristallines déposées sur 4 substrats de ZnO ayant des épaisseurs différentes.

Pour cette modélisation, l'épaisseur et la rugosité moyenne (rms) de la couche avant de ZnO ont été variées. De plus, l'épaisseur de la couche p de la cellule a été diminuée au fur et à mesure que l'épaisseur du substrat de ZnO, et donc sa rugosité moyenne, on été augmentées (cf tableau 6.2).

La variation de l'efficacité de collection dans le rouge et proche IR est toujours similaire à celle mesurée sur les cellules "réelles".

Par contre, pour cette nouvelle simulation, la variation de l'efficacité de collection dans le bleu ressemble déjà plus à celle mesurée sur les cellules "réelles", que dans le cas de la première simulation, pour laquelle l'épaisseur de la couche p n'a pas été diminuée. Ceci montre bien:

- l'importance de l'épaisseur de la couche p sur les performances de la cellule. En effet, il suffit d'une augmentation de cette épaisseur de 5 nm, pour diminuer drastiquement l'efficacité de collection de la cellule dans le bleu.
- la variation de l'épaisseur de la couche p pour un même temps de dépôt sur des substrats de rugosités différentes.

Dans le cas de la deuxième simulation, l'absence de palier auquel l'efficacité de collection dans le bleu sature, comme c'est le cas pour l'efficacité de collection des cellules "réelles" (cf Fig. 6.7(b)), peut s'expliquer par le fait que l'on a supposé, pour la simulation, une variation de l'épaisseur de la couche p linéaire en fonction de la rugosité du substrat, ce qui n'est probablement pas le cas dans la réalité.

6.3.2.4 Variation du dopage de la couche avant de ZnO

La deuxième étape de cette étude est la diminution progressive du dopage de la couche avant de ZnO, à partir de la couche de 2500 nm utilisée lors de la première étape de cette étude. En diminuant le dopage de cette couche, on continue d'augmenter sa rugosité et également sa transmission totale. Mais R_{sq} est aussi augmentée par ce biais.

Malheureusement, beaucoup de problèmes techniques nous ont empêchés d'effectuer cette deuxième étape dans de bonnes conditions. Enormément de cellules étaient court-circuitées, et il n'a pas été possible de discerner si ces courts-circuits venaient des problèmes techniques rencontrés lors du dépôt de la cellule, ou s'ils venaient des substrats de ZnO. Les 2 effets étaient certainement présents.

La seule information que l'on a pu tirer de ces dépôts est que le facteur limitant dans cette série n'est peut-être pas R_{sq} (qui, comme on l'a vu lors de la première étape de cette étude, peut quadrupler de valeur sans trop affecter les performances électriques de la cellule), mais la rugosité du substrat de ZnO. En effet, il est fort probable qu'à partir d'une certaine valeur rms de rugosité, le dépôt de la couche p ne se fasse plus de manière uniforme. Il devient alors nécessaire d'adapter non seulement l'épaisseur de cette dernière, mais aussi les paramètres de dépôt de cette couche afin d'essayer de mieux la faire croître sur un substrat très rugueux. Ce genre d'optimisation est long et fastidieux, et dépasse le cadre de ce travail de thèse.

6.4 Discussion et conclusions

La première partie de ce chapitre aborde les principaux points à retenir lorsque l'on désire utiliser une couche de ZnO déposée par LP-CVD dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe ou microcristallin. **La principale conclusion de ce paragraphe est qu'il est important de trouver un bon optimum entre la transparence, la conductivité et le pouvoir diffusant surtout dans le cas de la couche avant de ZnO pour les cellules solaires de type p-i-n.** En effet, dans tous les autres cas, on a plus de liberté pour faire varier la rugosité de la couche de ZnO indépendamment de sa transparence ou de sa conductivité.

La deuxième partie de ce chapitre étudie 2 cas pratiques d'utilisation d'une couche de ZnO en tant que TCO avant dans des cellules de type p-i-n amorphes et microcristallines.

La première étude a montré que le facteur de haze de la couche avant de ZnO ne permet pas de prédire complètement l'efficacité de collection de la cellule solaire en silicium amorphe déposée dessus. Il faut aussi tenir compte de la croissance du silicium sur la couche de ZnO, qui peut être très différente selon que l'on dépose le ZnO par sputtering ou par LP-CVD.

La deuxième étude a montré l'importance de la rugosité de la couche avant de ZnO sur la diffusion de la lumière dans la cellule en silicium microcristallin déposée dessus. Plus cette couche de ZnO est rugueuse, plus l'efficacité de collection de la cellule augmente dans le rouge et le

proche IR. Cette étude a aussi permis, à l'aide du programme de modélisation développé par le groupe du Dr. Vanecek, de souligner l'influence significative de l'épaisseur de la couche p sur l'absorption de la cellule solaire dans la région spectrale du bleu.

Enfin, en dernière conclusion de ce chapitre consacré à l'utilisation des couches de ZnO comme TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium, il est important de souligner l'importance des recherches effectuées dans ce domaine et les améliorations notables obtenues au niveau des performances de ces cellules solaires.

A ce jour, le travail de notre groupe a permis d'obtenir une efficacité stabilisée de 9.47% pour une cellule p-i-n en silicium amorphe, valeur confirmée indépendamment par NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA). Concernant les cellules "micromorphes", une efficacité stabilisée de 10.8% a été obtenue. Enfin, des "mini-modules" amorphes et micromorphes ont été mesurés par NREL avec une efficacité stabilisée de respectivement 8.7% et 9.8% [Meier 2000; Meier 2002b; Meier 2002a; Meier 2003].

7.1 Introduction

Le premier paragraphe de ce chapitre résume les résultats obtenus lors des différentes études menées pour ce travail de thèse.

Les 3 paragraphes suivants sont des discussions sur quelques aspects retenus tout au long de ce travail de thèse, à savoir:

- L'influence du flux de DEZ
- Le dopage des couches de ZnO
- Les relations entre le pouvoir diffusant, la mobilité des porteurs de charge, et la microstructure des couches de ZnO

Enfin, le dernier paragraphe de ce chapitre aborde les différentes perspectives que l'on peut envisager pour la suite de ce travail de thèse.

7.2 Résumé des résultats présentés dans les différents chapitres

Le chapitre 3 explore la microstructure des couches de ZnO. Le facteur de dimension δ est défini. Cette grandeur décrit la largeur des monocristaux qui émergent à la surface des couches de ZnO. De plus, la hauteur des pyramides présentes à la surface de ces couches est directement liée à δ .

La série en épaisseur étudiée dans ce chapitre a montré l'augmentation du pouvoir diffusant, de la mobilité des électrons (μ), et de δ , avec l'épaisseur (d) des couches de ZnO.

Dans **le chapitre 4**, les influences des variations des flux de H_2O , DEZ et B_2H_6 sur les propriétés optiques, électriques et structurelles des couches de ZnO sont présentées.

La dépendance directe du taux de dépôt (t_d) au flux de DEZ est clairement démontrée.

De plus, un excès de H_2O par rapport au DEZ réduit le pouvoir diffusant, μ et δ .

Enfin, augmenter la part de B_2H_6 dans la phase gazeuse permet d'augmenter la concentration des électrons (N) et d'abaisser ainsi la résistivité (ρ) des couches de ZnO. Par contre, la transmission est réduite dans le domaine spectral du proche infra-rouge (IR), de même que μ (pour $B_2H_6/DEZ > 0.2$) et δ .

Le chapitre 5 révèle la forte influence de la température de dépôt sur la structure cristalline des couches de ZnO, induisant de brusques variations des propriétés opto-électroniques de ces couches. Seul un domaine, guère plus large que 10°C, permet de déposer des couches de ZnO optimales en tant que TCO rugueux. De plus, ce domaine se déplace sur l'échelle de la température en fonction du flux de DEZ introduit dans la chambre de dépôt. Enfin, dans ce domaine, le pouvoir diffusant des couches de ZnO, ainsi que μ et δ diminuent lorsque la température est augmentée. Augmenter la pression de dépôt de 0.5 mbar à 3.5 mbar n'a, par contre, révélé aucune variation significative des propriétés opto-électroniques et structurelles des couches de ZnO.

