

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université de Constantine  
Faculté des sciences de l'ingénieur  
Département d'électronique

N° d'ordre :

Série :

Mémoire Présenté  
En vue d'obtention d'un Diplôme de Doctorat  
En Electronique

Thème :

Etude de l'influence de nouveaux films  
antiréfléchissants sur la conversion photovoltaïque

Présenté Par:  
Zighed LILIA

Soutenu le: -- / -- / 2007

## REMERCIEMENTS

Je tiens énormément à remercier mon directeur de thèse, le professeur A. MAHDJOUR de m'avoir confié ce sujet, ses précieux conseils, ses orientations et sa disponibilité entière durant les six années de thèse en n'épargnant aucun effort pour me faire profiter de son expérience scientifique.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M<sup>me</sup> le professeur T. BOUCHEMAT pour sa gentillesse, sa sympathie et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont à M. le professeur M.S. AIDA de m'avoir facilité l'accès au laboratoire, et de discuter les résultats obtenus. Je le remercie, aussi pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie vivement M<sup>me</sup> C. AZIZI et S. ZERKOUT respectivement professeur au centre universitaire d'Oum el Bouaghi, et maître de conférences à l'Université de Skikda pour avoir accepté de faire partie du jury et l'intérêt qu'ils ont bien voulu accordé à ce travail.

Je remercie M. A. MEFTAH professeur à l'Université de Skikda de m'avoir permis l'accès au laboratoire LRPCSI et disposer du profilomètre et du spectromètre IR, ainsi, que M. A. KEBIR enseignant à l'Université de Skikda pour sa précieuse aide dans les mesures par profilométrie et FTIR.

Je tiens à remercier M<sup>me</sup> le maître de conférences S. REBIAI pour ses précieuses indications et conseils sur l'analyse et l'interprétation des mesures FTIR.

Je remercie sincèrement MM. A. GAGNAIRE, J. JOSEPH et M<sup>me</sup> S. CALLARD de l'école centrale de Lyon de m'avoir reçu au laboratoire LEOM pour y réaliser certaines expériences.

Je remercie M<sup>me</sup> J. RIVORY professeur à l'Université Paris VI pour la documentation mise à ma disposition ainsi que pour ses précieux conseils.

Je remercie également M<sup>lle</sup> F. REBIB doctorant à l'Université de Clermont-Ferrand pour le précieux temps qu'elle m'a consacré et pour ses encouragements.

Je tiens à manifester ma gratitude à mes collègues de l'université de Skikda pour leurs encouragement, soutien et sympathie. Je remercie particulièrement messieurs D. OMEIRI et M. S. MEDJRAM. J'exprime ma gratitude envers mes collègues et amies : M<sup>me</sup> S. DELLAJ et M<sup>lles</sup> H. MAALEM et M. ROUAINIA.

Je ne saurais oublier de remercier tous mes collègues du département d'Electronique de l'université de Constantine de m'avoir accepté parmi eux, de leurs sympathies et compréhensions. Je remercie particulièrement M<sup>lles</sup> M. LAKHDARA et Z. ZIARI. Enfin, je remercie toute personne m'ayant aidée ne serait ce que par un simple mot d'encouragement.

## Introduction générale :

L'effet photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité fut découvert en 1839 par Edmond Becquerel et resta longtemps considéré comme une curiosité scientifique de laboratoire [1-3]. Dès les années 1950, de rapides progrès furent obtenus lors des premiers lancements spatiaux de satellites [4]. En effet, en 1954, D.M. Chapin, F.S. Fuller et G.L. Pearson réalisent la première cellule solaire basée sur une jonction diffusée p-n au silicium. A cette époque, on explorait déjà des voies concurrentes, la même année, D.C. Raynolds obtient aussi une cellule solaire à partir de sulfure de cadmium [5]. Les rendements obtenus en cette période étaient de l'ordre de 4% [2]. Parallèlement à l'amélioration des propriétés cristallines du semi-conducteur, la technologie du composant progresse, le contact avant en forme de grille apparaît six ans plus tard. Les évolutions les plus importantes marquent les débuts des années 70 avec la cellule violette puis la cellule noire. On atteint ainsi en laboratoire, 15% de rendement de conversion sous un spectre solaire hors atmosphère [1].

Pour atteindre des rendements de conversion plus élevés, la cellule commençait alors, à changer de configuration, en partant de la cellule à champ arrière (Back Surface Field : BSF) [2 ;5] qui offrait une plus grande tension de sortie. En 1974, la cellule CNR (Comsat Non Reflective) fut mise au point dans les laboratoires de la C.O.M.S.A.T, elle présente une surface sous forme de pyramides (surface texturisée) [1-2 ; 5], qui est caractérisée par la réduction des pertes par réflexion. Ces pertes s'évaluent à 35% sur une surface de silicium. Des améliorations prodigieuses dans les performances de la cellule peuvent être alors obtenues par réduction de ces pertes.

La qualité des revêtements antiréfléchissants (RAR) est donc un paramètre essentiel pour obtenir des cellules solaires à rendement élevé [6-7]. La manière la plus simple de réaliser un RAR, couramment utilisé dans l'industrie photovoltaïque, consiste à déposer une couche quart d'onde d'un diélectrique à indice de réfraction intermédiaire entre celui de l'émetteur et celui de l'air ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ....). Par exemple pour le silicium, une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , quart d'onde centrée sur le maximum du spectre solaire AM1.5, réduit la réflexion à

12% en moyenne dans la gamme de longueur d'onde [400-1100nm]. Le photocourant est alors augmenté de 45% [9]. Des systèmes multicouches combinés à une texturisation de la surface, peuvent réduire les pertes par réflexion à quelques pourcent sur toute la gamme sensible de la cellule solaire [9-12]. Cependant, plus on alourdit le cycle de production par des étapes technologiques délicates, plus le coût devient élevé.

Une autre manière de réduire la réflectivité consiste à déposer un film diélectrique inhomogène transparent présentant un indice de réfraction graduellement décroissant du substrat vers le milieu ambiant. Ce type de RAR présente l'avantage d'être réalisable en une seule étape technologique et évite ainsi les problèmes d'interfaces entre couches diélectriques adjacentes (contraintes, mauvaise adhésion, défauts ...). D'autre part le choix du profil et l'ajustement des indices, possible dans le cas des films inhomogènes, permettent d'améliorer ses performances. Pour réaliser ces revêtements plusieurs matériaux (oxynitrides de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ), nitrides hydrogénés ( $\text{SiN:H}$ ), dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ...) déposés par différents procédés (PECVD, pulvérisation cathodique ...) ont été décrits dans la littérature [13-17]. Parmi les méthodes de dépôt utilisées la PECVD RCE (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilisant la résonance cyclotronique des électrons, permet de réaliser des dépôts à basse pression et pratiquement à température ambiante [14 ;18].

Notre objectif consiste à développer un nouveau concept de film antiréfléchissant à gradient d'indice de réfraction. Nous avons alors déposé, par PECVD RCE des couches de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  en faisant varier les flux de gaz précurseurs. La caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et par profilométrie a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité en profondeur des films déposés.

D'autre part, un modèle théorique est réalisé pour étudier le comportement optique de ce type de revêtement sous incidence normale et oblique. Après validation du modèle par confrontation à des spectres ellipsométriques et des mesures de réflectivité, les conditions optimales de réalisation de RAR à gradient d'indice sont déterminées et cela pour différents profils proposés.

Par la suite, en vue d'avoir une plus large plage de variation d'indice de réfraction [18-19], nous avons étudié la possibilité de réaliser des RAR à gradient d'indice à base de mélange d'oxyde de silicium et de titane. Pour remplacer le RAR double couche classique très performant ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) on a proposé le 'profil de Fermi'. Par ailleurs les films déposés ont été contrôlés (in-situ) par ellipsométrie monochromatique, caractérisés (ex-situ) par spectroellipsométrie et leurs performances évaluées par mesure de réflectivité spectrale.

La thèse est présentée en quatre chapitres :

- Le premier est consacré à la description générale du fonctionnement des cellules solaires au silicium monocristallin et du principe de la conversion photovoltaïque. Ce chapitre décrit également le rôle des revêtements antiréfléchissants dans la réduction des pertes produites par réflexion à la surface avant de la cellule.
- Le second chapitre constitue un rappel des lois qui gouvernent la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques. Par la suite est décrite la théorie optique des milieux stratifiés. Cette théorie est utilisée pour le calcul des propriétés optiques des revêtements à gradient d'indice étudiés. Ce calcul est possible seulement si la loi de dispersion du matériau constituant le RAR est connue. Nous décrivons alors, l'approximation du milieu effectif de Bruggeman employé pour le calcul de l'indice de réfraction des matériaux utilisés.
- Le troisième chapitre décrit brièvement le fonctionnement du système de dépôt par PECVD RCE utilisé pour le dépôt des couches à gradient d'indice de réfraction à base de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et des mélanges d'oxyde de silicium et de titane. En suite sont décrites les différentes techniques de caractérisation et les détails expérimentaux.
- Le chapitre quatre est consacré en premier à la mise en évidence de l'inhomogénéité en profondeur des films déposés. Ensuite le modèle proposé sera validé par confrontation des résultats obtenus aux mesures expérimentales. Enfin les différents profils proposés seront optimisés afin de réaliser les meilleurs revêtements antiréfléchissants pour une photopile au silicium.

## Références bibliographiques

- [1] M. Orgeret, «Les piles solaires – le composant et ses applications », édition Masson, 1985.
- [2] A. Ricaud, «Photopiles solaires », Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [3] A. Laugier, «Matériaux pour la conversion photovoltaïque », Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1983.
- [4] M. A. Green, «Photovoltaics: technology overview», Energy policy, Vol.28, p. 989-998, 2000.
- [5] S. M. Sze, « Physics of semiconductors devices », John Wiley & Sons ( 2<sup>ème</sup> édition ), 1981.
- [6] J. Zhao, M.A. Green, « Optimized antireflection coatings for high-efficiency solar cells », IEEE Trans. Elect. Dev. , Vol.38, N°8, p.1925-1934, 1991.
- [7] D.J.Aiken, « Antireflection coating design for series interconnected multijunction solar cells», Prog. Photovolt. Res. Appl, N°8, p. 563-570, 2000.
- [8] K.Chopra, «Solar selective coatings»,3 rd Work Shop on Thin Films Physics and Technology Proceeding, New Delhi, 8-24 Mars 1999.
- [9] B.S. Richards, S.F. Rowlands, C.B. Honsberg, J.E. Cotter, « TiO<sub>2</sub> DLAR coatings for planar silicon solar cells», Prog. Photovlt: Res. Appl. , N°11, p. 27-33, 2003.
- [10] D.S.Ruby, S.H.Zaidi, S.Yaranayan, B.M.Damiani and A.Rohatgi, «Rie-texturing of multicrystalline silicon solar cells», Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells, Vol.74, N° 1-4, p. 133-137, 2002.
- [11] V.Y.Yerokhov, R.Hezel, M.Lipinski, R.Ciach, H.Nagel, A.Mylyanych and P.Panek, «Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells », Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells, Vol. 72, p. 291-298, 2002.

- [12] G. A. Neuman, «Anti-reflective coatings by APCVD using graded index layers», J. Non-Crystal. Sol., Vol. 218, p. 92-99, 1997.
- [13] M. F. Ouellette, R. V. Lang, K. L. Yan, R. W. Bertram, R. S. Owles and D. Vincent, «Experimental studies of inhomogeneous coatings for optical applications», J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 9, N°3, p. 1188-1192, 1991.
- [14] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, «Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films », J. Vac. Sci. technol. A, Vol. 15, N° 4, p. 2088-2094, 1997.
- [15] X.Wang, H.Masumoto, Y.Semeno, T.Hirai, «Microstructure and optical properties of amorphous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films synthesized by helicon plasma sputtering », Thin solid films, Vol. 338, N° 1-2, p. 105-109, 1999.
- [16] C. Robert, L.Bideux, B.Gruzza, T.Lohner, M.Fried, A.Barna, K.Somogyi, and G.Gergely, «Ellipsometry of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on Si and InP», Semicond. Sci. Technol., Vol.12, N° 11, p. 1429-1432, 1997.
- [17] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, «Graded refractive index layer for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering», Surf. Coat. Technol. , Vol. 180-181, p. 616-620, 2004.
- [18] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, «Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating », J. Non-Crystal. Sol., Vol. 216, p. 77-82, 1997.
- [19] K. L. Jiao, W. A. Anderson, «SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double antireflective coating deposited at room temperature for metal/insulator/n-Si/p-Si solar cells», Solar Cells, Vol. 22, p. 129-136, 1987.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : Photovoltaïque et revêtement antiréfléchissant</b> .....	6
I.1. Introduction.....	6
I.2. Description de la cellule.....	6
I.3. Principe de la conversion photovoltaïque.....	8
I.4. Absorption optique.....	9
I.5. Spectre solaire.....	10
I.6. Photocourant et rendement de conversion d'une cellule solaire.....	12
I.6.1. Courant dans la région quasi-neutre N.....	13
I.6.2. Courant dans la région quasi-neutre P.....	15
I.6.3. Courant dans la région de charge d'espace.....	16
I.6.4. Courant d'éclairement total.....	16
I.7. Réflectivité.....	20
I.8. Minimisation des pertes par réflexion.....	21
I.8.1. Revêtement antiréfléchissant.....	21
I.8.2. Texturisation.....	24
I.8.3. Revêtement à gradient d'indice de réfraction.....	25
I.9. Conclusion.....	27
<b>CHAPITRE II : Modélisation</b> .....	31
II.1. Introduction.....	31

---

II.2. Milieu homogène.....	31
II.2.1. Ondes planes progressives.....	31
II.2.2. Réflexion à l'interface de deux milieux homogènes.....	32
II.3. Systèmes multicouches.....	34
II.3.1. Description du modèle proposé.....	35
II.3.2. Calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés.....	37
II.4. Loi de dispersion dans les milieux inhomogènes.....	41
• Approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA).....	41
<b>CHAPITRE III : Dispositif expérimental et caractérisation .....</b>	<b>49</b>
III.1. Introduction.....	49
III.2. Méthode de dépôt.....	49
• Description du dispositif expérimental.....	49
III.3. Méthode de caractérisation.....	51
III.3.1. Ellipsométrie.....	51
III.3.1.1. Principes théoriques.....	52
III.3.1.1.1. Réflexion sur un milieu unique.....	52
III.3.1.1.2. Réflexion d'un système ambiant-film-substrat.....	53
III.3.1.1.3. Réflexion d'un système multicouche.....	55
III.3.1.2. Modes d'utilisation.....	56
III.3.1.2.1. Spectroellipsométrie.....	56
III.3.1.2.2. Ellipsométrie cinétique monochromatique.....	58
• Méthode des trajectoires.....	58
III.3.2. Réflectométrie.....	60
III.3.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	60
III.3.3.1. Principe.....	60
III.3.3.2. Vibration moléculaire.....	62

III.3.3.3. Réflexion totale atténuée horizontale (HATR).....	63
III.3.4. Mesure de l'épaisseur : utilisation du profilomètre.....	65
III.4. Détails expérimentaux.....	66
III.4.1. Paramètres de dépôt des couches homogènes.....	66
• Dépôt d'oxynitrides.....	66
• Dépôt d'oxydes.....	66
III.4.2. Paramètres de dépôt des couches à gradient d'indice.....	67
• Fabrication des couches SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	67
• Fabrication des couches à gradient d'indice à base de mélange SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ...	67
III.5. Conclusion.....	68
<b>CHAPITRE IV : Résultats et interprétations.....</b>	<b>73</b>
IV.1. Introduction.....	73
IV.2. Caractérisation.....	73
IV.2.1. Couche homogène (Echantillon Ox35).....	74
IV.2.2. Couche à gradient d'indice (Echantillon Ox30).....	77
IV.3. Validation du modèle.....	79
IV.4. Optimisation des paramètres des RARs à gradient d'indice.....	83
IV.4.1. Profils proches du linéaires.....	84
IV.4.1.1. Profil supralinéaire ( $\alpha = 0.5$ ) .....	85
a. Optimisation de l'épaisseur.....	85
b. Effet de $f_0$ et $f_F$ sur les performances du RAR.....	85
IV.4.1.2. Profil linéaire ( $\alpha = 1$ ) .....	86
a. Optimisation de l'épaisseur .....	86
b. Effet de $f_0$ et $f_F$ sur les performances du RAR.....	88

IV.4.1.3. Profil sublinéaire ( $\alpha = 2$ ) .....	90
a. Optimisation de l'épaisseur. ....	90
IV.4.2. Profil de Fermi .....	91
IV.4.2.1. Optimisation de l'épaisseur.....	92
IV.4.2.2. Etude de l'influence de $\beta$ .....	94
IV.4.2.3. Effet de $f_0$ et $f_F$ sur les performances du RAR.....	94
IV.5. Texturisation.....	98
IV.6. Gradient à base de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	99
IV.6.1. Optimisation du RAR.....	99
IV.6.2. Fabrication des RARs à gradient d'indice de réfraction.....	99
IV.7. Conclusion.....	104
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>108</b>

## **Abstract :**

The incessant progress in thin layers technology, especially the graded index inhomogeneous dielectrics, allows the realization of antireflective coatings (ARCs) permitting the improvement of solar cells performances, avoiding the complexity of classical multilayer ARCs. In the work we have undertaken, graded refractive index thin films based on silicon oxynitrides and based on silicon and titanium oxides mixtures are deposited by ECR PECVD.

