



Département de Métallurgie  
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

**Mémoire de projet de fin d'études**  
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

***Etude des propriétés structurales et optiques  
des couches minces du nano-composite SiO<sub>2</sub>-  
SiC en vue de l'application comme couche  
antireflet des cellules solaires***

Présenté et soutenu publiquement le 30/08/2020 par :

**Soumia ACHEROUF**

**Composition du jury :**

Président	M. Mohamed CHITROUB	Professeur – ENP
Promotrice	Mme. Isma BOZETINE	Maitre de recherche A – CRTSE
Co-Promoteur	M. Fatah HELLAL	Professeur – ENP
Examineur	M. Abderrahmane DAIMELLAH	Docteur – ENP
Examineur	M. Choayb BOUHAFS	Docteur – ENP





Département de Métallurgie  
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

**Mémoire de projet de fin d'études**  
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

***Etude des propriétés structurales et optiques  
des couches minces du nano-composite SiO<sub>2</sub>-  
SiC en vue de l'application comme couche  
antireflet des cellules solaires***

Présenté et soutenu publiquement le 30/08/2020 par :

**Soumia ACHEROUF**

**Composition du jury :**

Président	M. Mohamed CHITROUB	Professeur – ENP
Promotrice	Mme. Isma BOZETINE	Maitre de recherche A – CRTSE
Co-Promoteur	M. Fatah HELLAL	Professeur – ENP
Examineur	M. Abderrahmane DAIMELLAH	Docteur – ENP
Examineur	M. Choayb BOUHAFS	Docteur – ENP

**ملخص:** في هذا العمل، قمنا بتطوير ودراسة الخصائص الهيكلية والبصرية لأغشية ثاني أكسيد السيليكون-كربيد السيليكون الرقيقة المضادة للانعكاس والمخصصة للاستخدام الكهروضوئي. تم إجراء ترسيب ثاني أكسيد السيليكون-كربيد السيليكون بنجاح باستخدام تقنية الترسيب الفيزيائي: الرش المهبطي بتقنية التردد المتناوب. تم إجراء العديد من ترسبات طبقة ثاني أكسيد السيليكون-كربيد السيليكون بسمك يتراوح بين 73.9 و124 نانومتر على ركائز مختلفة مثل الزجاج والسيليكون أحادي البلورية (100). تتبع ترسيب الطبقة الرقيقة العديد من تقنيات التوصيف: المسح المجهر الإلكتروني، التحليل الكيميائي الأولي، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية وقياس الانعكاس والنفاذية عن طريق التحليل الطيفي. تم خلال هذا العمل تسليط الضوء على معاملين تجريبيين: زمن الترسيب والتلدين، لدراسة تأثيرهما على السلوك الانعكاسي لطبقات ثاني أكسيد السيليكون-كربيد السيليكون المنتجة. تم تسجيل تحسن كبير في الخصائص البصرية حيث تمكنا من تحقيق نسبة انعكاس تعادل 6.29%.

**الكلمات الدالة:** الخلايا الكهروضوئية، نانو مركب، طبقة مضادة للانعكاس، الانعكاس الضوئي، تقنية الرش المهبطي،

**ABSTRACT :** In this work, we have undertaken the deposition and study of the structural and optical properties of thin anti-reflective SiO<sub>2</sub>-SiC films, intended for photovoltaic use. The deposition of SiO<sub>2</sub>-SiC has been carried out successfully using the physical deposition technique : RF magnetron sputtering. Several deposits of the SiO<sub>2</sub>-SiC layer with a thickness varying between 73.9 and 124 nm have been carried out on various substrates such as glass and monocrystalline silicon (100). The deposition of SiO<sub>2</sub>-SiC has been followed by a multitude of characterization techniques ; SEM scanning electron microscopy, EDS elementary chemical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy FTIR, X-ray diffraction and measurement of reflectance and transmittance by spectroscopy. Two experimental parameters were brought into light during this work : the deposition time and the annealing, in order to study their influence on the reflective behavior of the SiO<sub>2</sub>-SiC layers produced. Significant improvement in optical properties was recorded as we were able to achieve a reflectance equivalent to 6.29%.

**KEY WORDS :** Photovoltaic cell, SiO<sub>2</sub>-SiC nano-composite, Thin layer, Anti reflection, Optical losses, RF magnetron sputtering.

**RESUME :** Dans ce travail, nous avons entrepris le dépôt et l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces antireflets SiO<sub>2</sub>-SiC, destinées à l'emploi photovoltaïque. La croissance de SiO<sub>2</sub>-SiC a été réalisée à l'aide de la technique de dépôt par voie physique : pulvérisation cathodique RF magnétron. Plusieurs dépôts de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC d'épaisseur variant entre 73.9 et 124 nm ont été réalisées sur divers substrats et états de surface tels que le verre et le silicium monocristallin (100) : plat et texturisé. Le dépôt du SiO<sub>2</sub>-SiC a été suivi par plusieurs techniques de caractérisation ; microscopie électronique à balayage MEB, analyse EDS, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, diffraction des rayons X et mesure de réflectance et de transmittance par spectroscopie. Le temps de dépôt et le recuit ont été mis en jeu afin d'étudier leur influence sur le comportement à la réflexion des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC élaborées. Une amélioration significative des propriétés optiques a été enregistrée où nous avons pu atteindre un taux de réflectance équivalent à 6.29 %.

**MOTS CLES :** Cellule photovoltaïque, pertes optiques, nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC, couche antireflet, pulvérisation cathodique RF magnétron.

## *Remerciements*

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au sien de la division Couches Minces, Surfaces et Interfaces (CMSI) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Je voudrais remercier du fond du cœur, Madame **BOZETINE Isma**, Maitre de recherche A au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteur pour l'Energétique, ma promotrice de mémoire, qui m'a fait confiance en m'accueillant au sien de son équipe. Je la remercie également de m'avoir dirigée, encouragée, conseillé et accompagnée durant tout le long de ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur **HELLAL Fatah**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, co-promoteur de mémoire, pour sa grande disponibilité, son esprit critique, ses pertinents conseils et son aide très précieuse dans la réalisation de ce travail. Merci beaucoup monsieur.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **CHITROUB Mohamed**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **DAIMELLAH Abderrahmane** et Monsieur **BOUHAFS Choayb**, Docteurs à l'école nationale polytechnique, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'évaluer en tant qu'examineurs.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame **KACI Samira**, Maître de recherche A au CRTSE, et à Monsieur **KEFFOUS Aissa**, Directeur de recherche au CRTSE, pour leurs aides, gentillesse et bien vaillance.

Je finis par remercier ceux qui me sont les plus chers, mes parents, pour leur confiance et soutien permanent. J'espère qu'ils trouveront en ce modeste travail une récompense de ce qu'ils ont fait pour moi.

## *Dédicaces*

*A mes chers parents,*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer le respect, l'estime et l'amour que j'ai pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tous vos sacrifices, votre confiance, votre tendresse, votre soutien et vos prières tout au long de mes études. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de votre amour.*

*Que ce modeste travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,*

*Merci d'être toujours là pour moi. Que dieu vous accorde santé, bonheur et longue vie.*

*Je vous aime.*

# Table des matières

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Introduction Générale : ..... 12

## Chapitre 01 : Etude bibliographique sur le photovoltaïque

1.1.	Introduction.....	15
1.2.	Gisement solaire.....	15
1.3.	Cellules photovoltaïques.....	16
1.3.1.	Silicium comme matériau de base.....	16
1.3.1.1.	Le silicium cristallin.....	16
1.3.1.2.	Le silicium amorphe.....	17
1.3.2.	Technologies de cellules photovoltaïques.....	17
1.3.2.1.	Première génération.....	17
1.3.2.2.	Deuxième génération.....	18
1.3.2.3.	Troisième génération.....	18
1.3.3.	Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	19
1.3.3.1.	Diffusion.....	20
1.3.3.2.	Métallisation.....	22
1.3.4.	Paramètres d'une cellule photovoltaïque.....	24
1.4.	Pertes optiques.....	26
1.5.	Technologies limitant les pertes optiques.....	27
1.5.1.	Texturisation.....	27
1.5.2.	Couche antireflets.....	29
1.6.	Conclusion.....	31

## Chapitre 02 : Matériaux et méthodes expérimentales

2.1.	Introduction.....	33
2.2.	Techniques de synthèse.....	33
2.2.1.	Préparation des substrats.....	33
2.2.2.	Nettoyage.....	34
2.2.3.	Texturisation.....	34
2.3.	Elaboration des couches minces.....	34
2.3.1.	Pulvérisation cathodique.....	35
2.3.2.	Radiofréquence RF.....	36
2.3.3.	Magnétron.....	37

2.3.4.	Recuit des couches .....	38
2.4.	Préparation des diodes .....	38
2.5.	Techniques de caractérisation.....	40
2.5.1.	Caractérisations structurales .....	40
2.5.1.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique élémentaire (EDS) .....	40
2.5.1.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	42
2.5.1.3.	Diffraction des rayons X (D.R.X) .....	43
2.5.2.	Caractérisations optiques.....	44
	Réflexivité.....	44
2.6.	Conclusion .....	45
<b>Chapitre 03 : Résultats et discussions</b>		
3.1.	Introduction.....	47
3.2.	Etude structurale des couches SiO <sub>2</sub> -SiC déposées par pulvérisation RF magnétron 47	47
3.2.1.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB .....	47
3.2.2.	Composition atomique des couches réalisées.....	51
3.2.3.	Analyse des liaisons atomiques par FTIR.....	53
3.2.4.	Caractérisation par diffraction des rayons X .....	54
3.3.	Etude optique des couches SiO <sub>2</sub> -SiC .....	56
3.3.1.	Etude de l'influence du recuit sur la réflectance des couches déposées .....	56
3.3.2.	Etude de l'influence du temps de dépôt de la couche mince SiO <sub>2</sub> -SiC .....	57
3.3.2.1.	Caractérisation de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC par réflectance .....	57
3.3.2.2.	Caractérisation de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC par transmittance .....	60
3.3.3.	Etude de l'influence du taux de SiC.....	61
3.3.3.1.	Influence du taux de SiC sur la réflectance .....	61
3.3.3.2.	Influence du taux de SiC sur la transmittance .....	62
3.4.	Conclusion .....	62
	<i>Conclusion générale</i> .....	64
	Bibliographie .....	67



## **LISTE DES TABLEAUX :**

**Tableau 1. 1:** Rendement des différents types de cellules photovoltaïques. ....19

**Tableau 3. 1:** Epaisseurs des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC obtenues en fonction des temps de dépôts sur différent type de substrat. ....51

**Tableau 3. 2:** Compositions atomique (at%) et massique (mass.%) déterminées par EDS des couches SiO<sub>2</sub>-SiC déposé pendant 10, 15 et 20 minutes. ....53

**Tableau 3. 3:** Réflectance pondérée de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC des échantillons pour les trois temps de dépôt avant et après recuit. ....60

**Tableau 3. 4:** Mesures de réflectance minimale enregistrées pour les couches du nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC réalisés à partir d'une cible de pulvérisation à 3 et 4 brins de SiC. ....62

## LISTE DES FIGURES :

<b>Figure 1. 1 :</b> Spectre représentant l'irradiance solaire sur terre AM1.5 [1].	15
<b>Figure 1. 2 :</b> Cellules photovoltaïques de première génération.	18
<b>Figure 1. 3 :</b> Cellules photovoltaïques de 2 <sup>ème</sup> et 3 <sup>ème</sup> génération.	19
<b>Figure 1. 4 :</b> Principe de l'effet photovoltaïque.	20
<b>Figure 1. 5 :</b> Evolution du niveau de Fermi en fonction du semi-conducteur.	21
<b>Figure 1. 6 :</b> Schématisation en coupe d'une cellule photovoltaïque [12].	23
<b>Figure 1. 7 :</b> Principe de formation de BSF.	24
<b>Figure 1. 8 :</b> Caractéristique I(V) d'une cellule photovoltaïque [13].	25
<b>Figure 1. 9 :</b> Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [14].	26
<b>Figure 1. 10 :</b> Texturisation pyramidale d'angle $\alpha$ de la surface du Silicium.	28
<b>Figure 1. 11 :</b> Photographies MEB de la surface texturisé du silicium [21].	29
<b>Figure 1. 12 :</b> Couche mince entraînant la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis.	30
<b>Figure 2. 1 :</b> Plaquette de silicium monocristallin.	33
<b>Figure 2. 2 :</b> Dispositif de la pulvérisation cathodique (CRTSE).	36
<b>Figure 2. 3 :</b> L'influence de la RF sur le processus de pulvérisation cathodique.	37
<b>Figure 2. 4 :</b> Trajectoire des différentes particules présentes dans l'enceinte lors d'une pulvérisation magnétron.	38
<b>Figure 2. 5 :</b> Dispositif d'évaporation sous vide (CRTSE).	39
<b>Figure 2. 6 :</b> Différents rayonnements émis lors de l'interaction faisceau-matière.	41
<b>Figure 2. 7 :</b> observation en clivage d'un échantillon de Si texturisé [37].	41
<b>Figure 2. 8 :</b> Spectre de rayons X émanant d'un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons [41].	42
<b>Figure 2. 9 :</b> Schéma simplifié d'un spectromètre à transformée de Fourier.	43
<b>Figure 2. 10 :</b> Configuration du montage de diffraction des rayons X en incidence rasante [38].	44
<b>Figure 3. 1 :</b> Vue de surface des images MEB de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC déposée sur du Si plat pour les trois temps de dépôt : (a) 10 min, (b) 15 min et (c) 20 min.	48
<b>Figure 3. 2 :</b> Photographie MEB de la CAR SiO <sub>2</sub> -SiC réalisée sur du Si texturisé pour un temps de dépôt de 10 minutes. (a) vue de surface (b) vue transversale.	49
<b>Figure 3. 3 :</b> Imagerie MEB en vue transversale de la CAR SiO <sub>2</sub> -SiC réalisée sur du Si plat pour un temps de dépôt de 15 minutes.	49
<b>Figure 3. 4 :</b> Photographie MEB de la CAR SiO <sub>2</sub> -SiC réalisée sur du Si texturisé pour un temps de dépôt de 15 minutes. (a) vue de surface. (b) et (c) vues transversales.	50
<b>Figure 3. 5 :</b> Photographie MEB de la CAR SiO <sub>2</sub> -SiC réalisée sur du Si texturisé pour un temps de dépôt de 20 minutes. (a) vue de surface (b) vue transversale.	51
<b>Figure 3. 6 :</b> Spectre EDS des couches SiO <sub>2</sub> -SiC déposées sur du Si plat à 1000°C pour les trois temps de dépôt : (a) 10 min, (b) 15min et (c) 20min.	52
<b>Figure 3. 7 :</b> Spectres infrarouges des couches SiO <sub>2</sub> -SiC déposées sur du silicium plat avant et après le recuit.	54
<b>Figure 3. 8 :</b> Diagrammes DRX de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC déposée sur du Si plat à une température de recuit de 1000°C.	55
<b>Figure 3. 9 :</b> Spectre de réflectance du Si plat déposé sans recuit et celui du Si plat non déposé en fonction des différentes longueurs d'ondes.	56

<b>Figure 3. 10 :</b> Spectre de réflectance de la CAR déposée sur du Si plat sans recuit ainsi que celui après recuit de 1000°C.....	57
<b>Figure 3. 11 :</b> Spectre de réflectance de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC en fonction des longueurs d'ondes pour les trois temps de dépôt sur des substrat plat (recuit 1000°C).....	58
<b>Figure 3. 12 :</b> Spectre de réflectance de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC en fonction des longueurs d'ondes pour les trois temps de dépôt sur des substrats texturisés. (Après recuit) .....	58
<b>Figure 3. 13 :</b> Spectres de réflectance de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC déposée sur du Si plat et texturisé pour les trois temps de dépôt : (a) 10 min, (b) 15 min et (c) 20 min. ....	60
<b>Figure 3. 14 :</b> Spectre de transmittance en fonction des longueurs d'ondes de la couche SiO <sub>2</sub> -SiC déposée sur de verre.....	61
<b>Figure 3. 15 :</b> Spectres de transmittance des couches obtenues à partir de cible SiO <sub>2</sub> à 3 et 4 brins de SiC. ....	62

## LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES :

<i>Abréviation et Symbol</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
Ag	Argent.	
AM	Air Mass (masse atmosphérique)	
AR	Antireflet	
Ar <sup>+</sup>	Ion d'argon	
a-Si	Silicium amorphe	
BSF	Back surface field (champs électrique arrière)	
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	Trichloréthylène	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acétone	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Isopropanol	
CAR	Couche antireflet	
CdTe	Tellurure de cadmium	
CIS	Cuivre indium sélénium	
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone	
c-Si	Silicium cristallin	
CVD	Chemical vapor deposition	
d	Distance entre le porte-échantillon et la cible	
DC	Courant continu	
d <sub>hkl</sub>	Distance interatomique	
DI	Désionisée	
DRX	Diffraction des rayons X	
EDS	Dpectroscopie à l'énergie dispersif	
FF	Facteur de forme	
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique	
HCl	Chlorure d'hydrogène	
HF	Acide fluorhydrique	
I	intensité du courant	[A]
I <sub>cc</sub>	Courant court-circuit	[A]
I <sub>m</sub>	Courant de puissance maximale fournie	[A]
I <sub>obs</sub>	Courant sous obscurité	[A]
I <sub>ph</sub>	Courant photo-généré	[A]
I <sub>s</sub>	Courant de saturation ou inverse	[A]
I-V	Caractéristique courant-tension	
K	Constatnte de Boltzmann	[J. K <sup>-1</sup> ]
KOH	Hydroxyde de potassium	
LCVD	Laser chemical vapor deposition	
MBE	Molecular beam epitaxy	
MEB	Microscopie électronique à balayage	
Mo	Molybdène	
MOCVD	Metal organic chemical vapor deposition.	
n	Indice de réfraction	
N <sub>2</sub>	Azote.	
NIR	Near infrarouge (infrarouge proche)	
p	Pression	[Pa]

PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition	
$P_g$	Eclairage monochromatique global	
pH	Potentiel d'hydrogène	
$P_{in}$	Puissance incidente	[W]
PLD	Pulsed laser deposition	
$P_m$	Puissance maximale	[W]
$POCl_3$	Trichlorure de phosphore	
PV	Photovoltaïque	
PVD	Physical vapor deposition.	
q	Charge unitaire	[C]
R	Réflectance	
RF	Radiofréquence	[MHz]
$R_p$	Réflectance pondérée	
Si	Silicium	
SiC	Carbure de silicium	
$SiO_2$	Dioxyde de silicium ou silice	
T	Température	[K]
Ta	Tantale	
$TiO_2$	Dioxyde de titane	
UV	Ultraviolet	
V	Tension du courant	[V]
$V_{cc}$	Tension court-circuit	[V]
$V_{CO}$	Tension de circuit ouvert	[V]
VIS	Visible	
$V_m$	Tension de puissance maximale fournie	[V]
W	Tungstène	
$\delta$	Différence de marche optique	
$\eta$	Rendement de conversion.	
$\lambda$	Longueur d'onde.	[m]
$\theta$	Angle de Bragg.	[°]

## Introduction Générale :

L'exploitation à outrance des ressources fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) pour la production d'énergie électrique conduit à l'épuisement de ces dernières et à une hausse des émissions de gaz dans l'atmosphère. Ces gaz, principalement le CO<sub>2</sub>, participent à l'augmentation de la température de l'air et des océans en renforçant l'effet de serre naturellement présent dans l'atmosphère. Les conséquences de cette hausse de température globale sont innombrables et, pour la grande majorité, inquiétantes tant sur le plan environnemental que sociétal. Dans le contexte décrit ci-dessus, il apparaît urgent de développer des moyens de production d'électricité pérennes et plus respectueux de l'environnement, tout en permettant la distribution d'une énergie bon marché.

Les énergies renouvelables, qui sont des flux énergétiques infinis, ont le potentiel de remplir ces objectifs. Parmi elles, figure l'énergie solaire. Elle offre une source d'énergie gigantesque liée au flux de photons continu en provenance de notre étoile et présente l'avantage d'être présente partout autour du globe.

Cependant, pour que l'énergie photovoltaïque soit compétitive devant les autres sources conventionnelles telles que les énergies fossiles, elle doit augmenter la production et améliorer les performances électriques par l'amélioration de la qualité du matériau utilisé, le silicium. Celui-ci occupe aujourd'hui une place prédominante au sein de l'industrie photovoltaïque grâce à ses nombreux avantages : disponibilité, qualité photovoltaïque, multiplicité des formes employées (silicium amorphe, monocristallin ou multicristallin).

Un défi majeur dans l'amélioration des performances et de l'efficacité de conversion de puissance des cellules solaires en silicium est de minimiser la perte de réflexion sur la surface exposée des dispositifs. Afin d'atteindre cet objectif, la surface avant des cellules solaires en Si doit être entièrement recouverte d'une couche antireflet (CAR) qui pourrait être obtenue en choisissant différents matériaux antireflets (AR) et différentes méthodes de revêtement.

La couche antireflet permet de réduire considérablement les pertes optiques. Ces dernières correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés. On peut réduire d'une manière appréciable ces pertes par l'application d'une couche mince d'un diélectrique possédant un indice de réfraction et une épaisseur adéquats. Dans ce cadre, nous avons entrepris une étude théorique et expérimentale sur les couches antireflets du composite SiO<sub>2</sub>-SiC déposées à la surface des photopiles.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'études et la réalisation des films minces du composite SiO<sub>2</sub>-SiC pour application photovoltaïque. Cette attention est notamment motivée par leurs propriétés optiques intéressantes telles que leur faible absorption et leur bon comportement à la réflexion. De plus, les propriétés de la silice et du carbure sont combinées ensemble pour obtenir le composite avec les propriétés souhaitées. L'objectif recherché est d'étudier les propriétés structurales et optiques de ces couches, réalisées par pulvérisation cathodique RF magnétron, pour différents temps de dépôt ainsi que l'effet du recuit pour une température de 1000°C pendant 1 heure.

Le plan de ce travail est structuré de la manière suivante :

Le chapitre 01 présente des généralités sur la cellule photovoltaïque : sa source d'énergie, son matériau de base, ses différents types, son fonctionnement et caractéristiques.

Nous y abordons le principe de conversion photovoltaïque, les paramètres caractéristiques ainsi que les différentes causes de pertes optiques influençant l'efficacité et le rendement de conversion.

