

UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE Faculté des Sciences et Techniques Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physiques Appliquées

THÈSE

Présentée par

MANOUA MOHAMED

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Physique

Spécialité : Matériaux et Energie

Etude des propriétés physiques et photoélectriques de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si : élaboration, caractérisation et modélisation

Soutenue le Samedi 04 Décembre 2021 à 10h devant la commission d'examen:

Pr. Sajieddine Mohammed	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, E.N.S.A. Khouribga, Maroc.	Président
Pr. Atmani El Houssine	Professeur, Université Hassan II, F.S.T. Mohammedia, Maroc.	Rapporteur
Pr. El-Hami Khalil	Professeur, Université Mohammed V, Institut Scientifique Rabat, Maroc.	Rapporteur
Pr. Sahlaoui Mohammed	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Rapporteur
Pr. Almaggoussi Abdelmajid	Professeur, Université Cadi Ayyad, F.S.T. Marrakech, Maroc.	Examinateur
Pr. Fazouan Nejma	Professeur, Université Hassan II, F.S.T. Mohammedia, Maroc.	Examinateur
Pr. Bouajaj Adel	Professeur, Université Abdelmalek Essaâdi, E.N.S.A. Tanger, Maroc.	Examinateur
Pr. Liba Ahmed	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Directeur de Thèse

Le présent travail de thèse a été effectué au **Laboratoire de Physique des Matériaux** de la Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane Béni-Mellal.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements au professeur **Mr. Liba Ahmed**, de la FST Béni-Mellal, d'avoir dirigé mes travaux de thèse, je le remercie vivement pour ses remarques judicieuses et pertinentes, de son soutien constant et sa patience qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie vivement les professeurs **Mr. Atmani El Houssine** de la FST Mohammedia, **Mr. El-Hami Khalil** de l'Institut Scientifique Rabat et **Mr. Sahlaoui Mohammed** de la FST Béni-Mellal, pour avoir accepté de juger et rapporter ce travail de thèse.

Mes plus scincères remerciements aux professeurs **Mr. Almaggoussi Abdelmajid** de la FST Marrakech, **Mme. Fazouan Nejma** de la FST Mohammedia et **Mr. Bouajaj Adel** de l'ENSA Tanger, pour avoir accepté d'examiner mon rapport et participer au jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements au professeur **Mr. Sajieddine mohammed** Directeur de l'ENSA Khouribga, d'avoir accepté d'examiner ce travail et présider le jury de soutenance.

Je remercie chaleureusement la professeur **Mme**. **Najoua Turki Kamoun** de la Faculté des Sciences de Tunis, qui m'a acceuilli dans son laboratoire pour effectuer les mesures de la photoluminescence.

Mes vifs remerciements au professeur **Mr. Mabrouki Mustapha** pour la réalisation des analyses AFM et aussi au professeur **Mr. Almaggoussi Abdelmajid** pour les mesures d'effet Hall.

Je voudrais exprimer à ma petite famille, **mes parents et ma sœur**, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté pour mener à terme cette thèse. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de ma grande affection.

J'adresse ma profonde reconnaissance à tous mes collègues et amis qui m'ont permis de bénéficier de moments formidables. Je les remercie tous pour leurs conseils et encouragements et je tiens à leur exprimer toute mon amitié.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré des films d'oxyde de zinc non dopés (ZnO) et dopés étain (SZO) avec les teneurs 1, 2, ..., 6% ; en adoptant la méthode d'élaboration spin coating. Ces films ont été ensuite caractérisés par les techniques DRX, MEB, AFM, UV-Visible, Photoluminescence (PL) et effet Hall afin d'optimiser la concentration de dopant Sn et le nombre de cycles de dépôt. Ensuite, nous avons élaboré l'hétérojonction n-SZO/p-Si et étudié les propriétés photoélectriques de cette structure à partir des caractérisations courant-tension I(V). Les films élaborés présentent une structure hexagonale würtzite, de morphologie granulaire avec une taille moyenne de grains et une rugosité de surface qui croissent avec la teneur en dopant Sn. Une haute transmittance optique dans le domaine du visible de l'ordre de 90%, une faible variation du gap optique **Eg** et de l'indice de réfraction $\mathbf{n}_{réf}$ en fonction de la teneur en Sn ont été enregistrées ; les valeurs maximales de Eg et nréf des films SZO sont respectivement de 3,26 eV et 1,89. En outre, la PL nous a révélé la présence des défauts intrinsèques tels que les lacunes en oxygène (V₀), les Zn en sites interstitiels (Zn_i), les lacunes de Zn (V_{Zn}) et les défauts d'antisites (O_{Zn}). La résistivité électrique des couches minces élaborées avec un cycle de dépôt égal à 10 est fortement dominée par la mobilité des porteurs de charges ; et celle des films élaborés avec un taux de dopage en Sn optimisé à 5% est limitée par la densité des porteurs de charges pour les faibles cycles de dépôt (5, 10 et 15).

La structure n-ZnO/p-Si réalisée présente un comportement redresseur, avec un facteur d'idéalité (**n**) supérieur à 5, un courant de saturation (**I**_S) minimale de $1,74 \times 10^{-9}$ A, une tension de diffusion (Φ_b) qui croît avec la teneur en Sn de 0,75 à 0,91 V, une résistance série (**R**_S) minimale de $2,08 \times 10^2 \Omega$ et une résistance parallèle (**R**_P) maximale de $1,05 \times 10^6 \Omega$. Sous illumination (100 mW/cm²), nous avons enregistré une densité de courant de court-circuit **J**_{SC} = $4,62x10^{-5}$ A/cm², une tension de circuit ouvert **V**_{OC} = 0,385 V et un facteur de forme **FF** = 31,45 %. La valeur estimée de la densité des états d'interface est de $5x10^{14}$ cm⁻² en utilisant la simulation numérique 2D par Atlas Silvaco. Egalement, nous avons étudié par simulation l'effet de la densité des porteurs de charges, de l'épaisseur de n-ZnO ainsi que celui de la durée de vie des porteurs minoritaires dans p-Si sur les paramètres photoélectriques de l'hétérojonction.

Mots clés : ZnO ; SZO ; Spin coating ; DRX ; MEB ; AFM ; UV-Vis ; Photoluminescence ; Effet Hall ; I(V) ; Hétérojonction ZnO/p-Si ; Propriétés électriques et photoélectriques ; Simulation numérique 2D ; Atlas Silvaco.

Abstract

In this work, we have elaborated zinc oxide (ZnO) and tin-doped ZnO (SZO) thin films with Sn rates of 1, 2..., 6 % by adopting the spin coating technique. These films were then characterized by the XRD, SEM, AFM, UV-Visible spectrophotometry, Photoluminescence (PL) and Hall effect measurements, in order to optimize the Sn content and the number of deposition cycles. Subsequently, we have realized the n-SZO/p-Si heterojunction and studied the photoelectric properties of this structure using current-voltage I (V) characterization. The elaborated films exhibit a hexagonal würtzite structure, with granular surface morphology. The mean grain size and surface roughness increase with the Sn rate. A high optical transmittance in the visible range around 90% was obtained, also, a low variation of the gap E_g and optical refractive index \mathbf{n}_{ref} versus the Sn content was recorded. The maximum values of $\mathbf{E}_{\mathbf{g}}$ and \mathbf{n}_{ref} of the SZO films are 3.26 eV and 1.89, respectively. The PL measurements revealed the presence of the intrinsic defects such as oxygen vacancies (V₀), Zn in interstitial sites (Zn_i), Zn vacancies (V_{Zn}) and antisite defects (O_{Zn}). The electrical resistivity of the elaborated films with deposition cycle equal to 10 is strongly dominated by the mobility of charge carrier; and that of the elaborated films with Sn rate optimized at 5% is limited by the charge carrier density for low deposition cycles (5, 10 and 15). The realized n-ZnO/p-Si structure exhibits a rectifying behavior, with an ideality factor (n) greater than 5, a minimum saturation current (I_s) of 1.74×10^{-9} A, a diffusion voltage (Φ_b) which increases with the Sn content from 0.75 to 0.91 V, a minimum series resistance (**R**s) of 2.08 $\times 10^2 \Omega$ and a maximum shunt resistance (**R**_{sh}) of $1.05 \times 10^6 \Omega$. Under illumination condition (100mW/cm²), we have recorded a shortcircuit current density $J_{SC} = 4.62 \times 10^{-5}$ A/cm², an open circuit voltage $V_{OC} = 0.385$ V, and a fill factor of FF = 31.45 %. The estimated interface states density is of 5×10^{14} cm⁻² using 2D numerical simulation by Atlas Silvaco. We have also studied by simulation the effect of the charge carrier density, the thickness of n-ZnO as well as the minority carrier lifetime in p-Si absorber on the photoelectric parameters of the heterojunction.

Keywords : ZnO ; SZO ; Spin coating ; XRD ; SEM ; AFM ; UV-Vis ; Photoluminescence ; Hall effect ; I (V) ; ZnO / p-Si heterojunction ; Electric and photoelectric properties ; 2D numerical simulation; Atlas Silvaco.

Table des matières

Remerciement	i
Résumé	ii
Abstracti	ii
ntroduction générale	1
Chapitre I : Aperçu sur l'hétérojonction	4
I.1 Introduction	5
I.2 Fonctionnement	5
I.3 Model de base D'ANDERSON	5
I.4 Equations de transportI.4.1 Equations de dérive-diffusionI.4.2 Génération-RecombinaisonI.4.3 Equations de continuité	6 7 8 8
I.4.4 Equation de poisson I.5 Quelques applications des hétérojonctions. I.5.1 Domaine de l'hyperfréquence I.5.2 Domaine de l'électronique de puissance I.5.3 Emetteurs et récepteurs optiques I.5.4 Cellules solaires à hétérojonction	8 9 9 9 9 9 0
I.6 Conclusion	0
THADITDE II. Tashniguas amérimantalas at Mada anérataina	1
II 1 Introduction	2
II.1 Introduction 1 II.2 Techniques d'Elaboration et de Caractérisation 1 II.2.1 Techniques d'Elaboration 1 II.2.2 Techniques de Caractérisation 1	2 2 2 4
II.3 Mode Opératoire 1 II.3.1 Montage expérimental utilisé 1 II.3.2 Mode opératoire 1	7 7 8
II.4Techniques de caractérisations2II.4.1Analyse structurale2II.4.2Analyses morphologiques2II.4.3Analyses optiques2II.4.4Analyses électriques et photoélectriques2	3 3 4 5 5
II.5 Conclusion	6
CHAPITRE III : Résultats et Discussion	7
III.1 Introduction	ð
	~

III.3 Opt	imisation du nombre de cycles de dépôt	
III.3.1	Propriétés structurales	
III.3.2	Propriétés morphologiques	
III.3.3	Propriétés optiques	
III.3.4	Mesures Effet Hall	
III.4 L'h	étérojonction SZO/p-Si	
III.4.1	Effet de dopage en Sn	
III.4.2	Effet de l'épaisseur	
III.5 Cor	nclusion	
HAPITRE I	V : Simulation numérique de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si	60
IV.1 Intr	oduction	
IV.2 Mo	dèles physiques de la simulation	
IV.2.1	Equations de base de modélisation	
IV.2.2	Densité des porteurs de charges	
IV.2.3	Photogénération	
IV.2.4	Phénomènes de Recombinaison	
IV.2.5	Mobilité	66
IV.3 Des	cription de logiciel ATLAS Silvaco	
IV.4 Rés	ultats de la simulation	
IV.4.1	Effet de la densité des états d'interface	
IV.4.2	Effet de la concentration des porteurs de charges	
IV.4.3	Effet de l'épaisseur	
IV.4.4	Effet de la durée de vie des porteurs minoritaire dans p-Si	
IV.5 Cor	nclusion	
onclusion gé	nérale	
éférences		
	t Communications	77

Introduction générale

Les cellules solaires à base de silicium peuvent atteindre des efficacités de conversion élevées de l'ordre de 25% [1–3], cependant, les technologies de production de ce matériau sous forme de cristal, poly-cristal, ou amorphe sont très coûteuses [4, 5] et utilisent des températures élevées entre 600 et 1000 °C [6, 7]. Plusieurs travaux de recherches [8–12] se sont penchés sur des matériaux alternatifs au silicium afin de développer de nouvelles dispositifs photovoltaïques moins couteux et présentant des rendements de conversion importants. Parmi ces technologies alternatives, l'intégration des matériaux transparent conducteurs (TCO) : ITO, SnO₂, TiO₂, ZnO, ... en tant que film actif et antireflet dans les cellules solaires à absorbeur en silicium telle que la structure TCO/Si. En effet, les (TCOs) sont des matériaux qui combinent à la fois la transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique [13, 14] ; deux propriétés importantes et essentielles pour développer des structures photovoltaïques moins épaisses et plus performantes. Parmi ces oxydes transparents, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO), cet oxyde est considéré comme le matériau de choix, en raison de sa très faible résistivité électrique de l'ordre de $10^{-5} \Omega$.cm et sa haute transmittance dans le visible [15, 16]. Cependant, ce matériau présente un inconvénient industriel majeur dû à la rareté de l'indium ce qui implique le coût élevé de sa production [17, 18]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau potentiel pour se substituer à l'ITO, en raison de son faible coût de production, de sa non-toxicité et de sa bonne stabilité chimique et thermique [19, 20]. Ce matériau (ZnO) peut être élaboré par plusieurs techniques telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [21], le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) [22], le dépôt chimique en phase vapeur à précurseurs organométalliques (MOCVD) [23], la pulvérisation RF [24], la technique hydrothermale [25], la pyrolyse par pulvérisation [26] et le procédé sol-gel [27].

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré nos films ZnO et SZO par la technique spin coating associé au procédé sol-gel. La teneur de dopage en étain (Sn) a été fixée à 1, 2, ..., 6%. Ces films ont été ensuite caractérisés par les techniques DRX, MEB, AFM, UV-Visible, Photoluminescence et effet Hall ; afin d'étudier les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Cette étude nous a permis d'optimiser la concentration de dopant Sn et le nombre de cycles de dépôt. Ensuite, nous avons élaboré l'hétérojonction n-ZnO/p-Si et étudié les propriétés photoélectriques de cette structure. Aussi, nous avons étudié par simulation numérique l'effet de la densité des états d'interface, la concentration des porteurs de charges, l'épaisseur du film ZnO ainsi que la durée de vie des porteurs minoritaires dans le substrat p-Si sur les performances photoélectriques de la structure.

Le premier chapitre de ce rapport de thèse sera consacré à un aperçu général sur l'hétérojonction, dans lequel nous allons mettre l'accent sur le fonctionnement de cette structure, le modèle de base de bande d'énergie, les équations de transport de charge ainsi que sur certaines applications des hétérojonctions.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le mode opératoire et les techniques de caractérisation utilisées dans notre travail, pour élaborer et caractériser nos films d'oxyde de zinc ZnO et SZO ainsi que l'hétérojonction n-ZnO/p-Si.

Les résultats obtenus à travers les caractérisations structurales, morphologiques, optiques, électriques et photoélectriques seront présentés et discutés dans le troisième chapitre. En investiguant l'effet de dopage en étain (Sn) dans le domaine [0, 1, 2, ..., 6 %], ainsi que l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO en faisant varier le nombre de cycles de dépôt de 5, 10, ..., 25.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si par la simulation numérique bidimensionnelle, en étudiant premièrement l'influence de la densité des états d'interface ; ensuite, l'effet de la concentration des porteurs de charges, l'épaisseur de ZnO ainsi que la durée de vie des porteurs minoritaires dans le substrat p-Si en l'absence des états d'interface. La finalité de cette étude par simulation est d'estimer la densité des états d'interface et optimiser les paramètres limitant le fonctionnement de la structure n-ZnO/p-Si.

Finalement, notre rapport de thèse se termine par une conclusion générale sur les travaux réalisés.

Chapitre I : Aperçu sur l'hétérojonction

I.1 INTRODUCTION

L'hétérojonction est une jonction formée généralement entre deux matériaux de gaps différents. Nous distinguons les hétérojonctions dites isotypes formées par deux matériaux présentant la même nature de conductivité et les hétérojonctions anisotypes formées par deux matériaux de conductivité différente. Ces structures peuvent être modélisées comme jonction abruptes ou graduées selon la transition de la concentration de dopage d'un côté à l'autre au niveau de l'interface [28, 29].

Dans ce chapitre nous passons en revue le fonctionnement d'une hétérojonction, ensuite, le modèle de base de bande d'énergie et les équations de transport de charge, ainsi que les applications des hétérojonctions.

I.2 FONCTIONNEMENT

La mise en contact de matériaux de gap différents provoque la diffusion des porteurs de charges de part et d'autre du plan (ou zone) de jonction, jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre, caractérisé par l'apparition d'un potentiel de diffusion au niveau de l'interface régulant la diffusion des porteurs de charges. La figure I.1 montre les différents cas possibles de diagramme de bande d'énergie d'une hétérojonction selon les affinités électroniques et les énergies de gap des deux semiconducteurs [30].

Le comportement d'une hétérojonction dépend de façon cruciale de l'alignement des bandes d'énergie à l'interface. En effet, la différence entre l'homojonction et l'hétérojonction est la présence des décalages de la bande de valence ΔE_V et de la bande de conduction ΔE_C , ces décalages sont dus aux différences des énergies de gap et des affinités électroniques des deux semiconducteurs.

I.3 MODEL DE BASE D'ANDERSON

Pour faciliter l'étude électrique d'une hétérojonction, plusieurs auteurs ont modélisé l'évolution de l'énergie potentielle des porteurs de charges dans l'espace de la structure. Parmi ces modèles nous citons Le modèle d'Anderson [31], qui considère une jonction abrupte entre les matériaux n et p de l'hétérojonction d'une part, et d'autre part, il ne prend pas en compte la présence des états d'interfaces. Aussi, le niveau de vide reste continu dans le volume de la structure. Si nous considérons une hétérojonction pn représentée par le diagramme d'énergie de la figure I.1, les expressions des décalages des bandes d'énergie de conduction (ΔE_C) et de valence (ΔE_V) ainsi que la barrière de diffusion (qV_d) sont données par :

$$\Delta E_C = q(\chi_2 - \chi_1) \tag{I.1}$$

$$\Delta E_V = q(\chi_1 - \chi_2) + E_{g1} - E_{g2} \tag{I.2}$$

$$qV_d = q(\phi_2 - \phi_1) \tag{I.3}$$

Où χ_1 et χ_2 sont les affinités électroniques, E_{g1} et E_{g2} sont les énergies de gap, ϕ_1 et ϕ_2 sont les travaux de sortie des deux semiconducteurs.