De ces trois chapitres, on peut conclure les conditions de dépôt nécessaires pour obtenir des couches de ZnO optimales en tant que TCO rugueux:

- **Epaisseur (d) :** la plus grande possible tout en gardant une transmission optique suffisante (~ 80 %). $d \sim 2 \mu\text{m}$ pour les conditions de dépôt évoquées ci-dessous.
- **Pression = 0.5 mbar**
- **$\text{H}_2\text{O}/\text{DEZ} = 1.2$**
- **$\text{B}_2\text{H}_6/\text{DEZ} \sim 0.5$;** le plus faible possible pour atteindre la résistance carrée désirée, avec une épaisseur donnée.
- **Flux de DEZ :** le maximum possible tout en gardant des taux de dépôt suffisamment bas pour contrôler le dépôt du ZnO. Pour une pression de 0.5 mbar et une surface de dépôt de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, cela signifie un flux de DEZ de ~ 50 sccm.
- **Température du substrat:** elle est fixée par le flux de DEZ, et correspond à ~ 180°C pour un flux de DEZ de 50 sccm.

Le chapitre 6 aborde le cas pratique de l'utilisation de ces couches de ZnO en tant que TCO dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. La plupart des configurations possibles sont listées dans un tableau récapitulatif des conditions à remplir pour les couches de TCO dans celles-ci. Deux études sont présentées, abordant le cas le plus critique de l'utilisation des couches de ZnO en tant que contact avant dans des cellules de type p-i-n.

7.3 L'influence du flux de DEZ

Les résultats du chapitre 4 et du chapitre 5 montrent clairement l'augmentation du taux de dépôt (t_d) lorsque le flux de DEZ est augmenté. Un moyen de baisser les coûts de production étant de diminuer au maximum les temps de dépôt, il est alors évident que, avec le système d'évaporation mis en place, pour une pression de travail donnée, l'optimum correspond au flux de DEZ maximum possible, tout en gardant t_d suffisamment bas afin d'éviter que la majeure partie du dépôt de ZnO se passe lors de la période transitoire de montée en pression.

Le chapitre 5 a également révélé la variation de la température de dépôt optimum en fonction du flux de DEZ injecté dans la chambre de dépôt (cf Fig. 5.7).

Le régime de dépôt qui permet d'obtenir des couches de ZnO composées de larges monocristaux donnant à ces couches transparentes et conductrices une rugosité élevée et donc un haut pouvoir diffusant, est le régime de déplétion. Ce régime signifie que tout les réactants injectés dans la chambre de dépôt sont, soit utilisés directement pour la croissance du ZnO, soit directement évacués par le système de pompage. Un tel régime signifie que plus la surface de dépôt est grande, plus le

flux de réactants (et donc dans ce cas le DEZ) nécessaire pour garder t_d constant est élevé.

Cela signifie que la température de dépôt optimale pour obtenir des couches de ZnO optimales en tant que TCO rugueux, dépend du flux de DEZ que l'on peut injecter dans la chambre ET de la surface du substrat sur lequel le ZnO est déposé. Il est important de tenir compte de cela lorsque l'on cherche à augmenter la surface du substrat utilisé pour le dépôt des couches de ZnO par LP-CVD.

7.4 Discussion sur le dopage des couches de ZnO

La conductivité du ZnO peut être modifiée en jouant sur deux paramètres:

- **le rapport Zn/O (c'est-à-dire la stoechiométrie du matériau).** Dans ce cas, ce sont les atomes de zinc en excès qui agissent comme impuretés donneuses d'électrons.

Nous avons observé, lors de l'étude de la série en H_2O/DEZ non dopée (cf paragraphe 4.2.4), que la conductivité des couches de ZnO ne peut pas être contrôlée par la variation du rapport H_2O/DEZ . Par contre, la température est un paramètre de dépôt qui influence notablement la conductivité intrinsèque du matériau (cf paragraphe 5.2.1).

- **l'addition de diborane dans la phase gazeuse, qui permet le dopage avec du bore des couches de ZnO.** Ce dopage se fait soit de façon interstitielle, c'est à dire que les 3 électrons de l'orbitale externe des atomes de bore sont cédés dans la bande de conduction, soit de façon substitutionnelle, c'est-à-dire que les atomes de bore remplacent les atomes de zinc. Dans ce cas, 2 électrons sont utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène et le troisième est cédé dans la bande de conduction.

Lorsque l'on parle de dopage avec du bore dans le cas de notre système de dépôt par LP-CVD, il faut distinguer trois facteurs:

- **Le rapport B_2H_6/DEZ :** ce rapport correspond à la part de B_2H_6 introduite dans la chambre de dépôt par rapport à la part de réactant participant à la croissance du ZnO.
- **Le nombre d'atomes de bore (B) incorporés dans la couche de ZnO,** par rapport à la part de B_2H_6 introduite dans la chambre de dépôt.
- **Le rapport B_3^+/B :** ce rapport correspond au nombre d'atomes de bore ionisés par rapport au nombre d'atomes de bore incorporés dans la couche de ZnO. C'est en fait la part de bore qui est électroniquement actif. Si l'on ne considère que le cas du dopage substitutionnel, pour lequel un électron est donné par chaque atome de bore actif dans la couche de ZnO, B_3^+ correspond à peu près à la concentration de porteurs de charge N.

Lors de ce travail de thèse, nous avons pu mesurer N, mais pas B (le rapport B_2H_6/DEZ est un paramètre de dépôt que nous avons fixé). Cela signifie que lorsque l'on observe une augmentation de N, et donc de B_3^+ , on ne peut définir avec certitude si cette augmentation provient de l'augmentation du nombre d'atomes de bore incorporés dans la couche de ZnO (B), ou de la part d'atomes de bore électroniquement actifs (B_3^+/B). Toutes les situations pour lesquelles une variation de N (ou une non-variation) a été observée sont récapitulées ci-dessous. Pour chaque cas, les 2 aspects (B et B_3^+/B) sont reconsidérés et discutés:

- **Augmentation de t_d :** on a vu au chapitre 4 que N diminue lorsque t_d augmente. Cet effet a été attribué à la diminution de B du fait de l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques

donnant lieu à la croissance du ZnO. Cependant, il se pourrait également que l'augmentation de t_d diminue la part d'atomes de bore électriquement actifs dans la couche de ZnO. Mais il est plus difficile de trouver une explication physique à ceci.

- **Variation du rapport H_2O/DEZ :** cette variation ne modifie pas N, lorsque le rapport B_2H_6/DEZ est gardé constant (cf Fig. 4.3).
- **Variation du rapport B_2H_6/DEZ :** lorsque ce rapport augmente, N augmente jusqu'à un palier (cf Fig. 4.13(b)). Nous avons estimé qu'il y avait probablement une part non-négligeable d'atomes de bore incorporés dans la couche de ZnO, mais non actifs. Lorsque l'on augmente B_2H_6/DEZ , B augmente et B_3^+/B reste constant. Ceci provoque l'augmentation de B_3^+ , observée par l'augmentation de N. Par contre, la stabilisation de N pour de hauts rapports B_2H_6/DEZ peut être due à deux effets:
 - La saturation de B: à partir d'une certaine quantité de B_2H_6 injectée dans la chambre de dépôt, l'incorporation d'atomes de bore dans la couche de ZnO sature et n'augmente plus si l'on continue d'augmenter le rapport B_2H_6/DEZ .
 - La chute de B_3^+/B : en augmentant B_2H_6/DEZ , on arrive toujours à incorporer des atomes de bore dans les couches de ZnO (donc B augmente), mais par contre, il n'y en n'a pas plus qui deviennent électriquement actifs (donc B_3^+/B diminue). Cela signifie que la densité de défauts introduits dans la couche de ZnO augmente si le rapport B_2H_6/DEZ devient trop important.
- **Variation de la température (T):** on a vu au chapitre 5 que, quelque soit le flux de DEZ, N augmente dans un premier temps avec T, et se stabilise vers 190°C-200°C qui se trouve être la température de décomposition du diborane. Nous pouvons donc affirmer ici que le facteur principal qui agit sur N est le nombre d'atomes de bore incorporés dans la couche de ZnO, c'est-à-dire B. Il n'est pas possible, par contre, de statuer sur les variations du rapport B_3^+/B en fonction de T. Il est possible qu'il augmente un peu avec T, car t_d continue d'augmenter pour $T > 200^\circ C$ alors que N ne diminue pas.
- **Variation de la pression (p):** N augmente avec p (cf Fig. 5.16(b)). Lorsque la pression est augmentée, le temps de résidence des gaz dans la chambre de dépôt ainsi que la probabilité d'interactions entre les divers composants augmentent. Cela a pour conséquence l'augmentation de t_d , et on pourrait donc penser que N diminue du fait de l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques donnant lieu à la croissance du ZnO. Cependant, la probabilité d'interactions entre les molécules de B_2H_6 et de DEZ (ou H_2O) augmente en même temps que celle des interactions entre les molécules d' H_2O et de DEZ. C'est pourquoi il est fort probable que l'incorporation des atomes de bore dans la couche de ZnO s'améliore lorsque p est augmentée, c'est-à-dire que B augmente tout en conservant B_3^+/B constant, provoquant ainsi l'augmentation de B_3^+ , c'est-à-dire N. Par contre, il est aussi probable que l'augmentation de p favorise également la ionisation des atomes de bore dans la couche de ZnO et donc provoque également l'augmentation de B_3^+/B .