Le chapitre 02 traite des mécanismes de synthèse et de dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron, et des conditions de préparation des couches minces  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ , suivis de la description du processus de réalisation des contacts métalliques et des différentes techniques de caractérisation structurales et optiques :

- La microscopie électronique à balayage qui permet d'analyser la morphologie et l'épaisseur des couches.
- La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie qui permet de déterminer la composition chimique des couches.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour déterminer la nature des liaisons chimiques des couches.
- La diffraction des rayons X pour étudier la croissance cristallographique des couches.
- La spectroscopie UV-VIS-NIR pour les mesures de réflectance.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la présentation et à l'interprétation des caractérisations des propriétés structurales et optiques des couches minces  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . Nous commencerons par exposer les résultats obtenus sur la synthèse physique des films. Ensuite, grâce aux techniques des caractérisations décrites dans le chapitre 02, nous étudierons le comportement structural et optique des couches réalisées en fonction des paramètres expérimentaux mis en jeu.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale qui permet de faire la synthèse des résultats obtenus et par des perspectives à ce travail.

***Chapitre 01 :***  
***Etude bibliographique sur le***  
***photovoltaïque***



## 1.1. Introduction

Ce chapitre est indispensable à la compréhension du sujet étudié qui est relatif aux couches de  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . Dans ce chapitre, nous commençons par quelques généralités sur la source énergétique alimentant les cellules photovoltaïques puis nous nous intéresserons à donner un rappel sur le matériau de base de ces cellules qui est le silicium. Nous ferons également une présentation des différents types de cellules, du principe de fonctionnement et des principaux paramètres caractéristiques.

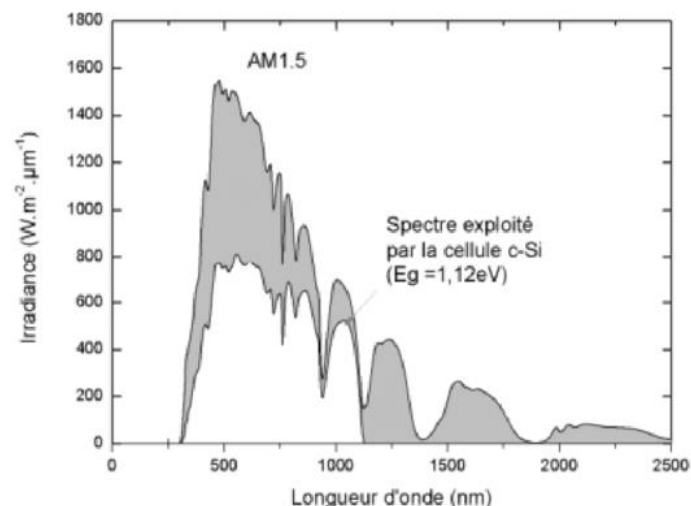
Enfin nous terminerons ce chapitre par énumérer les multiples causes des pertes optiques et les technologies développées afin d'y remédier.

## 1.2. Gisement solaire

Le soleil est l'étoile du système solaire. Considérée comme une étoile de type naine jaune dans la classification astronomique, il fait partie de la galaxie la voie lactée et est situé à environ 30000 années-lumière du centre galactique. C'est une sphère de plasma dont la masse est de l'ordre de  $2.10^{30}$  kg, soit 332500 fois la masse de la terre. Quant à son volume, il pourrait contenir 1300 000 fois celui de la terre.

Le soleil est principalement constitué de gaz : 70% d'hydrogène et 28% d'hélium. Les 2% restants représentent la plupart des autres atomes présents dans l'univers. La fusion continue de ses atomes constituants permet d'atteindre des températures de l'ordre de 20 millions de Kelvin, ce qui se traduit par l'émission d'une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, environ  $4,5 \times 10^{26}$  J chaque seconde. La terre intercepte une toute petite portion de cette énergie rayonnée dans l'espace.

Le rayonnement solaire est composé de longueurs d'onde majoritairement comprises entre  $0.2 \mu\text{m}$  et  $3 \mu\text{m}$ . Ce rayonnement est représenté par un spectre donnant l'irradiance en fonction de la longueur d'onde. Pour le soleil, ce spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température d'environ 5800 K.



*Figure 1. 1: Spectre représentant l'irradiance solaire sur terre AM1.5 [1].*

A la surface de la terre, le spectre solaire n'est pas le même que dans l'espace, car il est pondéré par l'absorption des molécules présentes dans l'atmosphère.

Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM) ou masse atmosphérique. Elle quantifie la puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle  $\alpha$  du soleil par rapport au zénith :

$$AM = 1 / \cos \alpha \quad (I. 1)$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, l'angle  $\alpha$  est donc nul ce qui correspond à la notation AM1, AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère et est utilisée pour prédire le comportement des cellules pour les applications spatiales. Le spectre standard étudié est AM1.5G, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses. Il donne une irradiance de 970 W/m<sup>2</sup> mais cette valeur a été arrondie à 1kW/m<sup>2</sup>.

### 1.3. Cellules photovoltaïques

La cellule photovoltaïque ou encore photopile est l'unité de base des panneaux solaires, dispositif qui transforme en énergie électrique l'énergie lumineuse du soleil. L'illumination de la structure génère un courant ainsi qu'une tension et fournit une puissance électrique au circuit extérieur. Le matériau utilisé doit à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur. De nombreux matériaux et procédés pouvant potentiellement satisfaire ces conditions pour donner une conversion photovoltaïque existent. En pratique les matériaux semi-conducteurs sont les plus utilisés dans ces dispositifs et plus particulièrement le silicium, à cause de son abondance sur terre, sa non toxicité et sa stabilité dans le temps [2].

#### 1.3.1. Silicium comme matériau de base

Le silicium massif domine le marché photovoltaïque actuel depuis de nombreuses années. Cependant, sa bande interdite est légèrement faible pour le fonctionnement optimal des cellules solaires et comme elle est indirecte, son coefficient d'absorption est relativement faible. Néanmoins, l'abondance du silicium sur terre, le fait qu'il soit non toxique et chimiquement stable dans le temps font que les autres matériaux peuvent difficilement rivaliser.

Le silicium est un semi-conducteur ayant une structure de bandes à gap indirect d'une valeur de 1,12 eV à température ambiante ce qui signifie qu'un photon d'une longueur d'onde inférieure à 1107 nm pourra générer une paire électron-trou. On parle de photo-génération [3].

##### 1.3.1.1. Le silicium cristallin

Le silicium cristallin est le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. On en dénombre deux types différents :

**Le silicium monocristallin :** Les plaquettes de silicium utilisées pour la fabrication des cellules photovoltaïques auxquelles nous nous intéressons sont des plaquettes issues de lingots cylindriques obtenus par la technique de tirage selon le procédé Czochralski, une méthode relativement simple permettant d'obtenir des monocristaux de silicium de diamètre de l'ordre de 15-30 cm [4]. Ces lingots sont ensuite découpés en plaquettes à des épaisseurs

variant généralement entre 150 et 300  $\mu\text{m}$  à l'aide d'une scie à fil d'acier lubrifié [5]. Après le sciage, les plaquettes doivent être traitées de manière à éliminer les traits de scie ainsi que les graisses et les effluents de sciage. Elles sont donc nettoyées à l'eau désionisée et subissent ensuite un rodage mécanique à la poudre d'alumine [4].

Ce type de matériaux, qui présente d'excellentes qualités électroniques, permet la fabrication de cellules conventionnelles à haut rendement. Cependant, elles sont bien plus coûteuses que celles en silicium multicristallin.

**Le silicium multicristallin :** la majeure partie de ce matériau est produite par des procédés de solidification de lingots qu'il faut découper ensuite en plaquettes. D'autres méthodes de production se développent, telle que celle du silicium en ruban. Cette méthode consiste à produire directement des plaques minces de silicium en utilisant un ruban de carbone qui passe dans un bain de silicium fondu. Par adhérence, un film de silicium se dépose. Il suffit ensuite de brûler le carbone. Cette technique permet d'éviter l'étape de découpe très préjudiciable. Cependant les plaques résultantes sont de moins bonne qualité (purification moins poussée, cristallisation, homogénéité et état de surface moins bons).

### **1.3.1.2. Le silicium amorphe**

Une autre forme de silicium est également utilisée pour la fabrication des cellules photovoltaïques : le silicium amorphe. Son avantage est qu'il permet le dépôt sur des substrats à bas coûts, typiquement du verre. De plus, grâce à sa bande interdite, plus large de 1.7 eV et son absorption très importante, une couche de quelques microns suffit. Cependant, le principal problème des cellules en a-Si est leur dégradation au cours du temps et leur faible efficacité d'où l'utilisation minime de ces derniers dans le cadre des installations solaires.

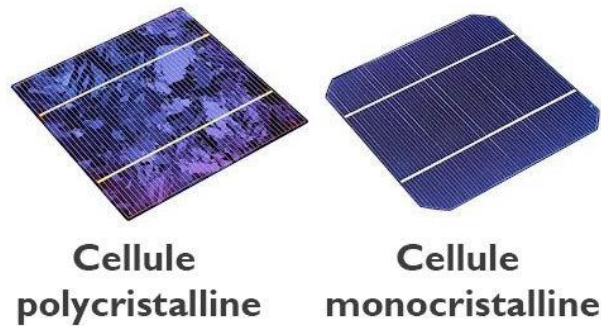
La technologie employée pour la fabrication des cellules en silicium amorphe est considérée l'une des plus respectueuses de l'environnement car elle n'en utilise pas de métaux lourds toxiques tels que le cadmium ou le plomb. Elles sont aujourd'hui principalement employées pour des biens de consommation (montres, calculatrices...).

## **1.3.2. Technologies de cellules photovoltaïques**

### **1.3.2.1. Première génération**

Plusieurs technologies sont actuellement développées pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Les principales technologies industrialisées sont les filières silicium qui regroupent les cellules à base de silicium monocristallin ou multicristallin. Ces cellules sont appelées de première génération et sont basées sur une seule jonction PN :

- Cellule en silicium multicristallin : constitué de multiple monocristaux juxtaposés dans différentes orientations cristallographiques, ce qui donne à la cellule un aspect mosaïque. Ce type de cellule est le plus répandu sur le marché mondial en raison de son bon rendement et des coûts de fabrication relativement bas.
- Cellule en silicium monocristallin : constitué d'un seul cristal. L'absence des défauts dans ce type de cellule permet un meilleur rendement. Néanmoins, il reste assez onéreux en raison de son exigence de grande pureté et de l'importante quantité d'énergie nécessaire à sa fabrication.



*Figure 1. 2 : Cellules photovoltaïques de première génération.*

### 1.3.2.2. Deuxième génération

L'autre technologie en photovoltaïque, représentant la deuxième génération, est celle de la filière des couches minces qui est issue des technologies du revêtement de différents supports : revêtements sur du verre, sur des métaux, sur des plastiques, qui sont des accumulations de couches minces de quelques microns d'épaisseur que l'on peut classer en trois grandes catégories :

Les cellules basées sur le silicium amorphe (a-Si), les cellules basées sur du tellure de cadmium (CdTe), et enfin celles basées sur un alliage de cuivre, d'indium, et de sélénium (CIS) ou de gallium.

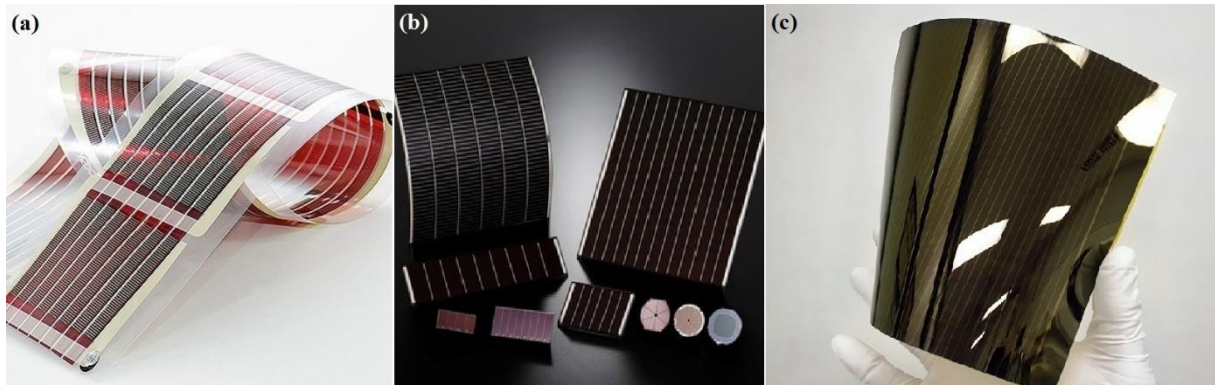
Le principe des cellules en couches minces est basé sur l'utilisation d'un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport au Si cristallin.

### 1.3.2.3. Troisième génération

La troisième génération vise à dépasser la limite maximale du rendement des cellules actuelles qui est d'environ 27%. Plusieurs types de cellules ont fait leur apparition à l'échelle des laboratoires de recherches. Les plus prometteurs sont les suivants :

- Cellules Pérovskites : Une cellule solaire à pérovskite est constituée d'un substrat verre/FTO sur lequel est déposé l'oxyde d'étain dopé au fluor FTO. Une couche de dioxyde de titane  $TiO_2$  est ensuite déposée. Le  $TiO_2$  sert à améliorer le transport d'électrons. La couche active est constituée d'un matériau pérovskite. Les pérovskites ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leur coefficient d'absorption élevé, une grande mobilité de porteurs de charges, une longueur de diffusion de porteurs élevée et un rendement important [6].
- Cellules CZTS : ces cellules sont composées de pellicules fines de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre sur des supports en verre, en plastique, etc. Seul le faible rendement des cellules CZTS pose actuellement problème.
- Cellules multicouches : superposition de multiples cellules aux propriétés différentes (utilisant des bandes d'énergie différentes permettant un balayage plus large du spectre solaire). Ce type de cellules est déjà commercialisé, mais principalement pour des applications spatiales. Les rendements obtenus sous concentration sont très prometteurs.

- Cellules organiques : connues sous le nom cellules colorants ou à polymères, elles présentent des propriétés très intéressantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel. Un rendement nominal voisin de 10 % sera l'objectif à atteindre pour les années qui viennent [7].



**Figure 1.3 :** Cellules photovoltaïques de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> génération.  
 (a) Cellule organique - (b) Cellule couche mince en silicium amorphe - (c) Cellule Pérovskite.

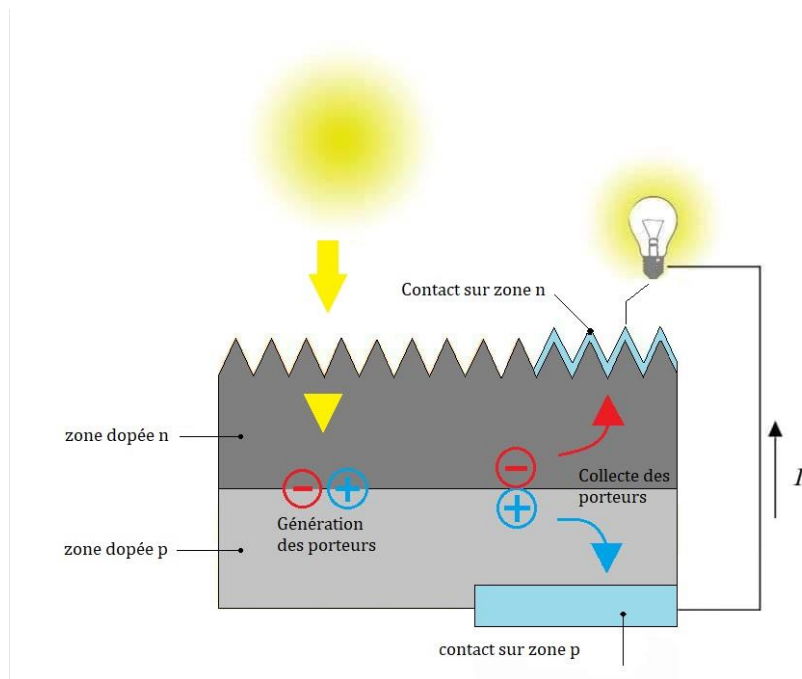
Actuellement, la force motrice principale dans l'énergie solaire photovoltaïque est la technologie de cellule solaire en silicium. En revanche, la technologie de couche mince gagne du terrain car elle offre un rendement élevé et des cellules solaires à faible coût. Le **Tableau 1. 1** résume le rendement des différents types de cellules cité ci-dessus.

**Tableau 1. 1:** Rendement des différents types de cellules photovoltaïques.

Type	Rendement en laboratoire	Rendement (module commercial)
<b>1<sup>ère</sup> génération</b>		
<i>Silicium monocristallin</i>	25%	17-20%
<i>Silicium multicristallin</i>	20%	16-18%
<b>2<sup>ème</sup> génération</b>		
<i>Silicium amorphe</i>	13%	6-7%
<i>CdTe</i>	16%	6-9%
<i>CIS</i>	19%	9-11%
<b>3<sup>ème</sup> génération</b>		
<i>Cellule Pérovskite</i>	22%	-
<i>Cellules CZTS</i>	7.6% (2016)	-
<i>Cellules multicouches</i>	39%	-
<i>Cellules organiques</i>	5%	-

### 1.3.3. Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Le principe de fonctionnement de la cellule est basé sur l'effet photovoltaïque découvert en 1839 par *Antoine et Alexandre Becquerel*. Ce phénomène se manifeste quand un photon est absorbé et est converti en charge électrique. L'effet photovoltaïque est caractérisé par l'apparition d'une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques ou semi-conductrices de composition différentes, lorsqu'elles sont placées sous éclaircissement [5].



**Figure 1. 4 :** Principe de l'effet photovoltaïque.

Afin d'assurer un bon rendement de conversion énergétique, le dispositif photovoltaïque doit permettre ce qui suit :

- L'absorption de l'énergie lumineuse incidente.
- La conversion de cette énergie absorbée en énergie chimique via la création de porteurs de charge libres.
- Le transport des charges libres à travers le substrat.
- La collecte des porteurs de charge libres.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons au silicium semi-conducteur possédant, à 0K, une bande de valence remplie d'électrons et une bande de conduction vide, ces deux bandes étant séparées par une bande interdite appelée « gap » dont l'énergie est de 1.12 eV à 300K. Quand un photon incident interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie à l'électron. L'énergie des photons absorbés doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap afin de pouvoir générer un électron libre dans la bande de conduction ce qui laisse un trou dans la bande de valence. Le duo électrons-trou s'appelle un exciton [5].

L'extraction des porteurs de charge est permise par l'établissement d'un champ électrique permanent dans le matériau via la création d'une jonction P-N.

### 1.3.3.1. Diffusion

Dans un photo-générateur, c'est la création d'une différence de potentiel entre ses bornes qui permet la circulation du courant. Cette différence de potentiel est donc possible à obtenir par dopage (réalisation d'une structure de diode) des parties avant et arrière de la plaquette de silicium [8].

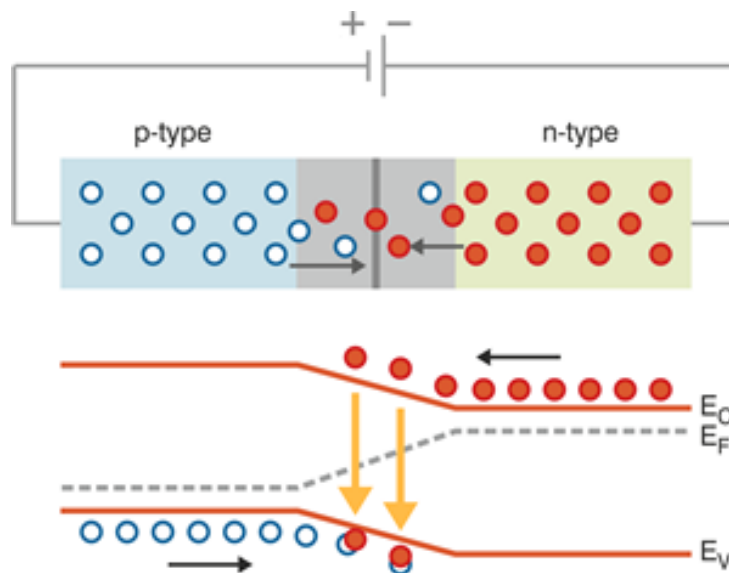
La face supérieure de la plaquette de silicium, qui est tétravalente, est dopée par un élément pentavalent comme l'arsenic As, le phosphore P ou l'antimoine Sb. Dans notre cas, c'est le phosphore qui est utilisé. Les atomes insérés dans le réseau cristallin en position

substitutionnelle formeront quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium permettant ainsi au cinquième électron de circuler librement. Ce dopage de type N permet l'obtention d'une quantité d'électrons libres supérieure à celle du silicium intrinsèque (non dopé). L'énergie de l'électron supplémentaire se situe juste en dessous de la bande de conduction rapprochant ainsi le niveau de Fermi à cette dernière. Pour y accéder, il lui suffira d'acquiescer une faible énergie supplémentaire ( $\Delta E \approx 0.01 \text{ eV}$ ).

Pour ce qui est de la face inférieure de la plaquette, elle est dopée P : par un élément trivalent comme le gallium (Ga), l'aluminium (Al), le bore (B) ou l'indium (In).

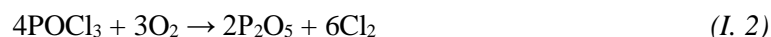
Les plaquettes de Si que nous allons utiliser sont dopées au bore ; ce dernier possède trois électrons de valence, il lui manque alors un électron pour compléter les quatre liaisons covalentes avec les atomes de silicium voisins. Un trou est donc créé dans la structure, ce qui mène à une densité d'électrons inférieure à celle du silicium pur. Ce trou crée un nouveau niveau d'énergie voisin de la bande de valence ( $\Delta E \approx 0.05 \text{ eV}$ ).

A l'interface entre ces deux zones apparaît un champ électrique localisé. Ce champ résulte de l'apparition d'une zone appelée zone de charge d'espace provoquée par la diffusion des trous de la région P vers la région N laissant derrière eux des atomes ionisés, et la diffusion des électrons de la région N vers la région P laissant derrière eux des charges positives [9].



**Figure 1.5 :** Evolution du niveau de Fermi en fonction du semi-conducteur.

Au sein du CRTSE, les plaquettes de silicium sont d'abord dopées au bore, elles sont donc de type P. Elles subissent ensuite un traitement thermique visant à doper sa surface en phosphore, pour former l'émetteur. La diffusion du phosphore se fait par voie gazeuse, et utilise le précurseur  $\text{POCl}_3$  qui, en présence d'oxygène, forme un verre constituant la source dopante, suivant la réaction suivante :



Le chlore formé est évacué vers l'extérieur alors que l'anhydride phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) se pose sur toute la surface de la plaquette et s'associe aux atomes de silicium de surface pour donner du phosphore et du  $\text{SiO}_2$ , selon la réaction suivante :



Cette étape de diffusion est suivie d'une désoxydation de deux minutes dans un bain de HF concentré à 5 % afin d'éliminer le verre de phosphore  $P_2O_5$  présent sur les surfaces [5].