Figure I.1 : Diagrammes d'énergie d'une hétérojonction.

I.4 EQUATIONS DE TRANSPORT

Le modèle d'Anderson s'appuie sur l'hypothèse que le transport de charge se fait à la fois par injection dans les régions quasi-neutres et par les phénomènes de génération/recombinaison dans la zone de charge d'espace (ZCE) [32].

I.4.1 Equations de dérive-diffusion

I.4.1.1 Courant de diffusion

La diffusion des porteurs est due à la présence d'un gradient de densité de porteurs dans la structure, en effet, les porteurs diffusent des régions de forte densité vers les régions de faible densité. Ainsi, les densités de courants résultantes, pour les électrons et les trous, sont données par les équations suivantes [33] :

$$J_{dn} = KT\mu_n gradn \tag{I.4}$$

$$J_{dp} = -KT\mu_p gradp \tag{I.5}$$

Avec *n* et *p* sont les densités des électrons et des trous, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, K est la constante de Boltzmann et T la température.

I.4.1.2 Courant de dérive

En présence d'un champ électrique extérieur E au sein de la structure, on constate une dérive des porteurs de charges dans la direction du champ. Ce mouvement dirigé de charges donne lieu à des densités de courants dits de dérive (ou de conduction) exprimées par les relations suivantes [33]:

$$J_{cn} = -nev_n = ne\mu_n E \tag{I.6}$$

$$J_{cp} = pev_p = pe\mu_p E \tag{I.7}$$

Le courant résultant du déplacement des électrons et des trous sous l'action du champ électrique est alors :

$$J_c = J_{cn} + J_{cp} = ne\mu_n E + pe\mu_p E = \sigma E$$
(I.8)

Avec:
$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$
 (I.9)

Aussi, la densité de courant totale dans la structure sous polarisation est :

$$J_n = e\mu_n \left(nE + \frac{\kappa T}{e} gradn \right) \qquad \text{pour les électrons} \tag{I.10}$$

$$J_p = e\mu_p \left(pE - \frac{\kappa T}{e} gradp \right) \qquad \text{pour les trous} \tag{I.11}$$

I.4.2 Génération-Recombinaison

La génération des porteurs de charges dans l'hétérojonction polarisée est caractérisée par les taux de génération g_n , g_p . Aussi, la recombinaison des porteurs est caractérisée par les taux de recombinaison r_n , r_p .

À l'équilibre thermodynamique, la génération et la recombinaison des porteurs de charges sont limitées par la température de l'hétérojonction. Ces deux phénomènes se compensent en permanence et les concentrations d'équilibre des électrons et trous restent constantes.

On peut, cependant, par une influence extérieure optique, électrique, ..., accentuer le phénomène de génération, et atteindre des situations hors équilibre.

La variation du nombre de porteurs par unité de volume et unité de temps, résultant des phénomènes de génération-recombinaison dans la structure hors équilibre s'écrit alors :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{gr} = g - r \tag{I.12}$$

I.4.3 Equations de continuité

Les équations de continuité pour les électrons et trous nous permettent de décrire le fonctionnement électrique de la structure étudiée. Ces équations sont données par les expressions suivantes [33] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} div(J_n) + g_n - r_n \tag{I.13}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} di v(J_p) + g_p - r_p \tag{I.14}$$

I.4.4 Equation de poisson

Le déplacement des porteurs de charges sous l'action du champ électrique E de polarisation entraîne la création d'une charge d'espace locale de densité $\rho(x, y, z)$, liée au champ par l'équation de poisson [33] :

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}) = \frac{\rho(x, y, z)}{\varepsilon}$$
(I.15)

Où ε est la constante diélectrique du matériau.

Grâce aux équations de continuité de charges plus l'équation de Poisson nous pouvons déterminer le fonctionnement électrique des différents dispositifs à base de matériaux semiconducteurs.

I.5 QUELQUES APPLICATIONS DES HETEROJONCTIONS

Les dispositifs à hétérojonction sont largement utilisés soit en hyperfréquence en électronique rapide [34], en électronique de puissance [35], en optoélectronique comme émetteurs (LEDs, Lasers) [36, 37] ou récepteurs (photodiodes, phototransistors) [38, 39] et en photovoltaïque [40] dans les modules et les panneaux solaires.

I.5.1 Domaine de l'hyperfréquence

Dans le domaine des hyperfréquences, nous citons les dispositifs à hétérojonction à base de matériaux IV-IV (Si/SiGe) [24] et ceux à base de matériaux III-V (GaAs/AIGaAs) [23]. Ces dispositifs peuvent être réalisés soit en technologie bipolaire soit en technologie MOS. En effet, H. Mathieu et H. Fanet [30] ont suggéré une forte réduction de la surface de la grille et une distance source-drain en deçà de 20 nm pour les structures MOS à hétérojonction fonctionnant en hyperfréquence. Aussi, des distances émetteur-collecteur nettement inférieures à 0,1 µm pour réussir des dispositifs bipolaires à hétérojonction fonctionnant en hyperfréquence [30].

I.5.2 Domaine de l'électronique de puissance

Dans le domaine de l'électronique de puissance, plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur les structures à hétérojonction telles que Ga₂O₃/NiO, AlGaN/GaN, GaN/SiC. Tadjer et al. [41] ont annoncé une tension de claquage maximale d'environ 857 V obtenue sur l'hétérojonction Ga₂O₃/NiO. Yoshida et al. [42] ont fabriqué une hétérojonction à base du GaN (AlGaN/GaN) d'énergie de gap élevée de l'ordre de 3,40 eV, fonctionnant en courant élevé de 20 A et maintenant une tension de claquage maximale entre la grille et la source de 600 V. Aussi, nous citons l'hétérojonction GaN/SiC [43], qui peut atteindre des tensions de claquage de l'ordre de 1500 V, et utiliser dans les dispositifs de l'électronique de puissance.

I.5.3 Emetteurs et récepteurs optiques

Les hétérojonctions sont fortement utilisées comme émetteurs optiques (LEDs, Lasers) et récepteurs optiques (photodiodes, phototransistors), surtout dans les télécommunications à base de la fibre optique [33]. Pour les Lasers nous citons les lasers à hétérojonctions à base des matériaux GaAs et GaP : GaAs/AlGaAs [44], GaP/GaAs [45], AlGaAs/GaInP [46], GaN/InGaN [47], AlGaInP/GaAs [48]. Pour les LEDs nous signalons les hétérojonctions InGaN/GaN [49], GaAsP/GaP [50], ZnO/GaN [51], NiO/GaN [52], GaInP/AlGaInP [53], AlGaN/GaN [54]. Les photodiodes et les phototransistors à hétérojonctions : GaAsP/GaP [55], GaAsP/GaP [56], IGZO/Ta₂O₅ [57], InGaAs/InP [58].

I.5.4 Cellules solaires à hétérojonction

Pour la promotion des énergies propres, nous recensons actuellement une forte application des hétérojonctions dans le domaine du photovoltaïque, pour commercialiser des panneaux solaires de petites et de grandes surfaces, moins couteux ayant des rendements de conversions élevés. Nous citons les hétérojonctions à base de silicium telles que a-Si :H/c-Si [59], GaAsP/Si [60], ZnO/GaAs [61], ZnO/Cu₂O [62], ITO/Si [63], ZnO/Si [64].

Les hétérojonctions à base de silicium cristallin permettent d'obtenir des rendements élevés, cependant, le processus de traitement de silicium est très couteux et se fait dans des températures très élevées. Donc, une alternative à ces structures totalement à base de silicium est très demandée. C'est dans cette vision que rentre notre travail de thèse, qui consiste à élaborer et étudier les propriétés photoélectriques de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si. L'oxyde de zinc (ZnO) est dopé en Etain (Sn) et joue à la fois le rôle de couche active et antireflet dans cette structure.

I.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons procédé à une présentation du fonctionnement d'une hétérojonction, ensuite, le modèle de base de bande d'énergie et les équations de transport de charges, ainsi que les applications des hétérojonctions.

Le chapitre suivant présentera le mode opératoire utilisé pour élaborer nos couches minces de ZnO et la structures ZnO/p-Si.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales et Mode opératoire

II.1 INTRODUCTION

Au cours de ce chapitre, nous allons passer en revue les différentes techniques actuellement utilisées aux laboratoires de microélectroniques pour élaborer et caractériser des couches minces de matériaux semi-conducteurs, ainsi que le détail du mode opératoire que nous avons adopté pour l'élaboration des films d'oxyde de zinc non dopés (ZnO) et dopés étain (SZO) et l'hétérojonction n-ZnO/p-Si. Aussi, nous présenterons l'ensemble des techniques de caractérisation effectuées pour étudier et examiner les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et photoélectriques.

II.2 TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

II.2.1 Techniques d'Elaboration

L'élaboration des couches minces se fait selon plusieurs techniques telles que la CVD [65], la PECVD [66], la MOCVD [23], La pulvérisation cathodique magnétron [67], l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) [21], l'ablation laser pulsé (PLD) [22], le spray pyrolyse [26] et les techniques sol-gel, dip coating et spin coating [27, 68].

II.2.1.1 La technique CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*) est une technique de dépôt des couches minces souvent utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Son principe consiste à positionner des substrats dans la zone chauffée d'un réacteur et les exposer à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent au niveau de la surface de substrat pour générer le dépôt désiré [69].

La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C - 1000 °C. Cependant, elle peut être considérablement réduite en abaissant la pression de travail, on parle alors de "Low-Pressure CVD" (LPCVD) [70].

a- La technique MOCVD

La MOCVD est une technique de dépôt des couches minces de la famille CVD, qui utilise des précurseurs organométalliques aisément décomposables à des températures assez faibles par rapport aux précurseurs classiques [71].

b- La Technique PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est aussi une variante du CVD qui utilise un champ électrique continue ou RF pour la pyrolyse des molécules des précurseurs créant ainsi un plasma de dépôt. L'avantage de cette technique, c'est qu'elle s'effectue à des températures plus basses entre 200 et 250°C [66].

II.2.1.2 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique consiste à arracher des atomes de la cible par des ions Ar⁺ accélérés par un champ continu ou radiofréquence. Les atomes libérés de la cible se condensent directement sur le substrat ou après interaction avec un gaz réactif pour former le matériau désiré. Pour améliorer l'efficacité du système, la cible est équipée d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses, afin d'éviter l'échauffement des substrats et favoriser l'ionisation des atomes d'Argon [72].

II.2.1.3 La technique *MBE*

Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM ou *Molecular Beam Epitaxy MBE*) est une technique d'élaboration des couches minces, elle consiste à envoyer sur des substrats maintenus sous vide, des jets moléculaires des composés du matériau à élaborer, ces jets sont obtenus par évaporation [73].

II.2.1.4 La technique Spray Pyrolyse

Le principe de la pyrolyse par pulvérisation (*spray pyrolyse*) consiste à préparer une solution contenant les différents précurseurs qui sera ensuite pulvérisée, en fines gouttelettes par un atomiseur, sur des substrats chauffés. La température des substrats permet d'éliminer les éléments volatiles et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré [74, 75].

II.2.1.5 Les techniques sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode chimique permettant l'élaboration des matériaux solides à partir d'une solution colloïdale (ou gélifiée), l'état de gel de la solution de dépôt est obtenu après une suite de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation entre les espèces en suspension dans le solvant. Deux types de techniques peuvent être utilisés dans ce procédé : le trempage (*dip-coating*) et la centrifugation (*spin-coating*). Le premier consiste à tremper le substrat à une vitesse constante dans le gel afin de ne laisser qu'une fine couche à sa surface. Le second, consiste à verser la solution de dépôt sous forme de goutes sur le substrat en rotation, un film mince se forme alors après étalement. Les films déposés subissent un traitement thermique pour éliminer les résidus, vaporiser le reste du solvant et assurer la condensation du

matériau élaboré [14, 76, 77]. Les techniques sol-gel présentent de nombreux avantages tels que :

- ✓ Un faible coût d'installation.
- ✓ Un large choix des précurseurs de dépôt.
- ✓ Une basse température d'utilisation.
- ✓ La pureté et l'homogénéité des couches obtenues.

Pour élaborer nos films ZnO et SZO nous avons choisi la méthode spin coating.

II.2.2 Techniques de Caractérisation

Les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et photoélectriques des couches minces déposées sont en général : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible, la photoluminescence (PL), l'effet Hall, les caractérisations I(V) et C(V).

II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive des matériaux cristallisés, elle permet de déterminer la phase cristalline, les paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites, la densité de dislocation et les contraintes [78, 79]. Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X par les plans atomiques répondant à la loi de Bragg [80] :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_B) = n\lambda \tag{II.1}$$

Où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ est la longueur d'onde des rayons X, θ_B est l'angle de diffraction de Bragg et d_{hkl} la distance interréticulaire.

II.2.2.2 Microscopie MEB

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique qui permet la visualisation de la morphologie de surface ainsi que la composition chimique des films élaborés. Le principe de cette technique repose sur l'interaction électron-matière, qui donne naissance aux émissions d'électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi qu'aux rayons X. l'exploitation de ces émissions permet d'observer la morphologie ou l'état de la surface, et la composition chimique du matériau [81, 82].

II.2.2.3 Microscopie AFM

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique non destructive qui repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe souple fixée sur le bras d'un levier flexible. Ce balayage de la surface ainsi que le déplacement verticale de la pointe sont contrôlés par un dispositif piézo-électrique. Les différentes forces d'interaction entre la pointe et la surface permettent de savoir essentiellement la rugosité de l'échantillon [78, 83].

II.2.2.4 Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive utilisée pour déterminer les propriétés optiques des couches minces à savoir : la transmittance, la réflectance, l'absorbance, l'énergie de gap et l'indice de réfraction des films élaborés. Le principe de cette méthode repose sur l'éclairage de l'échantillon par un faisceau lumineux de longueur d'onde λ variable et située dans la gamme UV-Visible ; et relever ensuite la transmittance, la réflectance ou l'absorbance [84, 85].

II.2.2.5 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique optique qui nous permet d'identifier les défauts intrinsèques et extrinsèques au sein du matériau analysé comme les lacunes, les antisites, les atomes en sites interstitiels ou les impuretés dans le réseau. Le matériau est premièrement excité par un laser de longueur d'onde adéquate ; ensuit on coupe l'excitation et on examine les radiations émises. A partir des transitions radiatives obtenues sur le spectre PL, on remonte aux différents défauts du matériau [86].

II.2.2.6 Effet Hall

Cette technique nous permet de déterminer efficacement la densité et le type des porteurs de charges. Lorsque un matériau en général un semiconducteur est plongé dans un champ électromagnétique, figure II.1, il engendre une tension U_H perpendiculaire au plan (\vec{E}, \vec{B}) donnée par [87] :

$$U_H = R_H \frac{I.B}{a} \tag{II.2}$$

Où I est le courant qui traverse le matériau, B est le champ magnétique, a est l'épaisseur du matériau et R_H la constante de Hall.

- Pour un matériau semiconducteur type N : $R_H = -\frac{1}{ne}$ (II.3)
- Pour un matériau semiconducteur type P : $R_H = \frac{1}{pe}$ (II.4)

Où n et p sont les densités de porteurs de charges pour les matériaux type N et P respectivement.



Figure II.1 : Schéma descriptif de l'effet Hall.

II.2.2.7 Caractérisations I(V)

La résistivité des films peut être déterminée par la méthode des quatre pointes : les contacts sont déposés soit en carré, soit en ligne sur la surface du film. Le courant est injecté entre deux contacts, tandis que la tension est relevée sur les deux autres, comme il est montré sur la figure II.2. Si le film est homogène, le comportement ohmique est observé par la linéarité des caractéristiques I(V), et la résistivité du film est donnée par la relation [81] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d. \frac{\Delta V}{\Delta I} \tag{II.5}$$

Avec *d* l'épaisseur du film.



Figure II.2 : Schéma illustratif de la méthode des quatre pointes, (a) contacts alignés et (b) contacts en carrés.

En plus les caractérisations I(V) relevées sur les jonctions et les hétérojonctions nous permet d'observer le caractère redresseur de ces structures ainsi de déterminer le rapport de rectification I_{ON}/I_{OFF} (avec I_{ON} et I_{OFF} sont respectivement le courant direct et inverse), le facteur d'idéalité n, le courant de saturation I_S , la tension de diffusion V_d et les résistances série et parallèle R_S , R_P .

II.2.2.8 Caractérisation C(V)

La caractérisation C(V) nous permet de déterminer la concentration de dopant (N_D, N_A) et la tension de diffusion (V_d). Pour une hétérojonction, l'évolution de la capacité jonction C_j est exprimée par l'équation suivante [88] :

$$Cj^{2} = \frac{qN_{D}N_{A}\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{2(N_{A}\varepsilon_{1}+N_{D}\varepsilon_{2})}\frac{1}{(V_{D}+V_{d})}$$
(II.6)

Où N_D et N_A sont les densités de dopages dans les zones N et P de l'hétérojonction, ε_1 et ε_2 sont les constantes diélectriques des zones N et P, V_d est la tension de diffusion et V_D la tension appliquée.

II.3 MODE OPERATOIRE

Nos couches minces de ZnO et SZO ont été élaborées par la technique spin coating associé au procédé sol-gel. Cette technique repose sur deux étapes : la première étape consiste à préparer une solution à partir des précurseurs de zinc (Zn(CH₃COO)₂, 2H₂O) et d'étain (SnCl₂, 2H₂O), et la deuxième est de déposer la solution obtenue après gélification sur un substrat. Le principe de base de ce procédé sol gel, qui est l'abréviation de « solution gélification », consiste à obtenir un matériau solide à partir d'une solution gélifiée.

II.3.1 Montage expérimental utilisé

Le bâti de dépôt par spin coating que nous avons utilisé est du type (LAURELL WS-650MZ 23NPP /OND /UD3 /UD3B), figure II.3, il est monté au Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal. Ce bâti est contrôlé par le logiciel spin 3000, qui nous permet de choisir la vitesse de rotation, le nombre de jets par cycle et la durée de dépôt.

Le programme que nous avons adopté pour élaborer nos films ZnO et SZO est illustré dans le tableau II.1.



Figure II.3 : Bâti spin coating : a- Boitier de contrôle, b- Spinner, c- Logiciel de contrôle.