The deposited films have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and profilometry to put in a prominent position the inhomogeneity of deposited layers when precursors flux are variable during deposition.

To modelate graded index ARCs optical behaviour, we have suggest a model which is a combination of stratified medium optical theory and Bruggeman effective medium approximation (BEMA). Model validation was justified by confrontation of theoretical spectra and those measured by ellipsometry and reflectometry.

To improve silicon solar cells performances, different profiles are suggested and optimized by simulation. The association of these coatings to a cell textured surface permits reduction of weighted reflectance between 300 and 1100 nm to less than 1% which leads to improve photocurrent to more than 52%.

## ملخص :

التطور المستمر في تكنولوجيا الشرائح الرقيقة, خصوصا العوازل غير المتجانسة ات قرينة الانكسار المتغيرة التي تمكن من انجاز طبقات غير عاكسة (RAR). هذه الأخيرة تمكن من تحسين خصائص الخلايا الشمسية مجتبيين في نفس الوقت تعقيدات ال RAR متعددة الطبقات التقليدية. في العمل الذي اقدمنا عليه, شرائح رقيقة ذات تدرج في قرينة الانكسار مصنوعة من اوكسنتريد السليسيوم ومن خلأط اكسيدي السليسيوم و التيتانيوم ترسب بواسطة PECVD RCE .

الشرائح المعدة شخست عن طريق طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و التخطيط الجانبي (profilométrie) من أجل تبين عدم تجانس الشرائح المعدة عند تغير تدفق الغازات précurseurs اثناء الترسيب.

من اجل تمثيل السلوك الضوئي لل RAR ذات التدرج في قرينة الانكسار , اقترحنا نمو ج يعتمد على النظرية الضوئية للوسائط المركبة و النظرية التقريبية للوسائط الحقيقية لبراغمان (BEMA) . وللتحقق من صحة النموذج تم بواسطة الاهليجمتري (ellipsométrie) و الانعكاسية (Reflectométrie).

من أجل تحسين خصائص الخلايا الشمسية المصنوعة من السليسيوم, تم اقتراح مختلف قوانين تغير قرينة الانكسار حيث اخترنا أحسنها بواسطة التظاهرةية (Simulation). عند وضع هذه الطبقات فوق سطح خلية مهشم, مما يمكن من تخفيض الانعكاس المتزن بين 300 و 1100 nm الى أقل من 1% مما يؤدي الى تحسين التيار الناتج عن الضوء الى أكثر من 52% .

## **I.1. Introduction :**

La cellule solaire est un dispositif photovoltaïque capable de convertir l'énergie lumineuse en électricité (sans passer par une autre forme intermédiaire), pour la délivrer ensuite, avec efficacité, à une charge [1-4]. Ces dispositifs sont employés pour alimenter divers genres d'équipements, satellites, calculatrices, radiotéléphones à distance, etc...

La puissance électrique délivrée par une photopile dépend du flux et de la répartition spectrale du rayonnement solaire. La collecte des courants se révèle plus ou moins efficace selon la structure technologique et les caractéristiques physiques du semi-conducteur [1].

Actuellement, plusieurs semi-conducteurs sont utilisés (Si, GaAs, ....) selon différentes structures et diverses configurations.

## **I.2. Description de la cellule :**

Une cellule solaire conventionnelle consiste en une jonction P/ N ou N/ P. Le contact à la face éclairée a la forme d'une grille qui n'occulte qu'une faible portion de la surface [1], pour permettre à une quantité maximale de lumière d'atteindre le semi-conducteur. Un contact ohmique couvre toute la surface arrière du substrat.

La région frontale de la jonction (réalisée par diffusion ou par dépôt), fortement dopée, est appelée Emetteur. L'autre côté de la jonction représentant le reste du substrat hormis la région de déplétion est appelé Base.

Afin de réduire les pertes par réflexion du rayonnement incident, une couche antireflet recouvre uniformément toute la face avant.

Les figures (I. 1) et (I. 2) montrent respectivement, la représentation schématique et structurale d'une cellule solaire.

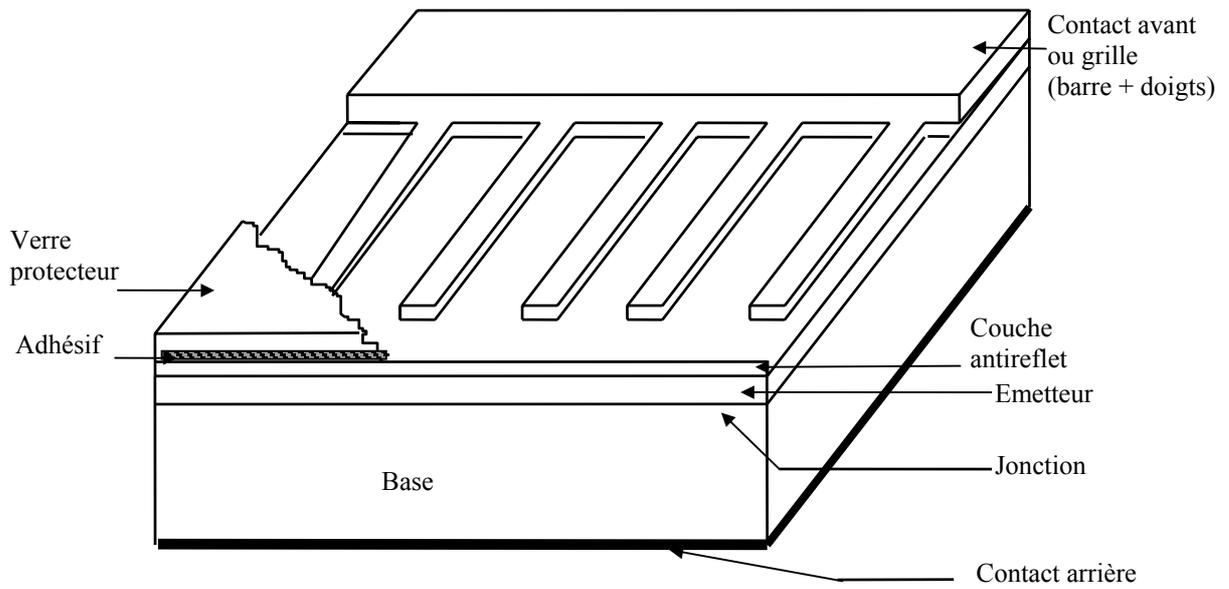


Fig. I.1: Configuration de base d'une cellule solaire [2]

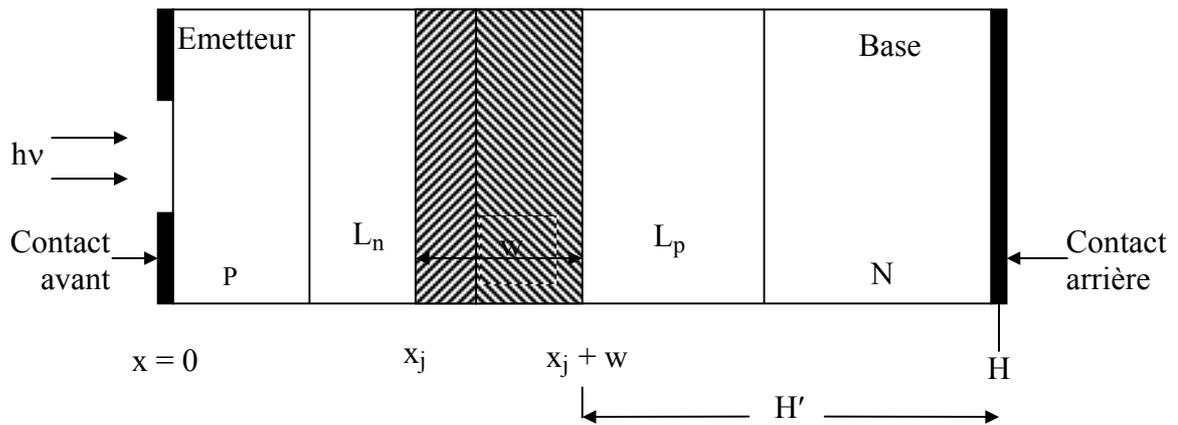
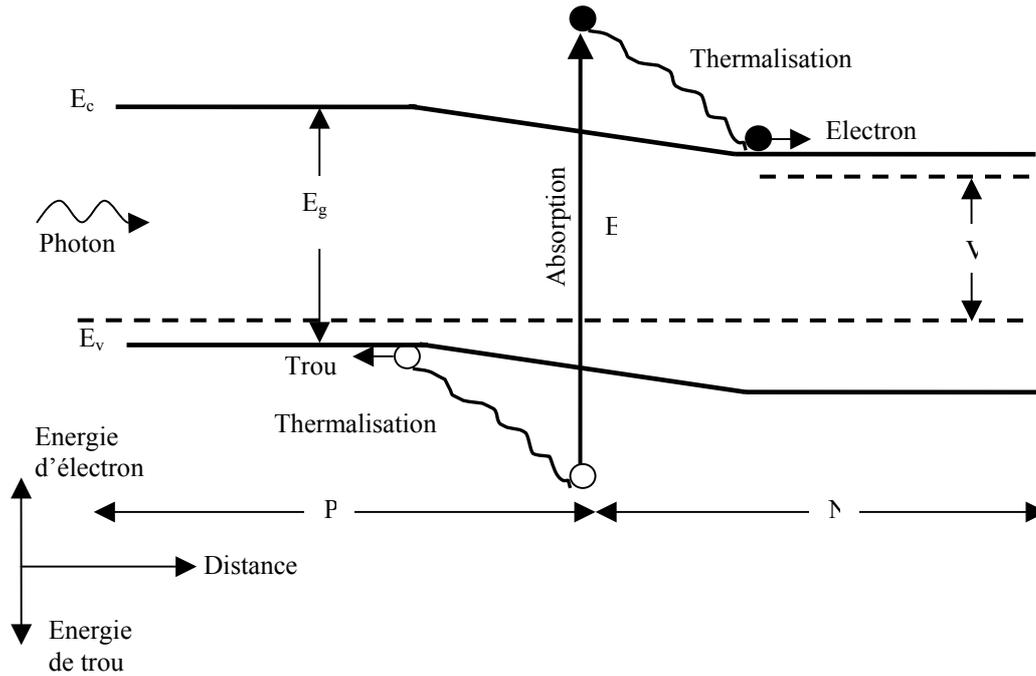


Fig. I.2: Structure générale d'une cellule solaire P/N: dimension et longueur de diffusion des porteurs minoritaires [3]

La figure (I. 3) [5] illustre le diagramme des bandes d'énergie, sous éclairage.



**Fig. I.3: Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule solaire à jonction P/N sous éclairement [5]**

### I.3. Principe de la conversion photovoltaïque :

La conversion de l'énergie solaire en électricité requiert au moins trois phénomènes physiques de base qui ont lieu quasi simultanément :

- L'absorption du maximum possible de photons ;
- La transformation de l'énergie ainsi absorbée en charges électriques libres ;
- La collecte sans perte de ces derniers dans un circuit électrique extérieur.

Une photopile solaire doit donc être constituée [4]:

- d'un matériau absorbant dans la bande optique du spectre solaire, possédant une transition possible entre deux niveaux d'énergie, transformant l'énergie lumineuse sous forme potentielle et non thermique ;
- d'une structure de collecte de faible résistance électrique.

## I.4. Absorption Optique :

Le fonctionnement d'une cellule solaire tel qu'il a été cité dans le paragraphe précédent est basé sur le phénomène d'absorption, qui est détaillé ci-dessous.

Lorsque la cellule est exposée à la lumière solaire, cette dernière est partiellement absorbée. Le phénomène d'absorption qui se produit dépend de l'énergie (fréquence) de la lumière (photon) incidente. L'énergie minimale nécessaire au photon incident pour provoquer la transition électronique dépend de la largeur de la bande interdite  $E_g$  du matériau constituant la cellule [1].

Les photons de faibles énergies (grandes longueurs d'onde),  $h\nu < E_g$ , passent à travers le semi-conducteur, n'apportant alors aucune contribution à la conversion photovoltaïque. Le coefficient d'absorption est négligeable et la radiation lumineuse traverse le matériau avec une atténuation quasiment nulle. Si, les photons sont de grandes énergies ( $h\nu \geq E_g$ ), l'absorption augmente. En outre, l'énergie au-dessus de  $E_g$  n'augmente pas l'absorption au-dessus de son seuil. Cet excès est perdu sous forme de chaleur [3].

Ce phénomène qui provoque le transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, donc créé des paires électron-trou est appelé mode d'absorption intrinsèque ou fondamentale [6-7], ce dernier prédomine dans les piles solaires [1].

La relation liant l'énergie  $E = h\nu$  et la longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1240}{h\nu \text{ (eV)}} \quad \text{Eq. I. 1}$$

$h$  : constante de Planck

$\nu$  : fréquence de la radiation

Le coefficient d'absorption  $\alpha [\text{cm}^{-1}]$ , traduisant quantitativement la capacité d'un matériau à absorber la lumière, est donné par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Eq. I. 2}$$

$k$  : coefficient d'extinction

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente.

La lumière incidente à la surface diminue en intensité, suivant une loi exponentielle donnée par la relation (I. 3). Le flux transmis  $\phi$  décroît, donc, avec l'épaisseur  $x$  traversée [2], [8] :

$$\phi(x, \lambda) = \phi(0, \lambda) \exp[-\alpha(\lambda) x] \quad \text{Eq. I. 3}$$

$\phi(x, \lambda)$  : le flux de photons à la profondeur  $x$  de la surface.

Le taux d'absorption des photons dans le semi-conducteur s'exprime par [1] :

$$\beta = \frac{-\partial\phi(x, \lambda)}{\partial x} = \alpha(\lambda)\phi(x, \lambda) \quad \text{Eq. I. 4}$$

Pour une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  donnée, le taux de génération dans le volume, à la distance  $x$  de la face éclairée du matériau, s'écrit :

$$G(x, \lambda) = \alpha(\lambda) \phi(\lambda) [1 - R(\lambda)] \exp(-\alpha(\lambda) x) \quad \text{Eq. I. 5}$$

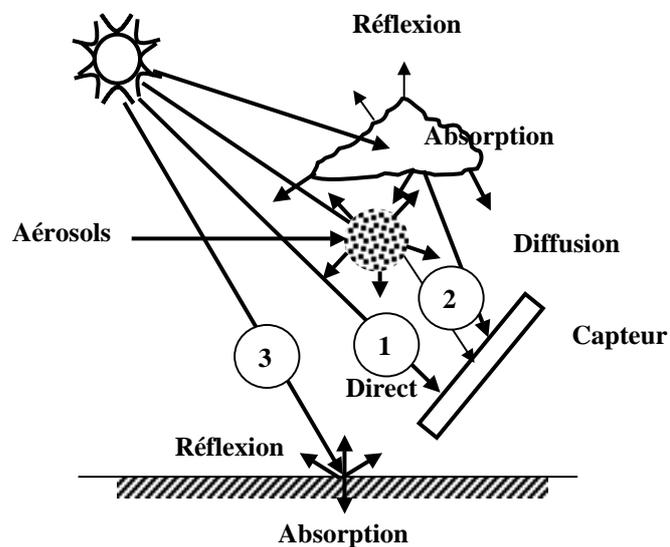
où  $\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption,  $\Phi(\lambda)$  le nombre de photons incidents par unité de surface par unité de temps et par unité de bande passante  $d\lambda$ ,  $R(\lambda)$  le coefficient de réflexion à partir de la surface.

L'équation (I.5) montre la relation entre le taux de génération de porteurs de charges et le coefficient d'absorption qui dépend du matériau utilisé. Le coefficient de réflexion dépendant de l'état de surface de la cellule et des indices optiques du matériau à utiliser.

## I.5. Spectre solaire

Le rayonnement solaire est réparti en spectre s'étendant entre  $0.3 \mu\text{m}$  (ultraviolet) et  $5\mu\text{m}$  (infrarouge), avec un maximum à  $0.47 \mu\text{m}$  dans le spectre visible [1].