Afin de pouvoir clairement séparer les variations de B de celles de B_3^+/B , il faudrait faire des mesures de la concentration de bore dans les couches de ZnO. Ceci est possible avec des mesures SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) ou ICP (Inductively Coupled Plasma).

7.5 Relations entre le pouvoir diffusant, la mobilité des porteurs de charge, et la microstructure des couches de ZnO

7.5.1 Récapitulation de toutes les mesures

Les chapitres 3,4 et 5, c'est-à-dire les 3 chapitres présentant les études menées sur les variations des paramètres de dépôt du système LP-CVD, concluent à la même influence du facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO, sur le facteur de haze et la mobilité des électrons (μ_H). Les graphes de la Fig. 7.1 regroupent les données de la plupart des échantillons déposés lors de ce travail de thèse. La Fig. 7.1(a) présente le facteur de haze en fonction de δ . La Fig. 7.1(b) présente μ_H en fonction de δ .

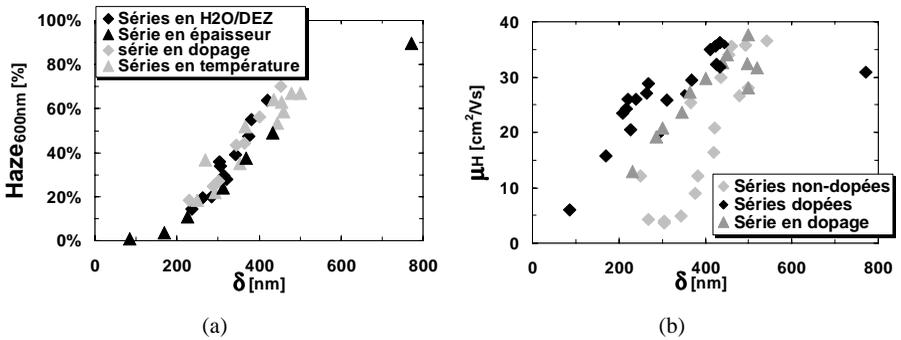


Figure 7.1 : (a) Facteur de haze mesuré à 600 nm, et (b) mobilité mesurée par effet Hall (μ_H) des porteurs de charge, en fonction du facteur de dimension (δ) des monocristaux qui composent les couches de ZnO.

Les mesures de la plupart des couches de ZnO déposées lors de ce travail de thèse ont été reportées dans ces graphes.

En ce qui concerne le facteur de haze, sa dépendance directe et unique en fonction de δ est clairement démontrée. La hauteur moyenne des pyramides présentes à la surface des couches de ZnO augmentant linéairement avec δ (cf Fig. 3.13(b)), la Fig. 7.1(a) définit donc le facteur de haze comme directement corrélé avec la hauteur de ces pyramides.

La "saturation" observée pour $\delta > 800$ nm vient du fait que le facteur de haze est mesuré pour $\lambda = 600$ nm, et que pour $\delta > 800$ nm, tous les photons possédant une longueur d'onde inférieure à 600 nm sont diffusés (cf paragraphe 3.4.3).

μ_H est aussi influencée par δ , comme le montre la Fig. 7.1(b), sur laquelle on peut clairement constater l'augmentation de μ_H avec δ . δ définit la largeur moyenne des monocristaux qui émergent à la surface des couches de ZnO. Cette dépendance de μ_H en fonction de δ vient de la diffusion des électrons par les joints de grains (cf paragraphe 1.4.3). En effet, plus δ est grand, moins il y a de joints de grains, donc moins les électrons sont diffusés, et donc leur mobilité augmente. Les valeurs de μ_H saturent vers une limite de ~ 40 cm²/Vs (qui est bien confirmée par le point le plus "à droite" du graphe, qui correspond à un échantillon ayant une épaisseur de 5 μ m et composé de monocristaux très larges - cf Fig. 3.15). Cette limite est atteinte pour $\delta \sim 500$ nm. Cela signifie donc que pour $\delta >$

500 nm, les monocristaux qui composent la couche de ZnO sont tellement larges que la diffusion des électrons par les joints de grains n'est plus un facteur limitant de μ_{H} .

Par contre, le décalage vertical des courbes $\mu_{\text{H}}(\delta)$ des différentes séries représentées à la Fig. 7.1(b) suggère **l'influence de l'autre facteur de diffusion des électrons: la diffusion par les impuretés présentes dans les couches de ZnO (cf paragraphe 1.4.3)**. En effet, on a vu au paragraphe 4.3 que pour des couches de ZnO fortement dopées, la diffusion par les impuretés introduites en grande quantité dans les couches de ZnO provoque la diminution de μ_{H} . Par contre, les couches de ZnO non dopées possèdent une μ_{H} inférieure à celle des couches de ZnO légèrement dopées ($\text{B}_2\text{H}_6/\text{DEZ} \leq 0.3$). Cet effet peut être expliqué par une possible diffusion des atomes de bore aux joints de grains, qui pourrait provoquer la diminution de la barrière de potentiel présente à ces joints de grains (cf paragraphe 4.3.2). Nous avons essayé de mettre en évidence sur la Fig. 7.1 cette dépendance de μ_{H} en fonction du type d'impuretés présentes dans les couches de ZnO, en marquant différemment les points correspondant aux échantillons non dopés de ceux correspondant aux échantillons dopés, et de ceux correspondant aux échantillons de la série en dopage. De fait, les points correspondants aux échantillons dopés se situent principalement sur la borne supérieure (c'est-à-dire les valeurs de μ_{H} les plus élevées) de l'ensemble des points. Les points correspondants aux échantillons non dopés ont, quant à eux, plus tendance à se situer sur la borne inférieure (c'est-à-dire les valeurs de μ_{H} les plus faibles) de cet ensemble. Quand à la série en dopage qui comprend des échantillons fortement, moyennement, faiblement, et non dopés, elle se situe plutôt au centre de cet ensemble de points.

7.5.2 Quel est le principe physique qui fait diminuer δ ?

Les micrographies TEM des 2 échantillons respectivement fortement dopé et non dopé ont montré que δ diminue du fait de l'augmentation du nombre de nuclei, au début de la croissance des monocristaux colonnaires (cf paragraphe 4.3.4.2).

Le fait de ne pas disposer de technique expérimentale permettant de discerner B de B_3^+ nous empêche de dire si l'incorporation d'atomes supplémentaires de bore provoque cette augmentation du nombre de nuclei. Cependant, dans la série C en $\text{H}_2\text{O}/\text{DEZ}$ (cf paragraphe 4.2.3), δ diminue alors que N (c'est-à-dire B_3^+), et probablement B, ne varient pas. Ceci écarte donc cette hypothèse de diminution de δ due à l'incorporation de bore.

δ diminue lorsque l'on ajoute de l'eau ou du diborane dans la chambre de dépôt, et lorsque la température du substrat est augmentée à partir de la première transition morphologique (cf chapitre 5). Une explication à cette diminution de δ pourrait être l'augmentation de la diffusion des adatoms à la surface de croissance du ZnO. **Cette diffusion de surface permet peut-être d'augmenter la densité de nuclei.**

Cependant, cette explication présuppose que, pour le cas des séries en $\text{H}_2\text{O}/\text{DEZ}$ et en température, l'augmentation du nombre de nuclei est également la cause de la diminution de δ , ce que nous ne pouvons pas confirmer car nous n'avons pas fait de micrographie TEM des échantillons de ces séries.