Etape	Durée (s)	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/s)	Vanne
1	5	2000	1500	Off
2	0,001	3000	1500	On
3	30	3000	1500	Off

Tableau II.1 : Programme de dépôt des films ZnO et SZO.

II.3.2 Mode opératoire

II.3.2.1 Préparation de la solution de dépôt

La solution de dépôt des films ZnO a été préparée à partir du précurseur Acétate de Zinc Dihydraté (Zn(CH₃COO)₂, 2H₂O), mélangé dans un volume de 100 ml d'Ethanol absolu 99,98%, (C₂H₅OH) avec une concentration de 0,5 M. Ensuite notre solution est laissée sous agitation pendant 30 min à la température ambiante jusqu'à obtention d'une solution blanche, représentée en figure II.4(a) Juste après, on ajoute goutte à goutte une quantité de Monoéthanolamine MEA (C₂H₇NO) comme agent stabilisant avec un rapport molaire de 1:1 qui rend la solution parfaitement transparente, (figure II.4(b)).



Figure II.4 : Etat de la solution avant (a) et après (b) ajout du MEA.

Après on passe au montage à reflux, représenté sur la figure II.5. Dans ce montage, la solution est laissée sous agitation et chauffage à une température de 65 °C pendant deux heures. Le rôle de ce montage est de faire réagir les différents constituants de la solution de dépôt sans perte de masse.



Figure II.5 : Montage à reflux.

Après le reflux, on laisse la solution se refroidir jusqu'à la température ambiante, ensuite on passe à l'étape de filtrage pour obtenir une solution homogène et limpide.

Finalement on laisse vieillir la solution pendant 24 h. Le choix de la durée de vieillissement de la solution de dépôt a été faite suite aux travaux rapportés par T. Jannane et al. [89]. Après cette étape, la solution gélifiée est alors prête pour le dépôt des films.

Pour élaborer les couches minces SZO, nous avons adopté le même mode opératoire, en introduisant une quantité adéquate de dopant de Chlorure d'Etain Dihydraté (SnCl₂, 2H₂O) avec les proportions : 1, 2, ..., 6%.

II.3.2.2 Préparation des substrats

Cette étape est très importante pour l'obtention des couches minces stables de bonne adhérence et uniformité car la moindre impureté (poussière, graisse,...) peut engendrer soit la contamination et le décollement des couches déposées soit le faussement des propriétés électriques et optiques des films.

Dans nos dépôts, nous avons utilisé des substrats de verre et des substrats conducteurs de silicium type p. Ces substrats sont découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

Procédure de nettoyage des substrats :

- ✓ Rinçage par l'eau plus savon.
- ✓ Immersion dans l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Immersion dans l'acétone pendant 5 min.
- ✓ Immersion une seconde fois dans l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Immersion dans l'éthanol pendant 5 min.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir.

II.3.2.3 Elaboration des films ZnO et SZO

Après la préparation et le vieillissement de la solution de dépôt et aussi le nettoyage des substrats, on passe à l'étape de dépôt de nos couches minces, par spin coating, figure II.6.



Figure II.6 : Schéma représentatif du principe de la méthode spin coating.

Chaque revêtement suivi par un séchage représente un cycle de dépôt. Comme précision, le versement de la solution de dépôt a été effectué à substrat tournant, comme c'est indiqué sur le tableau II.1. Après chaque revêtement des substrats, nous passons à la phase de séchage à une température de 230°C, **dans une étuve type** *Binder*. Cette phase permet l'évaporation du solvant plus le stabilisateur, ainsi que la condensation des films déposés. Le choix de la température de séchage est justifié par l'étude ATD ATG faite par T. Jannane et al [77].

A la fin des cycles de dépôt, selon l'épaisseur désirée, nous effectuons un recuit des films à 500 °C **dans un four à moufle type** *Nabertherm*. Cette température a été fixée au cours de l'étude réalisée au laboratoire dans mon projet de fin d'étude (PFE) [90]. Cette phase importante

de recuit permet la guérison des défauts intrinsèques ainsi que la cristallisation des films déposés.

L'organigramme représenté sur la figure II.7, résume la procédure expérimentale que nous avons suivi pour élaborer les films de ZnO dopés Sn : SZO.



Figure II.7 : Organigramme de dépôt des couches minces SZO.

II.3.2.4 Calcul stœchiométrique

Nous allons déterminer les quantités massiques des précurseurs : Acétate de Zinc et Chlorure d'Etain ainsi que le volume du stabilisant MEA utilisées dans l'élaboration de nos films.

a. Calcul de masse d'Acétate de Zinc

Nous avons fixé la concentration d'Acétate de Zinc à 0,5M, et le volume de la solution à 100 ml, alors :

$$C(AZ) = \frac{n(AZ)}{V}$$
(II.7)

$$n(AZ) = \frac{m(AZ)}{M(AZ)}$$
(II.8)

$$\mathbf{m}(\mathbf{AZ}) = \mathbf{C}(\mathbf{AZ}) * \mathbf{M}(\mathbf{AZ}) * \mathbf{V}$$
(II.9)

Ce qui donne :

b. Calcul du volume V_{MEA} du stabilisateur

Nous avons adopté le rapport molaire suivant :

$$\frac{n(AZ)}{n(MEA)} = 1 \tag{II.10}$$

Soit D_{MEA} la densité du MEA :

$$D_{MEA} = \frac{\rho_{MEA}}{\rho_{eau}}$$
(II.11)

 D_{MEA} est le rapport de la masse volumique du stabilisateur MEA sur la masse volumique de l'eau :

$$D_{MEA} = \frac{m(MEA)}{V_{MEA}*\rho_{eau}} \rightarrow D_{MEA} = \frac{n(MEA)*M(MEA)}{V_{MEA}*\rho_{eau}}$$
$$\rightarrow V_{MEA} = \frac{n(MEA)*M(MEA)}{D_{MEA}*\rho_{eau}}$$
(II.12)

Ce qui donne :

$$V_{MEA} = 3 ml$$

c. Calcul des masses du Chlorure d'Etain

Pour chaque pourcentage du dopant correspond une masse de chlorure d'étain (SnCl₂) calculée à partir de l'expression suivante :

$$C(SnCl_2) = x\% C(AZ)$$
(II.13)

$$m(SnCl_2) = x\% C(AZ) * M(SnCl_2) * V$$
(II.14)

Avec x% représente le taux de dopage en Etain (Sn).

Le tableau II.2 regroupe la masse du précurseur dopant $SnCl_2$ pour l'élaboration des films SZO à différentes concentrations de dopant. La masse de l'Acétate de Zinc m(AZ) = 10,9745 g et le volume du stabilisateur MEA $V_{MEA} = 3$ ml.

Tableau II.2 : Masse du précurseur dopant SnCl₂ à différentes concentrations de dopant.

Teneur en Sn (%)	1	2	3	4	5	6
Masse de SnCl ₂ (g)	0,1128	0,2256	0,3384	0,4512	0,5640	0,6768

II.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Après cette phase d'élaboration des films ZnO et SZO à différents taux de dopage 1, 2, ..., 6%, nous avons passé à la phase de caractérisation pour en sortir les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et photoélectriques. Dans cette phase de caractérisation et d'investigation, les équipements que nous avons utilisés sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible, la photoluminescence (PL), l'effet Hall et la caractérisation courant-tension I(V).

II.4.1 Analyse structurale

Les films que nous avons élaborés ont été analysés par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre type Bruker D8 advance, figure II.8, monté au centre d'analyse (CUACQ) de l'Université Sultan Moulay Slimane Béni Mellal.



Figure II.8 : Diffractomètre Bruker D8 advance.

Le traitement des spectres a été réalisé par le logiciel X'pert HighScore, qui permet de déterminer parfaitement la position des pics de diffraction (2 θ) ainsi que leurs intensités, la largeur à mi-hauteur (β) et la distance interréticulaire d_{hkl}.

II.4.2 Analyses morphologiques

La morphologie de la surface de nos films a été examinée par la microscopie MEB utilisant le microscope Jeol JSM-IT100, figure II.9 (a), installé au centre d'analyse (CUACQ) de l'Université Sultan Moulay Slimane Béni Mellal et le microscope FEI FEG 450, figure II.9 (b), monté au centre MAScIR de Rabat. Aussi, ces appareils nous permettent de sortir les analyses quantitative et qualitative en pourcentage massique et atomique par la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les résultats obtenus par la spectroscopie EDS nous permettent de remonter à la composition élémentaire des films élaborés.

Pour compléter l'étude morphologique des films élaborés ZnO et SZO, à savoir la rugosité de la surface, nous avons passé nos échantillons à la microscopie à force atomique AFM en utilisant le microscope modèle Flex Nanosurf, figure II.9 (c) fonctionnant en mode contact, installé au centre d'analyse (CUACQ) de l'Université Sultan Moulay Slimane Béni Mellal.



Figure II.9: Microscopes: (a) MEB type Jeol JSM-IT100, (b) MEB type FEI FEG 450 et (c) AFM type Flex Nanosurf.

II.4.3 Analyses optiques

Concernant les analyses optiques, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV–Vis type T92+, figure II.10 (a), installé au sein de notre laboratoire, et un spectrophotomètre type PerkinElmer Lambda 950, figure II.10 (b), monté au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à la Faculté des Sciences de Tunis, Université Tunis El Manar ; afin d'enregistrer les spectres de transmittance et de réflectance et d'en sortir les différents paramètres optique à savoir le coefficient d'absorption (α), l'énergie de gap (Eg), l'indice de réfraction (n) ainsi que le coefficient d'extinction (K). Nous avons utilisé également le spectrophotomètre type Fluorescence PerkinElmer LS 55, figure II.10 (c), monté au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à la Faculté des Sciences de Tunis, Université Tunis El Manar, afin de relever les spectres de photoluminescence (PL) et d'en sortir les différents types de défauts présents dans nos films.

II.4.4 Analyses électriques et photoélectriques

Les mesures électriques ont été faites sur un bâti effet Hall modèle HMS 5300 installé au laboratoire : Groupe d'Étude des Matériaux Optoélectroniques (G.E.M.O), à la Faculté des Sciences et Techniques Guéliz, Université Cadi Ayyad, Marrakech. Aussi, pour les **caractéristisations I(V) en obscurité et sous illumination** nous avons utilisé une source courant tension type Keithley instrument 238 et un Trigger Controller modèle Keithley 236.





Figure II.10 : Spectrophotomètres (a) UV-Vis type T92+, (b) UV-Vis type PerkinElmer Lambda 950 et (c) Fluorescence PerkinElmer LS 55.

II.5 CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé la procédure expérimentale d'élaboration des couches minces ZnO et SZO ; ainsi que les techniques utilisées de caractérisations structurale, morphologique, optique, électrique et photoélectrique : DRX, MEB, AFM, spectroscopie UV-Visible, photoluminescence, effet Hall et la caractérisation courant-tension I(V). Dans le chapitre suivant, nous allons présenter et discuter l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter l'ensemble des résultats obtenus sur les films ZnO, SZO et l'hétérojonction SZO/p-Si. Nous allons premièrement optimiser la concentration de dopage des films SZO ainsi que le nombre de cycle de dépôt ; ensuite, nous allons étudier les propriétés électriques et photoélectriques de la structure SZO/p-Si, en l'occurrence : la tension de diffusion (V_d), le courant de saturation (I_S), le facteur d'idéalité (n), les résistances série et parallèle (R_S, R_P), le courant de court-circuit (I_{SC}), la tension de circuit ouvert (V_{OC}) et le facteur de forme (FF).

III.2 OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DE DOPAGE

III.2.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de nos échantillons ont été étudiées en examinant l'effet de dopage en étain (Sn) sur les paramètres suivants : le paramètre de maille c, la taille moyenne des cristallites ($\langle D \rangle$), la densité de dislocation (δ) ainsi que les taux de contraintes (ϵ_{zz} , σ).

La figure III.1 montre les spectres de diffraction des rayons X des couches minces SZO à différents taux de dopage en étain (0, 1, 2,..., 6%). Comme on peut le voir, tous les films présentent une croissance uniaxiale selon la direction (002), ce seul pic observé autour de la position $2\theta = 34,45^{\circ}$ correspond bien à la phase hexagonale würtzite du ZnO [79] et aucune phase secondaire n'a été observée. Ce résultat indique que les films élaborés sont bien cristallisés et fortement orientés selon l'axe c de la maille.

Le paramètre de maille c est calculé en utilisant la relation suivante [91] :

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

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire ; (h,k,l) sont les indices de Miller et a, c sont les paramètres de la maille.

En utilisant la loi de Bragg [80] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \tag{III.2}$$

Où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, et θ est l'angle de diffraction.

Nous en déduisons le paramètre de maille c :

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta)} \tag{III.3}$$



Figure III.1 : Spectres DRX des films SZO à différentes concentrations en Sn.

Le calcul des contraintes dans le réseau SZO a été fait suivant le modèle de contrainte biaxial [92]. La contrainte ε_{zz} selon l'axe c de la maille est donnée par l'équation suivante [93] :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c_{\text{film}} - c_0}{c_0} \tag{III.4}$$

Où c_{film} est le paramètre de maille du film, et c_0 le paramètre de maille de la structure ZnO sans contraintes, donné par le tableau JCPDS 36-145 : $c_0 = 5,2066$ Å [94].

La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de film est exprimée par [91, 95]:

$$\sigma(\text{GPa}) = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c_{\text{film}} - c_0}{c_0} = -233 \times \varepsilon_{\text{ZZ}}$$
(III.5)

Où $c_{11} = 208,8$ GPa, $c_{12} = 119,7$ GPa, $c_{13} = 104,2$ GPa et $c_{33} = 213,8$ GPa sont les constantes élastiques du matériau ZnO.

En examinant le tableau III.1, Nous observons qu'en fur et à mesure que le taux de dopage augmente, la maille se dilate selon la direction c et se comprime dans le plan de substrat pour des concentrations de dopant inférieur à 3%. Au-delà de cette concentration, nous notons une compression de la maille perpendiculairement au substrat et une dilatation dans le plan. Ce résultat explicite bien le lien opposé entre les deux types de contraintes ε_{zz} et σ .

La taille moyenne des cristallites (<D>) est déterminée à partir des spectres de DRX en utilisant la relation de Debye Scherer [79, 96] :

$$< D >= \frac{0.94 \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)}$$
 (III.6)

Où β est la largeur à mi-hauteur calculée pour le pic (002) et λ la longueur d'onde des rayons X incidents ($\lambda = 1,5406$ Å).

La taille moyenne des cristallites des films SZO augmente relativement avec l'augmentation de la concentration de dopant en étain pour atteindre une valeur maximale de 39,68 nm pour l'échantillon SZO dopé à 6%, ce qui explique l'amélioration de la cristallinité des films élaborés avec l'augmentation de la teneur en étain.

La densité de dislocation (ou la densité des défauts) est définit comme la longueur de ligne de dislocation par unité de volume [96, 97]. Elle s'exprime par :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{III.7}$$

Les valeurs calculées de δ pour différentes teneurs en Sn sont faibles, indiquant une meilleure cristallinité des films élaborés. δ varie entre 0,635 et 2,022 (x10⁻³ nm⁻²). Ce lien entre l'ordre de grandeur de δ et la qualité cristalline du matériau est évoqué dans plusieurs travaux tels que S.K. Singh et al. [79], A.S. Gadallah et al. [96] et M.A. Yıldırım et al. [98].

Le tableau III.1 résume les valeurs des paramètres structuraux des films minces SZO pour différents taux de dopage en étain.

Echantillon	Position 2θ (°)	FWHM (°)	c (Å)	ε _{zz} (x10 ⁻³)	σ(GPa)	<d> (nm)</d>	δ (x10 ⁻³ nm ⁻²)
ZnO	34,50	0,2736	5,1952	-2,190	0,510	31,75	0,992
SZO 1	34,48	0,3907	5,1981	-1,633	0,380	22,24	2,022
SZO 2	34,47	0,3704	5,1996	-1,344	0,313	23,45	1,819
SZO 3	34,41	0,3199	5,2084	0, 346	-0,081	27,15	1,357
SZO 4	34,44	0,2576	5,2040	-0,499	0,116	33,73	0,879
SZO 5	34,45	0,2870	5,2025	-0,787	0,183	31,29	1,021
SZO 6	34,46	0,2189	5,2011	-1,056	0,246	39,68	0,635

Tableau III.1 : Paramètres structuraux des films minces SZO à différents taux de dopage en étain.
III.2.2 Propriétés morphologiques

La morphologie de surface des films de ZnO et SZO à différentes teneurs en Sn est observée au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope à force atomique (AFM). Les micrographes obtenus sont représentés dans les figures III.2 et III.3. Comme on peut le voir, tous les films sont homogènes et présentent une structure granulaire avec une taille moyenne des grains plus au moins croissante avec la teneur en dopage. Nous constatons également que la rugosité moyenne de la surface (RMS) augmente avec la concentration en Sn. Le tableau III.2 reporte les valeurs mesurées de la taille moyenne des grains et de la rugosité RMS à différentes concentrations en Sn. Ces résultats sont compatibles à ceux observés par la DRX dans la section précédente qui stipulent une croissance de la taille moyenne des cristallites en fonction du dopage. Aussi nous notons la présence d'un entassement granulaire au-delà de 5%. **Tableau III.2** : Taille moyenne des grains et Rugosité RMS pour différents taux de dopage en étain.

Echantillons	ZnO	SZO1	SZO2	SZO3	SZO4	SZO5	SZO6
Taille moyenne des grains (nm)	48,49	34,40	44,46			85,78	94,61
Rugosité RMS (nm)	2,35	3,38	4,77	5,18	9,76	9,68	27,34

L'analyse EDS a été utilisée pour déterminer la composition chimique des films élaborés. La figure III.4 présente les résultats qualitative et quantitative en pourcentages atomiques et massiques des éléments observés pour les films SZO à différents teneurs en étain (0, 1, 2, 5 et 6%). Ces résultats montrent la présence des éléments principaux O, Zn, et Sn ainsi que les éléments Si et C. Le silicium est dû à la composition du substrat en verre et le carbone est attribué au film adhésif qui fixe l'échantillon au support de substrat du microscope. Ces spectres EDS montrent l'absence des impuretés dans nos films et l'insertion effective du dopant Sn dans la matrice de ZnO, d'une part, et d'autre part, les rapports massique O/Zn des films élaborés pour différentes teneurs en Sn (0, 1, 2, 5 et 6%) montrent le non stœchiométrie du réseau ZnO.