Le rayonnement émis par le soleil arrive à la terre avec une intensité de  $1353 \text{ W/m}^2$  au-dessus de l'atmosphère terrestre. Cette intensité représente la valeur de la constante solaire. A la traversée de l'atmosphère une partie du rayonnement est absorbée (l'infrarouge par la vapeur d'eau et le  $\text{CO}_2$ , et l'ultraviolet par l'ozone), une partie est dispersée par les molécules de l'atmosphère (par les particules en suspension dans l'atmosphère ou aérosols) et engendre le rayonnement diffus, enfin, le reste du rayonnement solaire parvient directement à la surface de la terre : c'est le rayonnement direct (figure I.4). La modification du passage du rayonnement solaire à travers l'atmosphère est désignée par le terme masse d'air " Air Mass (AM)" ou trajet optique.



**Fig. I.4: Les trois composantes du rayonnement incident sur le capteur [1]**

L'air Mass est définie pour plusieurs conditions de réception comme suit :

- Spectre au-dessus de l'atmosphère terrestre condition ' Air Mass zéro' AM0 de puissance incidente  $1353 \text{ W/m}^2$ .
- Spectre AM1 représente un rayonnement solaire perpendiculaire à la surface de la terre (soleil au zénith), de puissance incidente d'environ  $925 \text{ W/ m}^2$ .
- Spectre AM2 représente un rayonnement solaire faisant un angle de  $60^\circ$  avec l'horizon de puissance incidente d'environ  $691 \text{ W/ m}^2$ .

Ces spectres sont représentés en figure I.5.

En outre, le spectre AM1.5 est défini pour représenter le rayonnement faisant un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon et de puissance  $844 \text{ W/m}^2$ . Il est le plus utilisé pour les applications terrestres puisque il représente une énergie pondérée moyenne satisfaisante [3,9]

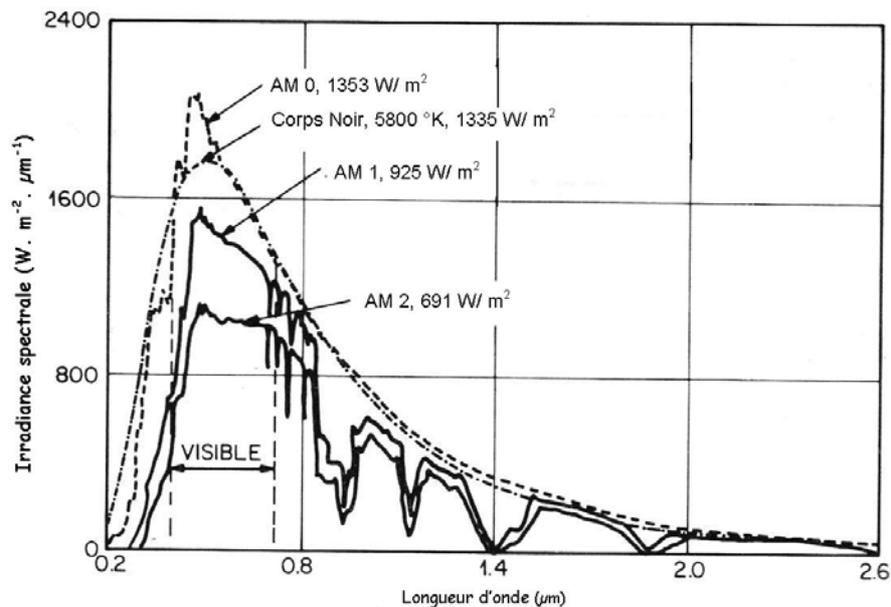


Fig. I.5 : Spectre du rayonnement solaire pour différentes conditions de réception [3]

## I.6. Photocourant et rendement de conversion d'une cellule solaire:

Lorsqu'une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est incidente normalement à la surface d'un semi-conducteur, sous les conditions de faible injection et en utilisant les équations de continuité des porteurs minoritaires [1,3] :

Pour les électrons dans un matériau de type P :

$$G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad \text{Eq. I. 6}$$

et pour les trous dans le matériau de type N :

$$G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad \text{Eq. I. 7}$$

$G_n, \tau_n, J_n, G_p, \tau_p, J_p$  : taux de générations, durées de vie et densités de courants des électrons et des trous respectivement ;  $n_p, p_n$  sont les densités des porteurs minoritaires créés par la lumière et  $n_{p0}, p_{n0}$  les densités des porteurs minoritaires à l'équilibre dans l'obscurité.  $q$  étant la charge de l'électron.

Les densités de courants des électrons et des trous obtenues à partir des équations de transport, sont respectivement :

$$J_n = q\mu_n n_p E + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad \text{Eq. I. 8}$$

$$J_p = q\mu_p p_n E - qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad \text{Eq. I. 9}$$

où :

$E$  : champ électrique

$\mu_n, \mu_p, D_n, D_p$  : mobilités et coefficients de diffusion des électrons et des trous respectivement.

### I.6.1. Courant dans la région quasi-neutre N :

Pour une cellule solaire à jonction P-N abrupte ayant des dopages uniformes sur ses deux côtés, le champ électrique est nul hors de la zone de déplétion. Nous allons considérer le cas où la base est de type P et l'émetteur de type N, la combinaison des équations (I.5), (I.6) et (I. 8) permet l'obtention pour la région de l'émetteur de l'expression suivante :

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} + \alpha \phi (1 - R) \exp(-\alpha x) - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad \text{Eq. I. 10}$$

Dont la solution générale est :

$$p_n - p_{n0} = A \cosh(x/L_p) + B \sinh(x/L_p) - \frac{\alpha \phi (1 - R) \tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \exp(-\alpha x) \quad \text{Eq. I. 11}$$

où  $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$  est la longueur de diffusion. Les deux conditions aux limites s'écrivent donc :

- A la surface, se produit une recombinaison superficielle de vitesse  $S_p$  (provenant des défauts) :

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p (p_n - p_{n0}) \quad \text{pour } x = 0 \quad \text{Eq. I. 12}$$

- A la limite de la zone de charge d'espace, on admet que tous les porteurs minoritaires en excès sont recombinés (à cause du champ électrique dans la zone de déplétion) donc :

$$p_n - p_{n0} \approx 0 \quad \text{pour } x = x_j \quad \text{Eq. I. 13}$$

En utilisant ces conditions aux limites dans l'équation (I. 11), la densité des trous est :

$$p_n - p_{n0} = \left[ \alpha \phi (1 - R) \tau_p / (\alpha^2 L_p^2 - 1) \right] \times \left[ \frac{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) \sinh \left( \frac{x_j - x}{L_p} \right) + e^{-\alpha x_j} \left( \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x}{L_p} + \cosh \frac{x}{L_p} \right)}{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_j}{L_p} + \cosh \frac{x_j}{L_p} \right)} - e^{-\alpha x} \right] \quad \text{Eq. I. 14}$$

et la densité du photocourant des trous générés dans la zone avant de la jonction, à la limite de la zone de déplétion est :

$$J_p = -q D_p \left( \frac{dp_n}{dx} \right)_{x_j} = \left[ q \phi (1 - R) \alpha L_p / (\alpha^2 L_p^2 - 1) \right] \times \left[ \frac{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) - e^{-\alpha x_j} \left( \frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_j}{L_p} + \sinh \frac{x_j}{L_p} \right)}{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_j}{L_p} + \cosh \frac{x_j}{L_p} \right)} - \alpha L_p e^{-\alpha x_j} \right] \quad \text{Eq. I. 15}$$

En supposant que la durée de vie, la mobilité et le dopage dans la région d'émetteur d'une cellule solaire à jonction P-N sont uniformes, ce photocourant va être recueilli à partir de cette région à une longueur d'onde donnée.

### I.6.2. Courant dans la région quasi-neutre P :

Le photocourant des électrons collectés à partir de la région de la base est calculé à partir des équations (I.5), (I.7) et (I.9) et en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$n_p - n_{p0} \approx 0 \quad \text{pour} \quad x = x_j + w \quad \text{Eq. I. 16}$$

$$S_n (n_p - n_{p0}) = -D_n \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} \quad \text{pour} \quad x = H \quad \text{Eq. I. 17}$$

où  $w$  est la largeur de la zone de déplétion et  $H$  l'épaisseur totale de la cellule.

L'équation (I.16) énonce que la densité des porteurs minoritaires en excès est nulle à la limite de la zone de charge d'espace, alors que l'équation (I.17) stipule que la face arrière de la photopile doit être une zone de contact ohmique, donc de recombinaison totale.

En utilisant ces conditions aux limites, dans la région de base uniformément dopée, la distribution des électrons est :

$$n_p - n_{p0} = \frac{\alpha\phi(1-R)\tau_n}{\alpha^2L^2 - 1} e^{[-\alpha(x_j+w)]} \times \left[ \cosh\left(\frac{x-x_j-w}{L_n}\right) - e^{[-\alpha(x-x_j-w)]} \right. \\ \left. - \frac{\left(\frac{S_n L_n}{D_n}\right) \left[ \cosh\left(\frac{H'}{L_n}\right) - e^{-\alpha H'} \right] + \sinh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \alpha L_n e^{-\alpha H'}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{H'}{L_n}\right)} \sinh\left(\frac{x-x_j-w}{L_n}\right) \right] \quad \text{Eq. I. 18}$$

et le photocourant dû aux électrons collectés à la limite de la zone de charge d'espace  $x = x_j + w$ , est :

$$J_n = qD_n \left( \frac{dn_p}{dx} \right)_{x_j+w} = \frac{q\phi(1-R)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(x_j+w)}$$

**Eq. I. 19**

$$X \left[ \alpha L_n - \frac{\left( \frac{S_n L_n}{D_n} \right) \left[ \cosh\left( \frac{H'}{L_n} \right) - e^{-\alpha H'} \right] + \sinh\left( \frac{H'}{L_n} \right) + \alpha L_n e^{-\alpha H'}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh\left( \frac{H'}{L_n} \right) + \cosh\left( \frac{H'}{L_n} \right)} \right]$$

où  $H'$  est la partie neutre de la région de base tel qu'il est montré par la figure I. 2. L'équation (I.19) est obtenue en supposant que la durée de vie, la mobilité et le dopage dans la région de base sont constants.

### I.6.3. Courant dans la région de charge d'espace :

La génération de photocourant a lieu aussi dans la région de charge d'espace. Le champ électrique dans cette région est assez élevé, ce qui fait que les porteurs excédentaires générés se trouvent drainés hors de la zone de déplétion avant qu'ils puissent se recombiner, ainsi on peut dire que la densité du photocourant ne dépend que du nombre de photons absorbés.

$$J_{dr} = q\phi(1-R)\exp(-\alpha x_j)[1 - \exp(-\alpha w)]$$

**Eq. I. 20**

### I.6.4. Courant d'éclairement total :

La densité de photocourant d'éclairement en court circuit par longueur d'onde du rayonnement incident, est la somme des composantes des trois régions donnée par les équations (I.15), (I.19) et (I.20) :

$$J(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{dr}(\lambda)$$

**Eq. I. 21**

La densité totale de photocourant est obtenue par intégration sur tout le spectre solaire.

En plus du photocourant, il reste également trois autres paramètres caractéristiques important d'une photopile, à savoir :

- la tension en circuit ouvert :  $V_{co}$
- le facteur de forme : FF
- le rendement de conversion :  $\eta$

On appelle réponse spectrale (rendement de collecte ou rendement quantique) le nombre de porteurs de charge (électrons ou trous) créé par chaque photon incident. Elle dépend de la longueur d'onde et, est comprise entre 0 et 1.

La réponse spectrale est externe si on ne tient pas compte de la réflexion, et interne si la réflexion en surface est prise en considération cette dernière est définie par :

$$RS(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q\phi(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad \text{Eq. I. 22}$$

La même information est fournie par la sensibilité spectrale (réponse spectrale énergétique) exprimée en A/W et donnée par :

$$S(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{\phi(\lambda)[1-R(\lambda)]h\nu} = \frac{q}{h\nu} RS(\lambda) \quad \text{Eq. I. 23}$$

Tel que :  $h$  : constante de Planck.  
 $\nu$  : fréquence de la radiation.

Connaissant la sensibilité spectrale (réponse spectrale), la densité totale de photocourant débitée par la photopile, pour une distribution spectrale du rayonnement incident limitée par  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  est obtenue par l'équation suivante :

$$J_{CC} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda)[1-R(\lambda)]S(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. I. 24}$$

La détermination des autres caractéristiques demande une analyse détaillée de la structure de collecte. Dans notre cas, celui d'une cellule solaire à jonction P-N, la densité de courant d'obscurité est donnée par la relation :

$$J_{\text{Obs}} = J_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad \text{Eq. I. 25}$$

$n$  : facteur d'idéalité de la cellule

$J_s$  : densité de courant de saturation.

Le courant délivré sur une charge par une cellule solaire éclairée s'écrit :

$$J = J_{\text{CC}} - J_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad \text{Eq. I. 26}$$

La tension de circuit ouvert est obtenue pour  $J = 0$  :

$$V_{\text{co}} = n \left( \frac{kT}{q} \right) \ln \left( \frac{J_{\text{cc}}}{J_s} + 1 \right) \quad \text{Eq. I. 27}$$

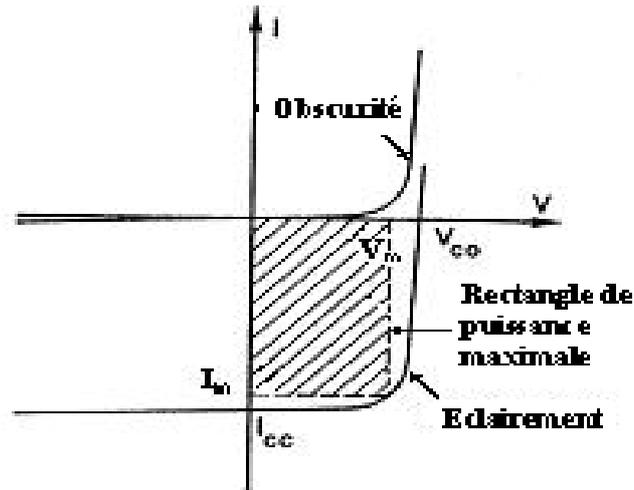
Quand on utilise la cellule solaire, on se place au plus près de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  pour lequel la puissance électrique délivrée est maximale [1]. Comme la puissance de sortie  $P$  est  $V \times I$ , la puissance maximale est obtenue en annulant la dérivée de la puissance par rapport à la tension ( $dP/dV$ ) [2].

$$P_{\text{max}} = I_m \cdot V_m \quad \text{Eq. I. 28}$$

où  $I_m$  et  $V_m$  représente le courant et la tension de sortie au point de puissance maximale

Le facteur de forme (ou de courbe) FF, mesure la « forme carrée » de la courbe  $I(V)$  (voir figure I.6), il est égal :

$$FF = \frac{V_m I_m}{I_{\text{cc}} V_{\text{co}}} \quad \text{Eq. I. 29}$$



**Fig. I.6 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire en obscurité et sous éclairage [3]**

Une autre caractéristique importante à définir est le rendement de conversion photovoltaïque qui est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la photopile et la puissance lumineuse qu'elle reçoit, il est donné par :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{co} I_{cc}}{P_i S} \quad \text{Eq. I. 30}$$

$P_i$  : densité de puissance (constante solaire).

$S$  : surface totale de la pile solaire.

Pour améliorer le rendement de conversion, les trois paramètres du numérateur de l'équation (I. 30) doivent être optimisés.

Nous nous intéressons dans ce travail à l'amélioration du rendement moyennant l'amélioration du courant de court circuit. A partir de l'équation (I. 24) ce courant dépend du flux de photon incident, la sensibilité spectrale et de la réflexion par la surface avant de la cellule. Pour une densité spectrale et une sensibilité spectrale donnée la densité de courant de court circuit est maximale lorsque la réflexion est minimale.

## I.7. Réflectivité :

Tel qu'il était déjà expliqué au paragraphe I.3, dans une cellule solaire, on cherche à capter le maximum de photons utiles du spectre solaire qui seront absorbés et transformés en charges électriques libres.

Lorsqu'un rayonnement lumineux (I) est incident sur un matériau, une fraction (A) de ce rayonnement est absorbée, une fraction (R) est perdue par réflexion en surface et le reste (T) de cette énergie est perdue par transmission. On écrit alors :

$$I = A + R + T \quad \text{Eq. I. 31}$$

Les matériaux photovoltaïques usuels présentent en effet des indices de réfraction élevés. L'indice de réfraction dépend non seulement du matériau, mais aussi de la longueur d'onde [1]. Prenons le cas du silicium, lorsque le milieu ambiant étant l'air, la perte par réflexion est de 32% vers 1 $\mu\text{m}$  (1.24 eV) et de près de 45% vers 0.4  $\mu\text{m}$  (3 eV), tel qu'il est montré par la figure (I. 7) [6].