La collecte des porteurs est faite au moyen d'électrodes métalliques. A ce stade, si on fait la métallisation il y aura un court-circuit, car pendant la formation de la jonction N+P, les parois des plaquettes n'ont pas été protégées, donc les faces et les parois sont liées. On doit donc ôter le dopage N des parois. Pour ce faire on utilise un Plasma Etcher, les plaquettes sont superposées les unes sur les autres et empilées, de sorte que le plasma ne s'introduise pas sur les faces et ne touche que les parois.

Il existe d'autres techniques pour la formation de la jonction comme la diffusion par spin-on, l'implantation ionique ou, pour un rendement de production élevé, les méthodes de sérigraphie ou spray [10].

### 1.3.3.2. Métallisation

L'élaboration des contacts est une des étapes clés dans le processus de fabrication des cellules photovoltaïques. Ces contacts métalliques servent à collecter le courant des porteurs photo-générés.

Différents procédés sont utilisés pour réaliser les contacts, dont l'électrolyse, l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et la sérigraphie. Actuellement, la méthode la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque est la sérigraphie en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son bas coût.

La sérigraphie est un procédé d'impression utilisant un écran constitué d'un maillage qui laisse passer une pâte métallique à l'aide d'une raclette afin de réaliser le motif de grille souhaité.

- Métallisation avant : Les contacts avant sont réalisés avec une pâte à base d'argent au travers d'une grille.

- Métallisation arrière : Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur la quasi-totalité de la face arrière.

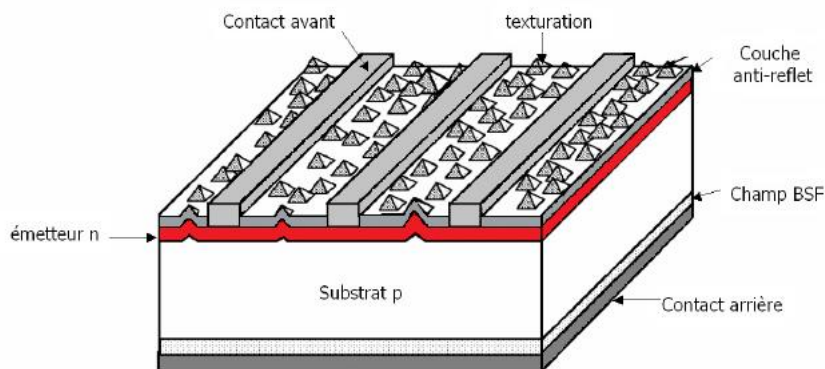
Une large gamme de pâtes métalliques est disponible sur le marché. Les constituants principaux de ces pâtes sont [11] :

- Particules métalliques, dont la taille est généralement comprise entre 1 et  $7\mu\text{m}$ .
- Fritte de verre, typiquement des verres de silicates, pour permettre la pénétration de la pâte au travers de la couche diélectrique.
- Solvant, pour éviter l'agglomération des particules métalliques.
- Agents liants assurant la cohésion et l'ajustement de la viscosité de la pâte.

Les contacts sont formés lors de l'étape du recuit. Après le dépôt de la pâte, une première étape de séchage dans une étuve à  $150^\circ\text{C}$  est réalisée pour permettre l'évaporation des solvants. Le recuit est réalisé ensuite dans un four à passage à recuit rapide [11], durant lequel sont assurés la formation du Al-BSF en face arrière et du contact en face avant (grille collectrice).

La **Figure 1. 6** montre l'architecture d'une cellule photovoltaïque typique avec la texturisation, la couche antireflet, les électrodes sur les faces avant et arrière.





**Figure 1. 6 :** Schématisation en coupe d'une cellule photovoltaïque [12].

### 1.3.3.3. Champ électrique arrière (BSF)

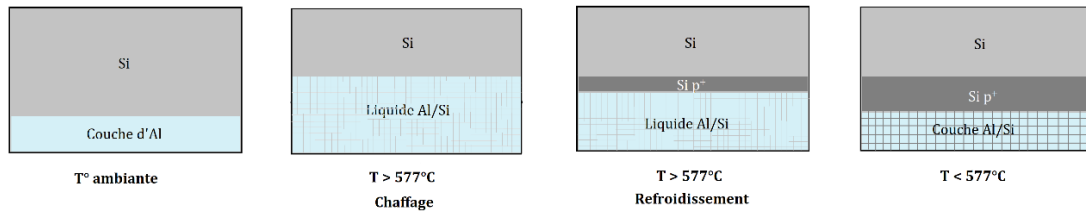
L'absorption de tout le rayonnement pénétrant dans la cellule est essentielle pour obtenir le meilleur rendement possible. Pour cela et afin de réduire le taux de recombinaison sur la surface arrière, cette dernière doit être passivée par gradient de dopage : Champ électrique arrière (BSF : *Back Surface Field*). [2]

Un BSF consiste en une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule ayant le même type de dopage que le substrat conduisant à une structure  $pp^+$ . La barrière de potentiel créée entre les régions fortement et faiblement dopées maintient les porteurs minoritaires dans la région faiblement dopée, éloignés du contact de la face arrière.

Le BSF le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque est réalisé en déposant une couche d'aluminium par sérigraphie, suivie d'un traitement thermique conduisant à un alliage silicium/aluminium. La plaquette de silicium recouverte d'aluminium est portée à une température supérieure à celle de l'eutectique Al-Si ( $577^\circ\text{C}$ ), lorsque le substrat est refroidi doucement, la concentration de silicium dans la phase liquide diminue, suivant le Liquidus du diagramme binaire Al-Si. Le silicium en excès est épitaxié à l'interface Si/liquide. La couche de silicium recristallisée est dopée à l'aluminium jusqu'à la solubilité limite propre à cette température. Quand la température eutectique est atteinte, le liquide restant (avec la composition de l'eutectique) est solidifié sans croissance supplémentaire de silicium [2].

Le profil de recuit et de descente en température est un élément clé de la fabrication de bons BSF, trois couches distinctes engendrent :

- Le BSF stricto sensu qui est une couche de silicium épitaxiée très dopée (par l'aluminium) de quelques  $\mu\text{m}$ .
- Un alliage Al-Si (plus de 80 % d'Al) également de quelques  $\mu\text{m}$ .
- Un agrégat de particules d'aluminium, d'alumine et de traces de silicium de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ .



**Figure 1. 7 : Principe de formation de BSF.**

### 1.3.4. Paramètres d'une cellule photovoltaïque

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est la jonction P-N. C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance électrique. Sous l'effet d'une polarisation électrique inverse. Elle produit un courant, obéissant à une variation non linéaire, appelé courant sous obscurité [25] donné par la relation :

$$I_{obs} = I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (I. 4)$$

$I_s$  représente le courant inverse de la jonction P-N,  $q$  la charge unitaire,  $K$  la constante de Boltzmann,  $V$  la tension. Le coefficient  $n$  représente le coefficient d'idéalité de la jonction et permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction [13]. Le courant sous obscurité correspond au régime bloqué de la jonction [3] : seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retienne.

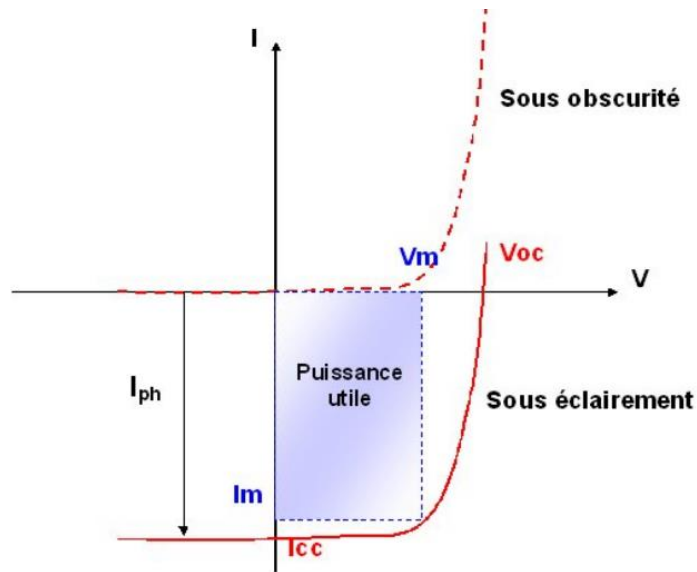
Sous éclaircissement, correspondant au régime passant de la jonction, les piles photovoltaïques génèrent un photo-courant  $I_{ph}$  [25]. La barrière du potentiel est levée. Les paires électrons-trous photo-générées sont donc instantanément séparées par le champ électrique y régnant. Les trous se voient accélérés vers la zone  $P$  et les électrons vers la zone  $N$ . Trous et électrons deviennent alors majoritaires, la présence de contacts ohmiques assurant la collecte des porteurs d'où la création du photo-courant de génération.

La contribution des deux courants, sous obscurité et sous éclaircissement, permet d'obtenir le courant total selon la relation :

$$I(V) = I_{obs}(V) - I_{ph} \quad (I. 5)$$

La caractéristique I-V à l'obscurité fournit également des renseignements sur les phénomènes de conduction dominants dans la cellule étudiée. Les écarts entre les paramètres à l'obscurité et sous éclaircissement peuvent mettre en évidence l'évolution des propriétés du dispositif [24].

Les mesures courant-tension sont généralement faites à l'aide d'un simulateur solaire piloté par un ordinateur sous un programme **EC-LAB** qui permet de traduire les mesures en graphes afin d'observer l'évolution du courant électrique.



**Figure 1. 8 :**Caractéristique  $I(V)$  d'une cellule photovoltaïque [13].

Plusieurs paramètres importants caractérisent la courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque [13] :

- $V_{CO}$  : tension de circuit ouvert, elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclaircissement sans circuit de charge. Cette tension est donnée par la relation :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s} - 1\right) \quad (I. 6)$$

avec :

- $q$  = charge élémentaire ( $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C)
- $I_s$  = courant de saturation.
- $k$  = constante de Boltzmann ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>)
- $T$  = température (K)
- $I_{CC}$  : courant de court-circuit (courant lorsque  $V=0$ ). C'est le courant maximum que l'on peut extraire de la structure et correspond idéalement au courant photo-généré.
- $V_m$  : tension correspondant à la puissance maximale fournie.
- $I_m$  : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit :

$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (I. 7)$$

- FF : facteur de forme, il détermine la qualité électrique de la cellule.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{cc} I_{cc}} \quad (I. 8)$$

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0.89 du fait de la relation exponentielle liant le courant et la tension.

- $\eta$  : le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente

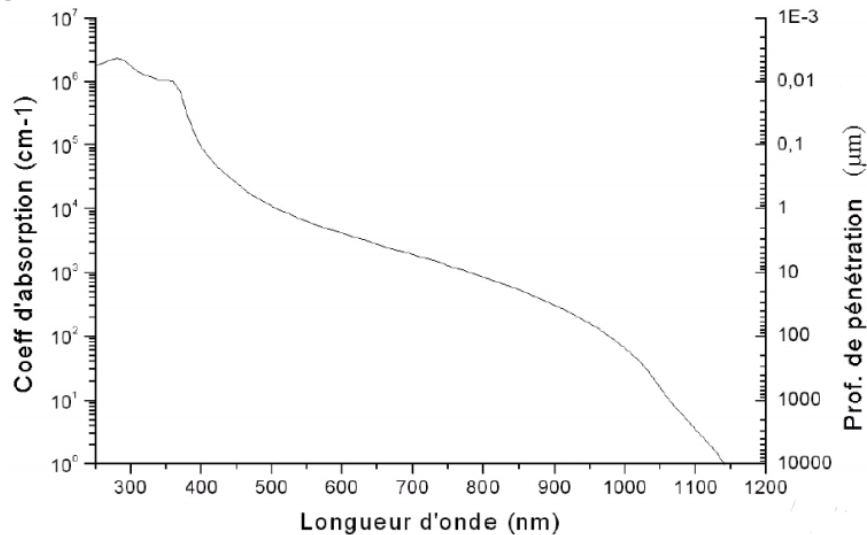
$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{\text{incidente}}} = \frac{P_m}{P_{\text{in}}} = \frac{FF.I_{cc}.V_{co}}{P_{\text{in}}} \quad (I. 9)$$

## 1.4. Pertes optiques

La conversion de la puissance lumineuse éclairant une cellule photovoltaïque en énergie électrique n'est pas totale. De nombreux facteurs entraînent la limitation du rendement de la cellule dont les pertes optiques.

Un rayonnement lumineux formé de photons entrant en contact avec un matériau solide subit trois manifestations : l'absorption, la transmission et/ou la réflexion.

**L'absorption :** Seule la lumière absorbée est restituée sous forme d'énergie électrique. L'efficacité par laquelle le matériau photovoltaïque utilisé transforme l'énergie d'une longueur d'onde en énergie électrique dépend essentiellement de ses caractéristiques. La courbe d'absorption d'une cellule au silicium ne concerne qu'une partie du rayonnement à savoir celle comprise entre 0.35 et 1.1  $\mu\text{m}$  [14].



**Figure 1. 9 :** Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [14].

**La transmission :** considéré comme l'une des causes directes de perte optique, les cellules au silicium cristallin à forte épaisseur (>200 $\mu\text{m}$ ) ne sont pas concernées par cette première car elles ne transmettent pas la lumière, contrairement à d'autres dispositifs comme celles au silicium amorphe où une partie du rayonnement infrarouge peut traverser la base sans être absorbée [1].

**La réflexion :** la réflexion de la lumière peut être spéculaire ou bien diffuse selon la nature de l'interface [15]. Elle dépend de la morphologie de cette dernière, dès que la taille des défauts de l'interface devient inférieure ou de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, elle tend à devenir parfaitement réfléchissante. La réduction de la réflexion de la lumière se fait en intercalant entre la surface réfléchissante et l'air un empilement de matériaux à indice de réfraction différent afin de diminuer le saut d'indice entre les deux milieux.

La plupart des semi-conducteurs possèdent un indice de réfraction élevé (supérieur à 3.0) présentant par conséquent une réflectivité élevée. Cet indice, noté  $n$ , est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le matériau.

Les pertes optiques correspondent donc aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, alors qu'ils auraient pu générer des paires électrons/trous. Elles influent ainsi directement sur le rendement et les performances d'une cellule photovoltaïque en réduisant le courant de court-circuit  $I_{cc}$ .

Les origines possibles de ce phénomène technologique sont [11] :

- La réflexion au niveau de la surface du silicium : Le coefficient de réflexion  $R$  du silicium monocristallin plat est de 30 à 40%, une partie du flux incident est réfléchi et donc perdue. La gravure alcaline ou la texturisation chimique est un moyen courant pour les cellules solaires en silicium monocristallin (c-Si) de créer des surfaces pyramidales, réduisant la réflectance du c-Si à environ 13-15% [16].
- Taux d'ombrage de la surface active de la cellule : Le dépôt des contacts métalliques nécessaire pour la collecte des charges photo-générées entraîne ce qu'on appelle une zone d'ombrage sur la surface exposée de la cellule. Ce problème est présent dans les cellules PV conventionnelles et peut être évité dans les cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités [14].
- La réflexion sur la grille métallique en face avant.
- L'absorption des photons par le métal de la face arrière ainsi que la réflectivité interne au niveau de ce dernier. Une réflectivité effective de 2 % en face avant alliée à une réflectivité interne de 90% en face arrière permet théoriquement d'obtenir une densité de courant de court-circuit de  $41.1 \text{ mA/cm}^2$  [1]
- Les photons ayant une longueur d'onde supérieure à la cellule associée au gap du matériau ne peuvent pas générer de paires électrons/trou.
- Le rendement d'absorption : l'épaisseur finie des cellules peut limiter l'absorption de certains photons. Dans le cas du silicium, du fait de son gap indirect, les photons infrarouges sont particulièrement exposés à ce problème.

Les facteurs de perte sont donc liés d'une part à des limitations propres aux matériaux et d'autre part à la technologie d'élaboration de la cellule. C'est sur ces derniers que se portent la majorité des optimisations des cellules photovoltaïques.

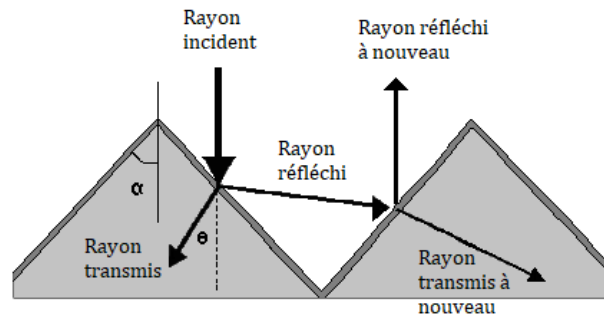
## **1.5. Technologies limitant les pertes optiques**

### **1.5.1. Texturisation**

Plusieurs solutions sont proposées dans la littérature pour obtenir des surfaces ne réfléchissant pas la lumière incidente, favorisant ainsi leur transmission et leur absorption, en vue d'une conversion photo-électrique. Il s'agit de surface micro/nanostructurées à base de silicium. Après la texturisation, les surfaces prennent une apparence noire à l'œil humain et sont donc appelés « Black Silicon » [16].

La texturisation consiste à créer une rugosité à la surface du matériau afin de permettre une multiréflexion de la lumière incidente sur sa surface, comme le montre la figure ci-dessous, conduisant à une absorption plus importante de la lumière à l'intérieur du matériau. La rugosité ainsi obtenue engendre deux effets complémentaires. Le premier effet est une réduction du pouvoir réfléchissant ou réflectivité optique de la surface, le deuxième

est un accroissement du chemin optique parcouru par la lumière incidente à l'intérieur du matériau.



**Figure 1. 10 :** Texturisation pyramidale d'angle  $\alpha$  de la surface du Silicium.

Dans le cas d'une photopile, l'augmentation de l'absorption de la lumière dans le silicium se traduit par une augmentation de l'efficacité de la transformation de la lumière en courant électrique [17]. Il existe plusieurs méthodes conduisant à une texturisation uniforme de la surface et cela en révélant des plans cristallographiques bien définis. Nous en citons quelques-unes telles que :

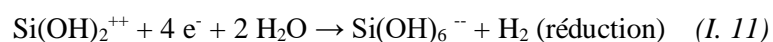
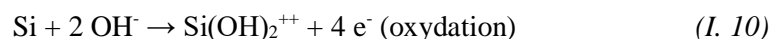
- Texturisation par gravure mécanique ;
- Texturisation par gravure Laser ;
- Photolithographie ;
- Masquage ;

La méthode de texturisation la plus répandue à l'échelle industrielle est une méthode chimique « *wet etching* » connue par le fait que l'équipement utilisé pour la gravure est assez simple, et que sa vitesse est élevée [18].

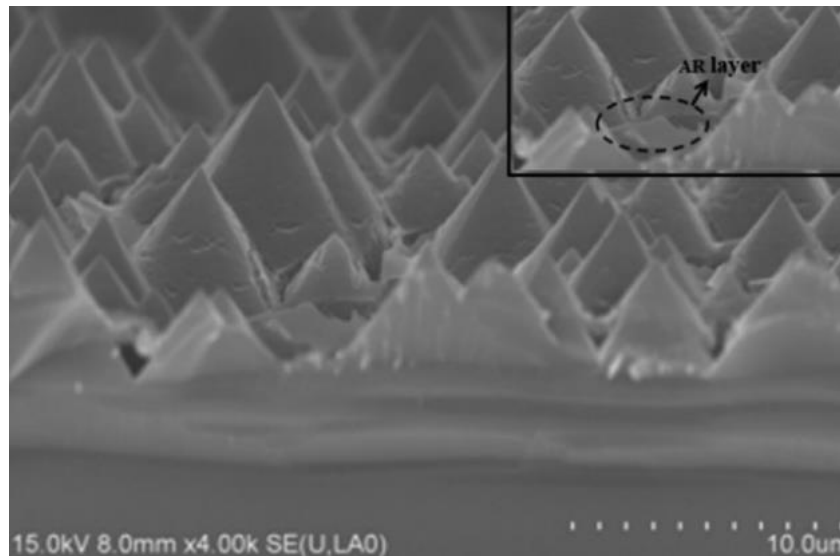
La technique consiste à utiliser à haute température, typiquement de 70°C à 90°C, une solution aqueuse alcaline à base d'hydroxyde de sodium NaOH ou de potassium KOH [18]. Ces solutions ont la propriété d'attaquer le silicium selon l'orientation cristallographique des grains situés en surface (attaque anisotropique) et ainsi de modifier la morphologie de la surface. La vitesse de gravure augmente avec la concentration des réacteurs [16].

Les plans ayant une orientation cristallographique [100] sont attaqués cent fois plus rapidement que les plans [111]. Il en résulte une texturisation de la surface sous forme de pyramides régulières situées sur les plans [100] dont les 4 faces latérales sont constituées de plans de type [111]. Cette méthode n'est donc entièrement efficace que dans le cas particulier du silicium monocristallin avec une orientation cristallographique [100] qui est celle de la surface à traiter [17].

Le mécanisme de la texturisation anisotrope par voie liquide repose sur le principe selon lequel les anions  $\text{OH}^-$  sont considérés comme le réactif de la gravure. Les produits après la gravure comprennent un complexe d'hydroxyde de silicium,  $\text{Si}(\text{OH})_2^{++}$  ou  $\text{Si}(\text{OH})_6^-$  et le gaz d'hydrogène  $\text{H}_2$  [18].



Les micro-pyramides créées piègent les rayons lumineux en leur faisant parcourir un trajet plus long conduisant à la génération d'un courant de court-circuit  $I_{cc}$  pouvant atteindre  $46 \text{ mA/cm}^2$  tout en permettant le dépôt éventuel d'une couche antireflet [19].