Figure III.2 : Observation au MEB des films SZO à différentes teneurs en Sn.



ine fit

Figure III.3 : Micrographes AFM à 2D et 3D des films SZO à différents teneurs en Sn.

ZnO

200							
Element	Line s.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]			
Carbon	K-Serie	4.55	4.21	10.44			
Oxygen	K-Serie	29.21	27.06	50.36			
Silicon	K-Serie	14.09	13.06	13.84			
Zinc	K-Serie	60.10	55.67	25.35			
		107.95	100.00	100.00			

SZO 1%

Floment	Line	Mass	Mass Norm.	Atom
clement	Line s.	[%]	[%]	[%]
Carbon	K-Serie	4.80	4.42	11.61
Oxygen	K-Serie	26.65	24.54	48.37
Silicon	K-Serie	10.62	9.78	10.98
Zinc	K-Serie	63.99	58.93	28.42
Tin	L-Serie	2.52	2.32	0.62
		108.59	100.00	100.00

SZO 2%

Element	Linos	Mass	Mass Norm.	Atom
Liement	Line s.	[%]	[%]	[%]
Oxygen	K-Serie	26.76	24.55	53.11
Silicon	K-Serie	12.04	11.05	13.62
Zinc	K-Serie	66.40	60.91	32.25
Tin	L-Serie	3.81	3.50	1.02
		109.01	100.00	100.00

SZO 5%

Element	Line s.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Carbon	K-Serie	10.13	9.74	24.13
Oxygen	K-Serie	23.40	22.49	41.83
Silicon	K-Serie	7.64	7.34	7.78
Zinc	K-Serie	56.55	54.37	24.74
Tin	L-Serie	6.30	6.06	1.52
		104.02	100.00	100.00

SZO 6%

Element	Lines	Mass	Mass Norm.	Atom
clement	Line s.	[%]	[%]	[%]
Oxygen	K-Serie	34.03	31.31	57.54
Silicon	K-Serie	23.11	21.26	22.26
Zinc	K-Serie	45.53	41.90	18.84
Tin	L-Serie	6.01	5.53	1.37
		108.68	100.00	100.00









Figure III.4 : Spectre EDS et les pourcentages atomiques et massiques des films SZO.

III.2.3 Propriétés optiques

III.2.3.1 Spectrophotométrie UV-Vis

Les mesures de la transmittance (T) et de la réflectance (R) sont effectuées sur des couches minces SZO à différentes teneurs en étain dans la gamme de longueur d'onde λ [300-800 nm]. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III.5. Tous les films montrent une bonne transmittance dans le domaine du visible, avec une transmittance moyenne autour de 90% et une forte absorption dans l'UV. Aussi, la réflectance moyenne des films est faible et n'excède pas la valeur de 15% dans la gamme du visible.



Figure III.5 : Transmittance et Réflectance en fonction de λ des films SZO.

L'énergie de gap (E_g) a été calculée en utilisant la loi de Tauc exprimée par la fonction suivante [99]:

$$\alpha h \nu = A \left(h \nu - E_g \right)^{1/2}$$
(III.8)

Où α est le coefficient d'absorption, hv est l'énergie des photons incidents et A est une constante.

La figure III.6 représente le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie hv à différentes concentration en Etain, E_g est detrminée par l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ à l'axe des énergies.

L'épaisseur (d) des couches minces a été estimée en utilisant la relation de Beer-Lambert [100] :

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d)$$
(III.9)

Le tableau III.3 résume les valeurs trouvées de l'énergie E_g et de l'épaisseur d des films pour différentes teneurs en étain.



Figure III.6 : $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de hv des films SZO.

Tableau III.3 : Gap optique et Epaisseur des films SZO pour différentes concentrations en Sn.

• • •	ZnO	SZO1	SZO2	SZO3	SZO4	SZO5	SZO6
Epaisseur (nm)	415,45	362,17	339,33	320,74	346,91	343,14	341,39
Gap Optique (eV)	3,266	3,262	3,251	3,246	3,245	3,252	3,246

L'examen de ce tableau montre une légère diminution de l'énergie de gap E_g avec la concentration en Sn. En effet, la variation de E_g peut s'expliquer par deux phénomène, le premier est appelé shift de Burstein Moss qui montre que le dopage remplie les niveaux les plus proches du minimum de la bande de conduction E_C , entraînant son déplacement vers des niveau supérieurs et conduisant donc à une augmentation de la bande interdite [101]. Alors que le second phénomène montre une diminution de l'énergie de gap E_g en fonction du dopage due à l'introduction des états localisés au niveau des queues de bandes, conduisant à un rétrécissement de la bande interdite [83].

L'indice de réfraction $(n_{réf})$ et le coefficient d'extinction (k) sont des paramètres optiques importants qui caractérisent la réponse photoélectrique des matériaux, le paramètre $n_{réf}$ ainsi que le coefficient K sont définis par les équations suivantes [102]:

$$n_{r\acute{e}f} = \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} + \frac{1+R}{1-R}$$
(III.10)

$$K = \frac{\lambda \alpha}{4\pi}$$
(III.11)

Où R est la réflectance et α le coefficient d'absorption du matériau.

L'évolution de l'indice $(n_{réf})$ et du coefficient (K) en fonction de la longueur d'onde (λ) à différentes concentrations en Sn est représenté sur la figure III.7. Nous notons que $n_{réf}$ varie entre 1,6 et 2,25, et des faibles valeurs de l'extinction K entre 0,007 et 0,029 dans le domaine du visible, domaine d'absorption des hétérojonctions à absorbeur en Silicium (Si).

Le tableau III.4 report les valeurs moyennes de n_{réf} et k dans le domaine du visible.



Figure III.7 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de λ des films SZO.

Tableau III.4 : Valeurs moyennes de n_{ref} et k dans le domaine du visible des films SZO.

	101						
	ZnO	SZO1	SZO2	SZO3	SZO4	SZO5	SZO6
Indice de réfraction (n _{réf})	1,906	1,851	1,778	1,846	1,876	1,889	1,877
Coefficient d'extinction (k)	0,0168	0,0156	0,0139	0,0178	0,0190	0,0177	0,0179

III.2.3.2 Photoluminescence

La photoluminescence de l'oxyde de zinc se compose généralement de deux parties qui ont des caractéristiques bien différentes. A haute énergie on trouve la partie dite ''luminescence du Bord de bande'', correspondant aux transitions excitoniques, et à basse énergie on trouve la luminescence visible, due essentiellement aux défauts intrinsèques du matériau [86, 103].

La figure III.8 représente les spectres PL à différentes teneurs en étain. Nous pouvons observer une émission intense autour de 3,10 eV au proche UV qui correspond à l'émission de bord de bande, cette même émission a été également observée par Mariappan et al [104] ; et

des émissions liés aux défauts de ZnO positionnées dans la gamme [2,35 - 2,95 eV]. En effet, les pics correspondants aux émissions bleus à 2,95 et 2,71 eV sont respectivement affectés aux lacunes de Zn (V_{Zn}) et les Zn en sites interstitielles (Zn_i) [105, 106]. Les pics des émissions verts observés à 2,56 et 2,35 eV sont respectivement affectés à la présence de lacunes en oxygène (V_O) [107, 108] et à l'antisite de l'oxygène (O_{Zn}) [109, 110].



Figure III.8 : Spectres de PL des à différentes teneurs en Sn.

L'intensité des émissions visibles deviennent importantes lorsque 1% d'étain est introduite dans la matrice de ZnO. Cependant, pour des concentrations du dopant supérieur à 1% nous observons une diminution de l'intensité de ces émissions visibles. Chose qui explique d'une part la diminution des défauts dans la matrice, et d'autre part la bonne insertion du dopant Sn dans les sites de Zn ; ce qui est en accord avec les résultats obtenus par la diffraction RX et la microscopie MEB. La figure III.9 montre une parfaite concordance entre la combinaison des pics déconvolués et le spectre PL expérimentale pour chaque concentration de dopant en Sn.

III.2.1 Mesures Effet Hall

Afin de déterminer les propriétés électriques telles que la concentration des porteurs de charges (n), la mobilité (μ) et la résistivité (ρ), nous avons effectué des mesures d'effet Hall à la température ambiante sur les couches minces SZO à différentes teneurs en Sn. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.5. L'évolution de n, μ et ρ est représentée sur la figure III.10.



Figure III.9 : Spectres PL et leur déconvolution des films SZO.

Films	n (cm ⁻³)	$\mu (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	ρ (Ω.cm)
ZnO	$1,29 \times 10^{19}$	0,014	34,25
SZO1	5,96x10 ¹⁸	0,020	79,07
SZO2	$1,52 \times 10^{18}$	0,13	62,50
SZO3	$5,82 \times 10^{17}$	0,37	55,00
SZO4	$2,88 \times 10^{17}$	0,33	48,26
SZO5	$1,01 \times 10^{17}$	1,40	45,64
SZO6	$2,35 \times 10^{16}$	2,93	90,84

Tableau III.5 : Concentration des porteurs de charges, mobilité, et résistivité des films SZO.



Figure III.10 : Concentration des porteurs, mobilité et résistivité en fonction de la teneur en Sn.

Nous notons que la concentration des porteurs de charges diminue, alors que la mobilité augmente avec l'augmentation de la teneur en Sn. Cette augmentation observée de la mobilité avec le dopage est probablement due à la diminution de collisions entre porteurs de charges d'une part, et d'autre part à la réduction des défauts intrinsèques déjà observée par l'analyse de photoluminescence représentée en figure III.8. Aussi nous notons une amélioration de la conductivité des films en fonction de la teneur de dopant de 1 à 5%, ce qui explique que la conduction électrique dans les couches minces élaborées est fortement liée à la mobilité des porteurs de charges.

III.3 OPTIMISATION DU NOMBRE DE CYCLES DE DEPOT

Après optimisation de la concentration de dopage en Sn à 5%, nous avons fait une étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques pour différentes épaisseurs des films SZO.

III.3.1 Propriétés structurales

La figure III.11 montre les spectres de diffraction des rayons X des films minces SZO à différents cycles de dépôt (5, 10, 15, 20 et 25). Comme on peut le voir, tous les films présentent un seul pic de diffraction selon la direction (002), correspondant à la structure hexagonale würtzite de ZnO, donc une croissance uniaxiale parallèle à l'axe c de la maille. Aussi, nous notons une croissance de l'intensité de ce pic de diffraction avec le nombre de cycles de dépôt, résultat de l'augmentation du nombre de plans de diffraction atomiques [111, 112].



Figure III.11 : Spectres de diffraction des rayons X des films SZO à différents cycles de dépôt.

L'exploitation de ces spectres de diffraction nous a permis de déterminer le paramètre de maille c, la taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$, la densité de dislocation δ , la contrainte axiale ε_{zz} et la contrainte résiduelle σ . Le tableau III.6 résume les valeurs des paramètres structuraux obtenues.

Nombre de cycles	Position 2θ (°)	FWHM (x10 ⁻³ rad)	с (Å)	e zz (x10 ⁻³)	σ(GPa)	<d> (nm)</d>	δ (x10 ⁻⁴) (nm ⁻²)
5	34,71	2,932	5,1646	-8,069	1,880	49,54	4,075
10	34,17	3,351	5,2431	7,008	-1,633	43,29	5,336
15	34,02	2,932	5,2652	11,253	-2,622	44,36	5,081
20	34,09	4,189	5,2548	9,255	-2,156	34,62	8,343
25	33,98	5,027	5,2726	12,674	-2,953	28,84	12,023

Tableau III.6 : Paramètres structuraux des films minces SZO pour différents nombre de cycles.

L'examen de ce tableau montre que la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films, de 49,54 à 28,84 nm. Cette diminution est également observée par Mariappan et al. [113]. La densité de dislocation δ pour différents nombres de cycles de dépôt prend des valeurs faibles variant de 4,075 à 12,023 (x 10⁻⁴ nm⁻²), montrant une bonne cristallinité des films élaborés, ce résultat justifie bien la croissance monoaxiale observée sur la figure III.11. Plusieurs travaux ont lié l'ordre de grandeur du facteur δ avec la qualité cristalline des films élaborés [14, 41]. La contrainte axiale ε_{zz} est de nature tractive au-delà de 5 cycles de dépôt ; alors que la contrainte résiduelle σ est de plus en plus compressive. Cet effet du nombre de cycle de dépôt sur les contraintes ε_{zz} et σ est aussi reporté par les travaux de Mridha et al. [114] et Zhu et al. [115].

III.3.2 Propriétés morphologiques

Les propriétés morphologiques des films élaborés ont été étudiées à partir des analyses aux microscopes MEB et AFM (2D-3D). Les figures III.12 et III.13 montrent les micrographes obtenues pour différents cycles de dépôt par MEB et AFM respectivement. Ces images montrent une morphologie de surface homogène et granulaire. Sur le tableau III.7, nous reportons les valeurs calculées de la taille moyenne des grains ainsi que la moyenne quadratique de la rugosité Rq (ou RMS). Nous notons que la taille moyenne des grains augmente avec le nombre de cycles de dépôt, ceci est due à l'agglomération et à la condensation des cristallites pendant la phase de croissance des films [116, 117]. Aussi, la rugosité RMS diminue pour les faibles épaisseurs et augmente au-delà de 15 cycles, ceci est probablement dû à la variation de la vitesse de croissance des films lors de l'augmentation des cycles de dépôt. La figure III.14 montre les résultats d'analyse EDS qualitative et quantitative en pourcentage massique et atomique des films élaborés. Ces analyses montrent d'une part la présence des éléments principaux de la matrice tels que Zn, O et Sn ; aussi la présence des pics de C attribués au film adhésif qui sert à fixer les échantillons au support et des pics de Si dus à la composition du verre substrat. D'autre part, l'absence d'atomes impuretés qui peuvent s'infiltrer au cours de la croissance des films.



Figure III.12 : Observation au MEB de films SZO à différents nombre de cycles.



Figure III.13 : Micrographes AFM à 2D et 3D de couches minces SZO à différents cycles de dépôt.

SZO 5C

Flomont	Element Line s.	Mass	Mass Norm.	Atom
ciement		[%]	[%]	[%]
Carbon	K-Serie	5.36	4.87	11.05
Oxygen	K-Serie	33.91	30.84	52.53
Silicon	K-Serie	21.00	19.11	18.54
Zinc	K-Serie	44.09	40.10	16.71
Tin	L-Serie	5.58	5.08	1.17
		109.93	100.00	100.00

SZO 10C

Element	Line s.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Carbon	K-Serie	10.13	9.74	24.13
Oxygen	K-Serie	23.40	22.49	41.83
Silicon	K-Serie	7.64	7.34	7.78
Zinc	K-Serie	56.55	54.37	24.74
Tin	L-Serie	6.30	6.06	1.52
		104.02	100.00	100.00

SZO 15C

Element	Line c	Mass	Mass Norm.	Atom
	Line s.	[%]	[%]	[%]
Carbon	K-Serie	4.09	3.91	11.90
Oxygen	K-Serie	20.15	19.26	44.02
Silicon	K-Serie	4.06	3.89	5.06
Zinc	K-Serie	68.92	65.89	36.85
Tin	L-Serie	7.38	7.05	2.17
		104.59	100.00	100.00

SZO 20C

Element	Line s.	Mass	Mass Norm.	Atom
		[%]	[%]	[%]
Carbon	K-Serie	3.31	3.25	10.36
Oxygen	K-Serie	19.15	18.83	45.00
Silicon	K-Serie	1.14	1.12	1.53
Zinc	K-Serie	71.17	69.97	40.91
Tin	L-Serie	6.93	6.81	2.19
		101.70	100.00	100.00

SZO 25C

Element	Line s.	Mass	Mass Norm.	Atom
		[%]	[%]	[%]
Carbon	K-Serie	3.40	3.53	10.97
Oxygen	K-Serie	19.57	20.33	47.42
Zinc	K-Serie	66.36	68.92	39.34
Tin	L-Serie	6.96	7.23	2.27
		96.28	100.00	100.00











Figure III.14 : Spectres EDS et les pourcentages atomiques et massiques des films SZO à différents nombre cycles.

Nombre de cycles	D (nm)	RMS (nm)
5	86,74	8,181
10	79,11	7,154
15	117,83	2,734
20	131,64	5,651
25	145,21	6,887

Tableau III.7 : Taille moyenne des grains D et Rugosité RMS pour différents nombre de cycles.

III.3.3 Propriétés optiques

La figure III.15 (a) montre les spectres de la transmittance des films SZO pour différents nombres de cycles de dépôt, les mesures ont été faites dans la gamme de longueurs d'onde de [230 - 850 nm]. Les films présentent une bonne transmittance optique entre 80 et 90% dans le domaine de visible et une forte absorption dans l'ultraviolet. Les oscillations observées de la transmittance dans le domaine du visible sont liées à la faible rugosité des films, comme c'est indiqué sur le tableau III.7. A partir des mesures de transmittance en fonction de la longueur d'onde λ , nous avons calculé le coefficient d'absorption (α) des films SZO ; ensuite nous avons tracé la fonction (α hv)² en fonction de l'énergie hv suivant la loi de Tauc [99]. La figure III.15 (b) représente le tracé de (α hv)² en fonction de l'énergie nous permet d'en déduire l'énergie de la bande interdite (E_g) des films. Aussi, l'épaisseur des films SZO est également estimée à l'aide de l'équation de Beer-Lambert [100]. Le tableau III. 8 résume l'ensemble des valeurs obtenues de l'énergie **E**_g et de l'épaisseur **d** des films.



Figure III.15 : Spectres de transmittance (a) et Tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ (b), pour différents cycles de dépôt.

Nombre de cycles	E _g (eV)	d (nm)
5	3,257	235
10	3,214	328
15	3,229	379
20	3,234	447
25	3,212	506

 $\label{eq:constraint} \textbf{Tableau III.8}: Energie de gap E_g et Epaisseur d des films \underline{SZO pour différents cycles de dépôt}.$

L'examen de ce tableau, nous montre une faible variation de l'énergie de gap E_g en fonction de l'épaisseur des films, Aussi, nous observons une évolution non linéaire de l'épaisseur des films en fonction du nombre de cycles de dépôt.

D'autre part, la largeur de la fenêtre optique diminue avec le nombre de cycles de dépôt, traduisant un décalage du bord d'absorption vers le rouge. Ce décalage d'absorption a été également observé par Mariappan et al. [113] et Samavati et al. [24].

III.3.4 Mesures Effet Hall

Les propriétés électriques des films : la densité des porteurs de charge (n), la mobilité (μ) et la résistivité (ρ) ont été déterminées à partir des mesures d'effet Hall à la température ambiante. Le tableau III.9 résume les valeurs obtenues.