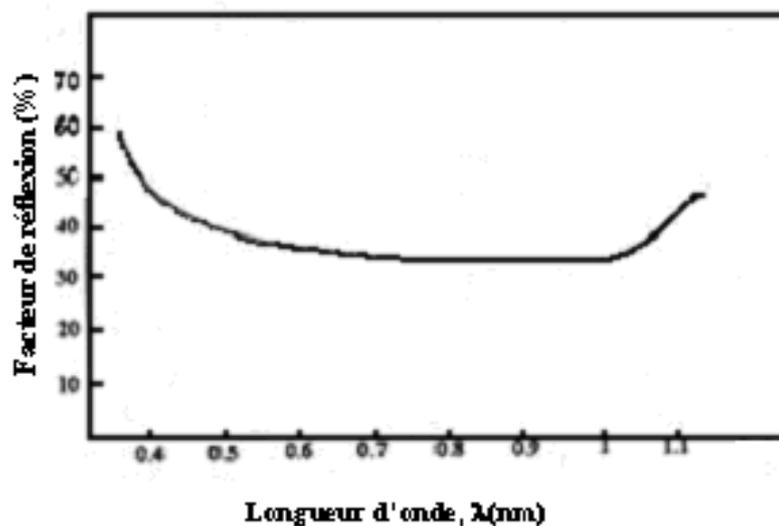


Fig.I.7: Facteur de réflexion d'une surface de silicium [6]

A cause de la dispersion des matériaux, la réflectivité de la surface de la cellule change avec la longueur d'onde. D'autre part, pour tenir compte de la répartition spectrale du spectre

solaire et de la sensibilité spectrale de la cellule. On définit, la réflectivité moyenne pondérée par :

$$R_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. I. 32}$$

Elle peut être exprimée d'une manière simple par:

$$R_w = 1 - \frac{J_{cc}}{J_{cc}(R=0)} \quad \text{Eq. I. 33}$$

où  $J_{cc}$  est la densité de courant de court circuit de l'équation (I.24), et  $J_{cc}(R=0)$  est la densité de courant s'il n'y a pas de réflexion.

Un photocourant maximal correspond donc à une réflectivité pondérée minimale. Il est donc primordial de minimiser la réflexion qui se produit à la surface de la cellule si l'on veut réaliser des photopiles à haut rendement. Cela peut être réalisé par différents procédés technologiques qui feront l'objet du prochain paragraphe.

## I.8. Minimisation des pertes par réflexion :

La minimisation de la réflexion qui se produit à la surface avant d'une cellule solaire est possible par l'utilisation de diverses configurations:

### I.8.1. Revêtement antiréfléchissant :

Un revêtement antiréfléchissant (RAR) est un système optique, dont les paramètres sont choisis de façon, à permettre une réflectivité minimale sur une large gamme de longueur d'onde. Le principe utilisé pour éliminer la réflexion est l'interférence des rayons lumineux réfléchis aux différentes interfaces du RAR.

Dans le cas d'un RAR monocouche sous incidence normale, les conditions optimales pour minimiser R autour d'une longueur d'onde  $\lambda_0$  sont :

- La condition d'épaisseur (la couche est d'épaisseur optique égale au quart de l'onde)[11]

$$n_1 d_1 = \frac{1}{4} \lambda_0 \quad \text{Eq. I. 34}$$

où  $n_1$ ,  $d_1$  sont respectivement l'indice de réfraction et l'épaisseur du RAR,  $\lambda_0$  est la longueur d'onde sur laquelle est centrée la couche, c-à-d, la longueur d'onde pour laquelle la réflexion va être nulle .

- La condition d'amplitude

$$\left( \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 = \left( \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s} \right)^2 \quad \text{Eq. I. 35}$$

où  $n_0$ ,  $n_s$  sont respectivement, l'indice de réfraction du milieu ambiant et du substrat.

Le facteur de réflexion dans ce cas est donnée par :

$$R = \left( \frac{n_1^2 - n_0 n_s}{n_1^2 + n_0 n_s} \right)^2 \quad \text{Eq. I. 36}$$

Ce facteur de réflexion est égal à zéro à la longueur d'onde  $\lambda_0$ , d'où la condition [4]:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_s} \quad \text{Eq. I. 37}$$

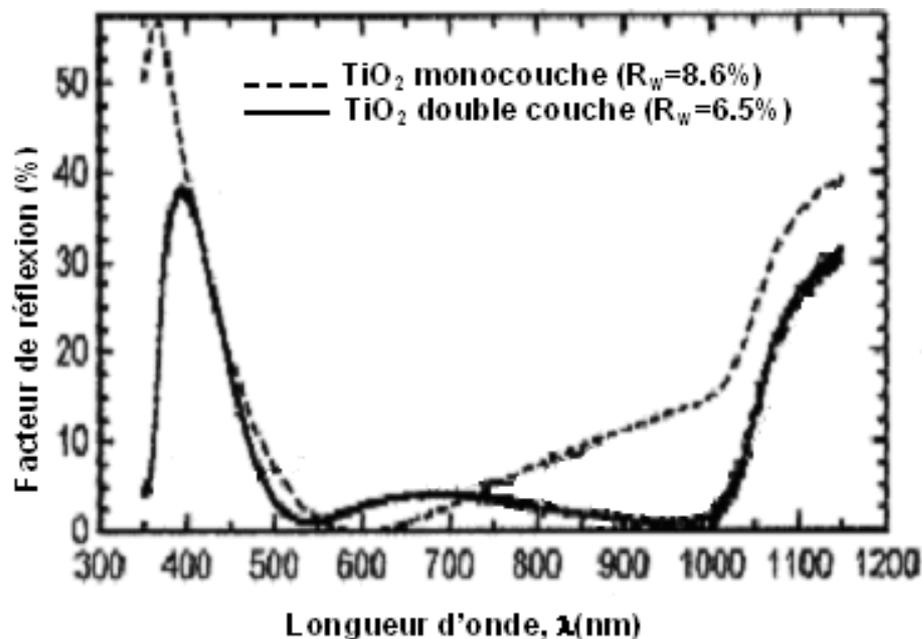
Ainsi, les équations I.34 et I.37 sont les conditions qui permettent l'obtention d'un RAR monocouche optimal. L'efficacité d'un RAR monocouche est limitée par les matériaux disponibles [10] d'autre part, la réflexion est minimale dans une étroite gamme de longueur d'onde [11].

Ces inconvénients, peuvent être surmontés par l'utilisation de RARs formés de plusieurs couches ayant des indices de réfraction et des épaisseurs correctement choisis. De tels RAR vont permettre de minimiser la réflectivité sur une large gamme de longueur d'onde.

Dans le cas d'un RAR double couches, d'épaisseurs quart de la longueur d'onde. Le facteur de réflexion est minimal, lorsque les indices de réfraction de la première et de la deuxième couche sont déterminés à partir des équations suivantes [12] :

$$n_1^3 = n_0^2 n_s \quad \text{et} \quad n_2^3 = n_0 n_s^2 \quad \text{Eq. I. 38}$$

La figure (I.8) montre le facteur de réflexion obtenu en utilisant un revêtement antiréfléchissant monocouche commercial typique de  $\text{TiO}_2$ , d'indice  $n = 2.275$  centré sur  $\lambda = 600\text{nm}$ , et un RAR double couche de  $\text{TiO}_2$  poreux et dense d'indice de réfraction  $n_{\text{AR1}} = 1.95$  pour la couche superficielle et  $n_{\text{AR2}} = 2.63$  pour la couche inférieure [13].

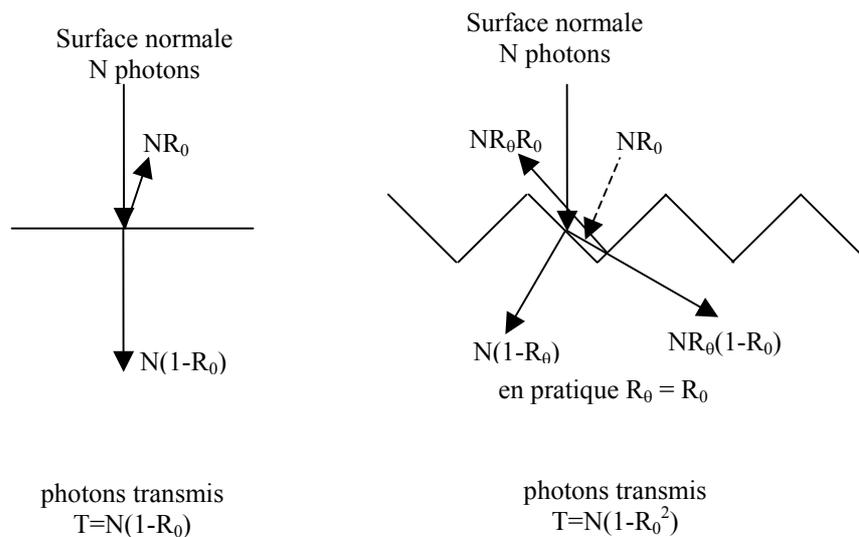


**Fig.I.8 : Comparaison entre la réflectivité d'une cellule solaire au Si ayant un RAR de  $\text{TiO}_2$  mono et double couches [13]**

### I.8.2. Texturisation :

La minimisation de la lumière réfléchi peut être encore obtenue par l'utilisation d'une surface texturisée [14,15]. On fait subir à l'émetteur de la cellule à un décapage anisotropique dans une solution chimique (la soude caustique pour le silicium par exemple [4]), qui révèle les plans (111) et permet alors d'obtenir des pyramides d'orientation parfaitement régulière, ayant 5 à 10  $\mu\text{m}$  de hauteur, ce qui permet de piéger la lumière en offrant aux moins deux possibilités successives de pénétrer dans le matériau avant d'être définitivement réfléchi [10,16]. La figure I.9 en schématise le principe et permet la comparaison avec une surface normale.

Les pertes par réflexion diminuent ainsi proportionnellement au carré des pertes normales. La perte par réflexion diminue de 30% dans le cas d'une surface de Si polie à 9% pour du Si texturisé, alors qu'elle n'est que de 1% lorsque la surface est recouverte par une couche antireflet [1]. La quasi-totalité de la lumière incidente est donc captée, pratiquement aucun photon n'est réfléchi, d'où le nom de " photopile noir " donné à ce type de dispositif [6].



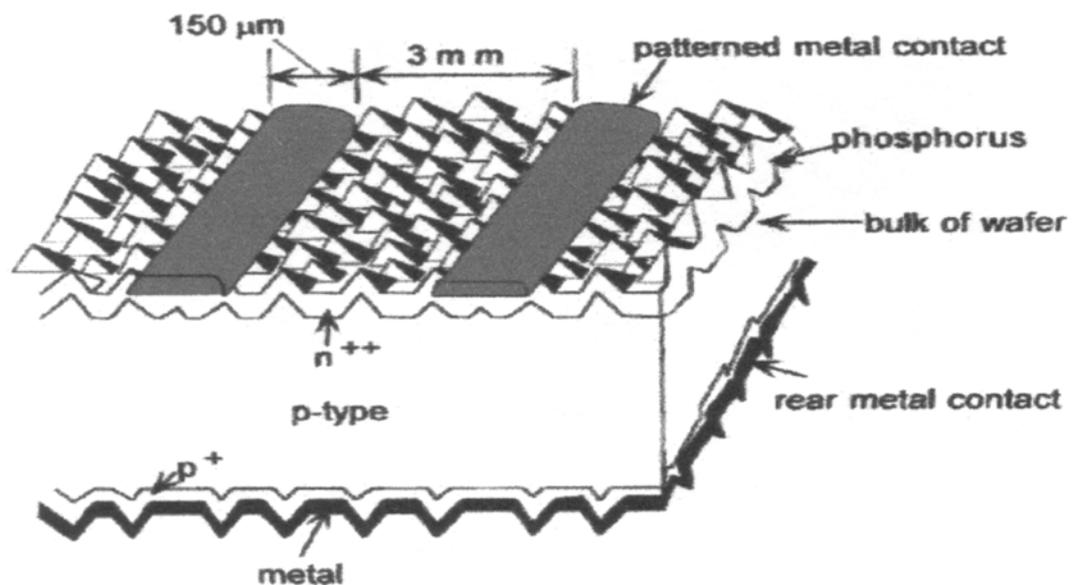
**Fig. I.9: Comparaison des réflexions entre surface normale et surface texturisée**

Deux avantages supplémentaires sont liés à la texturisation :

- (i) Le premier intervient au niveau de l'utilisation : Dans les applications terrestres, le rayonnement diffus peut devenir très important et on observe alors des angles d'incidence aléatoire. Une absorption maximale est assurée par les micro pyramides.

- (ii) Le second avantage concerne le procédé de fabrication, la surface texturisée offre des possibilités d'ancrage importantes pour les contacts métalliques leurs adhérences se trouvent facilités par les aspérités de surface.

Cependant, Wenham et al. [17] explique que la qualité de la surface se trouve dégradée par l'augmentation de la vitesse de recombinaison en surface et la difficulté de passiver les plans (111) du silicium. La passivation de la surface est assurée par dépôt de couche de  $\text{SiO}_2$  [17-19], de  $\text{SiN}_x$  [20-25] qui peuvent jouer le rôle de RAR. L'élimination des états de surface par hydrogénation permet aussi une meilleure passivation [17]. La figure (I.10) montre la structure d'une cellule solaire commerciale typique d'après Green [26].



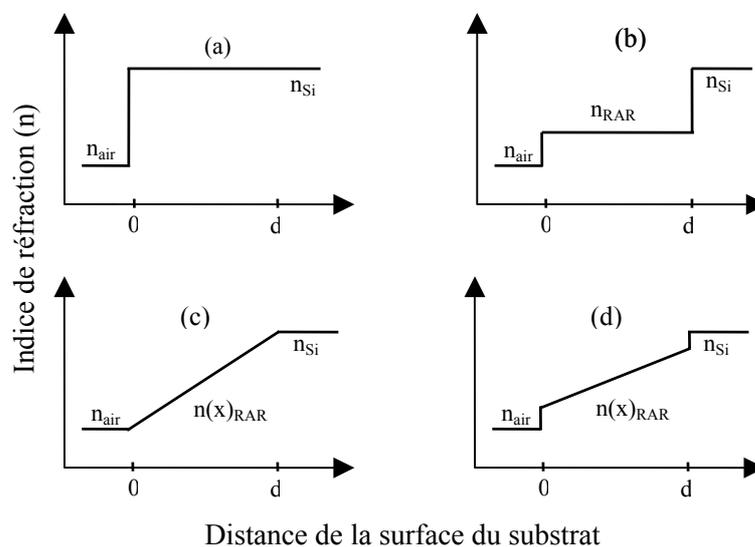
**Fig.I.10 : Structure d'une cellule commerciale typique ayant une surface texturisée et des contacts métalliques sérigraphiés [24]**

### I.8.3. Revêtement à gradient d'indice de réfraction:

Ainsi qu'il a été déjà mentionné précédemment, la forte réflectivité à la surface des cellules solaires au silicium est due à la grande discontinuité dans l'indice de réfraction qui existe au niveau de l'interface air – cellule (figure I.11a).

En plaçant un RAR monocouche d'indice intermédiaire sur la surface de silicium, cette grande discontinuité est divisée en deux paliers plus petits (figure I.11b) permettant d'obtenir une réflectivité plus faible. L'utilisation d'un RAR multicouche subdivise la discontinuité d'indice air - silicium en des paliers de plus en plus petits donnant une réflectivité plus faible sur une large gamme de longueur d'onde [27]. De la sorte, un RAR à gradient d'indice est la limite de cette progression, où un changement brusque d'indice est remplacé par une transition continue d'un matériau d'indice faible à un matériau d'indice élevé (figure I. 11c). En principe, il est possible d'avoir une réflectivité proche de zéro si l'indice de réfraction peut varier graduellement à partir du substrat jusqu'au milieu ambiant [11].

Le gradient d'indice de réfraction peut être obtenu au cours des dépôts en faisant varier les proportions des matériaux déposés. Sachant que les matériaux transparents requis pour la réalisation de tels RARs sont peu répandus dans la nature, il n'est possible de fabriquer que des gradients partiels (figure I. 11d). Swart et al [28] ont réalisé des gradients en utilisant des nitrures  $\text{SiN}_x$  dont l'indice varie entre 2.5 et 3.8. D'autres équipes de recherche ont réalisé des gradients à base d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) [29-31], de mélange  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [32], et des matériaux poreux [27].



**Fig. I.11 : Profils de l'indice de réfraction pour RAR**

## **I.9. Conclusion :**

A travers ce chapitre, nous avons présenté les phénomènes de base qui interviennent lors de la conversion photovoltaïque en donnant plus de détails concernant l'absorption de la lumière, du spectre solaire. Par la suite nous avons cité les critères de qualité des cellules solaires à savoir le photocourant, le rendement de conversion et la réflectivité moyenne pondérée. Enfin, nous avons mis en évidence les divers procédés employés pour réduire la réflexion en surface avant de la cellule solaire.