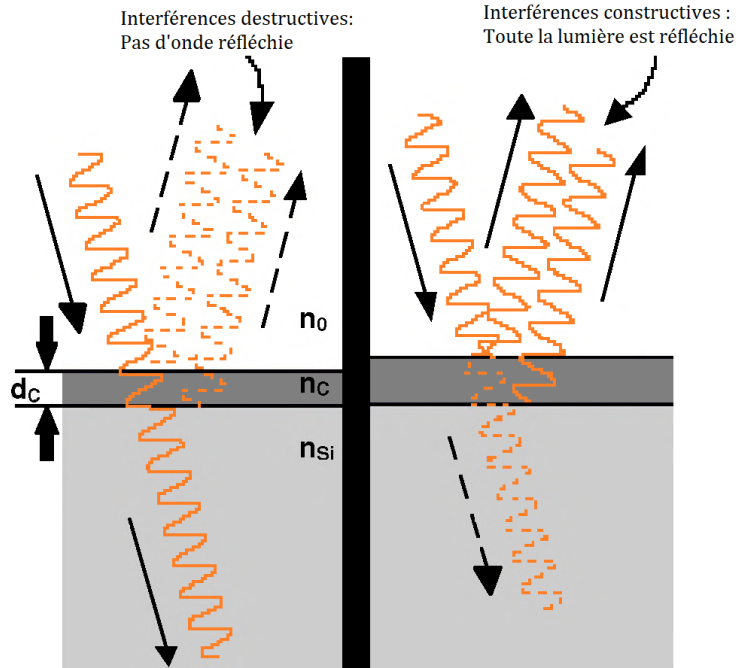


*Figure 1. 11 : Photographies MEB de la surface texturisé du silicium [21].*

### **1.5.2. Couche antireflets**

Le rayonnement solaire incident perd une fraction relativement importante de son énergie par réflexion en surface. Afin de minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée.

Dans une cellule photovoltaïque, le but est de capter la plus grande partie des photons utiles du spectre solaire, en minimisant la réflexion à la surface de la plaquette par dépôt d'une couche mince antireflet. Cette dernière doit être diélectrique ayant un indice de réfraction compris entre celui de l'air et celui du silicium. Il s'agit donc d'exploiter les phénomènes d'interférences par division d'amplitude résultant de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur (d'indice  $n_0$ ) et le substrat (silicium d'indice  $n_{Si}$ ) [2]. Les matériaux les plus adaptés sont le monoxyde et le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}$ ,  $n = 1,9$  et  $\text{SiO}_2$ ,  $n = 1,45$ ), le nitrure de silicium ( $\text{SiN}$ ,  $n = 1,97$ ), le pentoxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $n = 2,1$ ) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ,  $n = 2,3$ ) [19].



**Figure 1. 12 :** Couche mince entrainant la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis.

Bien que ces revêtements antireflets minimisent les pertes optiques dues principalement à la réflexion, ils ont l'inconvénient de présenter une surface rugueuse qui dégrade la surface et conduit à de fortes recombinaisons en surface [20]. Afin de diminuer la réflectivité et améliorer la passivation, plusieurs solutions ont été proposées dans la littérature pour améliorer la qualité électronique en surface et par conséquent en volume par neutralisation des sites néfastes actifs.

a) Nitrure du silicium  $Si_xN_x$

En général, les revêtements AR au nitrure de silicium ( $Si_xN_x$ ) sont des matériaux antireflets largement utilisés pour les cellules solaires Si commerciales [21]. Ces couches sont déposées principalement par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à partir des gaz silane ( $SiH_4$ ) et ammoniac ( $NH_3$ ). Bien que la couche  $Si_xN_x$  présente une bonne passivation de surface et un matériau bien adapté pour la réduction de la réflexion de la surface avant dans les cellules solaires à base de Si, mais sa technique de dépôt est coûteuse, pas facile à manipuler, dans laquelle le plasma pourrait endommager le substrat lorsque des électrons secondaires colloïdaux avec la surface de la plaquette. Ces inconvénients limitent la production de masse continue de cellules solaires à base de Si à faible coût.

Ce matériau peut combiner à la fois des propriétés optiques excellentes et un niveau élevé de passivation de surface.

b) Dioxyde de silicium  $SiO_2$

La silice, ou de son appellation chimique, le dioxyde de silicium ( $SiO_2$ ) est constituée d'un atome de silicium se trouve au centre d'un tétraèdre régulier avec quatre atomes d'oxygène (O) aux extrémités. Ces derniers sont eux-mêmes partagés avec d'autres atomes de Si voisins, ramenant la formule chimique de la silice à  $SiO_2$ .



La croissance d'une couche de dioxyde de silicium, largement utilisée en microélectronique requiert un recuit à une température supérieure à 1000°C sur des substrats très résistifs. L'oxyde de silicium possède des qualités de passivation excellentes [22]. Des vitesses de recombinaison de 10 cm/s sont généralement atteintes sur des surfaces de haute résistivité. Des rendements de 17% ont été obtenus sur du silicium multicristallin avec une surface arrière passivée par un oxyde thermique [23].

### c) Nanocomposites SiO<sub>2</sub>-SiC

La couche de SiO<sub>2</sub>-SiC sur les cellules solaires au silicium cristallin est un excellent revêtement antireflet, présentant une faible réflectance de 7.08% à des longueurs d'onde allant de 400 à 1000 nm [21]. La cellule solaire à base de silicium cristallin fabriquée avec un revêtement nanocomposite SiO<sub>2</sub>-SiC a montré une efficacité de conversion de puissance comparable de 16,99% à la cellule solaire conventionnelle revêtue d'une CAR en Si<sub>x</sub>N<sub>x</sub>.

Le carbure de silicium (SiC) fait l'objet, ces dernières années, d'une attention particulière eu égard de ses excellentes propriétés physiques et sa large bande interdite ( $E_g = 3\text{eV}$ ) [21]. L'amélioration de la qualité cristallographique du SiC a permis de réaliser des composants et des dispositifs qui concurrencent ceux à base de silicium. Son nanocomposite SiO<sub>2</sub>-SiC possède d'excellentes propriétés telles qu'une stabilité chimique et physique élevée, et peut réduire les défauts de réflexion et de passivation à la surface des cellules solaires en silicium. Les cellules solaires en silicium cristallin reflètent essentiellement 36% de l'irradiation incidente, qui peut être réduite à environ 10% par la texturisation de la tranche de Si. Par conséquent, pour réduire la réflectance de moins de 5%, le SiC et son nano-composite SiC – SiO<sub>2</sub> peuvent être les matériaux potentiels pour le revêtement AR sur les cellules solaires Si [21].

## 1.6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter une vue d'ensemble des aspects théoriques et technologiques des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin. Dans ce travail nous avons cité les différentes technologies d'élaboration des photopiles et nous avons constaté que le traitement de surface et plus particulièrement le dépôt d'une couche antireflet est une étape indispensable pour l'amélioration des performances en vue de rendement de ces cellules.

***Chapitre 02 :***  
***Matériaux et méthodes***  
***expérimentales***

## 2.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  ainsi qu'à la description des différentes techniques de caractérisations structurales et optiques des échantillons.

Les couches minces de  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  vont être déposées sur différents types de substrat (silicium / verre) par pulvérisation cathodique RF magnétron, dont le principe sera abordé ultérieurement. Nous en rappelons dans un premier temps les différentes étapes de préparation par lesquelles doivent passer les échantillons avant le dépôt.

Nous décrivons par la suite les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation. Nous allons caractériser la microstructure de nos couches par différentes techniques : La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface des couches et la détermination de la morphologie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour la détermination des différentes liaisons chimiques créées pendant le dépôt et la diffraction des rayons X (DRX) pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées. D'autres méthodes de caractérisation ont été employées telles que la spectroscopie UV afin d'étudier les propriétés optiques de nos échantillons.

## 2.2. Techniques de synthèse

### 2.2.1. Préparation des substrats

La préparation des substrats, avant le dépôt, est une étape critique dans la réalisation des films de bonne qualité. En effet, l'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés des films déposés plus particulièrement sur l'homogénéité de ce dernier et son adhésion.

Nos substrats sont issus de wafers de silicium monocristallin (100) de 10 cm de diamètre et de 324  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces wafers ont été découpés en échantillons de 15×15  $\text{mm}^2$  à l'aide d'un stylo diamanté. La **Figure 2. 1** montre une plaquette de silicium monocristallin.



*Figure 2. 1: Plaquette de silicium monocristallin.*

### 2.2.2. Nettoyage

Avant d'être introduits dans l'enceinte de pulvérisation, les substrats de Silicium doivent être impérativement nettoyés chimiquement afin que des pollutions de surface (graisses, poussières, empreintes ...etc.) et l'oxyde natif ne perturbent pas le processus de dépôt. Ce nettoyage comporte trois phases :

- Élimination des graisses et particules. Cette étape se fait à l'aide de trois solutions différentes. Les échantillons sont plongés successivement, pendant 10 minutes, dans un bain de : trichloréthylène  $C_2HCl_3$  à 80°C, acétone  $C_3H_6O$  sous ultrason à 40°C, et d'isopropanol  $C_3H_8O$ . Ils sont ensuite rincés sous robinet d'eau ultra-pure.
- Nettoyage organique fait à l'aide de solution piranha, qui est un mélange de peroxyde  $H_2O_2$  (30% de concentration) et d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (98% de concentration) à une température de 100°C pendant 15 à 20 minutes.
- Décapage de l'oxyde natif en trempant nos échantillons dans un bain d'acide fluorhydrique HF à 10%.

Nous terminons ces étapes par un séchage à l'azote  $N_2$  afin d'éliminer toute trace d'humidité néfaste.

### 2.2.3. Texturisation

Dans le procédé de texturisation développé dans le chapitre I, nous avons mentionné que la rugosité créée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule peut être obtenue par différentes techniques dont la texturisation chimique.

Après nettoyage des échantillons, nous avons procédé à leur texturisation seulement en face avant. Sous une hotte où est placée une plaquette chauffante fixée à une température de 80°C, nous trempions nos échantillons dans une solution basique préalablement préparée. La solution contient un mélange d'isopropanol  $C_3H_8O$  à 30% de concentration et de l'hydroxyde de potassium KOH à 4% de concentration. Le bécher contenant les échantillons trempés dans la solution est maintenu sur la plaquette chauffante pendant une durée de 10 à 20 min.

Une fois les échantillons sortis de la solution basique, ils sont directement plongés dans un bain de chlorure d'hydrogène HCl à 50% de concentration pour diminuer leur pH. Ils sont ensuite rincés à l'eau ultra-pure puis séchés à l'azote sec. Ainsi nos échantillons sont texturisés.

## 2.3. Elaboration des couches minces

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions que sont la longueur et la largeur. En pratique, une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon la direction du dépôt [27].

Les techniques de dépôt des couches minces se divisent en deux grandes familles : les méthodes chimiques, basées sur des réactions en phase vapeur (*Chemical Vapor*

*deposition* : CVD) ou liquide et les méthodes physiques basées sur la condensation de la matière en phase vapeur (*Physical Vapor deposition* : PVD).

Les méthodes chimiques de fixation correspondent à des procédés chimiques utilisés pour produire des matériaux solides à partir des plusieurs précurseurs, volatils ou en solution, qui réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour produire le dépôt souhaité. Parmi lesquels nous trouvons [30] : MOCVD (*Metal Organic CVD*), LCVD (Laser CVD), PECVD (*Plasma Enhanced CVD*), Sol-gel [31], etc.

Les techniques de dépôt physique PVD, quant à elles, concernent une variété de procédés de dépôt sous vide où le matériau à déposer est transformé de la phase solide à la phase vapeur par évaporation, sublimation ou pulvérisation, puis transporté sous pression réduite sous forme gazeuse afin de réaliser des films minces par condensation. Elles impliquent des procédés mécaniques, électromécaniques ou même thermodynamiques.

Les techniques de base du PVD sont [32] :

- Évaporation sous vide [44] : un processus thermique qui consiste à vaporiser un ou plusieurs matériaux et à condenser les vapeurs ainsi produites sur les pièces à revêtir [32], selon le mode de chauffage on peut distinguer l'évaporation par effet joule, l'évaporation par faisceau d'électrons, l'implantation d'ions, l'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition* : PLD) et l'épitaxie par jets molécules (*Molecular Beam Epitaxy* : MBE).
- Pulvérisation cathodique : consiste à pulvériser un matériau afin de le condenser en film mince sur la pièce à revêtir, cette technique permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ambiante, spécialement les matériaux difficiles à évaporer.
- Implantation ionique (*Ion Plating*) : procédé utilisant un bombardement ionique continu ou périodique du substrat. Souvent, le terme « *Ion Plating* » est accompagné par des termes comme « *Arc Ion Plating* », qui indiquent la source de la matière du dépôt [33].

Chacune de ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients. C'est pour cela qu'il n'existe pas de méthode universelle pour le dépôt des couches minces, le choix de la technique se fait en fonction de l'application et des résultats voulus.

### **2.3.1. Pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique a été observée en 1852 par *W.R. Grove* puis en 1858 par *J. Plücker*. Ils ont constaté que si l'on établissait une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous pression réduite, il se formait à l'anode une couche mince constituée du matériau composant la cathode [32].

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, une décharge électrique est produite entre deux électrodes en présence d'un gaz, typiquement l'argon en raison de sa masse atomique élevée et de son inertie chimique, à une pression d'environ  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  mbar [32]. Sous l'action de cette décharge, la cible (ou cathode) est bombardée par les ions énergétiques générés dans un plasma à décharge luminescente. Le processus de bombardement provoque la pulvérisation des atomes cibles, qui peuvent ensuite se condenser sur un substrat sous la forme d'un film mince [27].

Le réacteur de pulvérisation utilisé est une chambre à vide de forme cylindrique. Sur la base supérieure du cylindre est placé un porte cible refroidi par circulation d'eau. La cible

est en vis-à-vis d'un porte substrat relié à un moteur. Plusieurs piquages sur le réacteur servent pour l'entrée des gaz, de thermocouples, de jauge à vide etc.

La technique du vide est assurée par deux pompes : une pompe primaire et une secondaire. La **Figure 2. 2** illustre le réacteur de pulvérisation utilisé pour le dépôt de nos films.



*Figure 2. 2 : Dispositif de la pulvérisation cathodique (CRTSE).*

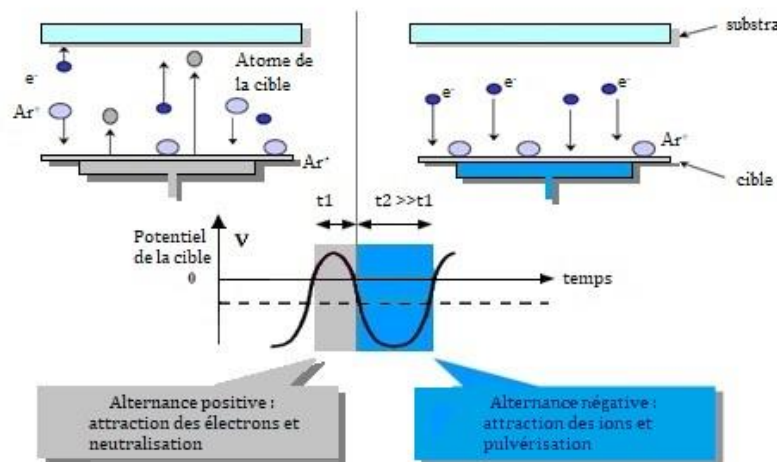
Le matériau à pulvériser, constituant généralement la cathode, peut être alimenté en courant continu (DC), pour le dépôt de matériaux conducteurs, ou en radiofréquence (RF), pour le dépôt de matériaux conducteurs et isolants [29]. Dans notre cas, l'emploi de la radiofréquence est plus convenable pour pulvériser notre cible de  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . Elle se présente sous forme de 4 brins de dimensions  $10 \times 15 \text{ mm}^2$  de carbure de silicium (SiC) collés par une laque d'argent sur une plaque de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) de 5 cm de diamètre.

### **2.3.2. Radiofréquence RF**

L'alternance de polarité dans le cas des matériaux de faible conductivité permet d'éviter l'accumulation de charges sur la cible, qui empêcherait sa pulvérisation en supprimant le puits de potentiel [29]. La fréquence RF la plus utilisée est 13.56 MHz. Ce choix est une norme imposée par l'ITU (*International Telecommunication Union*). Tous les multiples de cette fréquence sont possibles (27,12 MHz etc.) et l'on parle généralement de VHF (*Very High Frequency*) à partir de 40,68 MHz [34].

Lorsque les ions d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) percutent la cible (chargée négativement) ils transmettent leur quantité de mouvement et provoquent un arrachement de matière. Des électrons secondaires sont également émis suite au bombardement ionique. Ces électrons permettent le maintien du plasma mais causent une accumulation de charges électriques à la surface de la cible. L'emploi de la radiofréquence permet de les neutraliser et la poursuite de la pulvérisation. La **Figure 2. 3** montre l'influence de la RF sur le processus de pulvérisation cathodique : lors de l'alternance négative, la cathode attire les ions d'argon

(Ar<sup>+</sup>) qui la pulvérisent en la chargeant positivement et lors de l'alternance positive, ce sont les électrons qui précipitent sur la cible et la déchargent.



**Figure 2.3 :** L'influence de la RF sur le processus de pulvérisation cathodique.

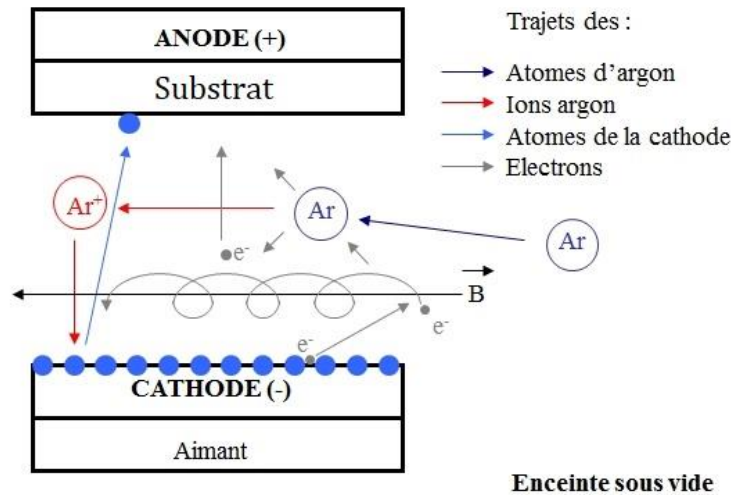
Cette décharge dépend de la pression  $p$  et de la distance  $d$  entre les deux électrodes. La pression communément utilisée pour ce type de procédé est comprise entre 1 et 100 Pa [29]. Dans cette gamme de pression, le libre parcours moyen est faible, les ions ont donc une probabilité élevée de subir des collisions, des échanges de charge et d'énergie cinétique avant d'atteindre la surface de la cible diminuant ainsi le rendement de pulvérisation et la vitesse du dépôt. De plus, étant donné que la distance entre la cible et le substrat est généralement de l'ordre d'une dizaine de centimètre, 8 cm dans notre cas, il est impossible de tirer profit de l'énergie des espèces pulvérisés. Afin de pallier à ces limitations, un procédé complémentaire fut développé : la pulvérisation magnétron.

### 2.3.3. Magnétron

La pulvérisation magnétron constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Le principe fondamental de cette première est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode.

Les magnétrons utilisent le fait qu'un champ magnétique, configuré parallèlement à la surface cible peut contraindre le mouvement des électrons secondaires et de les confiner au voisinage de la cible [27]. Les aimants sont disposés de manière à ce qu'un pôle soit positionné sur l'axe central de la cible et que le deuxième pôle soit formé par un anneau d'aimants autour du bord extérieur de la cible.

La combinaison du champ électrique et du champ magnétique lié aux aimants agit sur les électrons par l'intermédiaire de la force de Lorentz [29]. Ils sont piégés par les lignes de champ magnétiques, autour desquelles leurs trajectoires s'enroulent. La **Figure 2.4** montre la trajectoire des différentes particules présentes dans l'enceinte lors de la pulvérisation magnétron.



**Figure 2. 4 :** Trajectoire des différentes particules présentes dans l'enceinte lors d'une pulvérisation magnétron.

La densité d'électrons aux bords de la cible est ainsi augmentée, et la probabilité d'ioniser les atomes du gaz est accrue. Le bombardement ionique de la cible dans cette zone s'intensifie alors considérablement, conduisant à une augmentation du rendement de pulvérisation et, par conséquent, des taux de dépôt plus élevés sur le substrat [27].

#### 2.3.3.1. Paramètres de dépôt

Les paramètres technologiques qui influent sur les propriétés optiques et géométriques des couches antireflets sont le taux de dépôt, le temps de pulvérisation et la pression partielle de l'argon [10].

Dans notre travail, les couches minces du composite SiO<sub>2</sub>-SiC ont été élaborées sur substrat de Si monocristallin 99.999 % sous un plasma d'argon. La vitesse d'injection du plasma créé par l'argon a été contrôlée à 10 cm<sup>3</sup>/min.

La polarisation des magnétrons est assurée par un générateur en courant alternatif de fréquence égale à 13.56 MHz. La puissance du travail est de 150 Watt tandis que la pression du dépôt a été maintenue à 8.5 × 10<sup>-3</sup> mbar.

La distance entre la cible et le substrat a été fixé à 8 cm, et les temps de pulvérisation sont : 10 min, 15 et 20 min.

#### 2.3.4. Recuit des couches

Après le dépôt, nos échantillons subissent un recuit dans un four **TEMPRESS**, pendant une heure à une température de 1000°C. Le recuit est un processus de traitement thermique couramment utilisé en science des matériaux permettant de modifier les caractéristiques physiques du matériau étudié.

### 2.4. Préparation des diodes

La réalisation des contacts métalliques est indispensable à la mesure I(V) et à la caractérisation électrique des échantillons. Ces contacts doivent présenter un caractère ohmique, c'est-à-dire que l'interface n'offre aucune barrière de potentiel aux porteurs



minoritaires, n'en modifie pas non plus la concentration et donc permet de récolter parfaitement le courant photo-généré [41].

Le dépôt des contacts métalliques sur la surface des échantillons se fait généralement par évaporation thermique sous vide à l'échelle du laboratoire. Le métal utilisé peut être de l'or, de l'argent de l'aluminium ou du chrome. Pour la métallisation de nos échantillons nous allons utiliser l'Argent pour la face avant, et l'aluminium pour la face arrière.

L'évaporation sous vide est une méthode très répandue dans les dépôts métalliques. Elle consiste à vaporiser le métal et à condenser les vapeurs ainsi produites sur les échantillons à métalliser. Les sources sont généralement en matériau réfractaire (W, Ta, Mo ...etc.) sous forme de bobines ou de tiges tandis que le métal à évaporer peut être sous forme de fil, de feuille ou de poudres placés dans les sources d'évaporation [44]. Les sources sont ensuite chauffées par des alimentations électriques basse mais à courant fort [32]. L'obtention du vide sur lequel se base la technique se déroule en deux étapes principales : un pompage primaire et un autre secondaire. Le pompage primaire est possible grâce à une pompe dite à palettes. Cette dernière est constituée d'un rotor contenant deux palettes maintenues en contact sur un stator excentré par un ressort. Ainsi les gaz entraînés dans un compartiment sont comprimés à une pression supérieure à la pression atmosphérique pour permettre leur refoulement au travers de la vanne de sortie qui évacue vers l'atmosphère. L'étanchéité est obtenue grâce à un bain d'huile. La pression d'amorçage d'une telle pompe est la pression atmosphérique et sa pression limite est de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar. Elle est utilisée pour effectuer un pré vidage de l'enceinte.