Nombre de cycles	n (cm ⁻³)	$\mu \ (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	ρ (Ω.cm)
5	$1,28 \times 10^{17}$	0,775	62,70
10	$1,01 \times 10^{17}$	1,354	45,64
15	$7,45 \times 10^{14}$	55,271	151,68
20	$3,33 \times 10^{15}$	10,066	186,09
25	$9,24 \times 10^{15}$	1,202	266,46

Tableau III.9 : Densité des porteurs de charge (n), Mobilité (μ) et Résistivité (ρ) pour différents nombre de cycles de dépôt.

L'évolution de ces grandeurs électriques est représentée sur la figure III.16. Nous notons que la résistivité des films est limitée par la densité de porteurs pour les faibles cycles de dépôt (5, 10 et 15) et par la mobilité des porteurs au-delà de 15 cycles. La faible densité de porteurs de charge et la forte mobilité observées au-delà de 15 cycles sont dues à l'amélioration de la qualité cristalline des films précédemment confirmée par les analyses DRX et MEB. Ce résultat a été aussi observé par Myoung et al. [118].



Figure III.16 : Densité des porteurs de charge (n), Mobilité (μ) et Résistivité (ρ) en fonction du nombre de cycles de dépôt.

III.4 L'HETEROJONCTION SZO/P-SI

Après étude structurale, morphologique, optique et électrique des films SZO, nous avons élaboré l'hétérojonction SZO/p-Si. Le substrat cristallin Si est de type p, d'orientation (100), de résistivité de 0,05 Ω .cm et d'épaisseur de 280 μ m.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l'effet de dopage en étain Sn et l'effet de l'épaisseur sur les propriétés électriques et photoélectrique de la structure SZO/p-Si.

III.4.1 Effet de dopage en Sn

La Figure III.17 montre les caractéristiques courant-tension de l'hétérojonction SZO/p-Si pour différentes teneurs en étain enregistrées en obscurité. L'axe des courants est en échelle logarithmique. L'examen de ces caractéristiques montre le comportement redresseur de la structure. A partir des caractéristiques I(V) nous avons déterminé les paramètres électriques de l'hétérojonction, à savoir le facteur d'idéalité (n), le courant de saturation (I_S), la tension de barrière (ϕ_b), la résistance série (R_S) et la résistance parallèle (R_P).

Dans le modèle de l'émission thermo-ionique, le courant I drainé par une hétérojonction polarisée par un potentiel V est exprimé par l'équation suivante [119, 120] :

$$I = I_{S} \left[\exp(q \frac{V}{nKT}) - 1 \right]$$
(III.12)

$$I_{\rm S} = AA^*T^2 \exp(-q\frac{\phi_{\rm b}}{{}_{\rm KT}}) \tag{III.13}$$

Avec

Où q est la charge élémentaire, V est la tension appliquée, K est la constante de Boltzmann, T est la température de la jonction, A étant la surface de l'hétérojonction et A^* la constante de Richardson, $A^* = 32$ A.cm⁻².K⁻² pour la structure ZnO/p-Si [121–123].



Figure III.17 : Caractéristiques I-V de la structure SZO/p-Si à différentes teneurs en étain.

Le courant I_S est déduit par l'extrapolation de la partie linéaire de la caractéristique I(V) à l'axe des tensions (V=0).

Le facteur d'idéalité (n) est calculé à partir de la pente de la caractéristique I(V) dans sa zone linéaire en polarisation directe (tension appliquée positive) :

$$n = \frac{q}{KT} \frac{dV}{d\ln(I/I_S)}$$
(III.14)

D'autre part, la résistance série (R_S) et la résistance parallèle (R_P) sont des paramètres importants qui affectent la réponse photoélectrique de l'hétérojonction. La résistance R_S est la somme des résistances de contacts [124] ainsi que la résistance des régions quasiment-neutres de la structure [125], alors que la résistance R_P est associée à la recombinaison des porteurs de charges à l'interface et au volume de la structure [126].

Ces deux paramètres R_s et R_P sont déterminés à partir de l'équation (III.15) respectivement dans les domaines de potentiel positif et négatif à saturation [126]:

$$R_j = \frac{\partial V}{\partial I}$$
(III.15)

L'évolution de R_j de l'hétérojonction SZO/p-Si à différentes teneurs en étain est représenté sur la figure III.18.

Le tableau III.10 résume les valeurs des paramètres électriques extraits de la caractéristique I(V) de l'hétérojonction SZO/p-Si à différentes concentrations en étain.

Structure	n	IS (A)	$\Phi_{b}\left(eV ight)$	$\mathbf{Rs}\left(\Omega\right)$	$\mathbf{R}_{\mathbf{P}}\left(\Omega ight)$
ZnO/p-Si	6,79	$2,06 \times 10^{-7}$	0,78	208,12	2,33 × 10 ⁵
SZO1/p-Si	9,93	$8,72 \times 10^{-7}$	0,75	941,80	9,19 × 10 ³
SZO2/p-Si	10,18	$1,90 \times 10^{-8}$	0,84	$8,9 imes 10^4$	$5,43 \times 10^{6}$
SZO3/p-Si	6,97	$1,55 \times 10^{-8}$	0,85	$1,7 imes 10^{5}$	$1,05 \times 10^{6}$
SZO4/p-Si	5,78	$1,81 \times 10^{-9}$	0,91	$1,29 \times 10^{5}$	8,29 × 10 ⁵
SZO5/p-Si	6,91	$1,74 \times 10^{-9}$	0,90	$2,50 \times 10^{4}$	$1,68 \times 10^{5}$

Tableau III.10 : Paramètres électriques de l'hétérojonction SZO/p-Si à différentes teneurs en Sn

L'examen de ce tableau de mesure montre que les valeurs du facteur d'idéalité n sont supérieurs à 5, chose qui montre le comportement non idéal du dispositif élaboré, ceci est principalement due à l'effet des états d'interfaces [127], à la différence des affinités électroniques d'une part, et d'autre part au désaccord des mailles des matériaux ZnO et Si.



Figure III.18 : Résistance Rj en fonction du voltage de l'hétérostructure SZO/p-Si.

Nous notons aussi que la barrière de potentiel Φ_b augmente avec le taux de dopage en Sn, cette augmentation est due à la diminution de l'énergie de gap de ZnO signalée auparavant dans la section III.2.3.1 de ce chapitre. Cette dépendance de la tension de diffusion Φ_b avec l'énergie de gap de ZnO est illustrée par le tracé du diagramme d'énergie de la structure n-ZnO/p-Si avant contact [30] représenté en figure III.19. En effet, toute diminution du gap optique induit

une augmentation de l'affinité électronique. Les valeurs obtenues de Φ_b sont comprises entre 0,75 et 0,91 eV ; valeurs aussi rapportées par Yakuphanoglu et al. [127], Mridha et al. [114] et Bedia et al. [128] pour les hétérojonctions ZnO/p-Si.



Figure III.19 : Structure n-ZnO/p-Si avant contact.

Nous remarquons que la résistance R_s augmente avec la teneur en Sn, cette augmentation est probablement due à la diminution de la concentration en porteurs de charges dans le film de SZO. En effet, la densité de porteurs des charges diminue avec la teneur en Sn.

Les propriétés photovoltaïques de l'hétérojonction SZO/p-Si ont été étudié en effectuant des mesures de courant-tension I(V) sous un éclairement de puissance 100 mW/cm² en utilisant une lampe halogène.

La caractéristique I(V) de l'hétérojonction sous illumination est décrite par l'équation suivante [129] :

$$I = I_{S} \left(e^{q(\frac{V}{nKT})} - 1 \right) - I_{SC}$$
(III.16)

Où I_S et I_{SC} sont respectivement le courant de saturation et le courant de court-circuit.

La tension de circuit ouvert est donnée par :

$$V_{\rm OC} = n \frac{KT}{q} \ln(\frac{I_{\rm SC}}{I_{\rm S}} + 1) \tag{III.17}$$

L'efficacité de conversion est définit par :

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{int}}} = \frac{J_{\text{max}}V_{\text{max}}}{P_{\text{int}}} = FF\frac{J_{\text{Sc}}V_{\text{Oc}}}{P_{\text{int}}}$$
(III.18)

Avec $P_{int} = 100 \text{ mW/cm}^2$ est la puissance de la lumière incident et FF le facteur de forme, il est donné par :

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{SC}V_{OC}}$$
(III.19)



Figure III.20 : Caractéristiques I-V en obscurité et sous illumination des hétérojonctions SZO/p-Si à différentes teneur en Sn.

Les caractéristiques I-V en obscurité et sous illumination (100 mW/cm²) de la structure à différentes concentrations en Sn sont représentées sur la figure III.20. Comme on peut le remarquer, la structure élaborée SZO/p-Si est moins sensible à l'excitation lumineuse pour différentes concentrations en Sn ; chose qui explique les faibles valeurs obtenues du courant J_{SC} et de la tension V_{OC} , indiquées dans le tableau III.11. Ces faibles valeurs enregistrées des paramètres photoélectriques J_{SC} et V_{OC} sont attribuées à la présence des états d'interface d'une

part, et d'autre part à la couche native d'oxyde SiO_2 au niveau de l'interface ZnO/Si, comme c'est montré sur l'image MEB de la structure ZnO/p-Si, représentée sur figure III.21. Ce résultat a été aussi mentionné par Yakuphanoglu et al [127] et Aksoy et al [130].

(,,,,)
$\times 10^{-3}$
$\times 10^{-4}$
$\times 10^{-6}$
$\times 10^{-6}$
$\times 10^{-7}$
$\times 10^{-5}$

Tableau III.11 : Paramètres photoélectriques de la structure à différentes teneurs en Sn.



Figure III.21 : Image MEB de la structure ZnO/p-Si.

III.4.2 Effet de l'épaisseur

Dans cette section, nous avons examiné l'effet de l'épaisseur de la couche frontale SZO sur les propriétés électriques et photoélectriques de la structure. Les films ont été déposés à différents cycles de dépôt (5, 10, 15, 20 et 25). La figure III.22 montre les caractéristiques I(V) relevées en obscurité. Ces caractéristiques révèlent bien le comportement redresseur de la structure réalisée. Les paramètres électriques extraits de ces caractéristiques sont reportées dans le tableau III.12 et l'évolution de la résistance de jonction R_j est représentée sur la figure III.23.



Figure III.22 : Caractéristiques I-V de la structure SZO/p-Si à différents cycles de dépôt.



Figure III.23 : Résistance Rj en fonction du voltage de l'hétérostructure SZO/p-Si à différents nombre de cycles.

Structure	n	I _S (A)	$\Phi_{b}(\mathbf{V})$	$\mathbf{R}_{\mathbf{S}}\left(\mathbf{\Omega}\right)$	$\mathbf{R}_{\mathbf{P}}\left(\Omega ight)$
SZO5/p-Si	8,59	$3,47 \times 10^{-8}$	0,83	$5,13 \times 10^{4}$	$6,26 \times 10^{5}$
SZO10/p-Si	6,91	$1,74 \times 10^{-9}$	0,90	$2,50 \times 10^{4}$	$1,68 \times 10^{5}$
SZO15/p-Si	10,06	$3,33 \times 10^{-7}$	0,77	$5,38 \times 10^{4}$	$8,42 \times 10^{4}$
SZO20/p-Si	6,73	$5,39 \times 10^{-8}$	0,82	$6,42 \times 10^{4}$	$1,16 \times 10^{5}$
SZO25/p-Si	8,63	$2,27 \times 10^{-8}$	0.84	$8,98 \times 10^{4}$	$3,02 \times 10^{5}$

Tableau III.12 : Paramètres électriques de l'hétérojonction SZO/p-Si à différents cycles de dépôt.

L'examen de ce tableau, montre que la structure SZO/p-Si élaborée avec un nombre de cycles de dépôt égale à 10 est optimale, en effet, le courant de saturation (I_s) ainsi que la résistance série (R_s) sont minimales : I_s = $1,74 \times 10^{-9}$ A et R_s = $2,50 \times 10^{4} \Omega$.

Le tableau III.13 regroupe les paramètres photoélectriques extraits des caractéristiques I(V) représentées sur la figure III.24. L'examen de ce tableau montre que la structure présente une puissance électrique maximale de $1,30 \times 10^{-4} \text{ mW/cm}^2$ pour un nombre de cycles de dépôt égale à 10.

Les faibles valeurs obtenues du facteur de forme FF de la structure élaborée sont dues aux valeurs élevées de la résistance série R_S . En effet, cette résistance limite fortement le courant drainé par la structure. Cette corrélation entre R_S et FF est aussi signalée par plusieurs auteurs [124, 131, 132].

Structure	Jsc (A/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
SZO5C/p-Si	$3,34 \times 10^{-7}$	0,115	25,20	9,68 × 10 ⁻⁶
SZO10C/p-Si	$1,12 \times 10^{-7}$	0,390	30,82	$1,35 \times 10^{-5}$
SZO15C/p-Si	$5,65 \times 10^{-8}$	0,013	25,08	$1,84 \times 10^{-7}$
SZO20C/p-Si	$2,69 \times 10^{-7}$	0,185	24,82	$1,24 \times 10^{-5}$
SZO25C/p-Si	$2,96 \times 10^{-7}$	0,037	24,84	$2,72 \times 10^{-6}$

 Tableau III.13 : Paramètres photoélectriques de l'hétérojonction SZO/p-Si à différents cycles.



Figure III.24 : Caractéristiques I(V) en obscurité et sous illumination de l'hétérojonction SZO/p-Si à différents cycles de dépôt.

III.5 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré initialement à l'étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO et SZO ; étude qui a abouti à l'optimisation de la concentration du dopant Sn à 5% et un nombre de cycles de dépôt égal à 10. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électriques et photoélectriques de l'hétérojonction SZO/p-Si. Les caractérisations I(V) obtenues ont montré un comportement redresseur de la structure avec un facteur d'idéalité supérieur à 5, un courant de saturation (**I**_s) qui diminue avec la teneur en Sn, Is minimale égale à $1,74 \times 10^{-9}$ A, une tension de diffusion (Φ_b) qui croît avec la teneur en Sn de 0,75 à 0,91 V, une résistance série (**R**_s) minimale de $2,08 \times 10^2 \Omega$ et une résistance parallèle (**R**_P) maximale de $1,05 \times 10^6 \Omega$.

Sous éclairement de 100 mW/cm², la structure SZO/p-Si présente une faible sensibilité à l'excitation lumineuse due à l'effet limitant des états d'interface SZO/Si : une densité de courant de court-circuit $J_{SC} = 4,62 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, une tension de circuit ouvert $V_{OC} = 0,385 \text{ V}$ et un facteur de forme FF = 31,45%.

Pour estimer la valeur de la densité des états d'interface et comprendre leur effet contraignant sur les performances photoélectriques de la structure ; nous avons effectué une simulation numérique 2D des propriétés photoélectriques par le logiciel Atlas Silvaco. Cette étude par simulation constituera l'objet du chapitre suivant de ce rapport.

CHAPITRE IV : Simulation numérique de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si

IV.1 INTRODUCTION

La modélisation est un outil puissant permettant de représenter une réalité physique en modèle mathématique sous forme d'équations. Alors que la simulation numérique est un processus qui permet de calculer sur ordinateur les solutions de ces équations et donc simuler la réalité physique.

La modélisation et la simulation des cellules solaires sont fondamentales pour une compréhension détaillée du fonctionnement de ces dispositifs. Ces deux outils sont généralement utilisées pour l'optimisation des différents paramètres de la structure et de chercher les effets limitant les performances photoélectriques de ces structures.

Au cours de notre travail de thèse, nous avons utilisé le simulateur ATLAS Silvaco afin d'étudier l'effet limitant des états d'interface sur les performances photoélectriques de la structure étudiée n-ZnO/p-Si.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter les modèles physiques utilisés pour simuler le fonctionnement de ce dispositif, ensuite, le simulateur numérique ATLAS Silvaco et nous terminerons par les résultats obtenus.

IV.2 MODELES PHYSIQUES DE LA SIMULATION

Le modèle mathématique utilisé pour simuler notre structure est basé sur un système d'équations fondamentales composé de l'équation de Poisson et les équations de continuité de la charge [33, 133, 134].

IV.2.1 Equations de base de modélisation

La résolution de ces équations de base nous permet de déterminer simultanément les densités de porteurs électrons et trous, la distribution du potentiel et la densité de charge d'espace.

L'équation de Poisson s'exprime par :

$$\operatorname{div}(\varepsilon \nabla \Psi) = -\rho \tag{IV.1}$$

Avec ε est la permittivité diélectrique, Ψ est le potentiel électrique, q est la charge électrique élémentaire et ρ la densité de charge.

Les équations de continuité s'expriment par :

Pour les électrons :
$$\nabla \cdot \overrightarrow{j_n} = qR_n + q\frac{\partial n}{\partial t} - qG_n$$
 (IV.2)

Pour les trous :
$$-\nabla \cdot \overrightarrow{j_p} = qR_p + q\frac{\partial p}{\partial t} - qG_p$$
 (IV.3)

Où R_n et R_p sont les taux de recombinaison des électrons et des trous, G_n et G_p sont les taux de génération des électrons et des trous, $\stackrel{\rightarrow}{j_n}$ et $\stackrel{\rightarrow}{j_p}$ sont respectivement les densités de courant d'électrons et de trous.

La simulation est donc basée sur la résolution itérative des équations (IV.1), (IV.2) et (IV.3).

IV.2.2 Densité des porteurs de charges

IV.2.2.1 Statistiques de Fermi-Dirac et de Boltzmann

Les électrons en équilibre thermique à une température T obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, représentée par la fonction de Fermi $f_n(E)$ donnée par :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{K_B T}}}$$
(IV.4)

Où E_F est le niveau de Fermi et K_B est la constante de Boltzmann.

 $f_n(E)$ est la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron du matériau.

De même, la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un trou est donnée par :

$$f_p(E) = 1 - f_n(E)$$

 $f_p(E) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E - E_F}{K_B T}}}$
(IV.5)

Dans la limite où le niveau de Fermi E_F est éloigné du niveau inférieur de la bande de conduction ($E_C - E_F \gg K_B T$), alors la fonction de Fermi-Dirac $f_n(E)$ peut être approchée par la fonction de distribution de Boltzmann :

$$f_n(E) \cong e^{-\frac{E-E_F}{K_B T}}$$
(IV.6)

Pour les trous, la fonction $f_p(E)$ sera approchée par la fonction de Boltzmann :

$$f_p(E) \cong e^{\frac{E-E_F}{K_BT}}$$
 Pour $(E_F - E_V \gg K_BT)$ (IV.7)

L'utilisation de l'approche de Boltzmann rend les calculs beaucoup plus simples. Aussi, cette approximation est normalement utilisée pour la plupart des semi-conducteurs à l'équilibre thermodynamique non dégénérés. Mais la statistique de Fermi-Dirac est nécessaire dans le cas des matériaux très fortement dopés (dégénérés) [30].