Par contre, δ ne diminue pas avec l'augmentation de la pression. L'augmentation de la pression signifie l'augmentation du temps de résidence des particules dans la chambre et donc de la décomposition des gaz et de la réactivité des espèces. Par contre, la diffusion des adatoms à la surface de croissance du ZnO n'est pas forcément augmentée dans ce cas. Ce qui pourrait expliquer le fait que la densité de nuclei n'est pas augmentée lorsque p est augmentée.

Cependant, on a également vu que cette série en pression avait été déposée un peu trop près de la première transition morphologique (cf paragraphe 5.3), et il est possible que l'effet de l'augmentation en pression ait été "caché" par cette transition morphologique. De plus, les micrographies SEM présentées par Wenas et al [Wenas 1991a] de la surface de couches de ZnO non dopées déposées à une pression de 20 Torr (~ 27 mbar) montrent clairement des largeurs de pyramides plus petites que celles mesurées sur nos couches de ZnO déposées à plus basse pression. Nous ne pouvons donc pas statuer clairement sur l'effet de l'augmentation de la pression sur la taille des monocristaux qui composent les couches de ZnO. La seule chose que nous pouvons affirmer est que augmenter la pression dans la gamme explorée n'apporte pas d'amélioration significative aux couches de ZnO.

7.5.3 Valeurs de δ maximum que l'on peut obtenir avec le système de dépôt par LP-CVD actuel

Avec les conditions de dépôt optimales décrites au paragraphe 7.2, et qui sont adaptées au système de dépôt par LP-CVD développé dans notre laboratoire, il est possible d'obtenir des valeurs de δ proches de 400 nm. Le facteur de haze ainsi obtenu est de $\sim 50\%$, et la résistivité (ρ) atteint $\sim 1.5 \times 10^3 \Omega\text{cm}$, ce qui correspond à une valeur de μ_{H} de $\sim 35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ qui approche de la limite supérieure constatée au cours de ce travail de thèse. Une couche de ZnO déposée selon ces conditions et ayant une épaisseur de 2 μm , possède une résistance carrée de 7.5 Ω_{sq} , pour une transmission totale de plus de 80%. Cela correspond à une figure de mérite, telle qu'elle est définie dans l'introduction de cette thèse par l'équation (1.3), de environ 3. Cette valeur, qui ne prend pas en compte la capacité du TCO à diffuser la lumière, se situe dans la moyenne des valeurs mesurées pour différents TCO [Gordon 2000].

Cela signifie que le dépôt par LP-CVD permet d'obtenir des couches de ZnO qui diffusent considérablement la lumière, tout en conservant de bonnes propriétés de TCO, c'est-à-dire de couches transparentes et conductrices de courant.

7.6 Perspectives

7.6.1 Caractérisations supplémentaires

Quelques mesures supplémentaires pourraient encore être effectuées sur les couches de ZnO déposées lors de ce travail de thèse:

- La détermination de la concentration d'atomes de bore dans les couches de ZnO (par des mesures SIMS ou ICP), qui permettrait de discerner ce qui, entre B et B^{3+}/B , influence N (cf paragraphe 7.4).
- Micrographies TEM des couches des séries en températures et en $\text{H}_2\text{O}/\text{DEZ}$ possédant des valeurs de δ très faibles ou très élevées. Cela nous permettrait de vérifier si ce qui fait diminuer δ est bien l'augmentation du nombre de nuclei, comme c'est le cas pour la série en dopage (cf paragraphe 4.3.4.2).
- L'étude des variations de la mobilité Hall en fonction de la température, qui nécessite l'installation d'un cryostat sur le système de mesure par effet Hall. Cette étude permet d'obtenir des informations plus précises sur les différents effets de diffusion des électrons qui ont lieu dans les couches de ZnO.

7.6.2 Augmenter δ

On a vu au paragraphe 4.3.4.2 que le nombre de nuclei formés au début de la croissance des couches de ZnO va déterminer la largeur moyenne δ des monocristaux à la surface de ces couches. Il serait intéressant d'essayer de contrôler le nombre de nucléi, afin de pouvoir le réduire au minimum. Ceci peut être fait en développant par exemple une couche de nucléation, ou en étudiant diverses méthodes de préparation du substrat.

7.6.3 Etendue des variations des paramètres de dépôt

Tous les paramètres de dépôt étudiés lors de ce travail de thèse ont été variés sur de larges gammes de valeur, excepté la pression. En effet, le système de dépôt par LP-CVD, tel qu'il a été développé dans notre laboratoire, permet d'augmenter la pression à une valeur maximum d'à peu près 3.5 mbar. Cependant, les résultats observés pour la série en pression comparés à ceux publiés dans la littérature laissent penser qu'augmenter la pression n'apporte pas d'amélioration significative des propriétés des couches de ZnO en tant que TCO rugueux.

Par contre, le domaine des plus basses pressions n'a pas été étudié. Il serait donc intéressant de descendre la pression de travail en-dessous de 0.5 mbar. Ceci d'autant plus que pour compenser la baisse du taux de dépôt qui va en découler, on pourrait augmenter le flux de DEZ, nous permettant ainsi de travailler avec des flux de DEZ encore plus élevés que le maximum utilisé lors de cette étude.

Un autre aspect important à prendre en compte, surtout si l'on désire déposer des couches de ZnO sur de plus grandes surfaces, est **l'étude de l'homogénéité en épaisseur de ces couches**. En effet, tous les échantillons effectués pour ce travail de thèse ont été déposés sur une surface de maximum 10x10 cm², et la majorité de ces échantillons n'ont pas révélé de variation importante de l'épaisseur. Par contre, il est possible que ce ne soit pas le cas lorsque l'on dépose sur de plus grandes surfaces. Un paramètre qui influence souvent cette homogénéité de l'épaisseur est d'ailleurs la pression de dépôt, ce qui souligne ainsi l'intérêt de faire varier ce paramètre sur une plus grande gamme de valeurs.

7.6.4 Intégration des couches de ZnO dans les cellules solaires développées à l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel

Le chapitre 6 discute des nombreuses possibilités d'utilisation des couches de ZnO dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. Deux "cas pratiques" sont étudiés, qui montrent également tout le travail nécessaire pour l'optimisation de ces couches de ZnO, selon leur application.

Pour effectuer ce travail de la manière la plus efficace possible, une bonne coordination de la recherche menée sur les cellules solaires et de celle menée sur les couches de ZnO est nécessaire.

7.6.5 Amélioration du dopage

Le bore appartient au groupe III du tableau périodique des éléments. Lorsqu'il est utilisé comme dopant dans le ZnO, les atomes de bore viennent occuper les sites des atomes de zinc. Si l'on utilise le fluor comme dopant, qui appartient au groupe VII du tableau périodique des éléments, les atomes de fluor viennent occuper les sites des atomes d'oxygène. Le ZnO étant plutôt ionique [Hu 1991a], cela signifie que la bande de valence dérive principalement des orbitales atomiques de l'oxygène (qui se remplissent avec les électrons donnés par les atomes de zinc), et que la bande de conduction

dérive principalement des orbitales atomiques du zinc. Ainsi les atomes de fluor, en remplaçant les atomes d'oxygène du réseau de ZnO, vont principalement agir sur les états électroniques de la bande de valence. Par contre, les atomes de bore vont, quant à eux, principalement agir sur les états électroniques de la bande de conduction. La diffusion des électrons libres (qui résulte en une diminution de la mobilité de ces électrons) par le bore ionisé serait ainsi plus importante que celle due au fluor ionisé [Hu 1991b].