Après ce pré-vidage, il est nécessaire d'utiliser une pompe secondaire. Il s'agit d'une pompe à diffusion d'huile à plusieurs étages qui permettent de refouler les gaz vers l'orifice de la pompe primaire. Cette pompe secondaire, nous mène à des pressions de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar dans l'enceinte.

Le dispositif servant à l'élaboration les contacts métalliques de nos échantillons est un évaporateur de type *Alcatel Bel 310* constitué d'une chambre à vide, équipé de deux pompes qui assurent un vide secondaire voisin à  $10^{-5}$  mbar, d'appareils de mesure du vide, d'un générateur alimentant le dispositif d'un courant de 100 A et de porte-substrat distancé de 10 cm de la source à vaporiser. La **Figure 2. 5** illustre le dispositif d'évaporation sous vide *Alcatel Bel 310*.



**Figure 2. 5 :** Dispositif d'évaporation sous vide (CRTSE).

Avant de placer les substrats dans l'évaporateur à vide, ces premiers doivent être préparés. Leur préparation consiste à protéger les parois lors de la métallisation arrière pour éviter le dépôt d'aluminium sur ces derniers et cela en mettant du scotch dessus. Alors que pour la métallisation avant (en Ag), nous devons protéger les parois et toute la surface hormis un petit carré, plot, près d'une extrémité de l'échantillon.

## 2.5. Techniques de caractérisation

### 2.5.1. Caractérisations structurales

#### 2.5.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse chimique élémentaire (EDS)

##### 2.5.1.1.1. Analyse morphologique

La microscopie électronique à balayage MEB (ou SEM : *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de caractérisation qui permet d'analyser la morphologie des surfaces et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Son principe repose sur l'exploitation des propriétés d'interactions entre les électrons et la matière. L'impact d'un faisceau d'électrons incident sur un échantillon produit différents rayonnements. Ces derniers sont recueillis sélectivement par des détecteurs appropriés et fournissent un signal électrique qui, une fois amplifié, peut servir à moduler l'intensité du spot de l'écran pour obtenir une image [10].

Les différents rayonnements émis lors de l'interaction faisceau-matière sont [40] :

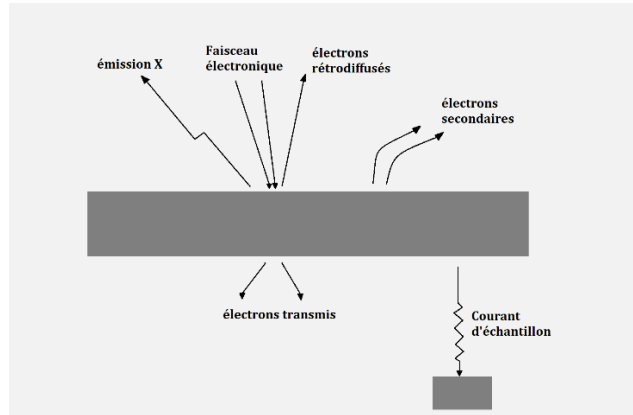
- **Électrons secondaires** : un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon, après l'interaction avec les électrons d'un atome il ressort avec une perte d'énergie et émission d'un électron secondaire. Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et sont donc émis près de la surface de l'échantillon [42]. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm.
- **Électrons rétrodiffusés** : Il s'agit du cas où l'électron primaire ressort de son collision avec l'échantillon sans perte d'énergie. Il n'a pas échangé d'énergie avec les atomes de l'échantillon et a subi une interaction coulombienne avec les atomes « diffuseurs ». Il est donc le résultat d'interactions élastiques. Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus profond de la surface et permettent d'observer le contraste de composition chimique de l'échantillon. Plus l'échantillon est riche en élément lourds, plus le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est élevé.

Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon.

- **Photons X** : Lorsqu'un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Un électron d'une couche interne est éjecté et est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique est émis. Le vide de la couche supérieure est comblé par un électron d'une couche encore supérieure avec émission d'un photon. Une cascade est ainsi créée.

Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés.

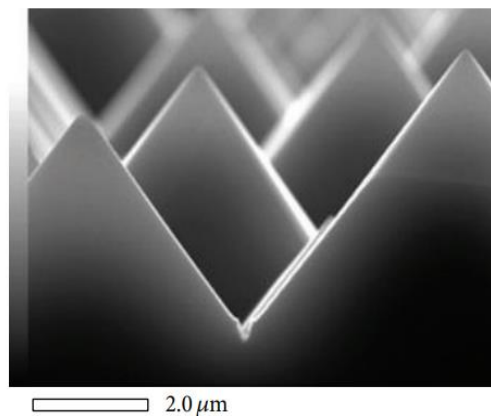
La **Figure 2. 6** montre les différentes particules émises lors des interactions entre le faisceau d'électron et la matière.



**Figure 2. 6 :** Différents rayonnements émis lors de l'interaction faisceau-matière.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour l'étude de la morphologie de la surface des films déposés (rugosité de la surface), de la continuité des couches, de l'uniformité des films ainsi que de la détection des défauts tels que les fissures et les trous. [26].

Les images MEB permettent également de visualiser de profil les échantillons réalisés et de mesurer l'épaisseur des couches déposées comme le montre la **Figure 2. 7** ci-dessous :



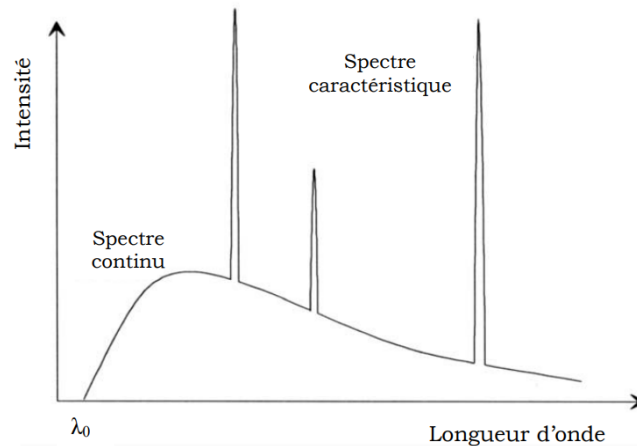
**Figure 2. 7 :** observation en clivage d'un échantillon de Si texturé [37].

#### 2.5.1.1.2. Analyse chimique élémentaire (EDS)

L'énergie des rayons X, émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut effectuer une analyse élémentaire EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) et identifier les types d'atome présents dans l'échantillon.

Le spectre X émis par l'échantillon après avoir été bombardé par un faisceau d'électrons, est constitué de la superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raies

caractéristiques [41]. La **Figure 2. 8** montre un spectre de rayons X émanant d'un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons.



**Figure 2. 8 :** Spectre de rayons X émanant d'un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons [41].

Le spectre continu correspond au rayonnement de freinage [43]. Le phénomène de désexcitation est à la base de la microanalyse EDS, consistant à dépouiller le spectre X émis par les atomes de l'échantillon en mesurant l'énergie  $h\nu$  de chaque photon. Cette énergie est comprise entre quelques centaines d'eV pour les éléments légers et une vingtaine de KeV pour les plus lourds [41]. La distribution énergétique des photons forme une série de raies d'intensité variable et d'énergie discrète, caractéristiques de l'atome émetteur.

### 2.5.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) est une méthode d'analyse structurale non destructrice qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes au sein d'un matériau et de les quantifier.

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [26].

Chaque molécule est caractérisée par un mouvement de vibration avec une fréquence donnée. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. Nous enregistrerons donc une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise définie par l'expression :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (II. 1)$$

Avec :  $I$  l'intensité transmise,  $I_0$  l'intensité incidente,  $\alpha$  le coefficient d'absorption de l'échantillon (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon.

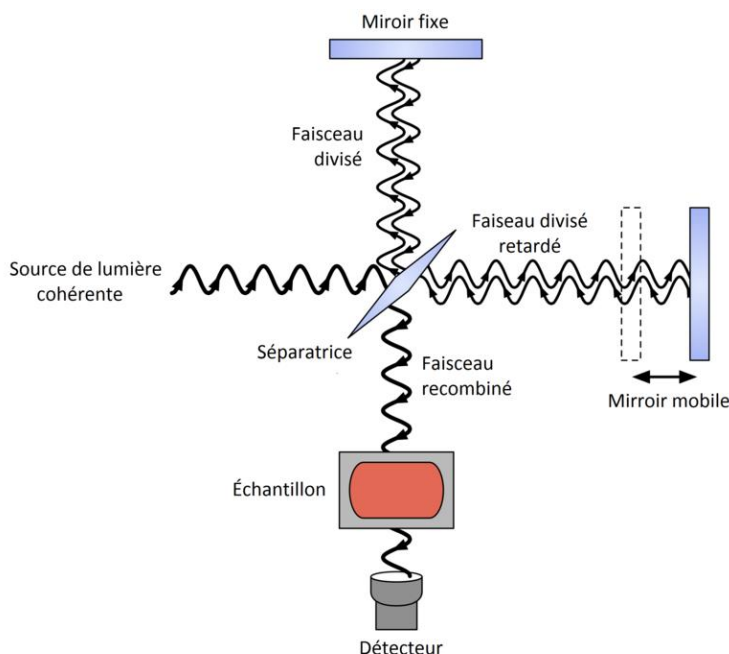
Les rayons infrarouges compris entre  $k = 400 \text{ cm}^{-1}$  et  $k = 4000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2.5\text{-}25 \mu\text{m}$ ) correspondent aux énergies vibrationnelles des molécules. C'est le domaine de la spectroscopie infrarouge [27]. L'intensité absorbée par un échantillon soumis à un balayage du spectre infrarouge variera donc en fonction de la nature des éléments chimiques qui le composent.

Cependant, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Un même groupe chimique peut donner lieu à plusieurs types de vibration et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois types de vibrations : Si-O étirement ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O mode de flexion ( $805\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O ( $450\text{ cm}^{-1}$ ) [26]. Les différents modes de vibrations sont, en général, connus et référencés dans des bases de données [3]. Cette technique peut également être quantitative en déterminant l'aire du pic sur le diagramme d'absorption.

Le dispositif expérimental de cette analyse correspond à un montage :

- D'une source de faisceau infrarouge,
- D'un interféromètre de Michelson, constitué lui-même de deux miroirs (un fixe, un mobile) et d'un diviseur de faisceau.
- De l'échantillon,
- Du détecteur.

Le faisceau provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre, où le « codage spectral » prend place, il va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau modulé est alors réfléchi vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. La **Figure 2. 9** ci-dessous illustre un schéma simplifié d'un spectromètre à transformée de Fourier.



**Figure 2. 9 :** Schéma simplifié d'un spectromètre à transformée de Fourier.

### 2.5.1.3. Diffraction des rayons X (D.R.X)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse et de caractérisation structurale donnant des renseignements sur la cristallinité ou non, l'orientation préférentielle, paramètre de maille, les défauts structuraux et sur l'existence de contraintes. Cette technique permet également d'identifier la composition du matériau analysé en

comparaison à des matériaux connus et de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé comme la silice par exemple [28].

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg [28] qui interprète le processus de diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal. Bragg a pu montrer que la diffraction des rayons X dans le matériau se fait en considérant le faisceau de rayon X comme réfléchi par les plans cristallins. Un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$ , sous un angle  $\theta$ , est envoyé sur un cristal constitué de plan atomique séparés d'une distance  $d_{hkl}$ . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles nous pouvons observer l'intensité diffractées par le cristal.

La condition dite de Bragg est donnée par le relation :

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

Où  $n$  est l'ordre de diffraction et  $\delta$  la différence de marche optique.

Dans le cas des couches minces où l'épaisseur à analyser est très faible, la diffraction des rayons X en incidence rasante semble plus appropriée que la configuration de Bragg-Brentano. L'analyse par DRX en configuration Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$  : L'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau) fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. En incidence rasante ( $\alpha/2\theta$ ) par contre, la profondeur irradiée diminue proportionnellement à l'angle d'incidence  $\alpha$  du faisceau du rayon X. Cette diminution est liée d'une part à la géométrie du montage et, d'autre part, à l'effet de réflexion quasi-totale (pour des angles d'incidence de quelques dixièmes de degré) du rayonnement [38]. Plus l'angle d'incidence  $\alpha$  est faible, plus la profondeur de pénétration est faible (quelques nanomètres, dépendant du matériau et de la longueur d'onde des rayons X [39]), de ce fait l'information obtenue sur les diffractogrammes concernera tant la couche de l'échantillon que son substrat.

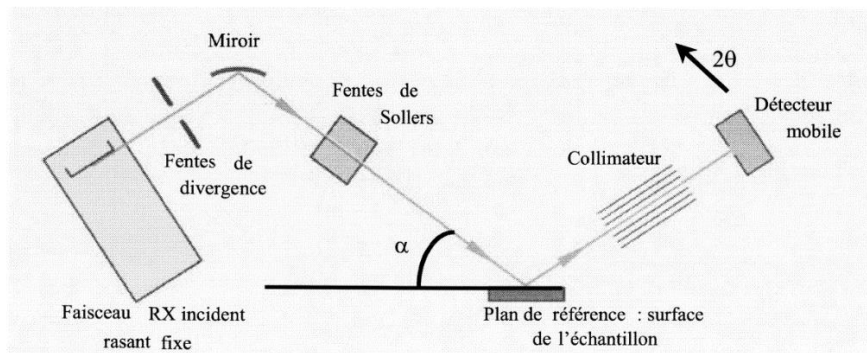


Figure 2. 10 : Configuration du montage de diffraction des rayons X en incidence rasante [38].

## 2.5.2. Caractérisations optiques

### Réflectivité

La caractérisation des couches antireflets se fait par la mesure indispensable de la réflectivité. Le principe est de parcourir le domaine spectral concerné en éclairant l'échantillon et de mesurer l'intensité réfléchiée avec un photo-détecteur en fonction de la longueur d'onde [10].

La réflectance spectrale (ou pouvoir de réflexion) est le rapport de l'énergie réfléchi par rapport à l'énergie incidente en fonction de la longueur d'onde. Sa mesure précise se fait au laboratoire l'aide d'un spectrophotomètre équipé avec un système de sphères d'intégration ou intégrante pour s'affranchir aux variations causées par les angles d'illumination et de visé. L'échantillon est placé sur une ouverture de la sphère à l'opposé du faisceau incident monochromatique. A chaque longueur d'onde, l'intensité réfléchi est mesurée par un photo-détecteur.

La mesure de la réflexion, en utilisant une sphère intégrante, permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur. Le pourcentage de réflexion est ensuite comparé et envoyé sur l'échantillon [35].

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance  $R=I/I_0$ . Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde), on utilise généralement la fonction de Schuster-Kubelka-Munk [36] :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II. 3})$$

De manière à pouvoir comparer les propriétés de réflexion de différents échantillons en s'affranchissant de l'effet de la longueur d'onde, les réflectances pondérées au spectre AM 1.5 ont été calculées selon l'équation ci-dessous [10]

$$R_p = \frac{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} f(\lambda)R(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} f(\lambda)d\lambda} \quad (\text{II. 4})$$

$R(\lambda)$  : la réflectance correspondante à chaque longueur d'onde.

$f(\lambda)$  : Le flux de photon incident du spectre AM 1.5

$\lambda_{inf}$  et  $\lambda_{sup}$  : les limites inférieure et supérieure du domaine spectral étudié. Elles ont été fixées égales à la gamme active des piles solaires, qui s'étend de 350 à 1100 nm [2].

## 2.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques expérimentales menant à la réalisation des dépôts de nos couches minces.

Nous avons également décrit les équipements spécifiques ainsi que leur principe de fonctionnement, nécessaire à la caractérisation de nos échantillons et à la compréhension de nos résultats.

***Chapitre 03 :***  
***Résultats et discussions***



## 3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus durant ce travail.

La présentation des résultats sera divisée en deux grandes parties : La première concernera l'étude structurale des couches SiO<sub>2</sub>-SiC réalisées où nous avons analysé la morphologie, la composition chimique et la structure cristalline de ces premières en utilisant différentes méthodes : la microscopie électronique à balayage (MEB), la dispersion d'énergie par rayons X (EDS : *Energy Dispersive Spectrometry*), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX). La seconde partie sera consacrée à l'étude optique des CAR réalisées où nous mettons la lumière sur l'influence des différents paramètres comme la texturisation, le recuit et les temps de dépôt sur le pouvoir réfléchif des échantillons préparés. Afin de mettre en évidence la relation entre ces paramètres et la réflexion des couches déposées, nous avons réalisé des mesures de réflectance de ces échantillons sur une large couverture spectrale. Des mesures de transmission de la lumière ont également été effectuées pour qu'on puisse avoir une estimation du pouvoir d'absorption des couches réalisées.

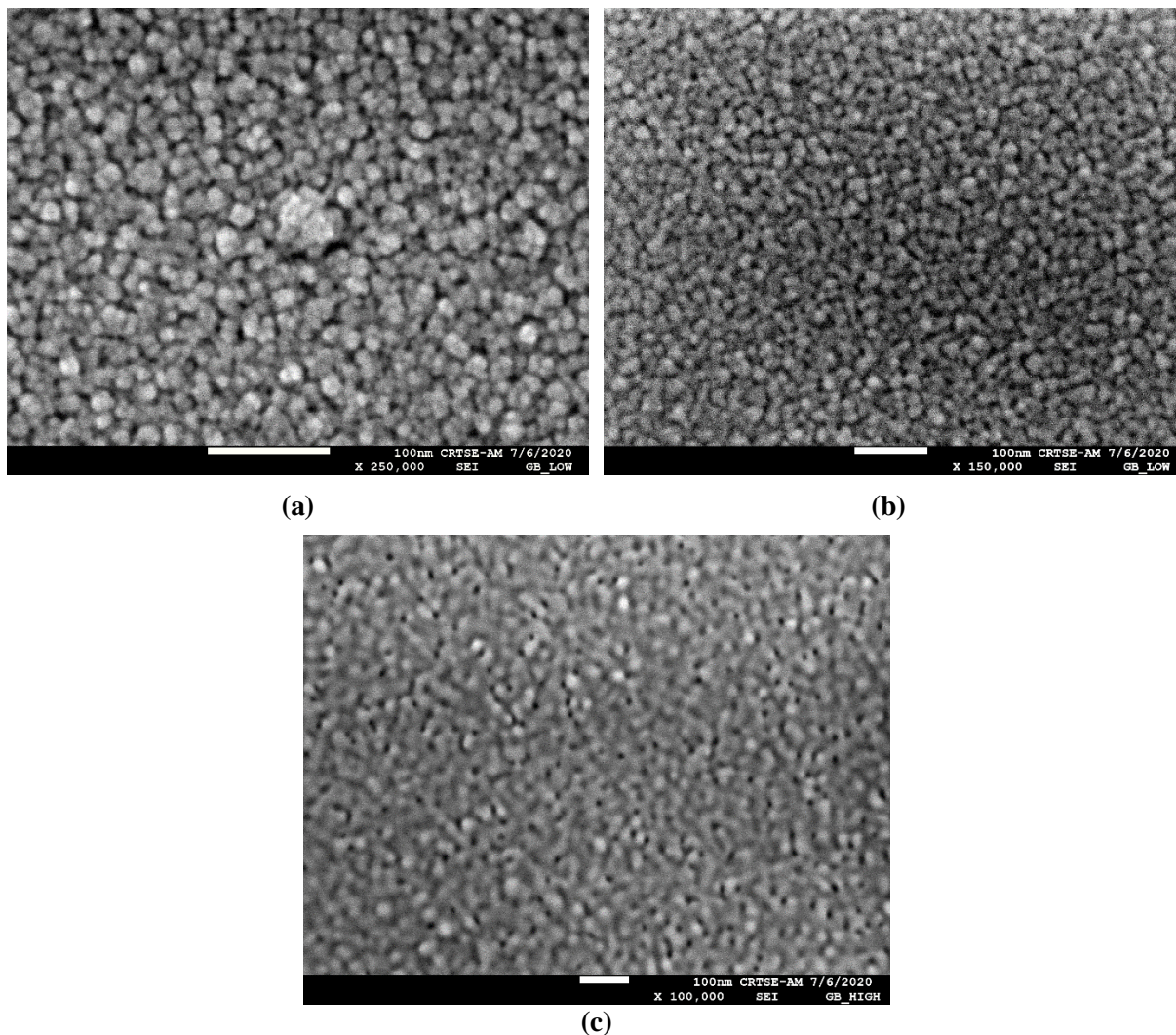
Nous avons conclu ce chapitre par étudier l'effet du taux de SiC sur les propriétés optiques des couches SiO<sub>2</sub>-SiC.

## 3.2. Etude structurale des couches SiO<sub>2</sub>-SiC déposées par pulvérisation RF magnétron

### 3.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB

La caractérisation morphologique des couches SiO<sub>2</sub>-SiC réalisées a été analysée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope à effet de champs de type **SchottkyJEOL JSM-7610FPlus** (CRTSE, Site El-Harrach). Le dispositif intègre un ensemble de détecteurs et est équipé d'un spectromètre EDS de la marque **Bruker Quantax200**.

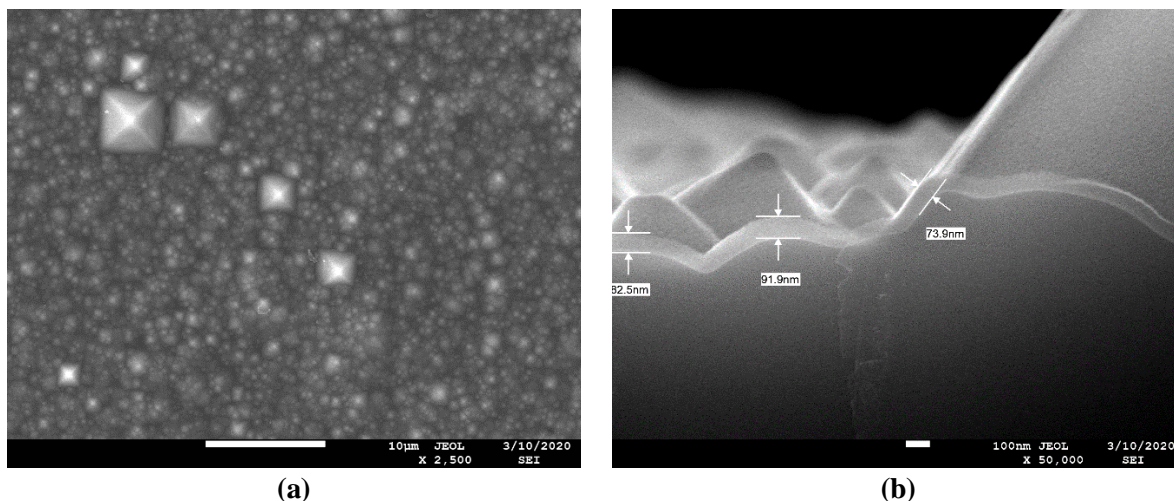
Tous les échantillons caractérisés par MEB que nous allons présenter ont subi un recuit de 1000°C. Les **Figures 3. 1 (a), (b) et (c)** montrent les images MEB de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC déposée sur du silicium plat pour un temps de dépôt de : 10, 15 et 20 min, respectivement. Il est visible que le composite SiO<sub>2</sub>-SiC déposé par pulvérisation cathodique RF magnétron est réparti de manière régulière et uniforme sur la surface de la plaquette plate de Si ce qui traduit l'homogénéité et l'uniformité des dépôts réalisés.