Dans le prochain chapitre, sont décrites les lois de propagation de la lumière et le modèle proposé pour le calcul des propriétés optiques d'un revêtement antiréfléchissant à gradient d'indice de réfraction.

## Références bibliographiques

- [1] M. Orgeret, «Les piles solaires – le composant et ses applications », édition Masson, 1985.
- [2] H. J. Hovel, « Solar cells – in semiconductors and semimetals », R. K. Williardson and A. C. Beer (Eds. ), Vol. 11, Academic press, New York, 1975.
- [3] S. M. Sze, « Physics of semiconductors devices », John Wiley & Sons ( 2<sup>ème</sup> édition ), 1981.
- [4] A. Ricaud, «Photopiles solaires », Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [5] P. Abbott, «Characterisation of quantum well solar cells for low temperature thermophotovoltaic applications », Thèse de PHD, Université de London, Septembre 2003.
- [6] A. Laugier, «Matériaux pour la conversion photovoltaïque », Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1983.
- [7] H. Mathieu, «physique des semiconducteurs et des composants électronique », Edition Masson, Paris, 1987
- [8] A. Vapaille, R. Castgne, «Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs – physique et technologie », Edition Dunod, 1990.
- [9] J. Zhao, M.A. Green, « Optimized antireflection coatings for high-efficiency solar cells », IEEE Trans. Elect. Dev. , Vol.38, N° 8, p.1925-1934, 1991.
- [10] K.Chopra, «Solar selective coatings»,3 rd Work Shop on Thin Films Physics and Technology Proceeding, New Delhi, 8-24 Mars 1999.
- [11] J. R. Meyer, Arendet, «Introduction to classical and modern optics », Fourth edition,1990.
- [12] H. A. Macleod, « Thin film optical filters », Adam Hilger: Bristol, New York, 1986.
- [13] B.S. Richards, S.F. Rowlands, C.B. Honsberg, J.E. Cotter, « TiO<sub>2</sub> DLAR coatings for planar silicon solar cells», Prog. Photovolt: Res. Appl. , N°11, p. 27-33, 2003.

- [14] R. J. Martin-Palma, R. Guerrero-Lemus, J. D. Moreno, J. M. Martinez-Duart, <http://esapub.esrin.esa.it/pff/pffv8n1/martv8n1.htm>
- [15] H. F. W. Dekkers, G. Agostinelli, D. Dehertoghe, G. Beaucarne, « Improved performances of mc-Si solar cells by isotropic plasma texturing », [www.imec.be/www/winter/energy/FILES/Dekkers1.pdf](http://www.imec.be/www/winter/energy/FILES/Dekkers1.pdf)
- [16] P. Nubile, « Analytical design for antireflection coatings for silicon photovoltaic devices » Thin solid films, N°342, p. 257-261, 1999.
- [17] S.R. Wenham, J. Zhao, X. Dai, A. Wang, M.A. Green, « Surface passivation in high efficiency silicon solar cells », Sol. Ene. Mat. & Sol. Cel. , N° 65, p. 377-384, 2001.
- [18] I.M. Ballard, K.W.J. Barnham, J. Zhang, T. Bruton, S. Gledhill, S. Glunz, « Development of a thin film silicon benchmark cell », 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, June, 2004.
- [19] M.A. Green, « Crystalline silicon solar cells », [http://www.worldscibooks.com/phy\\_etextbook/p139/p139\\_chap4.pdf](http://www.worldscibooks.com/phy_etextbook/p139/p139_chap4.pdf)
- [20] P. Manshanden, A.R. Burgers, W.A. Nositschka, O. Voigt, A.W. Weeber, « Silicon solar cells textured by low damage RIE with natural lithography », 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, New Orleans, 20-14 May, 2002.
- [21] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, « Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO<sub>2</sub>/plasma SiN stacks », Semicond. Sci. Technol. , N°16, p. 164-170, 2001.
- [22] S. Denisov, K. Erler, A. Mrwa, K.H. Diefenbach, G. Ebest, « RIE- textured silicon solar cells with screen printed metallization », Center of microtechnologies (ZfM), Chemnitz University of Technology, Annual report 2003.
- [23] H. C. Rieffe, W. J. Soppe, A.W. Weeber, J. Hong, W.M.M. Kessels, M.C.M. van de Sanden, « Passivation on mc-Si solar cells with PECVD SiN<sub>x</sub>:H using N<sub>2</sub> and SiH<sub>4</sub> » <http://www.ecn.nl/library/reports/2002/rx02050.html>

- [24] A. Kenanoglu, D. Borchert, M. Rinio, M. Abusnina, S. Diez, « Deposition of A-SiN<sub>x</sub>:H on solar cells at 13.56 MHz », 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 7-11 June, 2004.
- [25] T. Saitoh, O. Kamataki, T. Uematsu, « Optimisation of antireflection film structures for surface-passivated crystalline silicon solar cells », Jpn. J. Appl. Phys. , Vol. 33, Part 1, N° 4A, p. 1809-1813, 1994.
- [26] M. A. Green, «Photovoltaics: technology overview», Energy policy, Vol. 28, p. 989-998, 2000.
- [27] P. Fauchet, « Porous polycrystalline silicon thin film solar cells », National Renewable Energy Laboratory (NREL), Final report 2003.
- [28] P. L. Swart, P. V. Bulkin, B. M. Lacquet, « Rugate filter manufacturing by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiN<sub>x</sub> », Opt. Eng. , Vol. 36, N° 4, p. 1214-1219, 1997.
- [29] P. G. Snyder, Y. Xiong, A. Woollam, G. A. Al-Jumaily and F. J. Gagliardi, « Greded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 10, N° 1-4, p. 1462-1466, 1992.
- [30] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, N° 4, p. 2088-2094, 1997.
- [31] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, « Graded refractive index layer for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », Surf. Coat. Technol. , Vol. 180-181, p. 616-620, 2004.
- [32] G. A. Neuman, « Anti-reflective coating by APCVD using graded index layers », J. Non-Crystal. Sol., N° 218, p. 92-99, 1997.

## II.1. Introduction :

La méthode traditionnelle pour obtenir des fonctions optiques particulières consiste à empiler des couches d'indices de réfraction différents avec des épaisseurs adaptées. Ceci est aussi possible par l'utilisation de films inhomogènes d'indice de réfraction variable en fonction de l'épaisseur [1,2].

Nous rappelons dans ce chapitre les principes de base qui gouvernent la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques. Nous décrivons également, d'une part un modèle qui permet le calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés et d'autre part, nous présentons une méthode approximative qui permet la détermination de la loi de dispersion des milieux inhomogènes. Cela nous permet de simuler le comportement optique des films inhomogènes pour différents profils d'indice.

## II.2. Milieu homogène :

### II.2.1. Ondes planes progressives:

Comme tout phénomène électromagnétique en général, les ondes lumineuses sont gouvernées par les quatre équations de Maxwell [3]. Dans un milieu homogène, isotrope, non magnétique, de constante diélectrique complexe  $\epsilon_r$  et en l'absence de sources, elles s'écrivent en unité SI [4]

$$\begin{aligned} \nabla \wedge \mathbf{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, & \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0, \\ \nabla \wedge \mathbf{H} &= \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, & \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. II.1}$$

où l'on désigne par  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  les champs électrique et magnétique, et où  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  représentent la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide.

Nous nous bornerons à exprimer les relations à venir en fonction du champ électrique, dont l'équation d'onde (résulte de la combinaison des équations II.1)

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{Eq. II.2}$$

qui admet comme solutions des ondes planes de la forme [5]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E} \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad \text{Eq. II.3}$$

de longueur d'onde dans le vide  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , de fréquence  $\nu = \omega/2\pi$ , et dont le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dirigé suivant la direction de propagation est défini de telle sorte que  $(\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{k})$  soit un trièdre direct.  $\mathbf{k}$  est lié à  $\omega$  par la relation :

$$k = n \frac{\omega}{c} \quad \text{Eq. II.4}$$

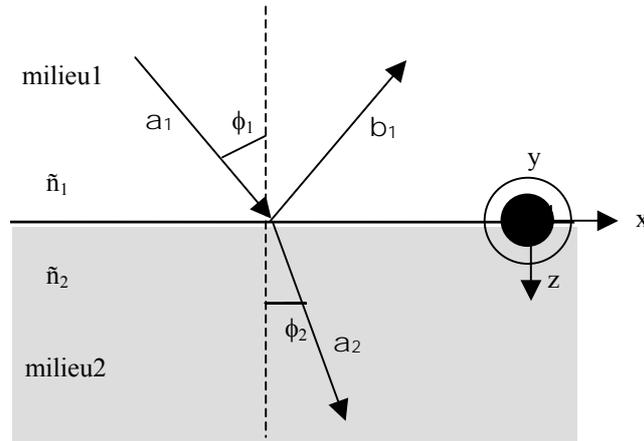
où  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  et  $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$

Les ondes planes revêtent une importance particulière dans la mesure où elles constituent une base commode sur laquelle peut être développée toute onde électromagnétique. En outre, les équations qui régissent leur comportement à l'interface de deux milieux sont simples et peuvent être résolues rigoureusement [4].

### II.2.2. Réflexion à l'interface de deux milieux homogènes

Considérons l'interface entre deux milieux semi-infinis: le milieu ambiant d'indice  $\tilde{n}_1$  et un matériau isotrope d'indice complexe  $\tilde{n}_2$  tel qu'il est représenté par la figure II.1. L'indice optique est défini par sa partie réelle  $n_2$  et sa partie imaginaire  $k_2$ , respectivement appelées indice de réfraction et coefficient d'extinction.

$$\tilde{n}_2 = n_2 - i k_2 \quad \text{Eq. II.5}$$



**Fig. II.1 : Réflexion d'une onde sur une surface (chaque flèche représente un vecteur d'onde). Les amplitudes des champs électriques associés sont indiquées près de chaque flèche.**

$\phi_1$  est l'angle d'incidence et  $\phi_2$  est l'angle de réfraction. Ces angles sont repérés par rapport à la normale à la surface. La loi de Snell Descartes relie les angles et les indices entre eux :

$$\tilde{n}_1 \sin\phi_1 = \tilde{n}_2 \sin\phi_2 \quad \text{Eq. II.6}$$

Le plan d'incidence est défini par l'axe de propagation de l'onde incidente et la normale à la surface du matériau. Les composantes du vecteur champ électrique ( $E$ ) sont définies par rapport à ce plan. Les composantes parallèle et perpendiculaire au plan sont indicées respectivement par TE (Transverse Electrique) lorsque  $E$  est le long de  $y$  et TM (Transverse Magnetique) lorsque  $E$  est dans le plan  $xz$ . L'état de polarisation d'une onde «TE » ou «TM » n'est pas modifié après réflexion.

Dans la mesure où notre système est invariant selon les deux directions  $x$  et  $y$ , les conditions aux limites doivent être satisfaites à tout instant et sur toute l'interface. Ceci impose les mêmes variations spatiale et temporelle du champ électrique en tout point du plan  $xy$ , donc la conservation des composantes tangentielles des vecteurs d'onde [6]. Aussi, nous pouvons écrire l'amplitude du champ électrique sous la forme  $E(r,t) = E(z) \exp[i(k_x x + k_y y - \omega t)]$ , et dans chaque milieu  $i$ ,  $E(z)$  peut s'écrire comme la somme de deux ondes se propageant dans le sens positif  $+z$  ( $\uparrow$ ) ou négatif  $-z$  ( $\downarrow$ ), selon

$$E_i(z) = E_{i\uparrow} \exp(+ik_{z,i}z) + E_{i\downarrow} \exp(-ik_{z,i}z) = \begin{pmatrix} E_{i\uparrow} \\ E_{i\downarrow} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.7}$$

Les conditions de continuité des champs électromagnétiques permettent de relier les valeurs des amplitudes de part et d'autre de l'interface.

- En polarisation TE

$$\begin{cases} (E_{1\uparrow} + E_{1\downarrow}) = (E_{2\uparrow} + E_{2\downarrow}) \\ k_{z,1}(E_{1\uparrow} - E_{1\downarrow}) = (E_{2\uparrow} - E_{2\downarrow})k_{z,2} \end{cases} \quad \text{Eq. II.8}$$

- En polarisation TM

$$\begin{cases} (E_{1\uparrow} + E_{1\downarrow})k_{z,1}/k_1 = (E_{2\uparrow} + E_{2\downarrow})k_{z,2}/k_2 \\ k_1(E_{1\uparrow} - E_{1\downarrow}) = (E_{2\uparrow} - E_{2\downarrow})k_2 \end{cases} \quad \text{Eq. II.9}$$

Le coefficient de réflexion en amplitude est égal au rapport du champ réfléchi sur le champ incident :

$$r = \frac{E_{1\downarrow}}{E_{1\uparrow}} \quad \text{Eq. II.10}$$

A partir des équations (II. 8) et (II. 9) ce coefficient de réflexion est égal pour la polarisation TE et TM respectivement à :

$$r_{12\text{TE}} = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad \text{Eq. II.11}$$

$$r_{12\text{TM}} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 - \tilde{n}_2 \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2}$$

### II.3. Systèmes multicouches :

Le principe de fonctionnement des systèmes multicouches est basé sur les interférences multiples qu'une onde subit quand elle est réfléchiée par différentes interfaces [7]. Ceci permet

à ces systèmes de présenter des propriétés optiques très différentes selon le type d'empilement [8].

Dans ce qui suit, nous allons décrire le formalisme permettant de calculer les propriétés optiques d'une structure donnée. Plus particulièrement, nous nous intéressons à la détermination du facteur de réflexion dans la gamme de longueur d'onde utile d'une cellule solaire au silicium, sous incidence normale et oblique. Ces calculs sont fondés sur la résolution des équations de Maxwell dans le cadre d'un formalisme matriciel. Ils peuvent être effectués par l'une des deux méthodes dont la différence se situe dans la description des champs [9]:

- La méthode ellipsométrique : elle exprime l'amplitude du champ réfléchi en fonction du champ incident, en distinguant la propagation à travers les interfaces et la propagation dans les couches (matrice interface et matrice propagation).
- La méthode des matrices caractéristiques : elle considère l'évolution des champs électromagnétiques E et H en fonction de leur position dans la structure. La propagation est appréhendée globalement dans la couche : elle est représentée par une seule matrice appelée matrice caractéristique. Le champ réfléchi est ensuite calculé à partir du champ global.

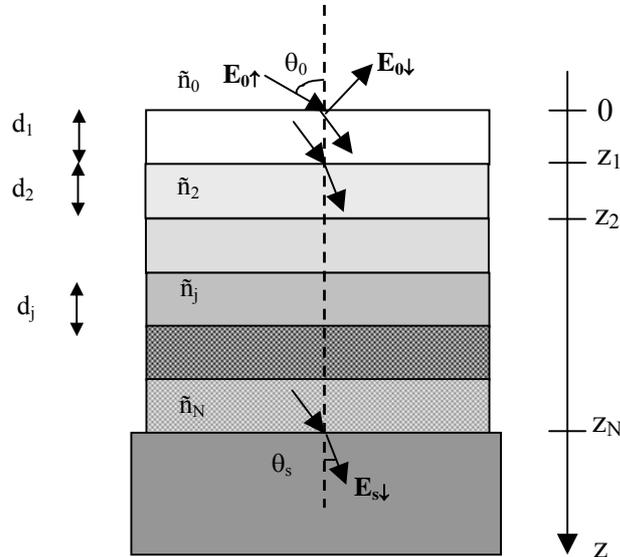
Dans nos calculs, nous avons utilisé cette dernière méthode en raison de la simplicité des formules qu'elle propose. En outre, cette méthode est classique et fréquemment utilisée dans la littérature [10-12]. Callard [9] avait fait une comparaison entre les deux méthodes pour des cas simples.

### **II.3.1. Description du modèle proposé :**

Pour la détermination du comportement des couches à gradient d'indice de réfraction, la couche est divisée en sous couches homogènes paramétrées par un indice de réfraction et une épaisseur [2], [13-15]. Par conséquent, une couche à gradient d'indice est équivalente à un empilement multicouche. De ce fait, la théorie optique des milieux stratifiés est utilisée pour le calcul du facteur de réflexion des films à gradient d'indice de réfraction.

La théorie optique des milieux stratifiés suppose que la structure étudiée est composée d'un empilement de couches homogènes, isotropes à face planes et parallèles (figure II.2).

Dans ce qui suit, on indiquera par  $j$ , la  $j^{\text{ième}}$  couche à partir de la surface. Le substrat est considéré comme un milieu semi-infini dont l'indice est connu et noté  $\tilde{n}_s$ .



**Fig. II.2 : Empilement de N couches utilisées comme revêtement antiréfléchissant.**

Dans ces conditions, deux paramètres sont suffisants pour définir les propriétés optiques d'une couche : son indice complexe de réfraction  $\tilde{n}_j$  (donné par l'équation II.5) et son épaisseur  $d_j$ .