IV.2.2.2 Densité des porteurs de charges

Les densités de porteurs de charges, électrons et trous, sont données par les expressions suivantes [30] :

$$n_0 = \int_{E_C}^{+\infty} N_C(E) f_n(E) dE$$
 (IV.8)

$$p_{0} = \int_{-\infty}^{E_{V}} N_{V}(E) f_{p}(E) dE$$
 (IV.9)

Où :

- E_C et E_V sont respectivement le niveau d'énergie minimal de la bande de conduction et le niveau d'énergie maximal de la bande de valence.
- $N_C(E)$ et $N_V(E)$ sont les densités d'états des électrons et des trous respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence.

 $N_C(E)$ et $N_V(E)$ sont données par :

$$N_{C}(E) = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{n}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} (E - E_{C})^{1/2}$$
(IV.10)

$$N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_V - E)^{1/2}$$
(IV.11)

Où m_n et m_p sont les masses effectives des électrons et des trous.

En intégrant les équations (8) et (9), le calcul des concentrations n_0 et p_0 en utilisant la statistique de Boltzmann nous donne les équations suivantes :

$$n_0 = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{K_B T}}$$
(IV.12)

$$p_0 = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{K_B T}}$$
(IV.13)

Nous notons que la statistique de Boltzmann est définie par défaut dans ATLAS.

Nous pouvons demander à ATLAS d'utiliser la statistique de Fermi-Dirac en spécifiant le paramètre FERMIDIRAC dans l'instruction MODEL.

IV.2.3 Photogénération

Lorsque des photons avec une énergie adéquate éclaire un semi-conducteur, ces photons peuvent exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, générant ainsi des paires d'électron-trou. Le taux de photogénération est modélisé dans ATLAS Silvaco par [133, 135] :

$$G_{ph} = \eta_0 \frac{P\lambda}{hc} \alpha e^{-\alpha y} \tag{IV.14}$$

Où η_0 est le rendement quantique interne, P est le coefficient d'intensité de rayonnement qui contient les effets cumulatifs de transmission, de réflexion, et les pertes dues à l'absorption sur le trajet des rayons. λ est la longueur d'onde, *h* est la constante de Planck, *c* est la vitesse de la lumière, y est la distance de pénétration relative dans la structure et α le coefficient d'absorption, parfois appelé coefficient d'atténuation, donné par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{IV.15}$$

Avec k est le coefficient d'extinction.

Le taux de génération G_{ph} est résolu par ATLAS à chaque nœud de la structure ; il est automatiquement pris en compte à chaque fois qu'une source lumineuse est incluse. La valeur déterminée à chaque nœud pour l'équation (IV.14) devient ainsi une entrée pour les équations de continuités des porteurs de charges (IV.2) et (IV.3).

IV.2.4 Phénomènes de Recombinaison

La recombinaison, peut se produire d'une manière directe, ou indirecte par l'intermédiaire des états localisés dans la bande interdite. Le taux de recombinaison des porteurs s'écrit alors sous la forme [33] :

$$r_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} \tag{IV.16}$$

$$r_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \tag{IV.17}$$

 $\Delta n(\Delta p)$ est la variation de la concentration des électrons (trous), $\tau_n(\tau_p)$ est la durée de vie des électrons (trous).

IV.2.4.1 Recombinaison SRH

Le processus de recombinaison de porteurs de charges se produisant en présence d'un état piège est décrit par la théorie de Shockley-Read-Hall. Dans le modèle SRH, le taux de recombinaison est donné par l'équation suivante [136]:

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p \left[n + n_i \exp(\frac{E_t - E_i}{K_B T}) \right] + \tau_n \left[p + n_i \exp(\frac{E_i - E_t}{K_B T}) \right]}$$
(IV.18)

Où τ_n et τ_p sont les durées de vies des électrons et des trous ; E_t est le niveau d'énergie de l'état piège et E_i le niveau de Fermi intrinsèque dans le matériau.

Ce modèle SRH est activé en utilisant le paramètre SRH dans la déclaration MODELS.

IV.2.4.2 Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est un phénomène d'interaction à trois particules, qui se produit par la transmission de l'énergie de recombinaison d'une paire électron-trou à une autre particule, qui peut être un électron dans la bande de conduction ou à un trou dans la bande de valence. Le taux de recombinaison Auger est généralement modélisé par l'expression suivante [131] :

$$R_{Auger} = AUG_n(pn^2 - nn_i^2) + AUG_p(np^2 - pn_i^2)$$
(IV.19)

Où AUG_n et AUG_p sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

Nous pouvons activer ce modèle dans ATLAS avec le paramètre AUGER dans la déclaration MODELS. L'effet de la recombinaison Auger est important dans les semiconducteurs fortement dopés ou pour les fortes injections.

IV.2.4.3 Recombinaison de surface

Le taux de recombinaison de surface est défini de la même manière que le taux de recombinaison SRH dans le volume en considérant en compte les vitesses de recombinaison de surface S_{n0} et S_{p0} pour les électrons et les trous respectivement. Ce taux de recombinaison de surface est exprimé comme suit [137] :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p^{eff} \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{K_B T}\right) \right] + \tau_n^{eff} \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{K_B T}\right) \right]}$$
(IV.20)

Avec τ_p^{eff} et τ_n^{eff} sont les durées de vie effectives des électrons et des trous :

$$\tau_p^{eff} = \frac{1}{\tau_p^i} + \frac{d_i}{A_i} S_{p0} \tag{IV.21}$$

$$\tau_n^{eff} = \frac{1}{\tau_n^i} + \frac{d_i}{A_i} S_{n0} \tag{IV.22}$$

 τ_n^i et τ_p^i sont les durées de vie volumique des électrons et des trous calculées à un nœud *i* de l'interface, d_i et A_i sont l'épaisseur et la surface au nœud *i*.

Nous pouvons activer ce modèle dans ATLAS par la déclaration INTERFACE.

IV.2.4.4 Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est observée dans les semiconducteurs à gap direct, dans ce processus un électron de la bande de conduction se recombine directement avec un trou de la bande de valence en libérant un photon d'énergie égale à l'énergie de la bande interdite.

Ce processus est utilisé dans ATLAS en appelant OPTR dans l'instruction MODELS.

IV.2.5 Mobilité

Pour la mobilité des porteurs de charges nous avons pris le modèle mobilité-concentration (CONMOB) qui tient compte de la dépendance de la mobilité des porteurs de charges en fonction de leurs concentrations à T=300 K, dans la zone p-Si de l'hétérojonction ; et le modèle mobilité-champ électrique (FLDMOB) qui lie la mobilité des porteurs avec le champ électrique interne dans la zone n-ZnO de la structure [138].

Ces deux modèles sont utilisés dans la simulation en spécifiant les paramètres CONMOB et FLDMOB dans l'instruction MODELS.

IV.3 DESCRIPTION DE LOGICIEL ATLAS SILVACO

ATLAS Silvaco est un simulateur de dispositifs à semiconducteurs en 2D et 3D basé sur des modèles physiques, il prédit le comportement électrique et photoélectrique et donne un aperçu des mécanismes physiques internes associés au fonctionnement de ces dispositifs.

Les simulations réalisées par ATLAS utilisent le fichier d'entrée d'extension « .in » qui contient les commandes à exécuter, ces programmes sont développés et exécutés dans l'environnement Deck Build. Atlas produit trois types de fichiers de sortie. Le premier type de fichiers est *runtime output*, qui donne la progression et les messages d'erreur et d'avertissement au fur et à mesure que la simulation se déroule. Le deuxième type de fichiers est de type « .log », qui contient les caractéristiques électriques I(V) simulées du dispositif à analyser. Le troisième fichier est de type « .str », qui affiche la structure 2D ou 3D et permet de suivre l'évolution des paramètres telles que le champ électrique, le potentiel, les taux de génération et de recombinaison et finalement de représenter le diagramme d'énergie de la structure.

Le programme commence par l'appel d'ATLAS par la commande « go atlas » dans l'environnement Deck Build. Ensuite, la spécification de la structure est effectuée en définissant le maillage, les zones de la structure, les types et les niveaux de dopages ainsi que les électrodes de contact. Ces définitions se fait en utilisant respectivement les commandes MESH, REGION DOPING et ELECTRODE.
La sélection des modèles physiques constituera la prochaine étape, où on peut imposer des valeurs de certains paramètres qui caractérisent les matériaux constituant le dispositif. A la suite, une méthode numérique appropriée doit être choisie pour effectuer les calculs. Enfin, nous arrivons à l'étape de l'obtention et l'enregistrement des résultats. Ces groupes de commandes sont illustrés dans le tableau IV.1.

Groupe	Commandes
	MESH
Description de la structure	REGION
	ELECTRODE
	DOPING
	CONTACT
	MATERIAL
Matériaux et Modèles	INTERFACE
	DEFECTS
	BEAM
	MODELS
Méthode numérique	METHOD
Obtentions des résultats	LOG
	LOAD
	SOLVE
	SAVE
	EXTRACT
Analyse des resultats	TONYPLOT

Tableau IV.1 : les commandes utilisées par Atlas.

IV.4 RESULTATS DE LA SIMULATION

IV.4.1 Effet de la densité des états d'interface

La structure ZnO/p-Si a été simulée dans cette partie afin d'étudier l'effet de la densité des états d'interface sur les propriétés photoélectriques. L'hétérojonction simulée est constituée d'une couche mince de n-ZnO comme couche supérieure en jonction avec une couche plus au moins épaisse de silicium cristallin de type p jouant le rôle d'absorbeur et d'une couche

interfaciale de 1 nm de profondeur contenant une densité d'états de type accepteur [139, 140]. La distribution des états d'interface est exprimée par la relation suivante [138, 141] :

$$g(E) = N_{TA} \exp\left(\frac{E - E_C}{W_{TA}}\right) + N_{GA} \exp\left(-\left(\frac{E_{GA} - E}{W_{GA}}\right)^2\right)$$
(IV.23)

Où N_{TA} et N_{GA} sont respectivement les densités des états profonds et des états de queues de bande. E_C est l'énergie minimale de la bande de conduction. W_{TA} est l'énergie caractéristique des états de queues de bande, W_{GA} est l'énergie caractéristique des états profonds et E_{GA} la position en énergie du pic des états profonds.

Après simulation de la structure n-ZnO/p-Si avec les paramètres physiques signalés dans le tableau IV.2, nous avons obtenu les caractéristiques photoélectriques (J_{SC} , V_{OC}) pour différentes densité des états d'interface, tableau IV.3.

Parameters	ZnO [134]	p-Si [132, 142]
Gap optique (<i>eV</i>)	3,27	1,12
Epaisseur (μm)	0,415	280
Affinité électronique (eV)	4,35	4,05
Permittivité relative ε _r	8,12	11,8
Densité des états dans la bande de conduction N_C (<i>cm</i> ⁻³)	2,2×10 ¹⁸	2,8×10 ¹⁹
Densité des états dans la bande de valence N_V (<i>cm</i> ⁻³)	1,8×10 ¹⁹	1,04×10 ¹⁹
Densité des porteurs de charges (cm ⁻³)	10 ¹⁹	6×10 ¹⁵
Mobilité des électrons μ_n (<i>cm</i> ² /V. <i>s</i>)	0,014	1417
Mobilité des trous μ_p (<i>cm²/V.s</i>)	0,007	470
Durée de vie des porteurs (s)	10-7	10-3
Densité des états profonds (cm^{-3}/eV)	1×10^{16}	-
Pic d'energie des états profonds (eV)	1,685	-
Energie caractéristique des états profonds (eV)	0,1	-
Densité des états du queues (cm^{-3}/eV)	1×10^{18}	-
Energie caractéristique des états de queues (eV)	0,1	-

Tableau IV.2 : Paramètres physiques pour l'hétérojonction n-ZnO/p-Si.

Densité des états	Jsc	Voc
d'interface (<i>cm</i> ⁻²)	(mA/cm^2)	(V)
10 ¹⁶	0,00644	0,191
5×10^{15}	0,0101	0,186
10^{15}	0,0589	0,182
5x10 ¹⁴	0,101	0,166
10^{14}	0,232	0,11
$5x10^{13}$	0,289	0,125
10 ¹³	0,43	0,387
$5x10^{12}$	0,733	0,484
10^{12}	1,57	0,571
$5x10^{11}$	1,77	0,587
10^{11}	2	0,602
5×10^{10}	2,03	0,604
10^{10}	2,06	0,606
5x10 ⁹	2,07	0,606
10^{9}	2,07	0,606

L'examen de ce tableau montre une nette diminution des grandeurs J_{SC} et V_{OC} en fonction de la densité des états d'interface, comme c'est présenté sur la figure IV.1. Ce résultat justifie la dégradation des performances photoélectriques de la structure par l'augmentation des états d'interface. cet effet limitant des propriétés photoélectriques à cause des états d'interface a été aussi observé par plusieurs auteurs [137, 143, 144].



Figure IV.1 : J_{SC} et V_{OC} en fonction de la densité des états d'interface.

Afin de savoir l'ordre de grandeur de la densité des états d'interface possiblement présent dans la structure, nous avons comparé la puissance électrique maximale obtenue à partir des grandeurs simulées, tableau IV.4, et la puissance électrique maximale obtenue expérimentalement. Nous rappelons que la puissance maximale expérimentalement enregistrée pour la structure n-ZnO/p-Si est de 0,0178 mW/cm².

Densité des états d'interface (<i>cm</i> ⁻²)	$Jsc (mA/cm^2)$	Voc (V)	Puissance maximale P _M
5x10 ¹⁵	0,0101	0,186	0,00188
1015	0,0589	0,182	0,0107
5x10 ¹⁴	0,101	0,166	0,0168
10^{14}	0,232	0,11	0,0255
5×10^{13}	0,289	0,125	0,0361

Tableau IV.4 : Caractéristiques photoélectriques J_{SC} , V_{OC} et P_M pour différentes densité des états d'interface.

L'examen de ce tableau montre que la puissance photoélectrique la plus proche à celle trouvée expérimentalement est de **0,0168 mW/cm²**, correspondant à une densité des états d'interface de l'ordre de 5×10^{14} cm⁻².

Après estimation de la densité des états d'interface, nous comptons dans la suite de ce travail examiner les performances photoélectriques de la structure simulée (sans états d'interface) en fonction de la concentration en porteurs de charges dans ZnO, de l'épaisseur du film ZnO et de la durée de vie des porteurs dans l'absorbeur Si.

IV.4.2 Effet de la concentration des porteurs de charges

L'effet de la concentration a été étudié en prenant des densités de porteurs de charges dans la gamme $[5 \times 10^{17} - 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}]$ et une épaisseur de ZnO égale à 600 nm. Les caractéristiques courant-tension (J-V) sous éclairement (100 mW/cm²) obtenues à différentes concentrations sont représentées sur la figure IV.2. Nous avons reporté dans le tableau IV.5 les paramètres photoélectriques extraits de ces caractéristiques : la densité de courant à court-circuit J_{SC}, la tension de circuit ouvert V_{OC}, le facteur de forme FF et l'efficacité de conversion η . L'examen de ces résultats montre que la tension V_{OC} n'est pas trop affectée par l'augmentation de la concentration et se stabilise à une valeur de 22,39 mA/cm² à partir de la concentration de 5×10¹⁹ cm⁻³. Cette stabilisation de J_{SC} est probablement due à l'introduction des défauts accompagnant l'augmentation de la densité de porteurs de charges. La même évolution du J_{SC} avec la concentration des porteurs de charges a été observé par Belarbi et al. [142].

L'augmentation du facteur de forme FF a été également observée, cette amélioration de FF est due à la diminution de la résistance série avec la concentration de porteurs dans ZnO. L'amélioration de J_{SC} et de FF ont pour conséquence l'augmentation de l'efficacité de conversion η de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si, qui prend une valeur maximale de 10,61 % correspondant à la concentration de 5x10²¹ cm⁻³.



Figure IV.2 : Caractéristiques J-V de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si pour différentes concentrations de porteurs de charges.

Concentration (cm ⁻³)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
5×10 ¹⁷	6,96	0,587	36,88	1,51
5×10 ¹⁸	21,50	0,587	37,53	4,74
5×10 ¹⁹	22,39	0,586	74,65	9,78
5×10 ²⁰	22,41	0,585	80,44	10,55
5×10 ²¹	22,41	0,585	80,93	10,61

Tableau IV.5 : Paramètres photoélectriques Jsc, Voc, FF et η pour différentes concentration de porteurs de charges.

L'efficacité quantique externe (EQE) est une propriété importante qui qualifie une cellule photovoltaïque ; elle est définie par le rapport entre le nombre de porteurs collectés et le nombre de photons incidents :

$$EQE(\lambda) = \frac{Nombre \, d' \acute{e} \acute{e} \acute{e} trons \, collect \acute{e} s}{Nombre \, de \, photons \, incidents}$$
(IV.24)

La Figure IV.3 montre l'efficacité quantique externe (EQE) pour différentes concentrations de porteurs de charges. L'efficacité EQE est améliorée avec l'augmentation de la densité de porteurs, ce qui confirme le résultat déjà observé sur la figure IV.2. Aussi, EQE se stabilise audelà d'une concentration de 5×10^{20} cm⁻³, et prend une valeur maximale de 70 % pour une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 µm.





IV.4.3 Effet de l'épaisseur

Dans cette section nous allons examiner l'effet de l'épaisseur de ZnO sur les propriétés photoélectriques de la structure. Pour cela, nous avons simulé la caractéristique J(V) à différentes épaisseurs dans la gamme [0,01 - 2 µm]. Les paramètres photovoltaïques J_{SC} , V_{OC} , FF et η extraits de la figure IV.4 sont reportés sur le tableau IV.6.