**Figure 3. 1** : Vue de surface des images MEB de la couche  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposée sur du Si plat pour les trois temps de dépôt : (a) 10 min, (b) 15 min et (c) 20 min.

- **Influence du temps de dépôt sur la croissance de la couche  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$**

Afin d'étudier la croissance de la couche déposée et les épaisseurs résultant de la variation des temps de dépôt, des images MEB en coupe transversale des substrats texturisés ont été analysées. La **Figure 3. 2** présente une vue de surface (a) et en clivage (b) du nanocomposite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposé sur du Si texturisé pour un temps de dépôt de 10 minutes. Une surface passivée avec une structure pyramidale verticale est visible sur l'image (a) en vue de surface et une couche de  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  bien enduite sur la surface texturisée du Si sur la **Figure 3. 2 (b)**. L'épaisseur de la couche varie entre 91.9 nm et 73.9 nm. Cette variation est peut-être due à la différence de volume des pyramides issues de la texturisation.



**Figure 3. 2 :** Photographie MEB de la CAR  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  réalisée sur du Si texturé pour un temps de dépôt de 10 minutes. (a) vue de surface (b) vue transversale.

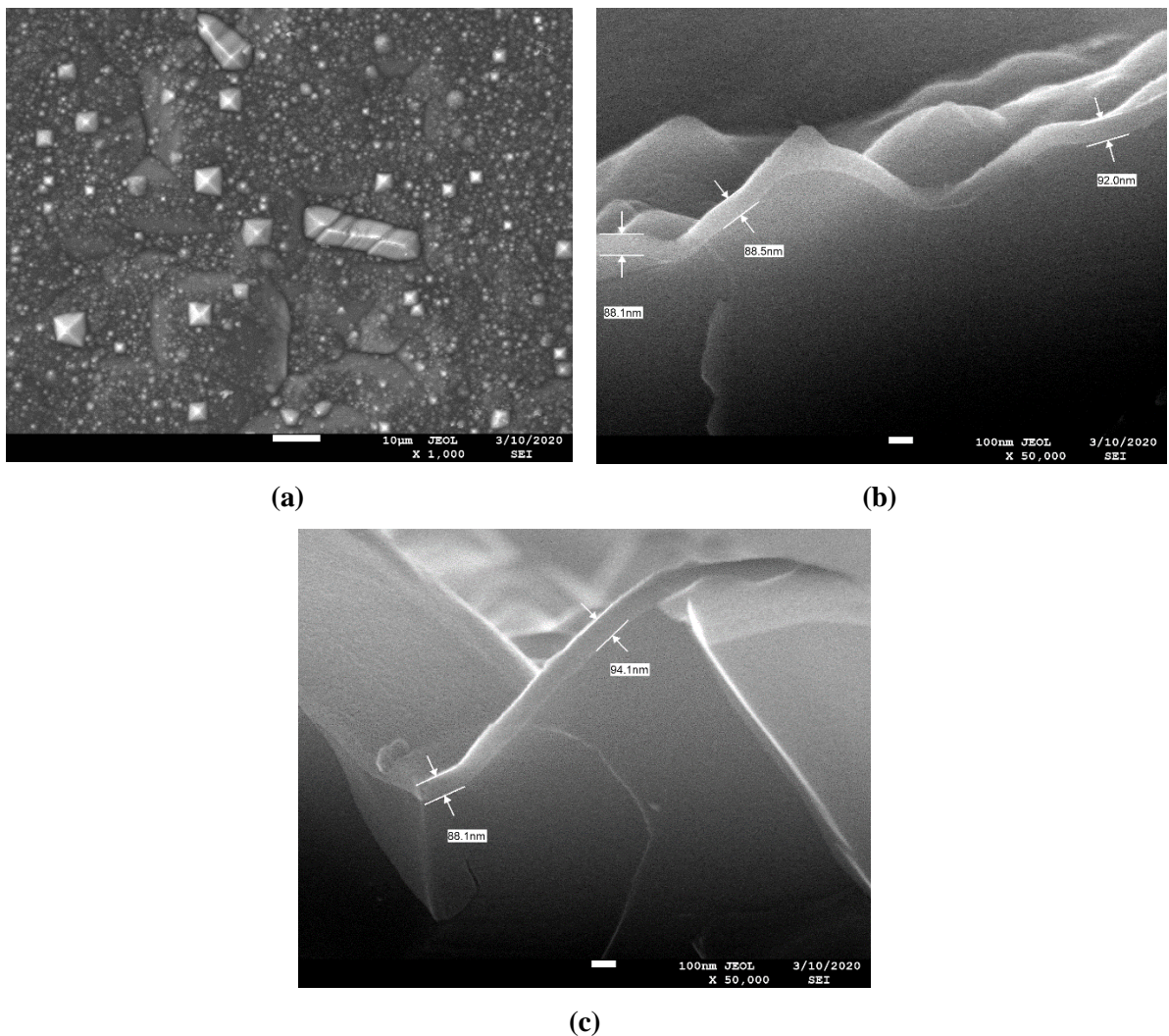
La **Figure 3. 3** illustre une vue transversale de la couche  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposée sur une plaquette de Si plate sur laquelle nous pouvons observer l'uniformité du film réalisé. Une épaisseur de 90 nm a été mesurée pour un dépôt de 15 minutes.

La **Figure 3. 4 (a)** montre une vue de surface du nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposé sur du Si texturé pendant 15 minutes, sur laquelle nous pouvons constater une texturation pyramidale verticale (pyramide de différentes tailles) ainsi que des fissurations causées par le retrait de la CAR après le recuit. On remarque également que la forme des grandes pyramides n'a pas été affectée par le dépôt tandis que les plus petites ont perdu leur aspect tranchant. Sur les vues transversales (b) et (c) de la même figure il est clair que le film déposé, ayant une épaisseur allant de 88.1 nm à 94 nm, a fait arrondir les pyramides et leur a donc fait perdre de l'efficacité anti-réfléctive. Des fissures transversales sont également apparues sur les vues en clivage. Ces fissures sont probablement dues au découpage des échantillons afin d'effectuer l'observation transversale.



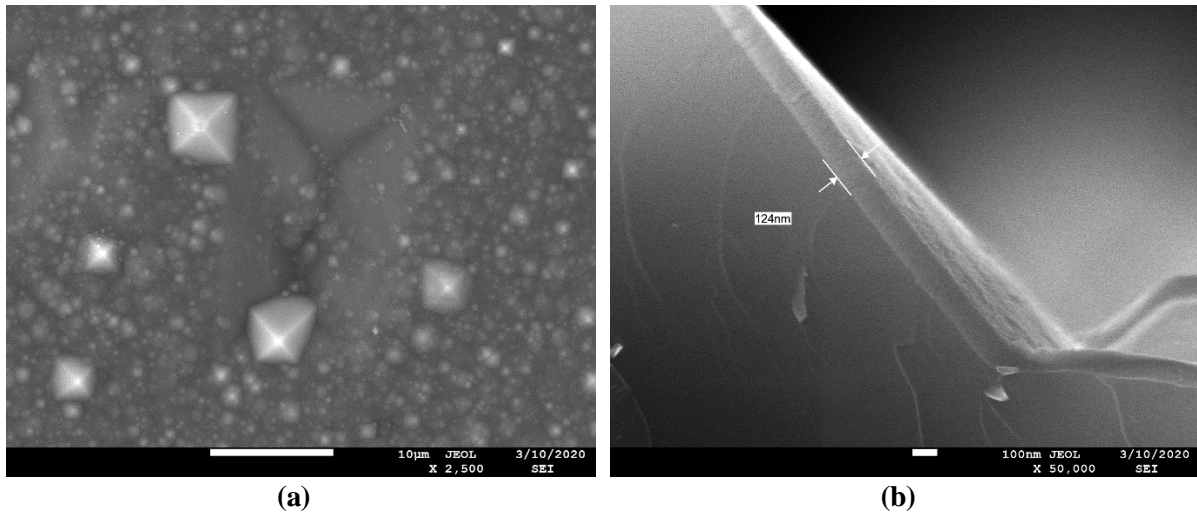
**Figure 3. 3 :** Imagerie MEB en vue transversale de la CAR  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  réalisée sur du Si plat pour un temps de dépôt de 15 minutes.





**Figure 3. 4 :** Photographie MEB de la CAR  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  réalisée sur du Si texturé pour un temps de dépôt de 15 minutes. (a) vue de surface. (b) et (c) vues transversales.

Sur la **Figure 3. 5** illustrant les photographies MEB des échantillons de 20 minutes on peut clairement observer l'uniformité du dépôt réalisé. L'épaisseur mesurée à 124 nm est l'épaisseur la plus élevée obtenue. Toutefois les fissures sur la **Figure 3. 6 (b)** sont toutes aussi visibles que sur les échantillons de 15 minutes.



**Figure 3. 5 :** Photographie MEB de la CAR  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  réalisée sur du Si texturé pour un temps de dépôt de 20 minutes. (a) vue de surface (b) vue transversale

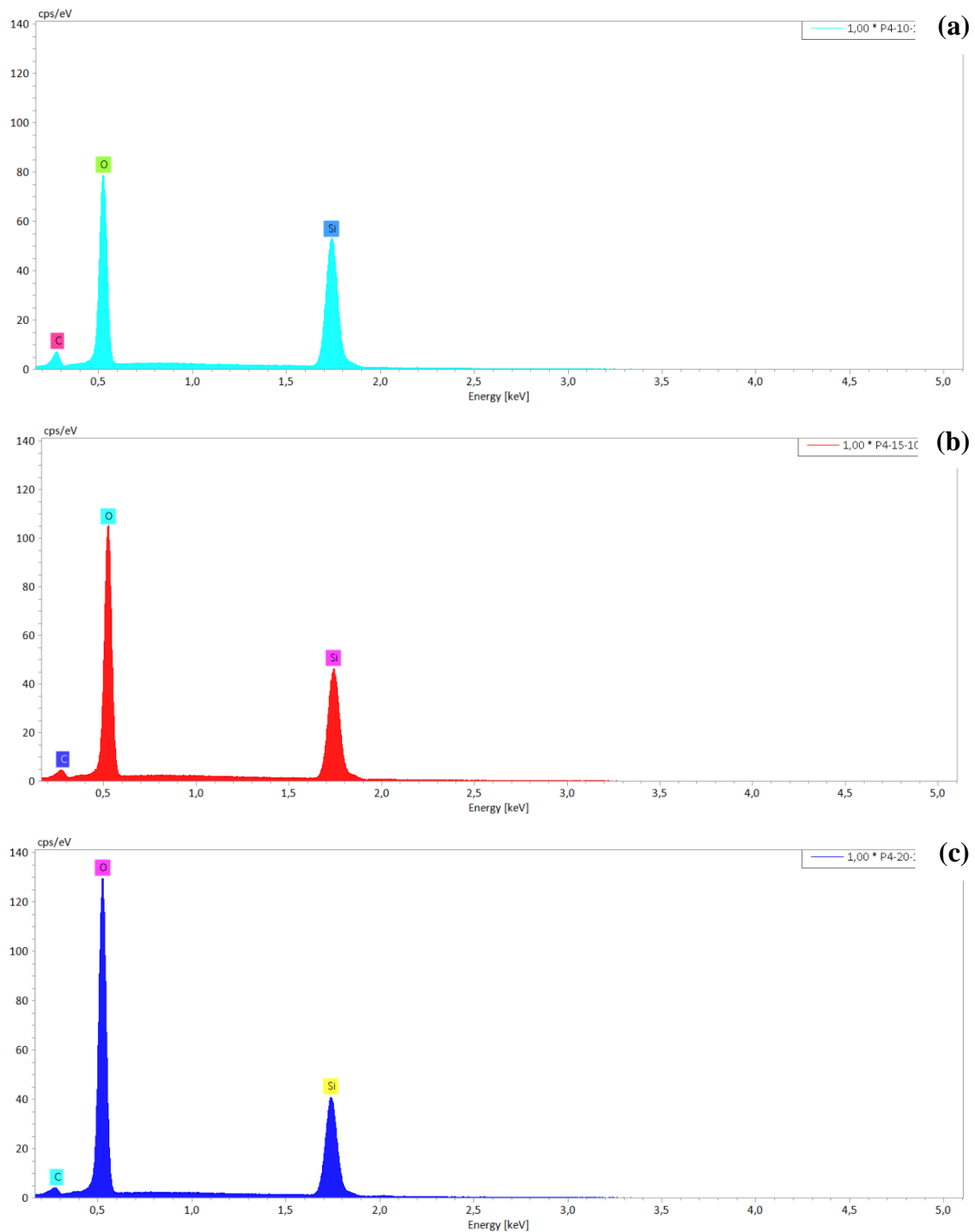
Le **Tableau 3. 1** résume les épaisseurs obtenues pour chaque temps de dépôt. On peut constater que les épaisseurs des couches augmentent clairement avec l'élévation du temps de dépôt. Plus le processus de pulvérisation dure dans le temps plus de la matière va se déposer en film mince sur le substrat. Cependant les échantillons de 15 et 20 min contiennent plus de défauts (fissurations, pyramides arrondies) que les échantillons de 10 min ce qui peut grandement nuire au dépôt de la matière, à son adhésion et au rendement optique des échantillons.

**Tableau 3. 1 :** Epaisseurs des couches de  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  obtenues en fonction des temps de dépôts sur différent type de substrat.

<i>Temps de dépôt</i>	<i>10 min</i>	<i>15 min</i>		<i>20 min</i>
<i>Substrat</i>	Tex	Plat	Tex	Tex
<i>Epaisseur (nm)</i>	73.9~91.9	90	88.1~94.1	124

### 3.2.2. Composition atomique des couches réalisées

La dispersion d'énergie par rayons X nous permet d'analyser la composition chimique des films déposés sur nos substrats. Les résultats de l'analyse par EDS pour les trois temps de dépôt sont présentés sur la **Figure 3. 6**. Les trois spectres EDS des couches déposées sur du Si plat montrent trois pics correspondant aux trois éléments chimiques : silicium, oxygène et carbone. Le pic le plus intense est celui de l'oxygène, le second correspond au silicium tandis que le dernier pic caractérise le carbone [21].



**Figure 3. 6 :** Spectre EDS des couches  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposées sur du Si plat à  $1000^\circ\text{C}$  pour les trois temps de dépôt : (a) 10 min, (b) 15min et (c) 20min.

Sur le **Tableau 3. 2** illustrant l'influence du temps de dépôt sur la composition chimique des couches réalisées par pulvérisation cathodique RF magnétron, nous pouvons constater l'évolution de la composition atomique et massique des éléments constituant la couche. Il est intéressant de noter que lorsque le temps de dépôt augmente l'élément oxygène augmente de 30.78 % à 45.05 % en masse, expliquant la quantité accrue de  $\text{SiO}_2$  dans le nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . D'autre part la proportion du carbone a diminué de 1.80

% à 0.35 % en masse. Ces observations montrent clairement que la teneur en SiO<sub>2</sub> augmente lorsque le temps de dépôt augmente.

**Tableau 3. 2 :** Compositions atomique (at%) et massique (mass.%) déterminées par EDS des couches SiO<sub>2</sub>-SiC déposés pendant 10, 15 et 20 minutes.

Temps de dépôt		10 min	15 min	20 min
<i>at%</i>	<i>Si</i>	53.65	44.67	40.59
	<i>O</i>	43.00	54.22	58.80
	<i>C</i>	3.35	1.11	0.61
<i>mass.%</i>	<i>Si</i>	67.42	58.75	54.59
	<i>O</i>	30.78	40.63	45.05
	<i>C</i>	1.80	0.62	0.35

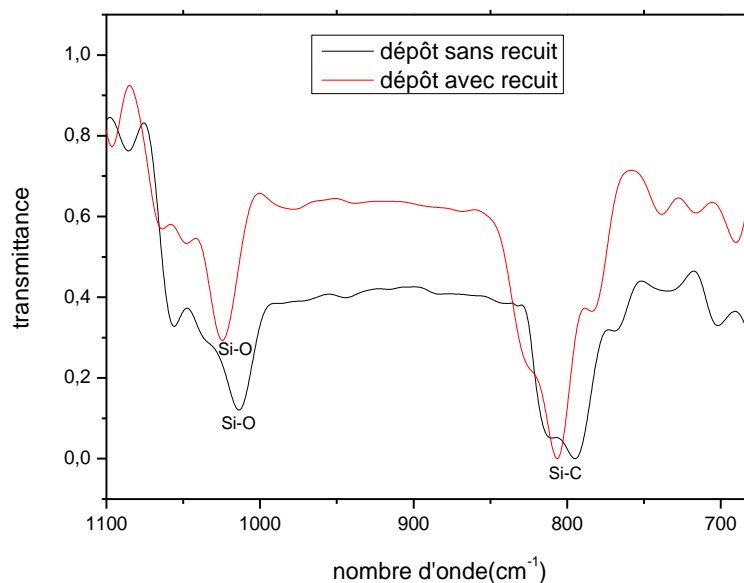
De ces résultats nous pouvons déduire que les couches déposées contiennent bel et bien la même composition chimique que la cible de pulvérisation utilisée lors des dépôts RF magnétron, et que la teneur en SiO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation du temps de dépôt.

### 3.2.3. Analyse des liaisons atomiques par FTIR

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés des CAR SiO<sub>2</sub>-SiC déposées sur du silicium plat par spectroscopie FTIR en utilisant un spectromètre **Thermo-Nicolet-Nexus**. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une analyse structurale réalisée dans le but de déterminer les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constituant le film mince déposé.

La **Figure 3. 7** illustre les spectres infrarouges des couches SiO<sub>2</sub>-SiC déposées sur du silicium plat sans et avec recuit de 1000°C. L'analyse démontre la présence de deux bandes principales : la première à 1013 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison Si-O et une seconde plus large à 795 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la liaison Si-C. L'apparition de ces bandes infrarouges confirme la formation du nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC à la surface de la plaquette de Si. Il a aussi été observé la présence d'autre bande moins prononcée correspondant aux liaisons Si-Si [21].

Après le recuit à 1000°C la couche SiO<sub>2</sub>-SiC a présenté le même comportement qui s'est traduit par une allure similaire du spectre. L'absorption est passée à 1024 cm<sup>-1</sup> pour les liaisons Si-O et à 807 cm<sup>-1</sup> pour les liaisons Si-C, révélant un décalage des bandes d'absorption vers des nombres d'ondes plus élevés. Ces résultats nous permettent de déduire que le recuit des couches déposées favorise la formation des liaisons chimiques constituant le nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC.



**Figure 3. 7 :** Spectres infrarouges des couches  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposées sur du silicium plat avant et après le recuit.

### 3.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X

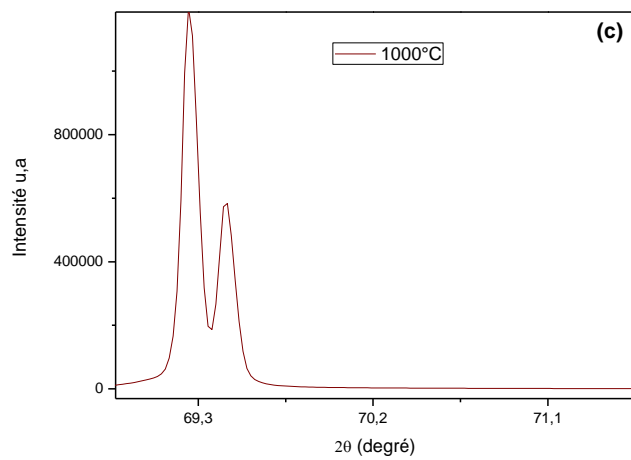
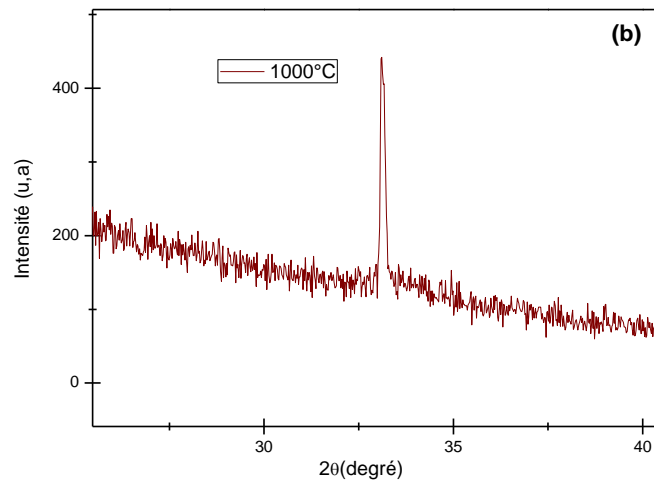
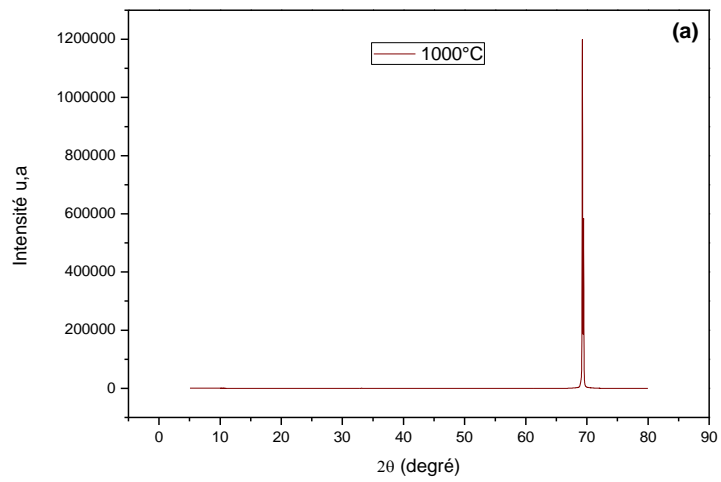
Dans le but de confirmer la formation du nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ , les diagrammes de diffraction des rayons X des plaquettes plates revêtues de la CAR ont été examinés. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre **D8Advance Bruker AXS**, équipé d'une anticathode en cuivre afin d'avoir un rayonnement monochromatique et d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde correspondant à la radiation  $K_\alpha$  du cuivre : 0.154056 nm.