Il serait donc intéressant d'étudier les effets d'un changement de dopant, en utilisant le fluor à la place du bore. Ceci d'autant plus que l'atome de bore est très petit et est donc susceptible de diffuser facilement dans diverses couches de matériaux comme le ZnO ou le silicium. Cette diffusion des atomes de bore peut provoquer une dégradation des propriétés des couches de ZnO ou même des couches de silicium. L'atome de fluor a l'avantage d'être plus gros que l'atome de bore, il est donc moins susceptible de diffuser. De plus, le fluor est électroniquement incatif dans le silicium, alors que le bore est souvent utilisé comme dopant (de type p) pour le silicium. Cela signifie que le bore perturbera plus les couches de silicium que le fluor, si une diffusion du dopant contenu dans la couche de ZnO, a lieu vers la couche de silicium [Hu 1991a,b].

Nous avons choisi le bore comme dopant pour des raisons technologiques. En effet, le diborane est un gaz qui se décompose à une température relativement basse (~ 200°C) qui correspond à la température de dépôt du ZnO par LP-CVD. Si l'on veut remplacer le bore par du fluor, il est nécessaire de trouver une technique qui permette de décomposer le gaz contenant du fluor à une température de l'ordre de 200°C. Cela peut être fait en le décomposant grâce à un plasma.

7.6.6 Stabilité des couches de ZnO

Tout au long de ce travail de thèse, nous avons été confrontés à une certaine dégradation au cours du temps des propriétés électriques des couches de ZnO exposées à l'air, principalement celles qui n'étaient pas dopées. Ce phénomène de dégradation dans l'air et à température ambiante a également été observé par d'autres groupes de recherche étudiant le ZnO. Cependant, si beaucoup de tentatives d'explications ont été données, la stabilité des couches de ZnO n'est, à ce jour, pas encore bien comprise.

7.6.7 Amélioration de la technique de dépôt par LP-CVD

Il est possible d'améliorer la technique de dépôt par LP-CVD développée dans notre laboratoire en augmentant la décomposition et la réactivité des divers composants nécessaires à la croissance du ZnO et à son dopage:

- La technique de dépôt par photo-MOCVD [Yamada 1991a,b] utilise une source UV pour illuminer le dépôt lors de sa croissance. Le principal effet bénéfique observé jusqu'à maintenant est une baisse de la résistivité due à une augmentation de la mobilité et de la concentration des porteurs de charge. Le principal désavantage de cette technique est qu'elle est difficilement applicable pour de grandes surfaces de dépôt.
- Le dépôt par CVD assisté par plasma (PE-CVD) est une technique qui est de plus en plus explorée en ce qui concerne les couches de ZnO. Elle a l'avantage de bénéficier de toutes les connaissances acquises lors des études sur le passage aux grandes surfaces pour le dépôt des couches minces de silicium par PE-CVD.

7.7 Conclusion

Même sans les améliorations énumérées au paragraphe précédent, les couches de ZnO LP-CVD développées dans notre laboratoire possèdent des propriétés optiques (transparence et diffusion de la lumière) et électriques excellentes. Ces couches de ZnO sont parfaitement adaptées à leur utilisation en tant que TCO diffuseur de lumière dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Les performances des cellules utilisant comme TCO les couches de ZnO développées dans notre laboratoire se sont avérées meilleures que celles des cellules pour lesquelles une couche de SnO₂, considéré comme le TCO standard commercial, a été utilisée [Meier 2000; Meier 2002b].

La structure cristallographique du ZnO

Le ZnO possède une structure hexagonale compacte [Kittel 1983]. Deux schémas correspondant à cette structure sont représentés à la Fig. A.1.

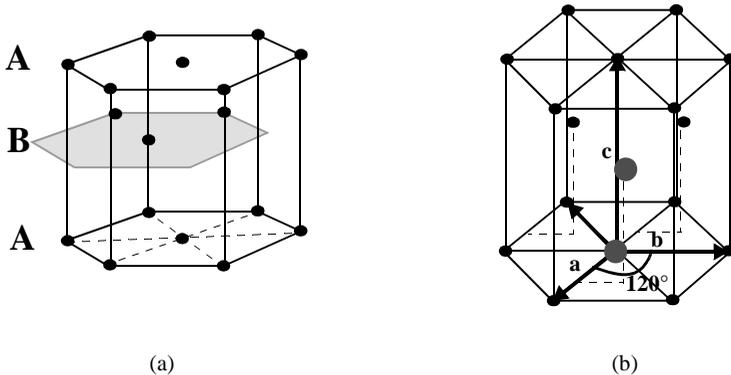


Figure A.1 : Représentations graphiques du système hexagonal compact.

Cette structure consiste en un empilement de type ABAB de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (cf Fig. A.1(a)). Le réseau atomique suit donc le schéma hexagonal simple, mais possède une base formée de deux atomes identiques (les 2 ronds gris sur la Fig. A.1(b)).

La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe \tilde{c} est perpendiculaire au plan de \tilde{a} et \tilde{b} . Les coordonnées du premier atome de la base sont $(0;0;0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3;1/3;1/2)$. Cela signifie que, selon l'axe \tilde{c} , les atomes s'empilent "tous les $1/2\tilde{c}$ ".

Dans le cas du ZnO, les atomes de zinc et d'oxygène suivent ce même schéma, et ont leurs réseaux décalés l'un par rapport à l'autre selon l'axe \tilde{z} .

La notation du système hexagonal comporte 4 indices : (hkil). l'indice h correspond à l'axe a, l'indice k correspond à l'axe b, et l'indice l correspond à l'axe c. L'indice i est égal à : -(h+k).

Le système hexagonal est très difficile à visualiser car les angles de base de ce réseau ne sont pas des angles droits. L'équation (A.1), qui décrit comment calculer l'angle entre 2 plans d'indices (hkil) et (defg) dans le système hexagonal, montre bien la complexité de ce système.

$$\cos\phi = \frac{hd + ke + \frac{1}{2}(hd + kd) + \frac{3}{4}lg\left(\frac{a}{c}\right)^2}{\left(h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4}l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right)^{1/2} \cdot \left(d^2 + e^2 + de + \frac{3}{4}g^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right)^{1/2}} \quad (\text{A.1})$$

Lors de ce travail de thèse, 2 types de plans sont souvent identifiés sur les différents spectres de diffraction, il s'agit des plans (0002) et (11 $\bar{2}$ 0). La Fig. A.2 représente ces 2 plans dans le système hexagonal.

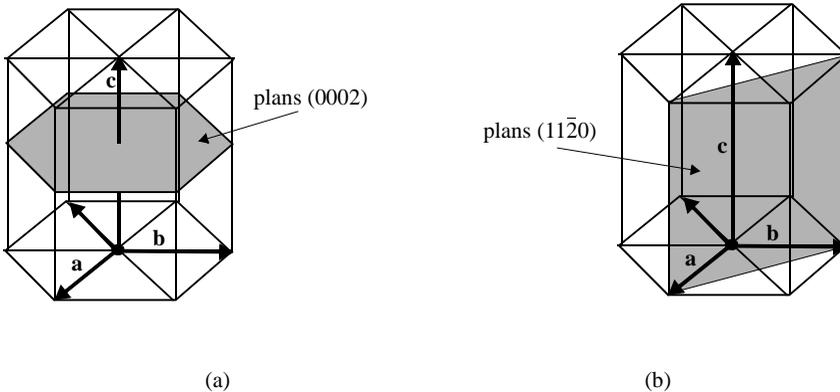


Figure A.2 : (a) Représentation des plans (0002) dans le système hexagonal compact.
(b) Représentation des plans (11 $\bar{2}$ 0) dans le système hexagonal compact.

Les spectres de diffraction des électrons, que l'on peut obtenir à l'aide d'une microscope électronique en transmission (TEM), représentent des cartes de tous les plans qui sont parallèles au faisceau d'électrons. On peut ainsi, en comparant le spectre obtenu avec les différents spectres de

diffraction possibles, donnés dans des tableaux comme celui représenté à la Fig. A.3, déterminer l'orientation des cristaux que l'on observe à l'aide du microscope électronique.