Quand les matériaux sont dispersifs et absorbants  $\tilde{n}_j$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette dépendance devra être prise en compte dans le calcul des propriétés optiques de la structure multicouche.

De tels systèmes sont caractérisés par leur facteur de réflexion  $R(\lambda)$ , leur facteur de transmission  $T(\lambda)$  et leur facteur d'absorption  $A(\lambda)$ . Ces facteurs font intervenir des rapports d'énergie et vont dépendre de la longueur d'onde de la lumière incidente sur la structure.

La lumière incidente est représentée par une onde plane électromagnétique caractérisée par le champ électrique de l'équation (II.3) ou le champ physique est constitué par sa partie réelle

$$\text{soit : } \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \text{ avec } \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_0 \vec{e}_z \text{ où :}$$

- $\omega$  est la pulsation de l'onde ;
- $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide ;
- $\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans le milieu ambiant ;
- $\vec{e}_z$  est le vecteur unitaire dans la direction de propagation ;
- $E_0$  est un vecteur perpendiculaire à la direction de propagation ;
- $\tilde{n}_0$  est l'indice du milieu ambiant.

L'axe de propagation est défini par l'axe  $z$ . L'origine des coordonnées,  $z = 0$ , est à la surface de la structure. Chaque interface entre la couche  $j$  et  $j+1$  est repérée par l'abscisse  $z_j$ .

Notre objectif est de calculer le « facteur de réflexion » d'une couche à gradient d'indice de réfraction sous incidence normale et oblique.

### II.3.2. Calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés

A la surface d'une structure stratifiée, la lumière réfléchi est le résultat de l'interférence entre toutes les ondes réfléchies à chaque interface de la structure.

La méthode de calcul est fondée sur la théorie de la propagation dans les milieux stratifiés [16]. Elle exprime le champ électrique  $E$  et le champ magnétique  $H$  à la surface de la structure ( $z = 0$ ) en fonction des champs  $E$  et  $H$  à l'interface structure/substrat ( $z = z_N$ ).

Dans le cas d'une onde se propageant dans un milieu diélectrique d'indice  $\tilde{n}_1$ . La résolution des équations de Maxwell montre que les relations entre les champs à la cote  $z = 0$  et les champs à la cote  $z_1$  peut être représentée matriciellement par :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & -i p^{-1} \sin \delta \\ -i p \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z) \\ Z_0 H(z) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.12}$$

où  $Z_0$  est l'impédance du vide :

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad \text{Eq. II.13}$$

$\delta$  est le déphasage de l'onde dû à la traversée de la couche.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_1 z_1 \cos \phi \quad \text{Eq. II.14}$$

$p$  est l'admittance optique, si le champ électrique est dans le plan d'incidence (polarisation TE)

$$p = \tilde{n} \cos \phi \quad \text{Eq. II.15}$$

lorsque il est perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation TM), cette polarisation est égale à

$$p = \frac{\tilde{n}}{\cos \phi} \quad \text{Eq. II.16}$$

La matrice (2x2) de l'équation II.12 est appelée matrice caractéristique du milieu,  $M(z)$  :

$$M(z) = \begin{pmatrix} \cos \delta & -ip^{-1} \sin \delta \\ -ip \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.17}$$

Dans le cas de deux milieux diélectriques adjacents s'étendant respectivement de  $z = 0$  à  $z = z_1$ , et de  $z = z_1$  à  $z = z_2$ , d'indice  $\tilde{n}_1$  et  $\tilde{n}_2$ , les relations entre les champs sont données par :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = M(z_1) \begin{pmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{pmatrix} = M(z_2 - z_1) \begin{pmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.18}$$

Les champs  $E$  et  $H$  sont tangents aux interfaces, et donc continus lors de la traversée des interfaces. Il est alors possible d'écrire la relation entre les champs sous la forme :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = M(z_1) M(z_1 - z_2) \begin{pmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.19}$$

En ce qui concerne, la structure définie par la figure II.2. Chaque couche peut être représentée par une matrice  $M_j$  ( $d_j$ ) et la relation entre les champs à la surface de la structure ( $z = 0$ ) et à l'interface structure/ substrat est la suivante :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} \cos \delta_j & -i p_j^{-1} \sin \delta_j \\ -i p_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_N) \\ Z_0 H(z_N) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.20}$$

avec  $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j d_j \cos \phi_j$

tel que  $\phi_j$  et  $\phi_0$  sont liés par la loi de Snell-Descartes :  $\tilde{n}_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_j \sin \phi_j$

et 
$$p_j = \begin{cases} \tilde{n}_j \cos \phi_j & \text{en polarisation TE} \\ \frac{\tilde{n}_j}{\cos \phi_j} & \text{en polarisation TM} \end{cases}$$

L'équation II.20 permet de calculer le facteur de réflexion de l'empilement. Le calcul fait intervenir le rapport des amplitudes du champ incident sur le champ réfléchi. Chaque champ  $E(z_j)$  et  $H(z_j)$  peut être interprété comme la superposition dans le  $j^{\text{ième}}$  milieu d'un champ incident noté  $E_{j\uparrow}$  et d'un champ réfléchi noté  $E_{j\downarrow}$ . En rappelant que, d'après les équations de Maxwell :

$$H = \frac{p}{Z_0} \bar{e}_z \wedge E \quad \text{Eq. II.21}$$

et en appliquant les conditions de continuités des champs tangents aux interfaces, on obtient :

$$\begin{cases} E_{j\uparrow} + E_{j\downarrow} = E(z_j) \\ E_{j\uparrow} - E_{j\downarrow} = \frac{Z_0}{p} H(z_j) \end{cases} \quad \text{Eq. II.22}$$

L'équation II.22 peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{j\downarrow} \\ E_{j\uparrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{p_j} \\ 1 & \frac{1}{p_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_j) \\ Z_0 H(z_j) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.23}$$

A la surface ( $z = 0$ ) le champ incident et le champ réfléchi vérifient la relation II.23

$$\begin{pmatrix} E_{0\downarrow} \\ E_{0\uparrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.24}$$

Le coefficient de réflexion en amplitude tel qu'il était déjà défini au paragraphe II.2.2 est égal au rapport du champ réfléchi sur le champ incident (voir équation II.10). Ce champ peut être calculé en combinant les équations II.20 et II.24.

$$\begin{pmatrix} E_{0\downarrow} \\ E_{0\uparrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{pmatrix} \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} \cos \delta_j & -i p_j^{-1} \sin \delta_j \\ -i p_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_N) \\ Z_0 H(z_N) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.25}$$

Or, d'après l'équation II.21, H est relié à E dans le substrat ( $z = z_N$ ) par :

$$Z_0 H(z_N) = p_s E(z_N)$$

L'équation II.25 devient alors :

$$\begin{pmatrix} E_{0\downarrow} \\ E_{0\uparrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{pmatrix} \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} \cos \delta_j & -i p_j^{-1} \sin \delta_j \\ -i p_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_N) \\ p_s E(z_N) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II.26}$$

Le rapport des champs  $E_{0\downarrow}$  et  $E_{0\uparrow}$  de l'équation II.26 permet de calculer aisément r le coefficient de réflexion en amplitude. Le facteur de réflexion polarisée se calcule directement par la relation :

$$\mathfrak{R} = r r^* \quad \text{Eq. II.27}$$

$\Re$  est différent pour la polarisation TE et TM, respectivement, sous incidence oblique. Dans le cas d'une lumière non polarisée, le facteur de réflexion total R est donc à moitié dû à la polarisation TE et à moitié dû à la polarisation TM.

$$R = 0.5 \Re_{TE} + 0.5 \Re_{TM} \quad \text{Eq. II.28}$$

#### II.4. Loi de dispersion dans les milieux inhomogènes :

La détermination des propriétés effectives des composites telles que la conductivité thermique [26-27], la perméabilité [28], la fonction diélectrique [29-32] continues à être un domaine actif de recherche. Les composites à gradient spatial sont des matériaux comprenant deux phases ou plus, dans lesquelles la composition moyenne varie le long d'une direction spatiale donnée [27]. Une variété de techniques a été employée pour estimer les propriétés effectives des mélanges. Parmi ces techniques, nous citons les théories des milieux effectifs (EMT) qui sont des méthodes de traitement des milieux inhomogènes [33], parmi lesquels nous citons les formules de Looyenga [34], de Maxwell-Garnett [35], l'Approximation des Milieux Effectifs de Bruggeman (BEMA) [36]. Cette dernière est particulièrement intéressante, dans l'étude des diélectriques inhomogènes pour les structures ayant des dimensions petites par rapport à la longueur d'onde.

- **Approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) :**

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman [16;37] est communément utilisée pour la détermination des indices optiques des films inhomogènes [38-40]. La BEMA suppose que le matériau est microscopiquement hétérogène mais macroscopiquement homogène formé par un mélange aléatoire de phases séparées [16]. En plus, les phases doivent être assez larges ( $\geq 10-20 \text{ \AA}$ ) pour qu'elles préservent leurs indices de réfraction individuels, mais en même temps, petite ( $\leq 0.1-0.2\lambda$ ) par rapport à la longueur d'onde de la lumière [41].

Les compositions relatives (fractions volumiques) des différentes phases sont évidemment les paramètres qui décrivent un tel matériau. L'approximation du milieu effectif s'écrit [9] :

$$\sum_{n=1}^L f_n \frac{\epsilon_n - \epsilon}{\epsilon_n + 2\epsilon} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{n=1}^L f_n = 1 \quad \text{Eq. II.29}$$

où  $\varepsilon$  est la fonction diélectrique du milieu,  $f_n$  et  $\varepsilon_n$  sont la fraction volumique et la fonction diélectrique du  $n^{\text{ième}}$  matériau respectivement. Ainsi, les paramètres de l'EMA sont les fractions volumiques des matériaux constituant le mélange.

Dans le cas de deux composants, l'indice de réfraction du mélange  $\tilde{n}_j$  peut être exprimé par :

$$f_A \frac{\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}_j^2}{\tilde{n}_A^2 + 2\tilde{n}_j^2} + f_B \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_j^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}_j^2} = 0 \quad \text{et} \quad f_A + f_B = 1 \quad \text{Eq. II.30}$$

Où  $f_A$  et  $f_B$  sont les fractions volumiques des composants A et B respectivement,  $\tilde{n}_A$  et  $\tilde{n}_B$  sont leurs indices de réfraction.

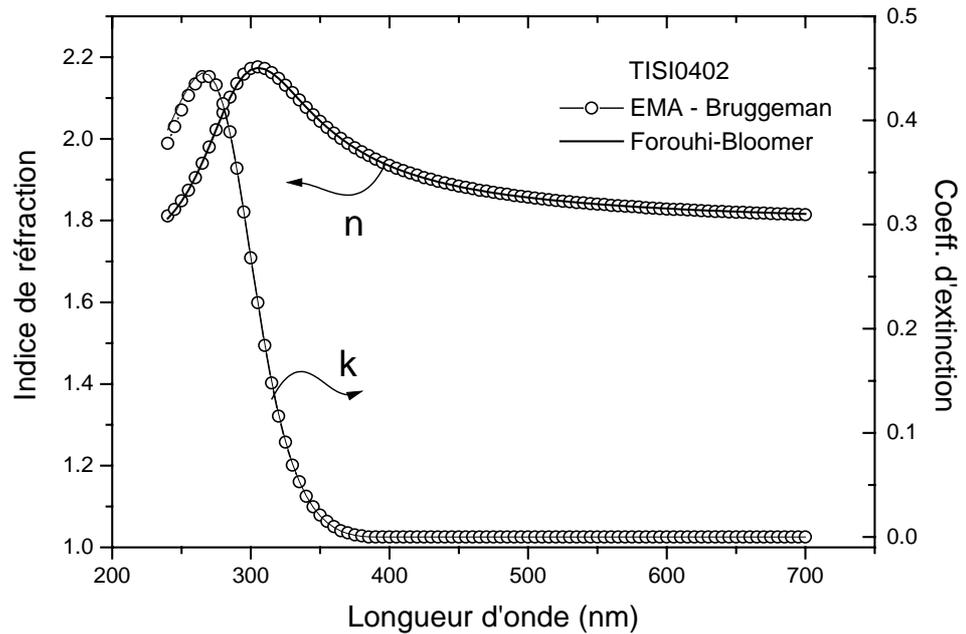
La BEMA a déjà été utilisée avec succès pour la détermination de la loi de dispersion des oxynitrides de silicium dans la gamme du visible et le proche infrarouge par plusieurs auteurs [2; 14 ; 42-43]. En ce qui concerne les mélanges  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , l'équipe de Rivory [24-25] avait déjà essayé d'étudier les propriétés optiques de ces mélanges déposés par coévaporation. Vu la grande dépendance des propriétés de ces matériaux aux paramètres de dépôt et à la technique utilisée, il est nécessaire d'étudier la validité de l'utilisation de l'EMA dans le cas des mélanges obtenus par PECVD RCE.

Pour se faire, on a considéré les couches déposées comme étant des mélanges physiques homogènes de silice  $\text{SiO}_2$  et de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Même si cela n'est pas tout à fait vrai en réalité, cette approximation donne de bons résultats dans le visible et le proche IR [29 ; 2].

En utilisant les indices optiques de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  déterminés à partir des échantillons références déposés par PECVD-RCE au laboratoire LEOM à l'école centrale de Lyon, les fonctions de dispersion  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  de tous les films mélanges  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  peuvent être déterminés par la relation II.29 où :

$f_A$ ,  $f_B$ ,  $\tilde{n}_A$  et  $\tilde{n}_B$  sont remplacés par  $f_{\text{SiO}_2}$ ,  $f_{\text{TiO}_2}$ ,  $\tilde{n}_{\text{SiO}_2}$  et  $\tilde{n}_{\text{TiO}_2}$  représentent respectivement les fractions volumiques et les indices de réfractons de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  dans le film.

D'autre part, les fonctions de dispersions des indices optiques  $n$  et  $k$  sont déterminées à partir des spectres ellipsométriques en utilisant le modèle de Forouhi-Bloomer basé sur la théorie quantique de l'absorption de la lumière [44-45]. Les résultats obtenus sont montrés par la figure II.3.



**Fig. II.3 : Indices optiques déterminés à partir de spectres ellipsométriques par l'EMA de Bruggeman et le modèle de Forouhi-Bloomer.**

La figure II.3 montre une bonne concordance entre les indices optiques déterminés par l'EMA de Bruggeman et le modèle de Forouhi-Bloomer. Il sera donc plus commode d'utiliser l'EMA de Bruggeman pour décrire le comportement optique des films à gradient d'indice.

Pour évaluer les performances des RARs à gradient d'indice une combinaison entre l'EMA de Bruggeman et la théorie optique des milieux stratifiés est nécessaire. Le film est subdivisé en  $N$  strates homogènes d'égale épaisseur  $d$ , d'indice  $\tilde{n}_j$  variable de strate en strate. L'indice de chaque strate est calculé à partir de l'équation II.29 en utilisant les fractions volumiques et les indices des matériaux qui forment le RAR.

Le prochain chapitre, sera consacré à la technique d'élaboration ainsi qu'aux différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des couches antireflets à gradient d'indice de réfraction.

## Références bibliographiques

- [1] P. Fauchet, « Porous polycrystalline silicon thin film solar cells », Subcontractor Report, NREL, Octobre 2003.
- [2] J.Rivory, « Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry », Thin solid films, N° 313-314, p. 333-340, 1998.
- [3] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, «Ellipsometry and polarized light», North-Holland, Amsterdam, 1989.
- [4] P. Ferrand, «Structure guidantes à bande interdite photonique à base de silicium nanoporeux», Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble1- France, 2001
- [5] J.P. Faroux, J. Renault, « Optique », Edition Dunod, 1998.
- [6] «Waves in media »  
<http://web.umn.edu/~hale/courses/423/Chapter2.pdf>
- [7] S. Setzu, «Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble1- France, 1999.
- [8] E. Pelletier, «La réalisation des systèmes optiques de surface », Systèmes optiques, Ecole d'été – Institut d'études scientifiques de Cargèse – France, Vol. I, 1991.
- [9] A.S. Callard, «Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique », Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon - France, 1996.
- [10] M. Orgeret, «Les piles solaires – le composant et ses applications », Edition Masson, 1985.
- [11] J. Zhao, M.A. Green, « Optimized antireflection coatings for high-efficiency solar cells », IEEE Trans. Elect. Dev. , Vol.38, N°8, p.1925-1934, 1991
- [12] P.Nubile, «Analytical design of antireflection coatings for silicon photovoltaic devices», Thin solid films, N° 342, p. 257-261, 1999.