Nous notons une diminution de la densité de courant J_{SC} au fur et à mesure que l'épaisseur de la zone ZnO augmente, alors que la tension de circuit ouvert V_{OC} reste quasiment insensible à la variation de l'épaisseur. La diminution de J_{SC} est expliquée d'une part par l'augmentation du taux de recombinaison des porteurs de charges dans les films épaisses [145], et d'autre part, par la diminution de nombre de photons arrivant à la zone de charge d'espace [132]. Ce résultat est confirmé par la diminution de l'éfficacité quantique externe EQE avec l'épaisseur, comme c'est montré sur la figure IV.5.



Figure IV.4 : Caractéristiques J-V de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si pour différentes épaisseurs de ZnO.

Epaisseur (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
10	24,59	0,588	77,31	11,17
50	24,40	0,588	80,33	11,51
100	24,17	0,587	80,67	11,45
300	23,38	0,586	80,89	11,09
600	22,41	0,585	80,93	10,61
800	21,83	0,584	80,94	10,32
1000	21,30	0,584	80,93	10,00
2000	19,06	0,581	80,82	8,95

 Tableau IV.6 : Paramètres photovoltaïques pour différentes épaisseurs de ZnO.



Figure IV.5 : Efficacité QE pour différentes épaisseurs de ZnO.

En revanche, le facteur de forme FF augmente avec l'épaisseur de ZnO, cette amélioration de ce facteur important est due à la diminution de la résistance série de l'hétérojonction. Cet effet de l'épaisseur sur le facteur FF est signalé par plusieurs auteurs [132, 134, 144].

On conclut que l'efficacité de conversion maximale est obtenue pour l'épaisseur optimale de 50 nm de la zone ZnO de la structure. En effet, nous remarquons que l'efficacité η est limitée par la densité de courant J_{SC} pour les épaisseurs supérieures à 50 nm d'une part, et limitée par le facteur FF pour les épaisseurs supérieurs à 50 nm.

Cette valeur maximale de η reste quand même inférieur à ce qui souhaité pour une structure idéale ne renfermant pas une densité d'état d'interface (g(E) = 0). Chose qui nous a encouragés à chercher d'autres paramètres qui peuvent influencer les performances photoélectriques d'une hétérojonction. Parmi ces paramètres, nous citons la durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume p-Si de la structure n-ZnO/pSi.

IV.4.4 Effet de la durée de vie des porteurs minoritaire dans p-Si

Nous avons effectué une simulation numérique de la caractéristique (J-V) de la structure n-ZnO/p-Si pour l'épaisseur optimale de 50 nm à différentes durées de vies des porteurs minoritaires τ_n [10⁻⁷ - 10⁻³ s] dans la zone p-Si. La figure IV.6 montre les caractéristiques (J-V) obtenues, et le tableau IV.7 reporte les paramètres photoélectriques extraits.



Figure IV.6 : Caractéristiques (J-V) pour différentes durées de vie des porteurs minoritaires.

Durée de vie $\tau_n(s)$	J_{SC} (mA/cm ²)	$V_{OC}(V)$	FF (%)	η (%)
10-7	24,40	0,588	80,33	11,51
10-6	33,82	0,628	81,97	17,4
10 ⁻⁵	40,46	0,662	82,66	22,14
10 ⁻⁴	42,87	0,684	83,07	24,34
5×10 ⁻⁴	43,19	0,688	83,16	24,7
10 ⁻³	43,23	0,689	83,17	24,75

Tableau IV.7 : Paramètres photovoltaïques pour différentes durée de vie des porteurs minoritaires dans p-Si.

Nous notons une nette amélioration des performances photoélectriques de la cellule : J_{SC} , V_{OC} , FF et η avec l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, lorsque la durée de vie des porteurs augmente, les électrons photogénérés ont une durée de vie suffisante et ont plus de chance de traverser le volume de la structure et être collectés, augmentant ainsi la puissance électrique optimale fournit par la structure. Les valeurs maximales obtenues de FF et η sont respectivement de 83,17% et 24,75% pour la durée de vie de 10⁻³ s.

L'efficacité quantique externe pour différentes durées de vie des porteurs minoritaires est représentée sur la figure IV.7. Comme nous observons, EQE est améliorée avec l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires, et atteint une valeur maximale de 80% dans le visible.



Figure IV.7 : EQE pour différentes τ_n de p-Si

IV.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de la densité des états d'interface sur les performances photoélectriques de l'hétérojonction n-ZnO/p-Si à l'aide de la simulation numérique bidimensionnelle par Atlas Silvaco. Nous avons constaté que les grandeurs photoélectriques J_{SC} et V_{OC} se dégradent lorsque la densité des états d'interface augmente ce qui limite les performances de l'hétérojonction. Aussi, Nous avons noté que la densité des états d'interface possiblement contenue dans la structure n-ZnO/p-Si élaborée est estimée à une valeur de 5×10^{14} cm⁻². Après estimation de la densité des états d'interface) en fonction de la concentration en porteurs de charges, de l'épaisseur de ZnO et de la durée de vie des porteurs dans l'absorbeur Si. Nous avons constaté que les propriétés photoélectriques s'améliorent en augmentant la concentration des porteurs de charges dans le film n-ZnO. L'épaisseur optimale de la couche frontale n-ZnO donnant des propriétés photoélectriques performantes est estimée à 50 nm. Aussi, nous avons noté une nette amélioration des paramètres photoélectriques de l'hétérojonction de la durée de vie des porteurs de l'hétérojonction avec l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires dans l'absorbeur p-Si de la structure.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré et étudié les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO et SZO avec une teneur en dopant Sn fixée à 1, 2, ..., 6%. Après caractérisation par les techniques DRX, MEB, AFM, UV-Visible, Photoluminescence et Effet Hall, nous avons optimisé la concentration de dopant Sn à 5% et le nombre de cycles de dépôt des films SZO à 10 cycles. Ensuite, nous avons investigué les propriétés électriques et photoélectriques de l'hétérojonction SZO/p-Si. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Les films élaborés présentent une structure hexagonale würtzite, fortement orientés selon l'axe c de la maille. La morphologie des films montre une structure homogène et granulaire avec une taille moyenne des grains et une rugosité de surface qui croissent avec la concentration en dopant Sn.
- Une haute transmittance optique dans le domaine du visible de l'ordre de 90%, et une forte absorption dans l'UV ont été observées. Aussi, nous avons noté une faible variation du gap optique Eg et de l'indice n_{réf} de réfraction en fonction de la teneur en Sn ; les valeurs maximales de Eg et n_{réf} des films SZO sont respectivement de 3,26 eV et 1,89. En outre, la photoluminescence nous a révélé la présence des défauts intrinsèques de SZO tels que les lacunes en oxygène (V_O), les Zn en sites interstitiels (Zn_i), les lacunes de Zn (V_{Zn}), et les défauts d'antisites (O_{Zn}).
- La Résistivité électrique des couches minces élaborées avec un nombre de cycle de dépôt fixé à 10 est fortement dominée par la variation de la mobilité des porteurs de charges dans le domaine de dopage en Sn [1, 2, ..., 5 %].
- La résistivité électrique des films élaborées avec un taux de dopage en Sn optimisé à 5% et un nombre de cycles de dépôt variable est limitée par la densité des porteurs de charges pour les faibles cycles (5, 10 et 15), d'une part et d'autre part, par la mobilité des porteurs au-delà de 15 cycles.
- La structure n-ZnO/p-Si réalisée présente un comportement redresseur, avec un facteur d'idéalité (n) supérieure à 5, un courant de saturation (Is) qui diminue avec la teneur en Sn, la valeur minimale de Is est de 1,74× 10⁻⁹ A, une tension de diffusion (Φ_b) qui croît avec la teneur en Sn de 0,75 à 0,91 V, la résistance série (Rs) minimale et la résistance parallèle (Rp) maximale sont de 2,08 × 10² Ω et 1,05× 10⁶ Ω, respectivement.

- Sous illumination (100 mW/cm²), nous avons observé une faible sensibilité de la structure à l'excitation lumineuse : une densité de courant de court-circuit $J_{SC} = 4,62 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, une tension de circuit ouvert $V_{OC} = 0,385 \text{ V}$ et un facteur de forme FF = 31,45%.
- Ces faibles performances photoélectriques de la structure n-ZnO/p-Si sont dues essentiellement aux états d'interface ZnO/Si, résultat qui a été confirmé par la simulation numérique en utilisant Atlas Silvaco. La valeur estimée de la densité des états d'interface est de 5x10¹⁴ cm⁻².
- Nous avons étudié également par simulation, l'effet de la densité des porteurs de charges, l'effet de l'épaisseur de n-ZnO ainsi que celui de la durée de vie des porteurs minoritaires dans p-Si sur les paramètres photoélectriques de l'hétérojonction. Cette étude nous a montré que :
 - La densité de courant de court-circuit J_{SC} est sensible à la variation de la densité de porteurs de charges, contrairement à la tension de circuit ouvert V_{OC} qui reste presque constante autour d'une tension $V_{OC} = 0,586$ V. J_{SC} croît de $6,96 \times 10^{-3}$ à $2,24 \times 10^{-2}$ A/cm² en variant la densité de porteurs de 5×10^{17} à 5×10^{21} cm⁻³.
 - la densité de courant de court-circuit J_{SC} décroît de 2,46 à 1,91×10⁻² A /cm² en variant l'épaisseur de 10 nm à 2 µm ; alors que la tension de circuit ouvert V_{OC} reste presque inchangée autour de la tension V_{OC} = 0,585 V.
 - La structure simulée présente une épaisseur optimale de la couche n-ZnO de 50 nm donnant lieu à une efficacité maximale de 11,51 %.
 - La densité de courant de court-circuit J_{SC} et la tension de circuit ouvert V_{OC} augmentent sensiblement lorsque la durée de vie des porteurs minoritaires dans l'absorbeur p-Si croît de 10^{-7} à 10^{-3} s. J_{SC} passe de $2,44 \times 10^{-2}$ à $4,32 \times 10^{-2}$ A/cm² et la tension V_{OC} croît de 0,588 à 0,689 V.
 - L'efficacité de conversion atteinte est de 24,75 % pour une durée de vie de porteurs de charges de 10⁻³ s.

Références

- [1] G. C. Righini and F. Enrichi, "Solar cells' evolution and perspectives: a short review," in *Solar Cells and Light Management*, Elsevier, 1–32 (2020).
- [2] S. W. Glunz, R. Preu, and D. Biro, "Crystalline Silicon Solar Cells," in *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, 353–387 (2012).
- [3] M. A. Green, Prog. Photovolt. Res. Appl., 17, 183–189 (2009).
- [4] R. Amrani, D.Benlekehal, R.Baghdad, D.Senouci, A.Zeinert, K.Zellama, L.Chahed, J.D.Sib, Y.Bouizem, J. Non-Cryst. Solids, 354, 2291–2295 (2008).
- [5] F. Chaabouni, M. Abaab, and B. Rezig, *Superlattices Microstruct.*, 39, 171–178 (2006).
- [6] R. L. Headrick, B. E. Weir, J. Bevk, B. S. Freer, D. J. Eaglesham, and L. C. Feldman, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 1128–1131 (1990).
- [7] M. Sarret, A. Liba, F. Le Bihan, P. Joubert, and B. Fortin, J. Appl. Phys., 76, 5492– 5497 (1994).
- [8] S. Tobbeche, S. Kalache, M. Elbar, M. N. Kateb, and M. R. Serdouk, *Opt. Quantum Electron.*, 51, 284 (2019).
- [9] S. Cao, D. Yu, Y. Lin, C. Zhang, L. Lu, M. Yin, X. Zhu, X. Chen, and D. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 26184–26192 (2020).
- [10] G. Oh, Y. Kim, S. J. Lee, and E. K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 207, 110359 (2020).
- [11] H. Mohammadian-Sarcheshmeh, R. Arazi, and M. Mazloum-Ardakani, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 134, 110249 (2020).
- [12] N. Akçay, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 31, 22467–22477 (2020).
- [13] M. Çavaş, Iran. J. Sci. Technol. Trans. Sci., 44, 289–297 (2020).
- [14] G. El Hallani, S. Nasih, N. Fazouan, A. Liba, M. Khuili, M. Sajieddine, M. Mabrouki, L. Laanab, and E.H. Atmani, J. Appl. Phys. 121, 135103 (2017).
- [15] Q. Yu, G. Huang, and G. Li, Cryst. Growth Des., 21, 5621–5630 (2021).
- [16] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2740–2742 (2000).
- [17] J. Ren, Y. Huang, K. Li, J. Shen, W. Zeng, C. Sheng, J. Shao, Y. Han, Q. Zhang, Appl. Surf. Sci., 493, 63–69 (2019).
- [18] Y. Liu, S. Zhu, and B. Song, *Results Phys.*, 13, 102286 (2019).
- [19] Y. Wang, C. Zhou, A.M. Elquist, A. Ghods, V.G. Saravade, N. Lu, I. Ferguson, in SPIE OPTO, San Francisco, California, United States, 10533 (2018).
- [20] T. Minami, Semicond. Sci. Technol., 20, S35 (2005).
- [21] M. Ying, S.Wang, T. Duan, B. Liao, X. Zhang, Z. Mei, X, Du, F.M. Gerriu, A.M. Fox, and G.A. Gehring, *Mater. Lett.*, 171, 121–124 (2016).
- [22] Z. Yan, J. Bao, X.Y. Yue, X.L. Li, Y.N. Zhou, and X.J. Wu, *J. Alloys Compd.*, 812, 152093 (2020).
- [23] A. Ievtushenko, V. Karpyna, J. Eriksson, I.Tsiaoussis, I.Shtepliuk, G. Lashkarev, R.Yakimova, V. Khranovskyy, *Superlattices Microstruct.*, 117, 121–131 (2018).
- [24] A. Samavati, H. Nur, A. F. Ismail, and Z. Othaman, J. Alloys Compd., 671, 170–176 (2016).
- [25] K. Sakata, K. M. Macounová, R. Nebel, and P. Krtil, SN Appl. Sci., 2, 203 (2020).
- [26] M. M. Gomaa, M. H. Sayed, E. Chikoidze, Y. Dumont, and M. Boshta, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 109, 104944 (2020).
- [27] T. Jannane, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. El Hichou, and A. Almaggoussi, 8, 160–168, (2017).
- [28] B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor heterojunctions*, 1st ed. Oxford, New York: Pergamon Press (1974).
- [29] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2. ed. New York: Wiley (1981).

- [30] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 6th ed. Dunod (2009).
- [31] R. L. Anderson, "Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions," in *Electronic Structure* of Semiconductor Heterojunctions. Springer, 35–48 (1988).
- [32] A. Fahrenbruch and R. Bube, *Fundamentals Of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Elsevier (2012).
- [33] J.-P. Colinge and F. Van De Wiele, *Physique des dispositifs semi-conducteurs*. De Boeck (1996).
- [34] S. Keller, Y.F. Wu, G. Parish, N. Ziang, J.J. Xu, B.P. Keller, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, *IEEE Trans. Electron Devices*, 48, 552–559 (2001).
- [35] M. Micovic, P. Hashimoto, M. Hu, I. Milosavljevic, J. Duvall, P.J. Willadsen, W.-S. Wong, A.M. Conway, A. Kurdoghlian, P.W. Deelman, J.-S. Moon, A. Schmitz, M.J. Delaney, in IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, San Francisco, California, USA, 8394491 (2004).
- [36] N. Bano, I. Hussain, S. Sawaf, A. Alshammari, and F. Saleemi, *Nanotechnology*, 28, 245203, (2017).
- [37] H. J. Eichler, J. Eichler, and O. Lux, "Semiconductor Lasers," in *Lasers*, Springer, 165–203 (2018).
- [38] Z.Yang, L. Liao, F. Gong, F, Wang, Z. Wang, X. Liu, X. Xiao, W. Hu, J. He, X. Duan, *Nano Energy*, 49, 103–108 (2018).
- [39] S. Feng, C. Liu, Q. Zhu, X. Su, W. Qian, Y. Sun, C. Wang, B. Li, M. Chen, L. Chen, W. Chen, L. Zhang, C. Zhen, F. Wang, W. Ren, L. Yin, X. Wang, H.-M. Cheng and D.-M. Sun, *Nat. Commun.*, 12, 4094 (2021).
- [40] J. Wu, J. Lee, Y.-C. Chin, H. Yao, H. Cha, J. Luke, J. Hou, J.-S. Kim and J.R. Durrant *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 13, 2422–2430 (2020).
- [41] M.J. Tadjer, N.A. Mahadik, J.A. Freitas Jr., E.R. Glaser, A.D. Koehler, L.E. Luna, B.N. Feigelson, K.D. Hobart, F.J. Kub, A. Kuramata "Ga2O3 Schottky barrier and heterojunction diodes for power electronics applications," in SPIE OPTO, San Francisco, California, United States, 10532, 1053212 (2018).
- [42] S. Yoshida, H. Ishii, J. Li, D. Wang, and M. Ichikawa, *Solid-State Electron.*, 47, 589– 592 (2003).
- [43] J.-T. Chen, J. Bergsten, J. Lu, E. Janzén, M. Thorsell, L. Hultman, N. Rorsman, and O. Kordina, *Appl. Phys. Lett.*, 113, 041605 (2018).
- [44] M. A. Ladugin and A. A. Marmalyuk, *Quantum Electron.*, 49, 529–534 (2019).
- [45] N. Chandrayan, X. Qian, and W. Goodhue, "Waveguide development using wafer fused GaP/GaAs in THz quantum cascade lasers," in SPIE OPTO, 2017, San Francisco, California, United States, 10103, 101031S (2017).
- [46] F. Bugge, A. Knauer, S. Gramlich, I. Rechenberg, G. Beister, J. Sebastian, H. Wenzel, G. Erbert and M. Weyers, *J. Electron. Mater.*, 29, 57–61 (2000).
- [47] C. D. Santi, M. Meneghini, A. Caria, E. Dogmus, M. Zegaoui, F. Medjdoub, B. Kalinic, T. Cesca, G. Meneghesso and E. Zanoni, *Materials*, 11, 153 (2018).
- [48] N.N. Ledentsov, V.A. Shchukin, Y.M. Shernyakov, M.M. Kulagina, A.S. Payusov, N.Y. Gordeev, M.V. Maximov, N.A. Cherkashin "Green, yellow and bright red (In,Ga,Al)P–GaP diode lasers grown on high-index GaAs substrates" in SPIE LASE, 2017, San Francisco, California, United States, 10086, 100860L (2017).
- [49] M. Kim, J.-H. Seo, U. Singisetti, and Z. Ma, J. Mater. Chem. C, 5, 8338–8354, (2017).
- [50] C. Robert, A. Bondi, T.N. Thanh, J. Even, C. Cornet, O. Durand, J.P. Burin, J.M. Jancu, W. Guo, A. Létoublon, H. Folliot, S. Boyer-Richard, M. Perrin, N. Chevalier, O. Dehaese, K. Tavernier, S. Loualiche, and A. Le Corre, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 251110 (2011).