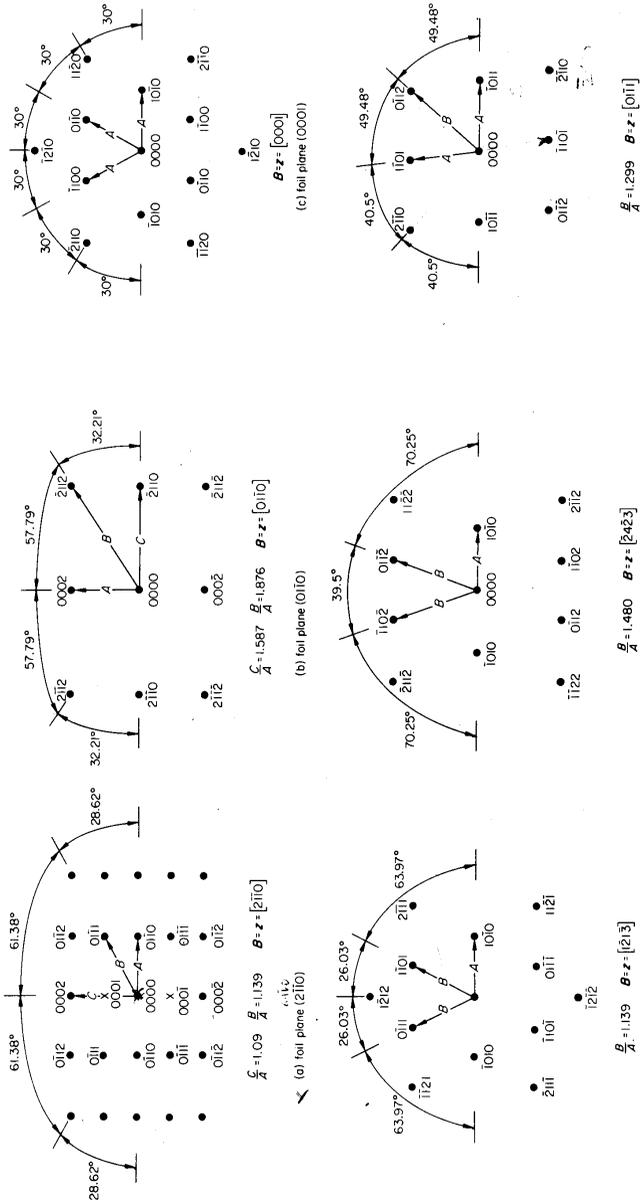


Figure A.3 : Exemples de spectres de diffraction électronique pour la structure hexagonale compacte.

Programme de mesure des angles présents sur une image AFM

Ce programme Matlab a été écrit par Julien Bailat. Il prend en compte chaque point (correspondant à une hauteur z) d'une image AFM et calcule l'angle qu'il y a entre ce point et les points situés autour de lui. Ensuite, il ne retient à chaque fois que l'angle le plus élevé, correspondant en fait à la pente de la surface sur laquelle se situe le point pris en compte. Enfin, à partir de tous les angles calculés, ce programme établit un histogramme de ces angles pour l'image AFM mesurée.

Le code de ce programme est présenté ci-dessous, et un exemple d'historgramme résultant de ce programme est donné à la Fig. 3.5(b).

```
function anglehist(anglspacing)
figure;
[filename,pathname]=uigetfile('*.txt');
if filename~=0
cd(pathname);
pathname
filename
prompt={'Substrate lateral size in nm',...
'Substrate min to max height in nm'};
lineno=[1 1];
def=(',',);
title='Layer info';
resize='off';
fields={'latsize','min2max'};
tempS=cell2struct(inputdlg(prompt,title,lineno,def,resize),fields);
latsize=str2num(tempS.latsize);
min2max=str2num(tempS.min2max);
layer=load(filename);
layer=layer-min(layer(:));
factor=min2max/max(layer(:));
layer=factor*layer;
layersize=size(layer);
intervalle=(latsize)/(layersize(1)-1);
```

```
anglemat=ones(layersize(1));
[fx,fy]=gradient(layer,intervalle,intervalle);
anglemat=90-180/pi*acos(1./(1+fx.^2+fy.^2).^5);
end

z=reshape(anglemat,1,prod(layersize));
maxangle=max(z);
ninterv=maxangle/anglespacing;
subplot(1,2,1);
su=surf(layer);
set(su,'FaceLighting','phong',...
'FaceColor','interp');
rotate3d on
material shiny
shading interp
colormap pink

axis equal;
%X=cat(2,num2str(layerS.subsizenm),' nm');
%Y=X;
%Z=cat(2,num2str(layerS.min2max),' nm');
%set(gca,'XLabel',text('String',X));
%set(gca,'YLabel',text('String',Y));
%set(gca,'ZLabel',text('String',Z));
%set(gca,'Zlim',[min(layerS.surf(:)) max(layerS.surf(:))]);
%title(layerS.originalfilename);
%XLabel('pixels');
%YLabel('pixels');
%ZLabel('pixels');
%set(gca,'Zlim',[1 max(layerS.surf(:))]);

subplot(1,2,2);
hist(z,ninterv);
c=hist(z,ninterv);
dlmwrite('results.txt',c,'\t')
return;
```

Bibliographie

- [Bailat 2002] J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, and A. Shah, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302 (2002), p.1219-1223.
- [Bailat 2003] J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, and A. Shah, *Journal of Applied Physics* 93/9 (2003), p.5727-5732.
- [Beckmann 1987] P. Beckmann and A. Spizzichino, *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces* (Artech House, Inc.,1987).
- [Benedict 1992] J. Benedict, R. Anderson, and S. J. Klepeis, *Proceedings of the Material Research Society Symposium* 254 (1992), p.121.
- [Blaker 1986] K. A. Blaker, B. Wong, P. S. Vijayakumar, and R. D. Wieting, Atlantic Richfield CO (US) (1986), Patent n° EP0204563.
- [Burstein 1954] E. Burstein, *Physical Review* 93 (1954), p.632-633.
- [Caporaletti 1982] O. Caporaletti, *Solid State Communications* 42/2 (1982), p.109-111.
- [Chopra 1983] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102 (1983), p.1-46.
- [Clanget 1973] R. Clanget, *Applied Physics* 2 (1973), p.247-256.
- [Conwell 1950] E. Conwell and V. F. Weisskopf, *Physical Review* 77 (1950), p.388.
- [Coutts 2000] T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li, in *MRS Bulletin* (2000), p.58-65.
- [Cullity 1978] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc.,1978).
- [Ellmer 2001] K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001), p.3097-3108.
- [Erginsoy 1950] C. Erginsoy, *Physical Review* 79 (1950), p.1013.
- [Faÿ 2000] S. Faÿ, S. Dubail, U. Kroll, J. Meier, Y. Ziegler, and A. Shah, *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference 1, Glasgow (UK) (2000)*, p.361-364.
- [Faÿ 2004] S. Faÿ, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, *Proceedings of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok (Thailande) (2004)*, to be presented.
- [Fischer 1996] D. Fischer, S. Dubail, J. A. A. Selvan, N. Pellaton-Vaucher, R. Platz, C. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, and K.-D. Ufert, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D.C. (1996)*, p.1053-1056.

- [Freeman 2000] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, *MRS Bulletin* (2000), p.45-51.
- [Ghandhi 1980] S. K. Ghandhi, R. J. Field, and J. R. Shealy, *Applied Physics Letters* 37/5 (1980), p.449-451.
- [Gordon 1996] R. G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* 426 (1996).
- [Gordon 2000] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* (2000), p.52-57.
- [Groenen 2000] R. Groenen, M. C. M. van de Sanden, J. Löffler, R. E. I. Schropp, and J. L. Linden, *Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2000), p.822-824.
- [Haacke 1976] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* 47/9 (1976), p.4086-4089.
- [Haga 2000] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 214-215 (2000), p.77-80.
- [Heiland 1959] G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stöckmann, in *Solid State Physics; Vol. 8* (1959), p.191-323.
- [Hirschwald 1981] W. Hirschwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, and H. J. Schulz, in *Current Topics in Materials Science; Vol. 7*, edited by E. Kaldis (North-Holland Publishing Company,1981), p.143-482.
- [Holland 1970] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall Ltd ed. (London,1970).
- [Hu 1991a] J. Hu and R. G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* 202 (1991).
- [Hu 1991b] J. Hu and R. G. Gordon, *Solar Cells* 30 (1991), p.437-450.
- [Hu 1992a] J. Hu and R. G. Gordon, *Journal of Applied Physics* 71/2 (1992), p.880-890.
- [Hu 1992b] J. Hu and R. G. Gordon, *Journal of Applied Physics* 72/11 (1992), p.5381-5392.
- [Hu 1992c] J. Hu and R. G. Gordon, *Journal of the Electrochemical Society* 139/7 (1992), p.2014-2022.
- [Kashiwaba 2000] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 221/1-4 (2000), p.431-434.
- [Keppner 1995] H. Keppner, U. Kroll, J. Meier, and A. Shah, *Solid State Phenomena* 44-46 (1995), p.97-126.
- [Kittel 1983] C. Kittel, in *Physique de l'état solide*, edited by Bordas (Paris,1983), p.1-32.