Les **Figures 3. 8 (a), (b) et (c)** montrent les diagrammes DRX de la couche  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposée sur du silicium plat à la température de recuit  $1000^\circ\text{C}$ . Sur la première figure, nous pouvons observer que le pic de diffraction le plus intense est à  $70^\circ$ . Ce dernier est attribué au Si monocristallin constituant le substrat.

Après avoir effectué un zoom, nous avons pu observer un diagramme très bruyant et distinguer trois pics de diffraction. Le diagramme bruyant est associé à la phase amorphe du  $\text{SiO}_2$  tandis que les pics de diffraction dominant à  $33.12^\circ$  et à  $69.25^\circ$  sont en accord avec la phase cristalline du  $\text{SiO}_2$ . Le troisième pic de diffraction correspondant à  $69.44^\circ$  est associé au pic caractéristique du SiC [45].

Ainsi, les résultats DRX obtenus sont en excellent accord avec les résultats EDS et FTIR et confirment de nouveau la formation du nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  à la surface des substrats de silicium.





**Figure 3. 8** : Diagrammes DRX de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC déposée sur du Si plat à une température de recuit de 1000°C.

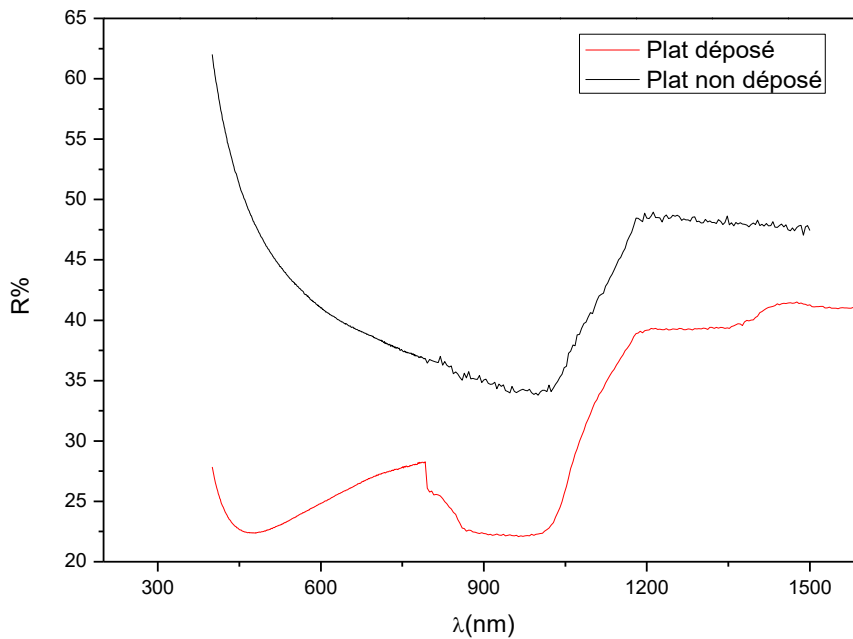
### 3.3. Etude optique des couches SiO<sub>2</sub>-SiC

#### 3.3.1. Etude de l'influence du recuit sur la réflectance des couches déposées

- Influence du dépôt de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC :

Les propriétés optiques de la couche de SiO<sub>2</sub>-SiC réalisées sur nos différents types d'échantillons ont été caractérisées par réflectance (R%). Elle a été mesurée en utilisant un spectromètre de type **Varian Cary 500 UV-VIS-NIR** équipé d'un système de sphère d'intégration.

Les mesures présentées dans la **Figure 3. 9** montrent le spectre de réflectance d'un substrat de Si plat sans dépôt et celui d'un autre après avoir déposé dessus un film de SiO<sub>2</sub>-SiC. Nous constatons une baisse nette du taux de réflectance. Le Si plat nu présente une réflectance moyenne pondérée de 40,4% pour des longueurs d'onde allant de 400 à 1100 nm, tandis que le Si plat déposé réduit considérablement la réflectance dans le même intervalle de longueur d'onde. Cette réduction, estimée à environ 37,25 %, confirme la déposition uniforme de la couche de SiO<sub>2</sub>-SiC et son efficacité en tant que couche antireflet.

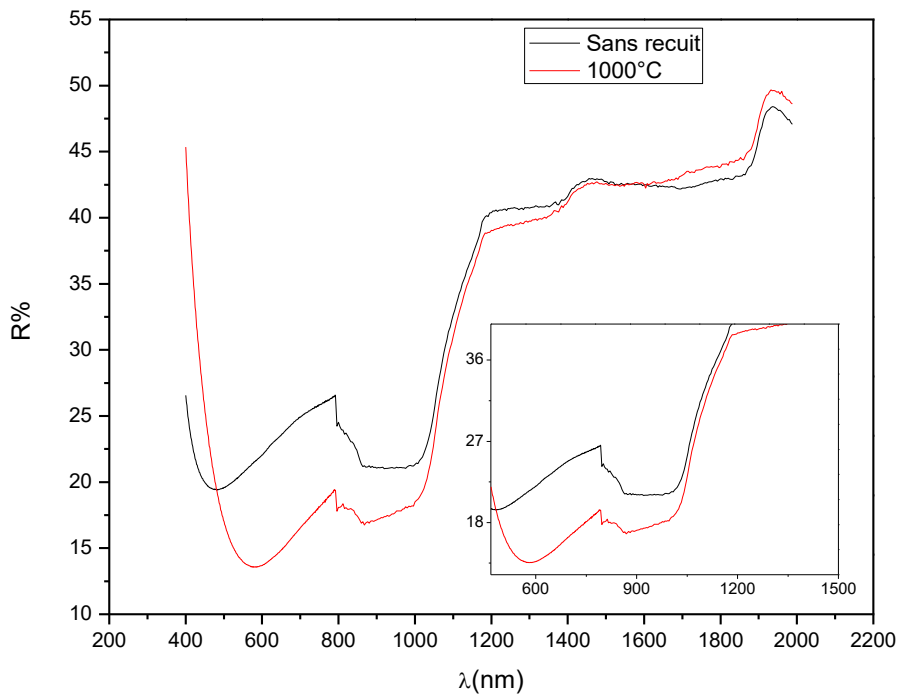


**Figure 3. 9 :** Spectre de réflectance du Si plat déposé sans recuit et celui du Si plat non déposé en fonction des différentes longueurs d'ondes.

- Influence du recuit sur la couche SiO<sub>2</sub>-SiC :

La **Figure 3. 10** représente les spectres de réflectance respectives de la couche de SiO<sub>2</sub>-SiC déposée sur des wafers de Si plat, avant et après recuit à 1000°C. Elle révèle l'impact qu'a le recuit des CAR sur leur réflectance. Nous distinguons trois zones : celle comprise entre 400 nm et 480 nm et celle comprise entre 1500 nm et 2000 nm où les taux de réflectances de la CAR sans recuit sont meilleurs que ceux après recuit. La dernière zone correspond à l'intervalle de longueur d'onde compris entre 500 nm et 1200 nm, qui correspond également au domaine d'absorption du silicium. Les résultats enregistrés dans cette zone montrent une baisse significative des taux de réflectance après recuit, ce qui nous

mène à déduire que le recuit de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC améliore les propriétés optiques des substrats de Si avec un taux de réduction de 23 % pour une température de recuit de 1000°C.



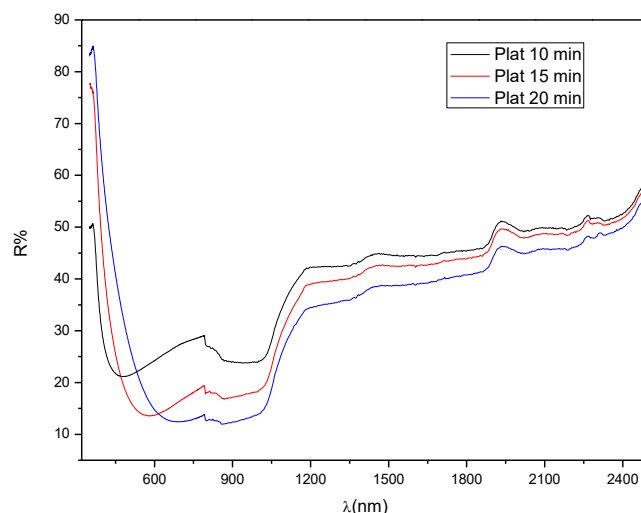
*Figure 3. 10 : Spectre de réflectance de la CAR déposée sur du Si plat sans recuit ainsi que celui après recuit de 1000°C.*

### 3.3.2. Etude de l'influence du temps de dépôt de la couche mince SiO<sub>2</sub>-SiC

#### 3.3.2.1. Caractérisation de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC par réflectance

- Comparaisons de la réflectance entre les trois temps de dépôt sur du Si plat (après recuit)

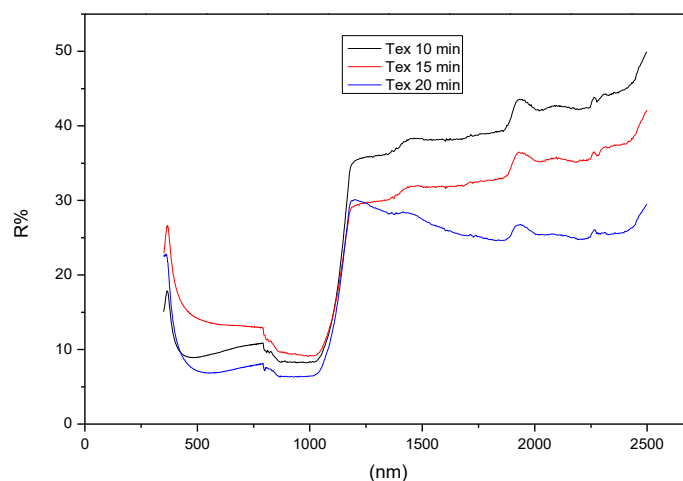
Sur la **Figure 3. 11** nous distinguons 3 courbes de même allure correspondant au spectre de réflectance de la couche de nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC déposé sur du Si plat. Pour les trois temps de dépôt (10 min, 15 min et 20 min) et pour des courtes longueurs d'onde (300 – 500 nm) la réflectance augmente avec le temps de dépôt et, par conséquent, avec l'épaisseur de la couche du SiO<sub>2</sub>-SiC. Pour des longueurs d'ondes plus élevées (> 600 nm) c'est l'échantillon de 20 minutes qui a présenté les meilleurs résultats où la réflectance la plus basse enregistrée a pu atteindre les 11.94 % pour 860 nm.



**Figure 3. 11 :** Spectre de réflectance de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC en fonction des longueurs d'ondes pour les trois temps de dépôt sur des substrat plat (recuit 1000°C).

- **Comparaison de la réflectance entre les trois temps de dépôt sur du Si texturisé (après recuit) :**

Tout comme pour le silicium plat, la réflectance de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC correspondant aux trois temps de dépôt sur du Si texturisé a été mesurée. La **Figure 3. 12** illustre les résultats obtenus où l'on peut clairement constater l'influence du temps de dépôt sur les propriétés optiques du Si texturisé. Cependant, et contrairement au Si plat, l'amélioration de la réflectance n'est pas exclusive à une gamme précise de longueurs d'onde mais s'étend de 300 à 2500 nm. Le dépôt de 20 minutes présente les taux de réflectance les plus faibles, 6.29 % pour une longueur d'onde de 868 nm et jusqu'à 7.47 % de réflectance pondérée, nous menant à conclure que l'épaisseur obtenue avec un dépôt de 20 min est optimale pour les deux types de substrat : plat et texturisé.



**Figure 3. 12 :** Spectre de réflectance de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC en fonction des longueurs d'ondes pour les trois temps de dépôt sur des substrats texturisés. (Après recuit)

- **Comparaison de la réflectance entre le Si plat et le Si texturisé pour chaque temps de dépôt (après recuit)**

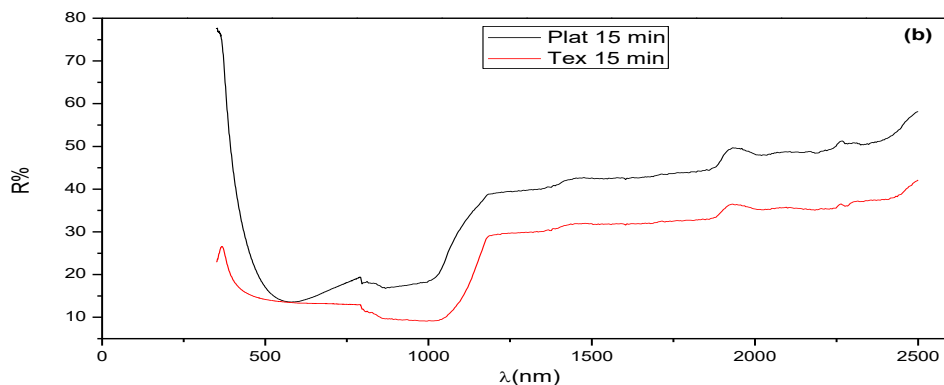
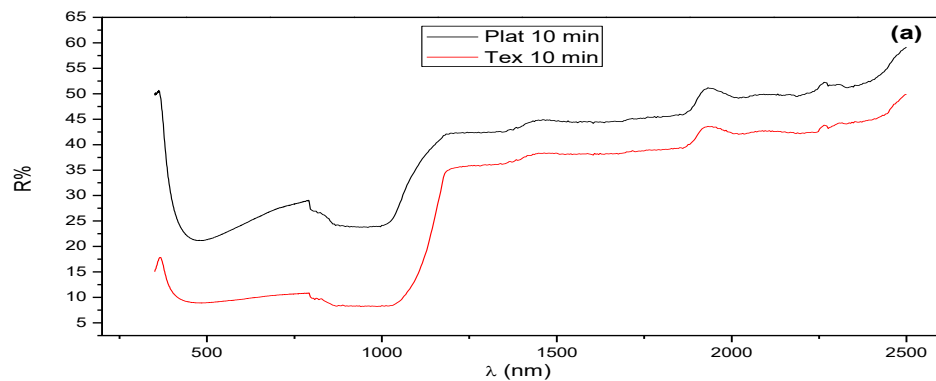
La **Figure 3. 13** met en évidence les résultats de réflectance obtenus des CAR déposées sur des substrats plats et texturisés pour les trois temps de dépôt. Nous pouvons y

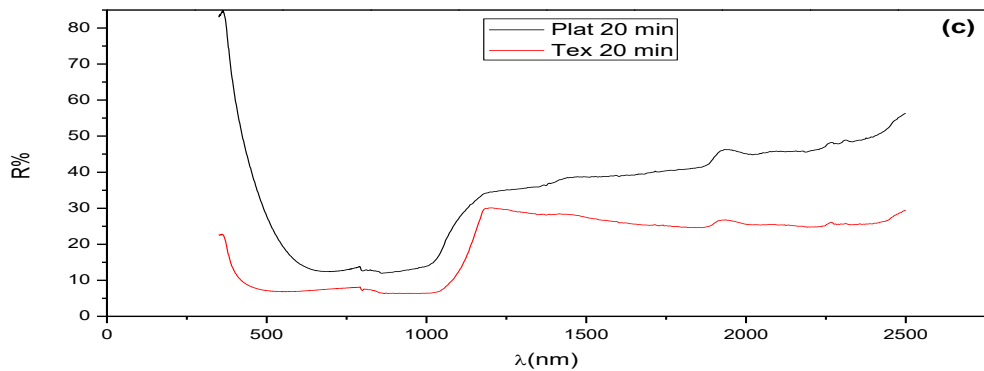
observer l'influence qu'a la texturisation du substrat sur l'amélioration des propriétés optiques de ces derniers, amélioration qui se reflète par la réduction des taux de réflectance.

Pour les dépôts de 10 minutes illustrés sur la **Figure 3. 13 (a)** nous avons enregistré une réflectance minimale de 8.19% pour une longueur d'onde de 940 nm sur le substrat texturisé tandis que la valeur minime pour le substrat plat est enregistrée à 480 nm et vaut 21.15 %.

Sur la **Figure 3. 13 (b)** et **(c)** nous pouvons constater que la réflectance des substrats plat est toujours plus élevée. La réduction de réflectance en faveur des substrats texturisés est de 27.8 % pour les dépôts de 15 minutes et 58.4 % pour les dépôts de 20 minutes.

De ces résultats, nous pouvons conclure que la texturisation de la surface des substrats est une technique qui ne fait qu'améliorer le comportement de réflexion de la couche du SiO<sub>2</sub>-SiC (mis en avant précédemment) ainsi que le temps de dépôt qui est un paramètre très influent sur la réflectance de la CAR. Nous avons remarqué que plus le temps de dépôt augmente, plus les taux de réflectance sont faibles.





**Figure 3. 13 :** Spectres de réflectance de la couche  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  déposée sur du Si plat et texturisé pour les trois temps de dépôt : (a) 10 min, (b) 15 min et (c) 20 min.

En vue d'établir un lien entre la réflectance et les paramètres expérimentaux à savoir le temps de dépôt, la texturisation et le recuit, nous avons récapitulé les résultats dans le **Tableau 3. 3**.

Les réflectances moyennes pondérées ont été calculées dans la gamme spectrale comprise entre 400 nm et 1100 nm. Le **Tableau 3. 3** récapitule les résultats obtenus où l'on peut apercevoir l'influence de la texturisation, du temps de dépôt et du recuit.

Comme vu dans le paragraphe précédent, la chute de la réflectance des couches  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  est nette pour les trois temps de dépôt après la texturisation des substrats. Cependant le recuit de  $1000^\circ\text{C}$  du film déposé pendant 15 minutes sur du Si texturisé a fait augmenter la réflectance d'environ 2% par rapport au substrat non recuit. Cette augmentation peut être expliquée par les pyramides arrondies illustrées dans la **Figure 3. 4 (b)**.

Ces résultats nous mènent à la conclusion que les couches déposées sur des substrats texturisés pendant 20 minutes suivis d'un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  sont les plus aptes à servir en tant que couches antireflet en vue de l'amélioration apportée aux propriétés optiques du silicium monocristallin utilisé comme matériau de base.

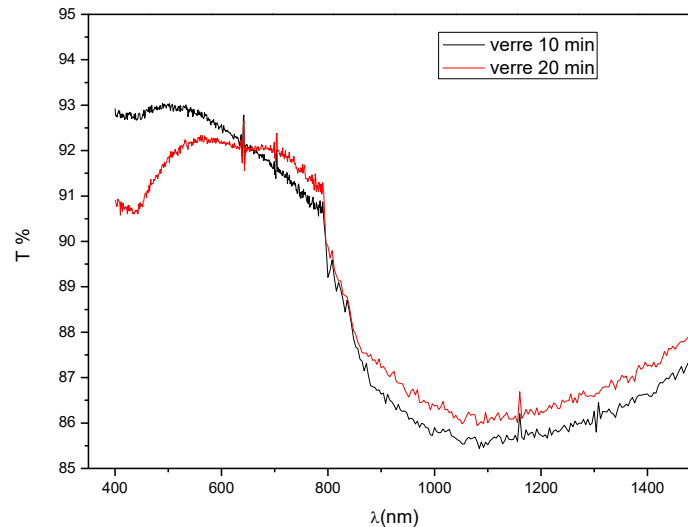
**Tableau 3. 3 :** Réflectance pondérée de la couche  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  des échantillons pour les trois temps de dépôt avant et après recuit.

<i>Temps de dépôt</i>	<i>10 min</i>		<i>15 min</i>		<i>20 min</i>	
<i>Substrat</i>	<b>Plat</b>	<b>Tex</b>	<b>Plat</b>	<b>Tex</b>	<b>Plat</b>	<b>Tex</b>
<b><i>R (%) Avant le recuit</i></b>	25.35	10.47	23.19	10.76	15.29	8.82
<b><i>R (%) Après le recuit</i></b>	25.5	9.79	17.87	12.9	17.95	7.47

### 3.3.2.2. Caractérisation de la couche $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ par transmittance

Dans cette partie, nous présentons les mesures de transmission effectuées sur les couches de  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . La nécessité de la mesure vient du fait que les couches ont présenté un bon comportement à la réflexion, mais cela ne signifie pas que toute la lumière non réfléchie est transmise au silicium afin d'être convertie en énergie électrique.

Ces mesures ont été effectuées sur des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC déposées sur du verre car il possède une transmittance d'environ 90% nous permettant ainsi de caractériser la transmission de nos films sans nous soucier de l'absorption du silicium. La **Figure 3. 14** représente les spectres de transmittance des couches SiO<sub>2</sub>-SiC en fonction des longueurs d'onde pour les temps de dépôt présentant les meilleurs résultats de réflectance, à savoir 10 et 20 minutes. Il est constatable que la transmittance des deux échantillons a atteint des taux supérieurs à ceux du verre : un taux de 93.04% a été enregistré pour l'échantillon de 10 minutes et un taux de 92.64% pour celui de 20 minutes, indiquant ainsi une amélioration de transmission apporté par la couche antireflet de SiO<sub>2</sub>-SiC d'environ 3% pour les deux temps de dépôt : 10 et 20 minutes.



**Figure 3. 14 :** Spectre de transmittance en fonction des longueurs d'ondes de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC déposée sur de verre.

### 3.3.3. Etude de l'influence du taux de SiC

Dans cette partie, nous allons faire une étude comparative qui met en évidence l'influence qu'a le SiC sur les propriétés optiques des échantillons. L'étude comprend des résultats antérieurs des dépôts réalisés par la pulvérisation d'une cible de SiO<sub>2</sub> sur laquelle 3 brins de SiC ont été collés. Cette étude nous permet de comprendre l'impact du taux de carbure de silicium sur la réflectance et la transmittance des couches réalisées.

#### 3.3.3.1. Influence du taux de SiC sur la réflectance

Les mesures de réflectance enregistrés pour les échantillons de 3 brins de SiC recuit à une température de 1000°C correspondants aux trois temps de dépôt à savoir 10, 15 et 20 minutes ont présenté de très bons résultats allant jusqu'à 9.38% pour une longueur d'onde de 984 nm. Le **Tableau 3. 4** résume les résultats de réflectance obtenus de la couche SiO<sub>2</sub>-SiC obtenus pour les échantillons à 3 et 4 brins de SiC. L'amélioration apportée à la réflectance des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC déposées est fort remarquable après l'augmentation de la quantité du carbure de silicium. Cette amélioration se traduit par une réduction de 4.57% en faveur des substrats texturisés ayant subi un dépôt de 20 minutes. On en déduit que l'augmentation de la quantité de carbure de silicium présente dans le nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC formant la couche antireflet réduit fortement la réflexion de la lumière à la surface des plaquettes de Si.