- [13] K.Chopra, «Solar selective coatings », 3 rd work shop on thin films physics and technology proceeding, New Delhi – Inde, 1999.
- [14] P. G. Snyder, Y. Xiong, A. Woollam, G. A. Al-Jumaily and F. J. Gagliardi, « Greded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.10, N° 4, p. 1462-1466, 1992.
- [15] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », Surf. Coat. Techn., N° 180-181, p. 616-620, 2004.
- [16] M.Born and E.Wolf, «Principles of optics», Pergamon Press, 1970.
- [17] L.C.K. Liao, C. J. Chen, C. S. Huang, C. T. Chen, S. C. Lin, L. C. Kuo, «Process modeling and optimization PECVD silicon nitride coated on silicon solar cell using neural networks», Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells, Vol. 71, N° 2, p. 169-179, 2002.
- [18] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, « Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical –vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO<sub>2</sub>/plasma SiN stacks», Semicond. Sci. Tech., N° 16, p. 164-170, 2001.
- [19] H. Nagel, A. G. Aberle, R. Hezel, «Optimized antireflection coatings for planar Silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide», Prog. Photovolt: Res. Appl. , N° 7, p. 245-260, 1999.
- [20] J. H. Kim, S. Lee, H. S. Im, «The effect of target density and its morphology on TiO<sub>2</sub> thin films grown on Si(100) by PLD» , Appl. Surf. Sci., Vol. 151, N° 1-2, p. 6-16, 1999.
- [21] Y. Leprince-Wang, «Sutdy of the initial stages of TiO<sub>2</sub> growth on Si wafers by XPS», Surf. Coat. Techn. , N° 150, p. 257-262, 2002.
- [22] P. Zeman, S. Takabayashi, «Effect of the total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films sputtered on unheated substrate», Surf. Coat. Techn., Vol. 153, N° 1, p. 93-99, 2002.

- [23] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Gallas, G. Vuye, J. Rivory, « Optical properties of mixed  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  films, from infrared to ultraviolet », *Adva. Opti. Interfer. Coat.*, Europto series, Vol. 3738, p. 188-196, 1999.
- [24] D. Souche, S. Fisson, V. Nguyen Van, G. Vuye, Y. Wang-Leprince, F. Abelès, J. Rivory, « Relationship between mixed  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  films and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  interfaces. A combination of spectroscopic ellipsometry and photoemission spectroscopy », *Optical Interference Coatings Topical Meeting*, Tucson-Arizona, 7 - 12 June, 1998
- [25] B. Gallas, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, «  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  interfaces studied by ellipsometry and x-ray photoemission spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, N°4, p. 1922-1928, 2002.
- [26] S. Torquato, S. Hyun, « Effective medium approximation for composite media: Realizable single-scale dispersions », *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, N°3, p. 1725-1729, 2001.
- [27] P. M. Hui, X. Zhang, A. J. Markworth, D. Stroud, « Thermal conductivity of graded composites : Numerical simulations and effective medium approximation », *J. Mater. Sci.*, N° 34, p. 5497-5503, 1999.
- [28] D. Bariou, P. Quéffélec, P. Gelin, M. Le Floc'h, « Extension of the effective medium approximation for determination of the permeability tensor of unsaturated polycrystalline ferrites », *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 37, N° 6, p. 3885-3891, 2001.
- [29] D. A. Robinson, S. P. Friedman, « A methode for measuring the solid particle permittivity or electrical conductivity of rocks, sediments, and granular materials », *J. Geoph. Resea.*, Vol. 108, N° B2, p. 2076-2084, 2003.
- [30] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, L. P. Biro, N. Q. Khanh, J. Gyulai, W. Lehnert, C. Schneider, H. Ryssel, « Ellipsometric study of polycrystalline silicon films prepared by low-pressure chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, N°4, p. 1734-1742, 2000.
- [31] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, R. L. Opila, « Infrared spectroscopic analysis of the  $\text{Si/SiO}_2$  interface structure of the thermally oxidized silicon », *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, N°4, p. 1322-1330, 2000.

- [32] J. E. Spanier, I.P. Herman, «Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films», *Phys. Rev. B*, Vol. 61, N° 15, p. 10437-10450, 2000.
- [33] D. Stroud, «The effective medium approximation: some recent developments», *Superlat. Microstr.*, Vol.23, N°3/4, p. 567-573, 1998.
- [34] H. Looyenga, « Dielectric constants of heterogeneous mixtures», *Physica*, Vol. 31, N° 3, p. 401-406, 1965.
- [35] J.C.M. Garnett, « Colours in metal glasses and in metallic films», *Phil. Trans. R. Sco. Lond.*, Vol.203, p. 385-420, 1904.
- [36] D.A.G. Bruggeman, « Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogene substanzen», *Ann. Phys. (Leipzig)*, Vol. 24, p. 636-679, 1935.
- [37] L.Gao and J.Z.Gu, «Effective dielectric constant of a two-component material with shape distribution», *J. Phys. D Appl. Phys.* N°35, p. 267-271, 2002.
- [38] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating », *J. Non-Cryst. Sol.*, N° 216, p. 129-136, 1997.
- [39] M. Farooq, M.G. Hutchins, « A novel design in composites of various materials for solar selective coatings», *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells*, N°4, p. 523-535, 2002.
- [40] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films », *J. Vac. Sci. technol. A*, Vol. 15, N° 4, p. 2088-2094, 1997.
- [41] D. E. Aspnes, «The accurate determination of optical properties by ellipsometry», in *Handbook of optical constants of solids*, éd. E. D. Palik, Academic Press Handbook Series, Orlando, p. 89-114, 1985.

- [42] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsometry », *Thin solid films*, N° 313 – 314, p. 384-388, 1998.
- [43] L. Pinard, J. M. Mackowski, « Synthesis and physicochemical characterisation of silicon oxynitride thin films prepared by Rf magnetron sputtering », *Appl. Opt.* Vol. 36, N°22, p. 5451-5459, 1997.
- [44] A.R. Forouhi, I. Bloomer, « Calculation of optical constants, n and k, in interband region », in *Handbook of optical constants of solids II*, éd. E. D. Palik, Academic Press Handbook Series, Orlando, p. 151-175, 1991.
- [45] Principal of n & k method  
[http://www.avsgroups.org/papers/tfug/TFUG\\_2005\\_09\\_NandK.pdf](http://www.avsgroups.org/papers/tfug/TFUG_2005_09_NandK.pdf)

### **III.1. Introduction :**

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches à gradient d'indice d'oxynitrides de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) et des mélanges d'oxyde de silicium et de dioxyde de titane ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ). La première partie est consacrée à la technique de dépôt. La deuxième partie décrit les différentes techniques de caractérisation. Pour terminer nous avons présenté les détails expérimentaux et les différents paramètres qui régissent le dépôt des films à gradient d'indice.

### **III.2. Méthode de dépôt :**

Plusieurs techniques ont été utilisées pour le dépôt des films à gradient d'indice. La diversité des techniques employées couvre des techniques de déposition physique et chimique.

Dans la première catégorie, des oxynitrides ont été déposés par ion assisté (Ion Assisted Deposition IAD) [1], par magnétron sputtering [2-3] et par ion -beam sputtering [4]. Par cette dernière technique Ouellette et al [5] ont fabriqué des films à base de mélange  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Il est aussi possible de fabriquer ces derniers par coévaporation [6-8].

Concernant les techniques de déposition chimique, les dépôts chimiques en phase vapeur activé plasma (PECVD) sont les plus employés [9-10]. Gleine et al ont déposé des couches à gradient d'indice par LPCVD [11]. D'autres équipes de recherche [12-14] ont utilisé la PECVD à résonance cyclotronique des électrons (PECVD RCE) pour ces dépôts.

Dans notre travail nous avons eu l'opportunité d'utiliser ce dernier procédé de fabrication qui permet de déposer des couches de bonnes qualités, à basse température.

- **Description du dispositif expérimental :**

Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches à gradient d'indice à base d'oxynitride de silicium et à base de mélange  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , est un réacteur PECVD RCE. Ce réacteur a été conçu par l'équipe de Guy Hollinger, à l'Ecole Centrale de Lyon. Le bâti de dépôt est représenté par la photographie de la figure III.1 et son schéma est illustré par la figure III.2.

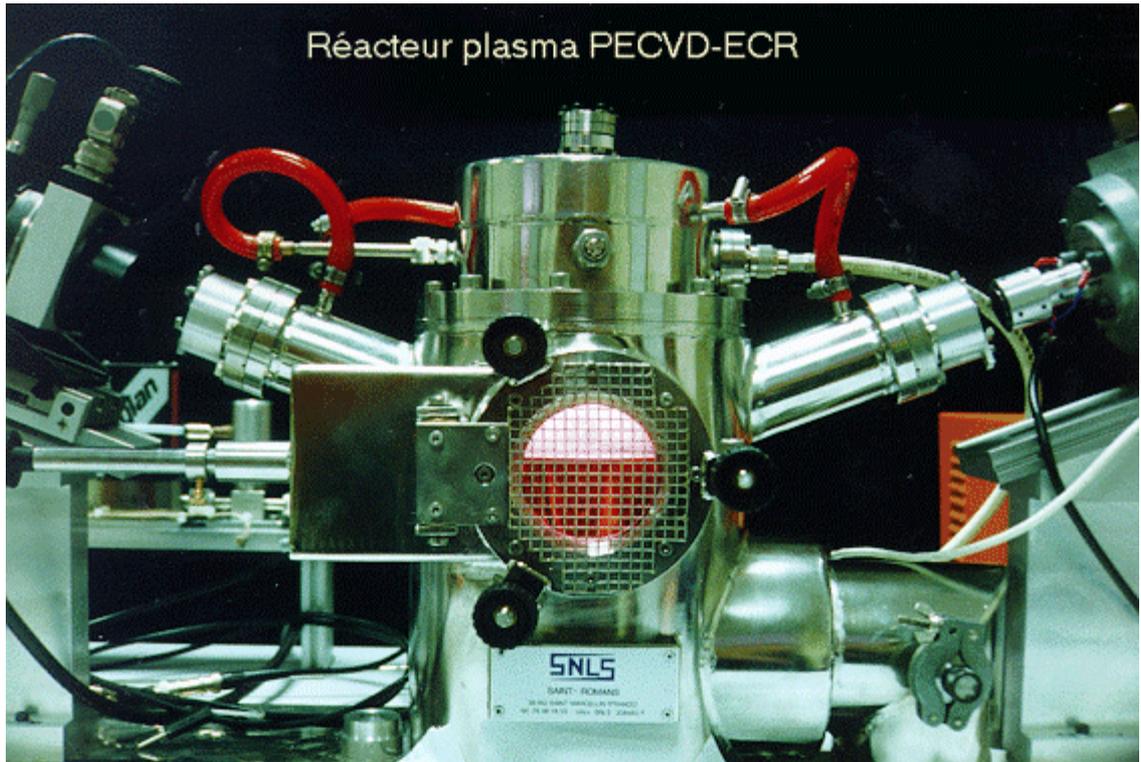


Fig. III.1 : Vue d'ensemble du réacteur PECVD RCE

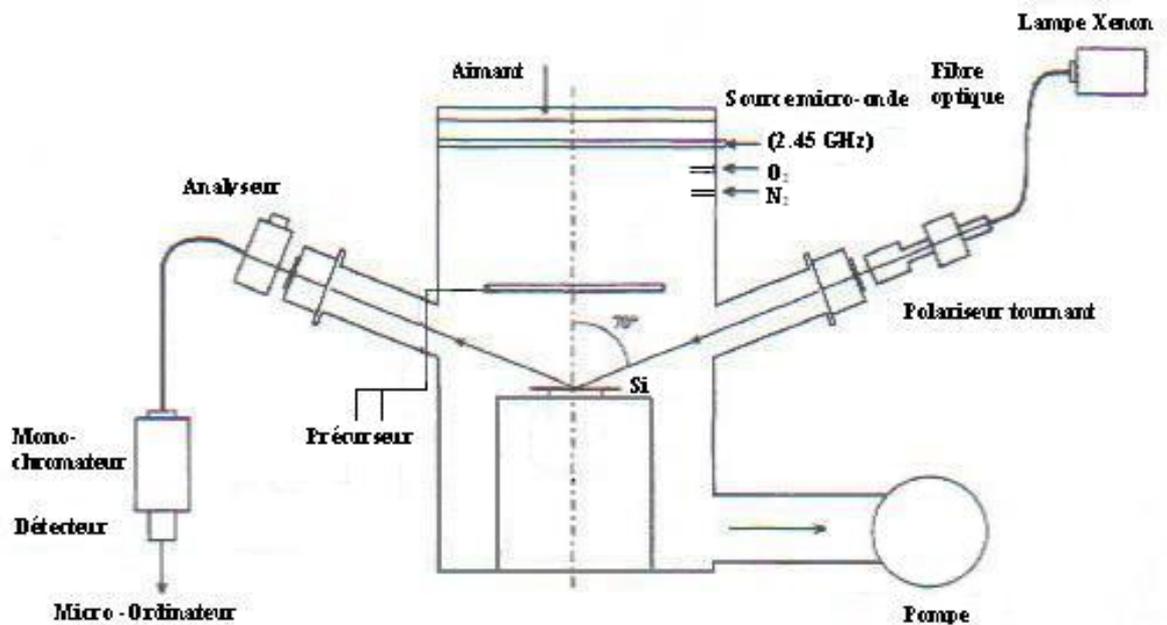


Fig. III.2 : Dispositif expérimental

La chambre de dépôt est en acier inoxydable. Un manipulateur permet de recevoir le porte-échantillon (en molybdène ou en inox de 2 pouces de diamètres) sur lequel est fixé le substrat.

Le pompage est assuré par une pompe turbomoléculaire assurant une vitesse de pompage de 450 l/s. La pression au cours des dépôts est de quelques mTorr. Elle est mesurée par une jauge MKS Baratron. Le vide de base est de  $10^{-8}$  Torr : il est mesuré par une jauge MKS à cathode froide. L'ensemble est installé sur un châssis, conçu pour minimiser les vibrations provenant des pompes et de l'environnement, afin de ne pas perturber les mesures optiques in situ [15].

La source plasma est une enceinte cylindrique dont les parois sont en nitrure de Bore. Le gradient de champ magnétique est créé par un bobinage entourant l'enceinte. Pour les deux types de matériaux ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et mélange  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) utilisés pour l'obtention des couches à gradient d'indice, le plasma est obtenu à fréquence micro onde, sous résonance cyclotronique d'électrons à 2.45 GHz, la résonance est obtenue à l'endroit où  $B=875$  Gauss. A l'intérieur de l'enceinte, le champ est pratiquement constant. A l'extérieur de l'enceinte, le champ diverge permettant l'extraction des espèces chargées vers l'échantillon. Une circulation d'eau assure le refroidissement de l'ensemble.

Le réacteur est équipé d'un ellipsomètre spectroscopique à analyseur tournant permettant de faire des mesures ellipsométrique in situ (le principe de l'ellipsométrie sera décrit au paragraphe III.3.1).

### **III.3. Méthodes de caractérisation :**

Les couches à gradient d'indice de réfraction déposées par PECVD RCE ont subi trois types de caractérisations. Caractérisation optique par ellipsométrie et spectroréflexométrie au Laboratoire LEOM à l'école centrale de Lyon, caractérisation physicochimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et caractérisation mécanique par profilomètre à stylet au Laboratoire LRPCSI à l'université de Skikda.

#### **III.3.1. Ellipsométrie :**

L'ellipsométrie est une méthode optique non destructive qui permet de caractériser les surfaces et les couches minces. Son principe est basé sur la mesure du changement de polarisation d'une onde lumineuse lorsqu'elle est réfléchi sur une surface [16]. Nous allons

commencer par développer dans ce qui suit les principes théoriques à partir des trois systèmes les plus couramment utilisés à savoir : la réflexion sur un milieu unique, la réflexion sur une surface recouverte par une couche mince, la réflexion sur une structure multicouches. Puis nous décrirons brièvement les deux modes d'utilisation de l'ellipsométrie : spectroscopique et cinétique (monochromatique).

### III.3.1.1. Principes théoriques :

#### III.3.1.1.1. Réflexion sur un milieu unique :

Considérons une onde plane de longueur d'onde  $\lambda$  se réfléchissant sur une interface plane séparant deux milieux semi – infinis (tel qu'il a été précédemment décrits au paragraphe II.2.2). En ellipsométrie on adopte la notation suivante pour décrire les composantes du vecteur champ électrique. La composante parallèle au plan d'incidence est indiquée p et la composante perpendiculaire est indiquée s (de l'allemand senkrechf) [17].