- [51] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, and P. Aschehoug, *Electrochimica Acta*, 56, 10543– 10549 (2011).
- [52] K. Baraik, S.D. Singh, Y. Kumar, R.S. Ajimsha, P. Misra, S.N. Jha and T. Ganguli, *Appl. Phys. Lett.*, 110, 191603 (2017).
- [53] L. Hussain, M. Karimi, A. Berg, V. Jain, M.T. Borgström, A. Gustafsson, L. Samuelson and H. Pettersson, *Nanotechnology*, 28, 485205 (2017).
- [54] Y. Shi, B. Wang, and S. Yu, "Design Optimization of GaAs/AlGaAs Lasers Epitaxially Grown on Si Substrates with Threading Dislocation Density in the Range of ~106cm-2," in IEEE China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC), Shanghai, China, 9461434 (2021).
- [55] X. Xuefang and C. Chao, "The Research of Spectral Response for GaAsP/GaP PIN Photodiode," in IEEE 3rd International Conference on Electronics Technology (ICET), Chengdu, China, 9119531 (2020).
- [56] X. F. Xiao, G. W. Lei, and C. Chen, 1033–1034, 1120–1122 (2014).
- [57] T. H. Chang, C. J. Chiu, W. Y. Weng, S. J. Chang, T. Y. Tsai, and Z. D. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 261112 (2012).
- [58] L. Y. Leu, J. T. Gardner, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 69, 1052–1062 (1991).
- [59] H. Fujiwara and M. Kondo, J. Appl. Phys., 101, 054516 (2007).
- [60] D.L. Lepkowski, T.J. Grassman, J.T. Boyer, D.J.Chmielewski, C. Yi, M.K.Juhl, A.H.Soeriyadi, N. Western, H. Mehrvarz, U. Römer, A.H.-. Baillie, C. Kerestes, D. Derkacs, S.G.Whipple, A.P. Stavrides, S.P. Bremner, S.A.Ringel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 230, 111299 (2021).
- [61] P. Caban, R.Pietruszka, K.Kopalko, B.S.Witkowski, K.Gwozdz, E.Placzek-Popko, M.Godlewski, *Optik*, 157, 743–749 (2018).
- [62] Z. Zang, Appl. Phys. Lett., 112, 042106 (2018).
- [63] A. Simashkevich, G. Shevchenko, Y. Bokshyts, L. Bruc, M. Caraman, I. Dementiev, T. Goglidze, N. Curmei and D. Serban, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 57, 315–322 (2021).
- [64] R. Pietruszka, B. S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, and M. Godlewski, *Sol. Energy*, 155, 1282–1288 (2017).
- [65] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, and R. Gavrila, *Thin Solid Films*, 403–404, 485–488 (2002).
- [66] J. Sun, D. A. Mourey, D. Zhao, and T. N. Jackson, J. Electron. Mater., 37, 755–759 (2008).
- [67] W. Gao and Z. Li, *Ceram. Int.*, 30, 1155–1159 2004).
- [68] C. Ge, C. Xie, and S. Cai, *Mater. Sci. Eng. B*, 137, 53–58 (2007).
- [69] L. Aloui, "Dépôt chimique en phase vapeur d'Al, Cu et Fe en vue d'élaboration de films composés de phases intermétalliques," Université de Toulouse (2012).
- [70] C.-H. Chen, J.-D. Lai, C.Y. Tsai, S.-W. Feng, T.-H. Cheng, H.-C. Wang and L.-W. Tu, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 30, 5698–5705 (2019).
- [71] M. Aoukar, "Dépôt de matériaux à changement de phase par PE-MOCVD à injection liquide pulsée pour des applications mémoires PCRAM," thèse, Université Grenoble Alpes (2015).
- [72] A. Marlot, "Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtement d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane," thèse, Université de Lorraine (2012).
- [73] K. Baba, "Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc - Application aux cellules photovoltaïques," thèse, Université paris 13 (2013).

- [74] M. Ajili, M. Castagné, and N. K. Turki, Superlattices Microstruct., 53, 213–222 (2013).
- [75] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, and P. Suresh, *Superlattices Microstruct.*, 52, 500–513, (2012).
- [76] K. Sivakumar, V. Senthil Kumar, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, and T. S. Senthil, *Bull. Mater. Sci.*, 35, 327–331 (2012).
- [77] T. Jannane, M. Manoua, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, and A. Liba, *Superlattices Microstruct.*, 147, 106689, (2020).
- [78] L. Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu," thèse, Université du Littoral Côte d'Opale (2012).
- [79] S. K. Singh, P. Hazra, S. Tripathi, and P. Chakrabarti, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 26, 7829–7836 (2015).
- [80] R. J. D. Tilley, Crystals and Crystal Structures. John Wiley & Sons (2006).
- [81] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltalques," thèse, Arts et Métiers ParisTech (2009).
- [82] A. Bedia, "Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales," thèse, Université Abou Bakr Belkaïd (2015).
- [83] A. Douayar, "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)," thèse, Université Mohamed V - Agdal (2013).
- [84] N. Chahmat, "Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles," thèse, Université Badji Mokhtar (2014).
- [85] S. Sammar, "Elaboration et caractérisation des matériaux magnétique nanocristallins," thèse, Université Badji Mokhtar (2011).
- [86] P. Marotel, "Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc," thèse, Université de Grenoble (2011).
- [87] S. Lardjane, "Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt," thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard ; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2013).
- [88] R. Romero, M. C. López, D. Leinen, F. Martín, and J. R. Ramos-Barrado, *Mater. Sci. Eng. B*, 110, 87–93 (2004).
- [89] T. Jannane, M. Manoua, G. El Hallani, A. Liba, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. El Hichou, M. Mabrouki "Impact of Sol aging time on structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO coatings," in IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA), Beni Mellal, Morocco, 9094459 (2020).
- [90] M. Manoua, "Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées et dopées Etain Sn, Effet de recuit et de dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques," mémoire de master, Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal (2015).
- [91] M.-C. Jun, S.-U. Park, and J.-H. Koh, Nanoscale Res. Lett., 7, 639 (2012).
- [92] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, L. S. Wen, and X. Wang, J. Cryst. Growth, 220, 254–262, (2000).
- [93] P. Dhamodharan, C. Manoharan, M. Bououdina, R. Venkadachalapathy, and S. Ramalingam, *Sol. Energy*, 141, 127–144 (2017).
- [94] E. Ş. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, and R. Esen, Appl. Surf. Sci., 255, 6195–6200 (2009)
- [95] M.-B. Bouzouraa, A. En Naciri, A. Moadhen, H. Rinnert, M. Guendouz, Y. Battie, A. Chaillou, M.-A. Zaïbi, and M. Oueslati, *Mater. Chem. Phys.*, 175, 233–240 (2016).

- [96] A.-S. Gadallah and M. M. El-Nahass, Adv. Condens. Matter Phys., 2013, 1–11 (2013).
- [97] G. Turgut and E. F. Keskenler, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 25, 273–285 (2014).
- [98] M. Ali Yıldırım and A. Ateş, *Opt. Commun.*, 283, 1370–1377 (2010).
- [99] J. Tauc and A. Menth, J. Non-Cryst. Solids, 8–10, 569–585, (1972).
- [100] S. K. Singh, P. Hazra, S. Tripathi, and P. Chakrabarti, AIP Conference Proceedings, 1728, 020168 (2016).
- [101] D. Gerlach, "Surface and interface characterization of thin-film silicon solar cell structures," thèse, Université Technique de Brandebourg Cottbus (2013).
- [102] M. R. Islam and J. Podder, 292, 286–292 (2009).
- [103] W. Chebil, A. Fouzri, A. Fargi, B. Azeza, Z. Zaaboub, and V. Sallet, *Mater. Res. Bull.*, 70, 719–727 (2015).
- [104] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, and P. Suresh, *Superlattices Microstruct.*, 52, 500–513 (2012).
- [105] N. Karak, B. Pal, D. Sarkar, and T. K. Kundu, J. Alloys Compd., 647, 252–258 (2015).
- [106] M. Thirumoorthi and J. T. J. Prakash, Superlattices Microstruct., 85, 237–247 (2015).
- [107] K. D. A. Kumar, S. Valanarasu, and S. R. Rosario, *Semiconductors*, 53, 447–451 (2019).
- [108] D. Zhang, Z. Y. Xue, Q. Wang, and J. Ma, "Violet and blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited by rf magnetron sputtering," in Materials, Devices, and Systems for Display and Lighting (2002).
- [109] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, Appl. Phys. Lett., 79, 943–945 (2001).
- [110] X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo, and H. J. Lu, Appl. Surf. Sci., 239, 176–181 (2005).
- [111] R. S. Gonçalves, P. Barrozo, G. L. Brito, B. C. Viana, and F. Cunha, *Thin Solid Films*, 661, 40–45, (2018).
- [112] S. Al-Khawaja, B. Abdallah, S. A. Shaker, and M. Kakhia, *Compos. Interfaces*, 22, 221–231 (2015).
- [113] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, N. Ashok, P. Jayamurugan, and A. C. Bose, *Superlattices Microstruct.*, 71, 238–249 (2014).
- [114] S. Mridha and D. Basak, Mater. Res. Bull., 42, 875-882 (2007).
- [115] B.L. Zhu, X.H. Sun, S.S. Guo, X.Z. Zhao, J. Wu, R. Wu and J. Liu," Jpn. J. Appl. Phys., 45, 7860–7865 (2006).
- [116] V. Kumar, S. K. Singh, H. Sharma, S. Kumar, M. K. Banerjee, and A. Vij, *Phys. B Condens. Matter*, 552, 221–226 (2019).
- [117] Z. Peng, Z. Liu, J. Chen, Y, Ren, W. Li, C. Li, J. Chen , *Electrochimica Acta*, 299, 206–212 (2019).
- [118] J.-M. Myoung, W.-H. Yoon, D.-H. Lee, I. Yun, S.-H. Bae, and S.-Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 28, (2002).
- [119] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, Wiley-Interscience (2007).
- [120] S. K. Cheung and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 49, 85–87 (1986).
- [121] W. Chebil, A. Fouzri, A. Fargi, B. Azeza, Z. Zaaboub, and V. Sallet ,*Mater. Res. Bull.*, 70, 719–727 (2015).
- [122] S. Aksoy and Y. Caglar, Superlattices Microstruct., 51, 613–625 (2012).
- [123] R. Kumar and S. Chand, J. Electron. Mater., 44, 194–201 (2015).
- [124] R. Pietruszka, B. S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, and M. Godlewski, *Sol. Energy*, 155, 1282–1288 (2017).
- [125] J.-P. Colinge and C. A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*. Springer Science & Business Media (2005).
- [126] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K. Mokeddem, A. Hafdallah, M. Kechouane, and M. S. Aida, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 14, 229–234 (2011).

- [127] F. Yakuphanoglu, Y. Caglar, M. Caglar, and S. Ilican, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 13, 137–140 (2010).
- [128] A. Bedia, F. Z. Bedia, B. Benyoucef, and S. Hamzaoui, 55, 53-60 (2014).
- [129] C. Boudaoud, A. Hamdoune, and Z. Allam, *Math. Comput. Simul.*, 167, 194–201 (2020).
- [130] S. Aksoy and Y. Caglar, *Superlattices Microstruct.*, 51, 613–625 (2012).
- [131] M. Belarbi, M. Beghdad, and A. Mekemeche, Sol. Energy, 127, 206–215 (2016).
- [132] B. Hussain, A. Ebong, and I. Ferguson, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 139, 95–100 (2015).
- [133] J. Piprek, Semiconductor optoelectronic devices: introduction to physics and simulation. Amsterdam; Boston: Academic Press (2003).
- [134] S. Vallisree, R. Thangavel, and T. R. Lenka, Mater. Res. Express, 6, 025910 (2018).
- [135] F. Azri, M. Labed, A. F. Meftah, N. Sengouga, and A. M. Meftah, *Opt. Quantum Electron.*, 48, 1–16 (2016).
- [136] D. Diouf, J.-P. Kleider, and C. Longeaud, "Two-Dimensional Simulations of Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunctions Solar Cells," in *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Springer, 483–519 (2012).
- [137] S. S. A. Askari, M. Kumar, and M. K. Das, Semicond. Sci. Technol., 33, 115003 (2018).
- [138] Atlas User's Manual: Device Simulation from Silvaco International, Version 1.8.20.
- [139] D. Diouf, "Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structures interdigitée en face arrière" thèse, Université de Paris-sud 11 (2010).
- [140] V. Quemener, L. Vines, E. V. Monakhov, and B. G. Svensson, *Thin Solid Films*, 519, 5763–5766 (2011).
- [141] M. A. Dominguez, S. Alcantara, and S. Soto, Solid-State Electron., 120, 41-46 (2016).
- [142] M. Belarbi, M. Beghdad, and A. Mekemeche, Sol. Energy, 127, 206–215 (2016).
- [143] L. Mandal, S. Sadique Anwer Askari, M. Kumar, and M. Imam, "Analysis of ZnO/Si Heterojunction Solar Cell with Interface Defect," in *Advances in Computer*, *Communication and Control*, Springer Singapore, 533–538 (2019).
- [144] N. Ziani and M. S. Belkaid, J. Nano- Electron. Phys., 10, 06002 (2018).
- [145] N. Dwivedi, S. Kumar, A. Bisht, K. Patel, and S. Sudhakar, Sol. Energy, 88, 31–41 (2013).

Publications et Communications

• Articles dans des revues internationales avec comité de lecture :

<u>M. Manoua</u>, N. Fazouan, A. Almaggoussi, N. Kamoun, A. Liba, **JOM**, 73 (2021) 2819. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,471).

<u>M. Manoua</u>, T. Jannane, N. Fazouan, M. Mabrouki, A. Almaggoussi, N. Kamoun, A. Liba, J Mater Sci : Mater Electron, 31 (2020) 20485. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,478).

<u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, N. Fazouan, A. Almaggoussi, N. Kamoun, A. Liba, **Eur. Phys. J. Appl. Phys.** 90 (2020) 10101. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 0,993).

<u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, M. Sajieddine, M. Mabrouki, A. Almaggoussi, A. Liba. Optimization of ZnO thickness for high efficiency of n-ZnO/p-Si heterojunction solar cells by 2D numerical simulation in **proceeding of the 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications** (ICOA) Beni Mellal, Morocco. Indexée Scopus.

N. Al Armouzi, <u>M. Manoua</u>, G. El Hallani, H.S. Hilal, A. Liba, N. Kouider, M. Mabrouki, **JOM**, 73 (2021) 411. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,471).

T. Jannane, <u>M. Manoua</u>, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Liba, **Superlattices and Microstructures** 147 (2020) 106689. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,658).

T. Jannane, <u>M. Manoua</u>, G. El Hallani, A. Liba, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. El Hichou, M. Mabrouki. Impact of Sol aging time on structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO coatings, in **proceeding of the 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications** (ICOA) Beni Mellal, Morocco, 2020. Indexée Scopus.

T. Jannane, <u>M. Manoua</u>, A. Liba, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Outzourhit, M. Chaik, J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 160. Indexée Scopus.

• <u>Communications :</u>

The 6th International Conference on Optimization and Applications, Beni Mellal, Morocco, 20-21 April 2020. «Optimization of ZnO thickness for high efficiency of n-ZnO/p-Si heterojunction solar cells by 2D numerical simulation» <u>Mohamed Manoua</u>, Tariq Jannane, Otmane Abouelala, Mohammed Sajieddine, Mustapha Mabrouki, Abdelmajid Almaggoussi and Ahmed Liba. **Communication Orale.**

Advances in Physics International Online Conference 11-12 April 2020 «Physical properties of sol gel Tin-doped ZnO films for SZO/p-Si heterojunction» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, N. Fazouan, A. Almaggoussi, N.T Kamoun, A. Liba. **Communication Orale**.

Advances in Physics International Online Conference 11-12 April 2020 «Substrate Effect on n-ZnO/p-Si Heterojunction Solar Cell Performances by 2D Numerical Simulation» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, N. Fazouan, A. Almaggoussi, N.T Kamoun, A. Liba. **Communication Orale**.

International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2018) Ankara, Turkey November 22-23, 2018 «2D numerical simulation of ZnO/Si heterojunction solar cells» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, A. Liba, A. Almaggoussi. Communication Orale.

The Third International Symposium On Dielectric Materials And Applications (ISyDMA 3), Beni Mellal, Morocco, April 18-20, 2018 «Elaboration of Tin-doped ZnO thin films for ZnO homojunctions and ZnO/Si heterojunctions» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, A. Liba, N. Fazouan, A. Bouajaj, M.Sajieddine, M, Mabrouki. Communication Orale. The Third International Symposium On Dielectric Materials And Applications (ISyDMA 3), Beni Mellal, Morocco, April 18-20, 2018 «Study of Au/ZnO/Si/Al heterojunctions by twodimensional numerical simulation» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, A. Liba. **Communication par affiche**.

Conférence internationale Franco-Maghrébine de Nanosciences (CFMN 2018), Casablanca, Maroc, 19-21 Mars, 2018 « Propriétés Optiques et Electriques de couches minces ZnO dopées Etain pour des heterojonction ZnO/Si » <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, O. Abouelala, A. Liba, N. Fazouan, M.Sajieddine. **Communication par affiche**.

Forum International sur les Changements Climatiques ATLASCOP, Béni Mellal, Maroc, 18 et 19 Octobre 2016, « Elaboration de Couches Minces d'Oxyde de Zinc dopées Etain SZO pour Electrodes de Cellules Solaires» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, A. Liba, N. Fazouan, E. Agouriane, A. Bouajaj. **Communication par affiche**.

The International Meeting on Nano and Smart Materials For Renewable Energy (NASMAR'2016) Casablanca, Morocco, April 28-29, 2016 « Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spin coating method », <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, A. Liba, N. Fazouan, M.Sajieddine, M. Mabrouki. Communication par affiche.

The 1st International Conference on Solar Energy and Materials (ICSEMA 2016) Marrakech, Morocco, 21-23 March 2016 «Sol Gel elaboration of Tin doped Zinc Oxide (SZO): Effect of doping on structural, optical and electrical properties» <u>M. Manoua</u>, T. Jannane, A. Liba, N. Fazouan , A.Bouajaj. **Communication par affiche**.