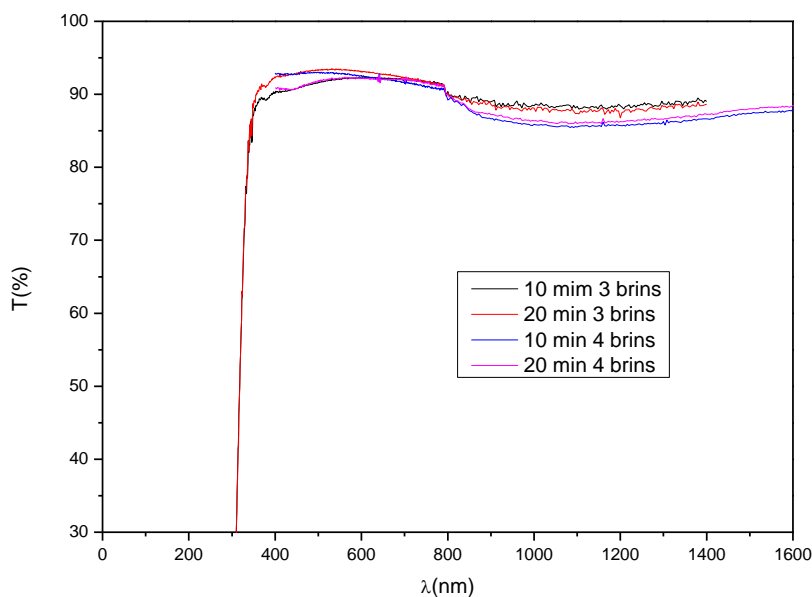
**Tableau 3. 4 :** Mesures de réflectance minimale enregistrées pour les couches du nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC réalisés à partir d'une cible de pulvérisation à 3 et 4 brins de SiC.

	3 brins			4 brins		
Temps de dépôt (min)	10	15	20	10	15	20
Réflectance min (R%)	10.07	9.38	10.85	8.19	9.09	6.28

### 3.3.3.2. Influence du taux de SiC sur la transmittance

Comme cité dans le paragraphe précédent, l'augmentation du taux de SiC n'a fait qu'améliorer le comportement à la réflexion des couches antireflets SiO<sub>2</sub>-SiC. Dans cette partie nous étudierons si cette amélioration de la réflectance est suivie par une amélioration de la transmission.

Les résultats obtenus pour les échantillons de verre sur lesquels la couche SiO<sub>2</sub>-SiC a été déposée à partir d'une cible SiO<sub>2</sub> à 3 brins de SiC ont révélé une transmittance de 93.49% pour une longueur d'onde de 531 nm tandis que nous avons enregistré 93.04% pour une longueur d'onde de 489 nm pour les échantillons réalisés à partir d'une cible SiO<sub>2</sub> à 4 brins de SiC. La différence entre les deux taux de transmittance est très faible, nous menant à conclure que la quantité du carbure de silicium n'a que très peu d'influence, voire pas du tout, sur la transmission de la lumière via la couche de nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC. La **Figure 3. 15** montre les spectres de transmittance des couches déposées sur du verre par la pulvérisation de cible SiO<sub>2</sub> à 3 et à 4 brins de SiC pour 10 et 20 minutes.



**Figure 3. 15 :** Spectres de transmittance des couches obtenues à partir de cible SiO<sub>2</sub> à 3 et 4 brins de SiC.

## 3.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux résultats expérimentaux obtenus tout au long de notre étude. Nous avons présenté les différents résultats de caractérisation des couches SiO<sub>2</sub>-SiC déposées sur du silicium plat et texturisé ainsi que sur du verre, par pulvérisation cathodique RF magnétron.



Les propriétés structurales des couches SiO<sub>2</sub>-SiC ont été déterminées par les techniques de : Microscopie électronique à balayage, Dispersion d'énergie par rayons X, Spectroscopie infrarouge de Fourier et Diffraction des rayons X.

Les résultats MEB ont montré l'homogénéité et l'uniformité des dépôts de la couche mince SiO<sub>2</sub>-SiC ainsi que la structure pyramidale du silicium issue de la texturisation et ont permis la mesure des épaisseurs obtenues à chaque temps de dépôt. La technique d'analyse EDS, quant à elle, nous a permis d'estimer le taux de composition chimique des couches réalisées et de voir l'évolution de ce dernier en fonction du temps de dépôt. Ces résultats sont en parfaite adéquation avec l'observation des liaisons Si-O et Si-C sur le spectre FTIR. Il en est ainsi déduit la formation de la couche nanométrique SiO<sub>2</sub>-SiC.

Les diffractogrammes X des échantillons ayant subi les caractérisations structurales ont montré que la structure monocristalline du silicium n'a pas changé durant l'élaboration des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC. Les résultats DRX ont également confirmé la formation du nano-composite SiO<sub>2</sub>-SiC.

Les propriétés optiques des couches SiO<sub>2</sub>-SiC ont été déterminées en analysant les mesures de réflexion et de transmission. Six échantillons de silicium de structure surfacique différente (plat/ texturisé) ayant subi des temps de dépôts différents (10, 15 et 20 min) et deux échantillons de verre (10 et 20min), ont été choisis pour étudier les propriétés physiques des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron. Les résultats obtenus ont révélé que la structure pyramidale micrométrique de la surface des échantillons analysées présente une réflectance variant de 7.47% à 8.82% dans un domaine de longueur d'onde compris entre 400 et 1100 nm. Ceci indique une forte réduction de la réflectance des échantillons par rapport au silicium plat. Les échantillons texturisés ont également présenté une réduction de réflectance d'environ 6.5% après le recuit.

Les mesures de la transmission des deux échantillons de verre, sur lesquels une couche de SiO<sub>2</sub>-SiC a été déposée, ont révélé une amélioration de 2.64 à 3.04% par rapport à la transmission du verre nu. Ces résultats prouvent l'amélioration qu'apporte le dépôt des couches de SiO<sub>2</sub>-SiC aux propriétés optiques des substrats.

Nous avons conclu le chapitre par étudier l'influence du taux de SiC présent dans la cible de pulvérisation sur les propriétés optiques de la couche, à savoir la réflexion et la transmission.

# *Conclusion générale*

Le composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  est un matériau remarquable pour les applications photovoltaïques basées sur le silicium. Ses multiples propriétés peuvent être exploitées pour réduire les pertes optiques. Il a ainsi un rôle très important dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires. La formation de nano-cristaux de carbure de silicium au sein de la matrice de  $\text{SiO}_2$  est en outre une piste de recherche intéressante pour le développement de la future génération de cellules photovoltaïques à haut rendement.

Ce travail nous a permis de mieux appréhender les propriétés de ce matériau, tout en soulignant que ses potentialités ne sont pas encore pleinement exploitées.

L'objectif de ce travail de mémoire était d'étudier les propriétés structurales et optiques de la couche antireflet du composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . Dans ce cadre, nous avons élaboré et caractérisé les couches minces déposées. Le dépôt a été réalisé par voie physique sur des substrats de silicium et de verre. Dans le but de réduire les pertes optiques du silicium, nous avons mis en jeu le temps de dépôt et le traitement de recuit.

L'analyse au microscope électronique à balayage de la surface nous a permis dans un premier temps d'observer la morphologie des couches déposées et des pyramides issues de la texturisation chimique. Les observations ont révélé un dépôt uniforme et homogène d'un film nanométrique du composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  et des épaisseurs croissant avec l'augmentation du temps de dépôt. La technique d'analyse EDS, quant à elle, nous a permis de déterminer la composition chimique des couches réalisées.

D'autre part, les résultats FTIR et ceux de la diffraction des rayons X se sont joints pour montrer la formation du nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$ . Les mesures de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont permis la détermination des liaisons chimiques régnant au sein du film déposé et ont montré la présence des liaisons Si-O et Si-C composants principales de nos couches. Les mesures DRX, quant à elles, ont montré que la structure monocristalline du silicium, utilisé comme matériau de base, n'a pas été affectée durant le dépôt par pulvérisation. Les résultats DRX ont également confirmé la formation du nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  sur la surface du silicium.

Les mesures de réflectance réalisées à l'aide d'un spectromètre ont montré l'impact qu'ont la texturisation, le temps de dépôt et le recuit sur la réflectivité des surfaces traitées. Les résultats obtenus ont révélé que la structure pyramidale de la surface des échantillons présente une forte réduction de la réflectance par rapport au silicium plat non texturisé. Le temps de dépôt et, par conséquent, les épaisseurs de la couche jouent également un rôle très important dans la réduction des taux de réflectance présentant ainsi, pour le temps de dépôt le plus élevé à savoir 20 minutes, les réflectances les plus faibles. Quant au recuit de  $1000^\circ\text{C}$ , il a permis une baisse de réflectance d'environ 1% pour chaque temps de dépôt. Les échantillons qui combinent ses trois paramètres ont présenté les meilleurs résultats où nous avons enregistré la réflectance la plus basse : 6.29 % pour une longueur d'onde de 868 nm et une réflectance pondérée de 7.47%.

Les mesures de transmittance des couches  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  ont montré une amélioration d'environ 3% par rapport à celle du verre ce qui est très prometteur comme résultat dans le domaine photovoltaïque.

Les résultats de réflectance et de transmittance obtenues ont montré que l'augmentation de la quantité de carbure de silicium présente dans le nano-composite  $\text{SiO}_2\text{-SiC}$  formant la couche antireflet réduit fortement la réflexion de la lumière à la surface des plaquettes de Si, tandis qu'elle n'influe pas sur leur transmittance.

Les résultats obtenus témoignent de l'excellence du composite SiO<sub>2</sub>-SiC déposé sur du silicium comme matériau de dépôt d'une couche antireflet destiné à la fabrication des cellules solaires à haut rendement, en atteignant une réflectance moyenne pondérée de 7.74%.

**Perspectives.** Nous sommes conscients que cette étude est loin d'être achevée, tant la couche antireflet employée entraîne des modifications diverses et variées des propriétés électriques du silicium et des performances photovoltaïques des cellules, ce qui ouvre la voie à de riches perspectives de recherches. Parmi les différentes pistes pour la continuité de ce travail, nous pouvons citer :

- Une étude des propriétés électriques des couches SiO<sub>2</sub>-SiC et son influence sur les rendements de conversion photovoltaïque.
- Une étude approfondie sur l'influence des paramètres expérimentaux de dépôt tels que la pression et la tension de pulvérisation.
- L'utilisation d'autres méthodes de dépôt physique et physico-chimique.

## Bibliographie

- [1] : DESRUES, T. *Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière*. Thèse de doctorat : Science des matériaux. Lyon : Institut national des sciences appliquées INSA, 2009. 188 p.
- [2] : LELIEVRE, J-F. *Elaboration de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat : Dispositifs de l'Electronique Intégrée. Lyon : Institut des Nanotechnologies, 2007. 187 p.
- [3] : DUPUIS, J. *Elaboration et caractérisation de couches de  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  et  $\text{SiN}_x\text{:H}$  réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium*. Thèse de doctorat : Micro et nanotechnologies. Lyon : Institut national des sciences appliquées INSA. 2009. 160 p.
- [4] : BENMEDDOUR, A. *Etude et simulation numérique des contraintes thermomécanique dans le Silicium photovoltaïque*, thèse de doctorat : Génie mécanique, Constantine : université Mentouri, 2010. 114 p.
- [5] : VEIRMAN, J. *Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique* [en ligne]. Thèse de doctorat : Physique des matériaux. Lyon : Institut national des science appliquées INSA. 2011. [Consulté le : 17/03/20]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00701561>
- [6] : OURAHMOUN, O. Les cellules solaires à base de matériaux pérovskites – structure et performances. *Revue des Energies Renouvelables* [en ligne]. 2018, vol. 21, n°4, pp 515-520. [Consulté le 06/07/20]. Disponible sur : [https://www.researchgate.net/publication/332704663\\_Les\\_cellules\\_solaires\\_a\\_base\\_d\\_e\\_materiaux\\_perovskites\\_-\\_Structures\\_et\\_performances](https://www.researchgate.net/publication/332704663_Les_cellules_solaires_a_base_d_e_materiaux_perovskites_-_Structures_et_performances)
- [7] : HATEM, D. NEMMAR, F. BELKAID, M.S. Cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité. *Revue des Energies Renouvelables* [en ligne]. 2009, vol. 12, n°1, pp 77 – 86. [Consulté le 06/07/20]. Disponible sur : [https://www.cder.dz/download/Art12-1\\_8.pdf](https://www.cder.dz/download/Art12-1_8.pdf)
- [8] : LABOURET, A. CUMUNEL, P. BRAUN, J-P. FARAGGI, B. Cellules Solaires : les base de l'énergie photovoltaïque, 5e édition. Paris : Editions techniques et scientifiques françaises ETSF, 2010, 136 p. ISBN 978-2-10-054566-7.
- [9] : SARI-ALI, I. BENYOUCEF, B. CHIKH-BLED, B. Etude de la jonction pn d'un semi-conducteur a l'équilibre thermodynamique. *Journal of Electron Devices* [en ligne]. 2007, Vol. 5, pp 122-126. [Consulté le 10/03/2020]. Disponible sur : [https://nanopdf.com/download/etude-de-la-jonction-pn-dun-semi\\_pdf](https://nanopdf.com/download/etude-de-la-jonction-pn-dun-semi_pdf)
- [10] : NAIT KACI, F. *Etude de réalisation de couches d'oxynitride de silicium sur un substrat de silicium monocristallin ou multicristallin*. Mémoire de magister : Science et génie de matériaux. Boumerdes : Université M'Hamed Bougara, 2010. 124 p.
- [11] : BOULORD, C. *Développement de technique de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement*. Thèse de doctorat : Dispositifs de l'Electronique Intégrée. Lyon : INL et INES, 2011. 158 p.

- [12]: GREEN, M.A. chap. 4 : *Crystalline silicon solar cells* [en ligne]. Sydney, N.S.W. Australie : Université de New South Wales. 2001. 49 p. Consulté le 15/03/2020]. Disponible sur : [https://www.univie.ac.at/photovoltaik/vorlesung/ss2014/unit8/silicon\\_solar\\_cells.PDF](https://www.univie.ac.at/photovoltaik/vorlesung/ss2014/unit8/silicon_solar_cells.PDF)
- [13]: QUOIZOLA, S. *Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrat économique et application photovoltaïque bas coût*. Thèse de doctorat : Dispositifs de l'Electronique Intégrée. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2003.167 p.
- [14]: NICHIPORUK, O. *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités* [en ligne]. Thèse de doctorat : Génie électrique. Lyon : Institut national des sciences appliquées INSA, 2005. [Consulté le 05/07/20]. Disponible sur : [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/39/016/39016517.pdf?r=1&r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/016/39016517.pdf?r=1&r=1)
- [15]: CROCE, P. NEVOT, L. Etude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. *Revue de physique appliquée*. 1976, tome 11, pp 113-125. <http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01976001101011300>
- [16]: HSU, C-H et al. Nanostructured pyramidal black silicon with ultra-low reflectance and high passivation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.004>
- [17]: LE, Q.N. SARTI, D. LEVY-CLEMENT, C. BASTIDE, S. *Procédé de texturisation de la surface du silicium multicristallin de type p et cellule solaire comportant du silicium multicristallin de type p* [en ligne]. Brevet européen EP 0773590 B1. 14/05/1997. [Consulté le 21/02/2020]. Disponible sur : <https://patents.google.com/patent/EP0773590B1/fr>
- [18]: NGUYEN, K.N. *Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du silicium micro/nano-structuré*. Thèse de doctorat : Electronique, Optronique et Systèmes. Paris : Université Paris-Est, 2012. 180 p.
- [19]: MOUHOUB, A. Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin, *Revue des Energies Renouvelables* [en ligne]. 2001, vol. 4, n°1, pp. 11-22. [Consulté le 06/04/2020]. Disponible sur : <https://www.cder.dz/spip.php?article112>
- [20]: CHHAJED, S. SCHUBERT, F.M. KIM, J.K. SCHUBERT, E.F. Nanostructured multilayer graded-index antireflection coating for Si solar cells with broadband and omnidirectional characteristics, *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 93, n° 25, pp. 01-03. <https://doi.org/10.1063/1.3050463>
- [21]: JANNAT, A. LEE, W. AKHTAR, M.S. LI, Z.Y. YANG, O.-B. 24cost sol-gel derived SiC-SiO<sub>2</sub> nanocomposite as anti reflection layer for enhanced performance of crystalline silicon solar cells. *Applied Surface Science*. 2016, Vol. 369, pp 545-551. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.098>
- [22]: LIEN, S-Y. et al. Tri-layer antireflection coatings (SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) for silicon solar cells using a sol-gel technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006, vol. 90, n° 16, pp. 2710-2719. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.04.001>

- [23] : VESCHETTI, Y. *Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince*. Thèse de doctorat : Physique des semi-conducteurs. Strasbourg : Université Louis Pasteur. 2005. 228p.
- [24] : LAPLAZE, D. YOUM, I. Modélisation d'une cellule photovoltaïque II : Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension à l'obscurité, *Solar Cells* [en ligne], 1985, vol. 14, n°2, pp. 179-186. [Consulté le : 08/06/20]. Disponible sur : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0379678785900407>
- [25] : OUERIAGLI, A. *Etude des propriétés électriques des cellules photovoltaïques à base de films de chlorophylle à microcristalline à l'aide de la caractéristique courant-tension (I-V)*. Thèse de doctorat : Biophysique. Québec : Université du Québec à Trois-Rivières, 1993. 192 p.
- [26] : KEFFOUS, A. *Croissance et Etude des Propriétés Electriques, Optiques et Structurales de Couches Minces de Carbure de Silicium. Application à la Formation de SiC Poreux*. Thèse de doctorat : Physique des matériaux. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2009. 236 p.
- [27] : KELLY, P.J. ARNELL, R.D. Magnetron sputtering : a review of a recent developments and applications. *Vacuum* [en ligne]. 2000, vol. 56, n°3, pp. 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [28] : YANG, L. *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continue* [en ligne]. Thèse de doctorat : Electronique. Dunkerque : université du Littoral Côte d'Opale, 2012. [Consulté le : 09/05/20]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00919764/document>
- [29] : TRANCHANT, J. *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes cas du MoCr et de nano-canaux de carbone* [en ligne]. Thèse de doctorat : Science des matériaux. Nantes : Université de Nantes, 2017. [Consulté le : 11/05/20]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00347846/document>
- [30] : MENNAD, A. Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications. *Revue des énergies renouvelables* [en ligne]. 2015, vol. 18, n°4, pp.713-719. [Consulté le : 20/05/20]. Disponible sur : [https://www.cder.dz/download/Art18-4\\_15.pdf](https://www.cder.dz/download/Art18-4_15.pdf)
- [31] : BRINKER, C.J. SCHERER, G.W. Introduction. In : *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc, 1990, p. 2-11. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5>
- [32] : MANASTERSKI, C. Les différents types de dépôts physique. In : *La pulvérisation cathodique industrielle* [en ligne]. PPUR Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005, p 65-75. Format PDF [consulté 28/05/2020]. Disponible sur : <https://www.bookfinder.cloud/?p=La+pulvérisation+cathodique+industrielle&ln=fr>  
[accès par abonnement]
- [33] : XIN, R. et al. Corrosion Resistance of TiCN Films Prepared with Combining Multi-arc Ion Plating and Magnetron Sputtering Technique. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018, Vol. 47, n°7, pp. 2028–2036. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30176-0](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30176-0)

- [34] : DAMON-LACOSTE, J. *Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène.* Thèse de doctorat : Science des matériaux. Paris : Ecole polytechnique, 2007. 233 p.
- [35] : BOURENANE, K. *Etude chimique et électrochimique de couches minces de carbure de silicium : Application à la réalisation de capteurs de gaz.* Thèse de doctorat : Génie Chimique. Alger : Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. 2010. 182 p.
- [36] : WECKHUYSEN, B. VAN DER VOORT, P. CATANA, G. *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces* [en ligne]. Leuven University Press, 2000, pp. 221-266. [Consulté 07/06/20]. Disponible à l'adresse : <https://lup.be/products/98572>
- [37] : WATANABE, R. et al. Optical Properties of Spin-Coated TiO<sub>2</sub> Antireflection Films on Textured Single-Crystalline Silicon Substrates. *International journal of photoenergy*. 2015, vol. 2015, 8p. <https://doi.org/10.1155/2015/147836>
- [38] : HELARY, D. DARQUE-CERETTI, E. BOUQUILLON, A. AUCOUTURIER, M. MONGE, G. Contribution de la diffraction de rayons X sous incidence rasante à l'étude de céramiques lustrées. *Revue d'Archéométrie* [en ligne]. 2003, n°27, pp. 115-122. [Consulté le : 08/06/20]. Disponible sur : [https://www.persee.fr/doc/arsci\\_0399-1237\\_2003\\_num\\_27\\_1\\_1047](https://www.persee.fr/doc/arsci_0399-1237_2003_num_27_1_1047)
- [39] : ANDREAZZA, P. DE BUCHERE, X. ERRE, R. Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique multiple. *Journal de Physique IV Colloque*. 1996, vol. 6, n°C4, pp. C4-399-C4-408. <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1996436>
- [40] : SIAD, M. *Etude des propriétés structurales et électriques du contact Ni et Ni/Ti sur le 4H-SiC. Application à la formation de diode Schottky.* Thèse de doctorat : Physique des matériaux. Alger : Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2012. 94 p.
- [41] : THUILLIER, B. *Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encre métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin.* Thèse de doctorat : Génie des matériaux. Lyon : Institut National des sciences appliquées, 2001. 119 p.
- [42] : BRAGA, D. *Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV - 30 keV)* [en ligne]. Thèse de doctorat : Science des matériaux. Paris : Université paris XI Orsay, 2003. [Consulté le 09/06/20]. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004341/>
- [43] : PEREZ Y JORBA, J. Étude du rayonnement de freinage des électrons dans le cas d'une excitation nucléaire. *J. Phys. Radium*. 1961, vol. 22, n°10, pp.733-734. <http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:019610022010073301>
- [44] : CHOY, K. L. Vapor processing of nanostructured materials. In : *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Londres, Academic Press. 2000. pp 533-577. <https://doi.org/10.1016/B978-012513760-7/50015-0>
- [45] : JANNAT, A. LEE, W. AKHTAR, M.S. LI, Z.Y. YANG, O.-B. New and effective anti reflection coating of SiC-SiO<sub>2</sub> nanocomposite for p-type silicon solar cell. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) [en ligne]. ISBN 978-1-4799-7944-8/15. [Consulté le : 29/07/2020]. Disponible sur : [10.1109/PVSC.2015.7356325](https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356325)