-
- [Kluth 1997] O. Kluth, A. Löfl, S. Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L. Houben, B. Rech, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. Selvan, and H. Keppner, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim CA (1997), p.715-718.
- [Köstlin 1975] H. Köstlin, R. Jost, and W. Lems, *Physica Status Solidi (a)*, 29 (1975), p.87.
- [Lau 1980] C. K. Lau, S. K. Tiku, and Lakin, *Journal of Electrochemical Society* 127/8 (1980), p.1843-1847.
- [Major 1986] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *Applied Physics Letters* 49/7 (1986), p.394-396.
- [Manifacier 1982] J. C. Manifacier, *Thin Solid Films* 90 (1982), p.297-308.
- [Meier 1995] J. Meier, S. Dubail, D. Fischer, J. A. A. Selvan, N. Pellaton-Vaucher, R. Platz, C. Hof, R. Flückiger, U. Kroll, N. Wyrsh, P. Torres, H. Keppner, A. Shah, and K.-D. Ufert, Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice (1995), p.1445-1450.
- [Meier 2000] J. Meier, U. Kroll, S. Dubail, S. Golay, S. Faÿ, J. Dubail, and A. Shah, Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2000), p.746-749.
- [Meier 2002a] J. Meier, J. Spitznagel, S. Faÿ, C. Bucher, U. Graf, U. Kroll, and A. Shah, Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans (2002).
- [Meier 2002b] J. Meier, S. Dubail, S. Golay, U. Kroll, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, J. Dubail, and A. Shah, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 74/1-4 (2002), p.457-467.
- [Meier 2003] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Faÿ, T. Moriarty, and A. Shah, Proceedings of the 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka (Japan) (2003), to be published.
- [Minami 1984] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, and S. Takata, *Thin Solid Films* 111 (1984), p.167-174.
- [Minami 1985] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics* 24/10 (1985), p.L781-L784.
- [Minami 1986] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics* 25/9 (1986), p.L776-L779.
- [Minami 2000] T. Minami, *MRS Bulletin* (2000), p.38-44.
- [Morosanu 1990] C. E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Vol. 7 (Elsevier,1990).
-

- [Moss 1954] T. S. Moss, Proceedings of the Physical Society London B76 (1954), p.775-782.
- [NIST] Site internet du National Institute of Standards and Technology, <http://www.eeel.nist.gov/812/hall.html>
- [Oda 1985] S. Oda, H. Tokunaga, N. Kitajima, J.-i. Hanna, I. Shimizu, and H. Kokado, Japanese Journal of Applied Physics 24/12 (1985), p.1607-1610.
- [Orton 1980] J. W. Orton and M. J. Powell, Rep. Prog. Phys. 43 (1980), p.1265.
- [Pellaton-Vaucher 1998] N. Pellaton-Vaucher, Thesis, Université de Neuchâtel (1998).
- [Pierson 1999] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition* (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [Poruba 1998] A. Poruba, Z. Remes, J. Springer, M. Vanecek, A. Fejfar, J. Kocka, J. Meier, P. Torres, and A. Shah, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion I, Vienna, Austria (1998), p.781-784.
- [Putley 1960] E. Putley, *The Hall Effect and Related Phenomena* (Butterworths, London, 1960).
- [Qu 1993] Y. Qu, T. A. Gessert, K. Ramanathan, R. G. Dhere, R. Noufi, and T. J. Coutts, Journal of Vacuum Science Technology A 11/4 (1993), p.996-1000.
- [Rech 1997] B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, A. Löffl, O. Kluth, W. Reetz, and H. Wagner, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim CA (1997), p.619-622.
- [Roth 1981a] A. P. Roth and D. F. Williams, Journal of Applied Physics 52/11 (1981), p.6685-6692.
- [Roth 1981b] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, Solid State Communications 39 (1981), p.1269-1271.
- [Roth 1982] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, Physical Review B 25/12 (1982), p.7836-7839.
- [Selvan 1998] J. A. A. Selvan, Ph.D. Thesis, Université de Neuchâtel (1998) ISBN 3-930803-60-7.
- [Shah 1992] A. Shah, *Matériaux Electroniques Amorphes*, EPFL - Université de Neuchâtel ed. (1992).
- [Shealy 1981] J. R. Shealy, B. J. Baliga, R. J. Field, and S. K. Ghandhi, Journal of the Electrochemical Society 128/3 (1981), p.558-561.
- [Smith 1983] F. T. J. Smith, Applied Physics Letters 43/12 (1983), p.1108-1110.
- [Smits 1958] F. M. Smits, The Bell System Technical Journal 37 (1958), p.711-718.

-
- [Spitzer 1957] W. G. Spitzer and H. Y. Fan, *Physical Review* 106/5 (1957), p.882-890.
- [Springer 2000] J. Springer, A. Poruba, A. Fejfar, M. Vanecek, L. Feitknecht, N. Wyrsh, J. Meier, and A. Shah, *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK (2000)*, p.434-437.
- [Springer 2001] J. Springer, A. Poruba, M. Vanecek, S. Faÿ, L. Feitknecht, N. Wyrsh, J. Meier, A. Shah, T. Repmann, O. Kluth, H. Stiebig, and B. Rech, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany (2001)*, p.2830-2835.
- [Staebler 1977] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Applied Physics Letters* 31/4 (1977), p.292-294.
- [Sze 1983] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley Eastern Limited, 1983).
- [Takahashi 1996] K. Takahashi, A. Omura, M. Konagai, A. Yamada, Y. Shinichiro, and M. Yoshino, Konagai Makoto and Yoshida Kogyo KK (1996), Patent n° US5545443.
- [Takata 1986] S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, *Thin Solid Films* 135 (1986), p.183-187.
- [Terrazzoni-Daudrix] V. Terrazzoni-Daudrix, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, to be published.
- [Terrazzoni-Daudrix 2003a] V. Terrazzoni-Daudrix, J. Guillet, M. Ferrelloc, A. Shah, R. Morf, O. Parriaux, J. Monnet, and D. Fischer, *Proceedings of the MRS Spring Meeting 762, San Fransisco, USA (2003)*, to be published.
- [Terrazzoni-Daudrix 2003b] V. Terrazzoni-Daudrix, J. Guillet, X. Niquille, L. Feitknecht, F. Freitas, P. Winkler, A. Shah, R. Morf, O. Parriaux, and D. Fischer, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003)*, to be published.
- [Terrazzoni-Daudrix 2004] V. Terrazzoni-Daudrix, Thesis, Université de Neuchâtel (2004).
- [Vallat-Sauvain 2001] E. Vallat-Sauvain, S. Faÿ, S. Dubail, J. Meier, J. Bailat, U. Kroll, and A. Shah, *Proceedings of the Material Research Society Proc. 664, San Fransisco (2001)*, p.A15.3.1-A15.3.6.
- [van der Pauw 1958a] L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports* 13/1 (1958), p.1-9.
- [van der Pauw 1958b] L. J. van der Pauw, *Philips Technical Review* 20/8 (1958), p.220-224.
- [Vanecek 2003] M. Vanecek, J. Springer, A. Poruba, O. Kluth, T. Repmann, B. Rech, N. Wyrsh, J. Meier, and A. Shah, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, Japan (2003)*, to be published.
-

- [Vescan 1995] L. Vescan, in *Handbook of Thin Films Process Technology; Vol. B* (IOP Publishing Ltd,1995).
- [Vossen 1977] J. L. Vossen, *Physics of Thin Films 9* (1977), p.1.
- [Wenas 1991a] W. W. Wenas, *Japanese Journal of Applied Physics* 30/3B (1991), p.L441-L443.
- [Wenas 1991b] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, *Journal of Applied Physics* 70/11 (1991), p.7119-7123.
- [Wenas 1994a] W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, The Netherlands* (1994).
- [Wenas 1994b] W. W. Wenas, A. De, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 34 (1994), p.313-319.
- [Wolfe 1989] C. M. Wolfe, N. Holonyak, and G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors* (Prentice Hall, New Jersey 07632,1989).
- [Yamada 1991a] A. Yamada, W. W. Wenas, M. Yoshino, M. Konagai, and K. Takahashi, *Japanese Journal of Applied Physics* 30/7A (1991), p.L1152-L1154.
- [Yamada 1991b] A. Yamada, W. W. Wenas, M. Yoshino, M. Konagai, and K. Takahashi, *Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1991), p.1236-1241.
- [Yen 1975] J. C. Yen, *Journal of Vacuum Science Technology* 12/1 (1975), p.47-51.
- [Ziegler 1997] Y. Ziegler, Thesis, Université de Neuchâtel (1997).

Remerciements

Un grand merci à mon directeur de thèse, le Prof. Shah, pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche, et pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de thèse. Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

Merci aux experts, le Prof. Salathé, et les Dr Schmid, Vanecek et Wieting pour le temps qu'ils ont consacré pour ce travail de thèse et la lecture du rapport.

Un merci particulier à Milan Vanecek pour toutes les discussions scientifiques et moins scientifiques, et aussi pour toutes les mesures optiques effectuées sur mes échantillons.

Merci également à Robert Wieting de m'avoir accueillie pendant 6 mois dans son groupe R&D de Siemens Solar à Camarillo, en Californie. Cette expérience fut très enrichissante, tant du point de vue scientifique que humain.

Le groupe "Thin-Film Silicon and Photovoltaics" du prof. Shah est un groupe où il fait bon travailler et rire. Je tiens à remercier tous mes collègues pour entretenir ce climat de travail si sympathique et la tradition ô combien importante des apéros! ... en particulier:

Merci au "Team ZnO"!

Ulli Kroll, mon chef de projet, pour m'avoir dirigée et conseillée tout au long de ces années de thèse.

Cédric Bucher, qui est arrivé à point nommé pour me décharger d'une majeure partie de la "techno" et de toute la maintenance qui en découle.

Romain Schlüchter, pour tous les dépôts et mesures de dernières minutes que je n'aurais jamais eu le temps de faire.

Merci à Evelyne Vallat-Sauvain pour ses précieux conseils et discussions notamment sur la cristallographie, et surtout pour tout ce temps consacré à la lecture et à la correction de ma thèse.

Merci à Duduche Dubail et Xavier Niquille pour ... tout: du nettoyage des verres sur lesquels j'ai pu déposer mes quelques 500 couches de ZnO, en passant par les conseils technos bien utiles et les multiples dépôts de cellules solaires sur mes couches de ZnO toutes rugueuses, jusqu'aux petites visites dans le bureau du fond du couloir, histoire de prendre des nouvelles...

Merci également à Luc Feitknecht pour le dépôt de cellules solaires sur mes substrats de ZnO.

Merci à Julien Bailat pour les petits programmes MATLAB qui rendent bien service, à Julien Meier pour les mesures d'ellipso, à Hassan Laaroussi pour le support informatique, et à Jean-Luc Kumin pour les travaux d'atelier.

Merci à Mireille Leboeuf et Massoud Dadras pour la préparation des échantillons TEM et leurs précieux conseils en microscopie.

Merci au personnel administratif de l'IMT, et plus particulièrement Joëlle Banjac, Sylvie Baillood, Brigitte Khan, Sandrine Piffaretti et Martial Racine (merci aussi pour les super sorties de voile!).

Un merci tout particulier à Vanessa et Corinne pour cette amitié qui s'est tissée dans ce bureau du fond du couloir, au fil des années de thèse et des discussions tout azimut.

Merci aussi à Marc pour le soutien logistique ô combien apprécié!

Je tiens également à remercier tous mes amis et ma famille pour leur soutien qu'ils n'ont cessé de m'apporter. Merci Anne, Léo, Christine, Sandra, Gégé, Henri, Marie-Danielle, Lulu, Chatchat, Greg, les scouts, ... merci aux ptits bouts de choux Tibo, Manon, Esteban, Colin, Aloïs, Paul, Camille, Elisa, Seb, Florian, Rachelle, ... qui savent si bien me faire rire et m'évader de la réalité quelquefois un peu trop "terre à terre" de la microstructure colonnaire des couches de ZnO.

Et enfin, un profond merci à Jeff et David, mes artistes de frères, et à mes parents, Yves et Bernadette Faÿ, pour leur soutien permanent tout au long de ma vie, de mes "hauts" mais aussi de mes "bas". Merci pour être là...

Et un bisou tout particulier pour ma maman qui a eu le courage d'éplucher page après page ma thèse, à la chasse aux fautes de français!

Merci à Toi, qui ne m'as jamais jugée...

Curriculum Vitae

FAÏ Sylvie

Née le 31 Juillet 1973

Nationalités Suisse et Française

Célibataire

LANGUES

Français (langue maternelle)

Anglais (lu, parlé, écrit)

Allemand (compréhension orale et écrite)

FORMATION

- 1991 Baccalauréat français type C (Mathématiques - Physique) au Lycée Mme de Staël de St-Julien-en-Genevois, France.
- 1991 Equivalent Maturité Fédérale.
- 1996 Diplôme de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Microtechnique, orientation Produits Intégrés.
- 1998-2004 Travail de thèse au Laboratoire Commun de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel et de l'EPFL.

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

- 1998-2004 Poste d'assistante à l'Institut de Microtechnique de Neuchâtel, dans le groupe "Thin-Film Silicon and Photovoltaics" du professeur A. Shah.
- 1996-1998 Poste d'ingénieur dans le secteur Recherche & Développement de Swisscom, dans le domaine de la sécurité des télécommunications et plus particulièrement des cartes à puces.
- 1994 Stage de un mois au Laboratoire du Traitement de Signaux (prof. M. Kunt) basé sur la correction d'images médicales obtenues par résonance magnétique nucléaire.
- 1994-1995 Travail au service audiovisuel de l'EPFL pour le montage de films et la prise de vue.

EXPERIENCES SUPPLEMENTAIRES

- 1997-1998 Organisation et présentation auprès des jeunes de Genève, d'un jeu de sensibilisation au problème des mines antipersonnel. Projet soutenu par Handicap International Genève.
- 1994 à 1995 Poste de technicienne du direct à la première radio étudiante de Suisse.

- 1993 à 1995 Divers postes dans des comités d'organisation de soirées à l'EPFL (présidente, responsable presse, relations publiques).
- 1991 à 1995 Responsable de l'animation et l'organisation de camps pour les adolescents, dans le cadre du scoutisme.

INTERETS

Evolution et intégration de la technologie solaire, ainsi que son impact sur l'environnement.

Technologie médicale (implants, outils, ...).

PUBLICATIONS

S. Faÿ, S. Dubail, U. Kroll, J. Meier, Y. Ziegler, and A. Shah, "Light Trapping Enhancement for Thin-Film Silicon Solar Cells by Roughness Improvement of the ZnO front TCO", Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (UK), 2000, 1, 361 - 364.

S. Faÿ, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, "Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells", Proceedings of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok (Thaïlande), 2004, to be presented.

E. Vallat-Sauvain, S. Faÿ, S. Dubail, J. Meier, J. Bailat, U. Kroll, and A. Shah, "Improved interface between front TCO and microcrystalline silicon p-i-n solar cells", Proceedings of the Material Research Society Proc., San Fransisco, 2001, 664, A15.3.1 - A15.3.6.

J. Meier, J. Spitznagel, S. Faÿ, C. Bucher, U. Graf, U. Kroll, and A. Shah, "Enhanced Light-Trapping for Micromorph Tandem Solar Cells by LP-CVD ZnO", Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, 2002.

J. Meier, S. Dubail, S. Golay, U. Kroll, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, J. Dubail, and A. Shah, "Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells 74/1-4 (2002) 457-467.

J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Faÿ, T. Moriarty, and A. Shah, "High-efficiency amorphous and "micromorph" silicon solar cells", Proceedings of the 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka (Japan), 2003, to be published.