Les équations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface ambient/surface permettent d'exprimer les composantes du champ électrique réfléchi ( $E_{rp}$ ,  $E_{rs}$ ) et celles du champ transmis ( $E_{tp}$ ,  $E_{ts}$ ) en fonction des composantes du champ incident ( $E_{ip}$ ,  $E_{is}$ ):

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad \text{Eq. III.1}$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 - \tilde{n}_2 \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \quad \text{Eq. III.2}$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = t_p = \frac{2 \tilde{n}_2 \cos \phi_1}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad \text{Eq. III.3}$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_s = \frac{2 \tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \quad \text{Eq. III.4}$$

Les coefficients ( $r_p$ ,  $r_s$ ) et ( $t_p$ ,  $t_s$ ) sont appelés respectivement coefficients de Fresnel complexes de réflexion et de transmission.

L'ellipsométrie par réflexion est une technique fondée sur la mesure des états de polarisation de l'onde réfléchie et de l'onde incidente, conduisant à la détermination du coefficient complexe de réflexion  $\rho$  donné par le rapport des coefficients de Fresnel de réflexion relatifs à la polarisation p et s,

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Eq. III.5}$$

Il est souvent commode d'écrire  $\rho$  sous la forme :

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Eq. III.6}$$

Tel que  $\Psi$  et  $\Delta$  sont les angles ellipsométriques mesurables qui traduisent respectivement les variations relatives d'amplitudes et de phases, après réflexion, des champs électriques parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

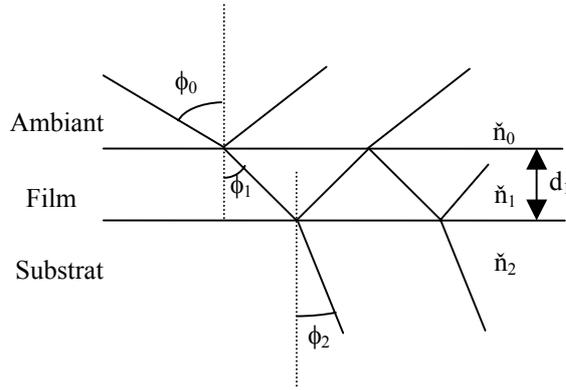
Si nous remplaçons  $r_p$  et  $r_s$  dans (Eq. III.5) par leurs expressions (Eq. III.1 et Eq. III.2) en utilisant la loi de Snell –Descartes (Eq. II.6), il est possible d'exprimer l'indice complexe du milieu 2 en fonction de  $\rho$  :

$$\tilde{n}_2 = \tilde{n}_1 \sin \phi_0 \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. III.7}$$

l'équation III.7 montre que l'indice complexe de réfraction du milieu 2 peut être déduit de la mesure de  $\rho$  si l'indice de réfraction du milieu 1 (milieu d'incidence) et l'angle d'incidence  $\phi_1$  sont connus.

### III.3.1.1.2. Réflexion d'un système ambiant –film - substrat :

Considérons le cas d'un substrat d'indice  $\tilde{n}_2$  recouvert par un film, tel qu'il est montré par la figure III.3. Nous supposons que le film d'indice  $\tilde{n}_1$  et d'épaisseur  $d_1$ , est isotrope à faces planes et parallèles. Lorsqu'une onde plane de longueur d'onde  $\lambda$  est incidente sur le film, il est nécessaire pour le calcul du champ réfléchi à la surface du film (interface milieu ambiant/film) de prendre en compte les réflexions multiples à l'intérieur de la couche.



**Fig.III.3 : Réflexion sur une surface recouverte par un film**

Les coefficients complexes de réflexion totales du système :  $r_p$  et  $r_s$  pour la polarisation p et s respectivement sont donnés par :

$$r_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-i2\delta}}{1 - r_{01p} r_{12p} e^{-i2\delta}} \quad \text{Eq. III.8}$$

$$r_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-i2\delta}}{1 - r_{01s} r_{12s} e^{-i2\delta}} \quad \text{Eq. III.9}$$

Les équations III.8 et III.9 montrent que le calcul de  $r_p$  et  $r_s$  fait intervenir : les coefficients de Fresnel aux interfaces ambient/film ( $r_{01p}$ ,  $r_{01s}$ ) et film/substrat ( $r_{12p}$ ,  $r_{12s}$ ) et  $2\delta$ , le déphasage de l'onde après un aller et retour dans la couche :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 \tilde{n}_1 \cos \phi_1 \quad \text{Eq. III.10}$$

Les coefficients  $r_{12p}$  et  $r_{12s}$  se déduisent des expressions de  $r_{01p}$  et  $r_{01s}$  données précédemment par les équations III.1 et III.2. Les angles  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont calculés en utilisant la loi de Snell-Descartes.

$\rho$  dans ce cas est égal:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Eq. III.11}$$

Les angles ellipsométrique  $\Psi$  et  $\Delta$  peuvent s'écrire en fonction des paramètres du système :

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \rho(\check{n}_0, \check{n}_1, \check{n}_2, d_1, \phi_0, \lambda) \quad \text{Eq. III.12}$$

### III.3.1.1.3. Réflexion d'un système multicouche :

Un système multicouche est un empilement de  $L$  couches minces, d'épaisseur  $d_j$  et d'indice  $\check{n}_j$ , à face planes, parallèles et isotropes. Le calcul du coefficient complexe de réflexion d'un système à  $L$  couche, par la méthode de l'addition des réflexions multiples devient peu réaliste. Ce calcul s'effectue alors en utilisant un formalisme matriciel dérivé de la formulation d'Abeles pour la propagation des ondes dans les milieux stratifiés. A ce propos Azzam et Bashara [16] proposent une approche basée sur le fait que les équations qui gouvernent la propagation de la lumière sont linéaires et que la continuité des champs tangentiels à l'interface de deux milieux isotropes peut être représenté par une matrice carrée. Les coefficients de réflexion sont déterminés en faisant intervenir deux types de matrices : les matrices interfaces qui traduisent les relations de continuité des champs aux interfaces, et les matrices propagation qui expriment la linéarité des champs se propageant dans un milieu linéaire [15].

Les notations utilisées dans ce paragraphe sont celles de la référence [16] : les exposants  $\uparrow$  et  $\downarrow$  indiquent le sens de propagation de  $E$  directe et inverse par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente.

Le champ incident ( $E_j^\uparrow$ ) et le champ réfléchi ( $E_j^\downarrow$ ) dans le milieu ambiant sont exprimés en fonction du champ transmis dans le substrat ( $E_{L+1}^\uparrow$ ). Ils sont obtenus par multiplication de proche en proche des matrices interface et propagation :

$$\begin{pmatrix} E_0^\uparrow \\ E_0^\downarrow \end{pmatrix} = I_{01} C_1 I_{12} C_2 \dots I_{LL+1} \begin{pmatrix} E_{L+1}^\uparrow \\ E_{L+1}^\downarrow \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} E_{L+1}^\uparrow \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III.13}$$

$E_{L+1}^\uparrow$  est le champ dans le substrat.  $E_{L+1}^\downarrow = 0$  car il n'y a pas d'onde réfléchie dans le substrat.

$S$  est la matrice de dispersion du système multicouche, les matrices interface et propagation sont données par :

- Matrice interface  $I_{j,j+1}$

$$\begin{pmatrix} E_j^\uparrow \\ E_j^\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ t_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^\uparrow \\ E_{j+1}^\downarrow \end{pmatrix} = I_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^\uparrow \\ E_{j+1}^\downarrow \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III.14}$$

- Matrice propagation  $C_j$

$$\begin{pmatrix} E_j^\uparrow(0) \\ E_j^\downarrow(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\delta_j} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^\uparrow(d_j) \\ E_j^\downarrow(d_j) \end{pmatrix} = C_j \begin{pmatrix} E_j^\uparrow(d_j) \\ E_j^\downarrow(d_j) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III.15}$$

Où 0 et  $d_j$  détermine le début et la fin de la  $j^{\text{ème}}$  couche (le long de la direction de propagation) et  $\delta_j$  est le déphasage donné par l'équation III.10.

Le coefficient complexe de réflexion  $\rho$  est calculé par l'équation III.11, tel que les coefficients complexes de réflexion sont :

$$r_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{S_{21s}}{S_{11s}} \quad \text{Eq. III.16}$$

Où les matrices  $S_p$  et  $S_s$  se calculent à partir de la matrice  $S$  suivant la polarisation  $p$  ou  $s$ .

### III.3.1.2. Modes d'utilisation :

Dans cette partie, nous décrivons deux types de mesures éllipsométriques : la mesure spectroscopique et la mesure cinétique monochromatique et nous détaillerons les méthodes d'exploitation des résultats.

#### III.3.1.2.1 Spectroellipsométrie :

La spectroellipsométrie consiste à faire des mesures en faisant varier la longueur d'onde sur un échantillon n'évoluant pas au cours du temps. Le résultat donne le rapport  $\rho$  en fonction de la longueur d'onde.

- Dans le cas d'un milieu unique (échantillon massif), la quantité mesurée  $\rho$  ne dépend que de l'angle d'incidence et de l'indice des matériaux [18]. l'expression de  $\rho(\lambda)$  reportée

dans l'équation III.7 donne directement la variation de l'indice complexe du matériau en fonction de la longueur d'onde.

- Dans le cas d'une surface recouverte d'une couche transparente, il s'agit de trouver l'indice du matériau et l'épaisseur. Il est possible d'analyser le problème de deux manières [15].

Puisque le système est à deux inconnues et deux équations, il existe à chaque longueur d'onde  $\lambda$  une solution  $(n_1(\lambda), d_1)$ . L'indépendance de  $d_1$  avec  $\lambda$  permet de tester la cohérence du modèle.

Une autre manière d'analyser le problème est de comparer le spectre expérimental à un spectre théorique calculé à partir d'un modèle. Cette méthode peut également s'appliquer à des systèmes multicouches. Ce type d'analyse suppose que les propriétés optiques des matériaux constituant les couches sont connus.

Pour les matériaux homogènes, il existe des ouvrages de références dans lesquels sont répertoriés les indices d'un grand nombre de matériaux [19], ces matériaux sont pris comme référence. Si le matériau étudié est un mélange de plusieurs matériaux ou si, à cause de la méthode de dépôt, sa densité est différente de celle du matériau de référence, il est possible de calculer l'indice à partir de l'approximation du milieu effectif (EMA). Tel qu'il a été précédemment mentionné au chapitre II.

- Dans le cas d'un système multicouche pour le calcul des paramètres du système à savoir, les indices et les épaisseurs des différentes couches il faut établir un modèle. Ce dernier, consiste à élaborer la structure la plus proche du système réel étudié. La structure sera donc, composée d'un empilement de couches ayant chacune une certaine épaisseur et un indice correspondant aux fractions volumiques du milieu effectif. En général, pour ne pas compliquer le modèle, le milieu effectif est limité à un mélange de deux matériaux  $A$  et  $B$ . pour un modèle à  $L$  couches, le nombre d'inconnues du système sera égal à  $2*L$  : puisque, les paramètres du modèle sont les  $L$  épaisseurs et les  $L$  fractions volumiques des composants des couches (Eq. II.29).

Des méthodes de régression sont utilisées pour trouver les paramètres du modèle qui permettront de se rapprocher des données spectroscopiques expérimentales.

Les méthodes de régression utilisées dans notre travail sont celles du simplex et de Levenberg-Marquardt [20] [21]. Elles cherchent toutes à minimiser la fonction d'erreur  $\chi^2$  qui

est la somme des carrés des différences entre les valeurs ellipsométriques expérimentales et les valeurs théoriques calculées par le modèles. La fonction  $\chi^2$  peut être représentée par [14] :

$$\chi^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (\text{tg } \psi_{\text{exp}}^i - \text{tg } \psi_{\text{th}}^i)^2 + (\cos \Delta_{\text{exp}}^i - \cos \Delta_{\text{th}}^i)^2 \quad \text{Eq. III.17}$$

Où M est le nombre de mesures ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) collecté en fonction de la longueur d'onde .

Pour valider une solution donnée par la procédure de minimisation, il faut vérifier que la solution a une réalité physique.

### III.3.1.2.2. Ellipsométrie cinétique monochromatique :

L'ellipsométrie cinétique s'utilise in situ. Elle permet de suivre en temps réel l'évolution d'un film lors de son élaboration (croissance) ou de sa destruction (gravure) [15]. La mesure ellipsométrique s'effectue pendant le dépôt du matériau à angle d'incidence et longueur d'onde fixe. Les deux paramètres indépendants  $\psi$  et  $\Delta$  sont mesurés au cours du temps. L'interprétation des mesures ellipsométriques s'appuie sur le modèle ambiant / films / substrat. Lors du dépôt d'une couche homogène transparente d'indice  $n_1$ , le coefficient complexe  $\rho$  dépend de l'épaisseur du film : cette épaisseur apparaît uniquement dans l'exponentielle complexe  $e^{-i2\delta}$  (eq. III.8 et III.9).

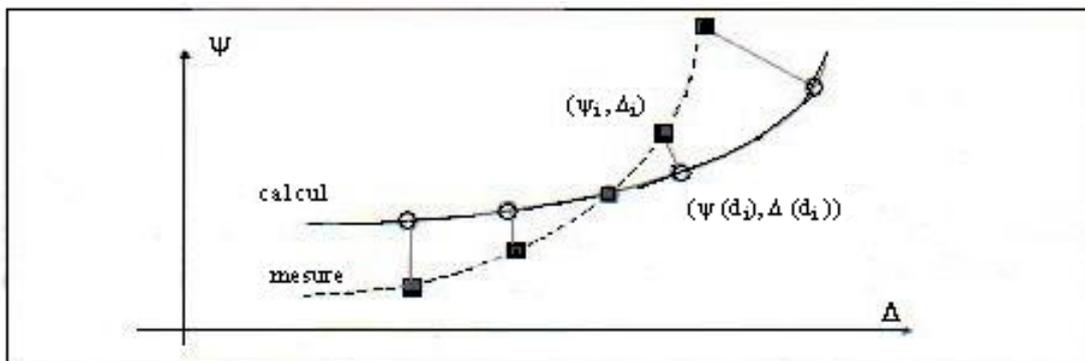
Deux manières sont possibles pour représenter l'évolution des paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  : soit ils sont tracés en fonction du temps, soit  $\Delta$  est tracé en fonction de  $\psi$  (le temps est alors un paramètre implicite). La méthode qui permet d'obtenir les paramètres de la couche est appelée méthode des trajectoires.

- **Méthode des trajectoires [22][23] :**

Cette méthode suppose que les films considérés sont homogènes et uniformes en épaisseur. Le système peut être décrit en utilisant les indices optiques des 3 milieux (le milieu ambiant, la couche et le substrat) et l'épaisseur de la couche. Les indices du substrat et du milieu ambiant sont connus.

Prenons le cas d'un dépôt : la mesure ellipsométrique du dépôt correspond à un ensemble de  $M$  mesures de  $\psi$  et  $\Delta$  prises pour  $M$  différentes épaisseurs de la couche  $d_i$  (inconnues) en considérant que l'indice optique de la couche ne varie pas avec l'épaisseur (la couche est homogène) les  $M$  mesures de  $\psi$  et  $\Delta$  sont effectuées à longueur d'onde fixe. Pour illustrer la méthode, la figure III.4 représente les valeurs expérimentales  $(\psi_i, \Delta_i)$  obtenues pour différentes épaisseurs.

En affectant une valeur arbitraire à l'indice de la couche, il est possible de calculer une trajectoire de  $\psi$  et  $\Delta$  en fonction de l'épaisseur  $d$  : cette trajectoire calculée  $(\psi(d), \Delta(d))$  est aussi représentée par la figure III.4.



**Fig. III.4 : Méthode des trajectoires pour retrouver l'indice et l'épaisseur  $d$  d'une couche**

A chaque point expérimental  $(\psi_i, \Delta_i)$ , on associe le point le plus proche  $(\psi(d_i), \Delta(d_i))$  de la trajectoire calculée : ce point correspond à une épaisseur  $d_i$  (Fig. III.4). De cette façon, on définit une fonction d'erreur entre la trajectoire théorique et les mesures expérimentales comparable à celle de l'équation III.17.

Cette expression ne dépend que de l'indice du film : le minimum de la fonction d'erreur permet d'obtenir l'indice du film. L'ensemble des  $M$  épaisseurs  $d_i$  obtenues permettent d'obtenir la valeur de l'épaisseur au cours du dépôt : comme les valeurs expérimentales sont généralement associées à un temps de dépôt, il est ainsi possible de tracer la cinétique du dépôt en traçant les épaisseurs  $d_i$  en fonction du temps.

Cette méthode peut s'appliquer à n'importe quelle longueur d'onde. Comme l'épaisseur ne dépend pas de la longueur d'onde, une mesure faite avec différentes longueurs d'onde peut permettre de contrôler la validité du modèle utilisé.

Graphiquement, il est possible de prévoir les caractéristiques de l'indice de la couche grâce à la forme de la trajectoire. En particulier, les changements d'indice en cours de dépôt sont facilement visualisés par les écarts de la trajectoire.

Pour les films homogènes transparents, la trajectoire  $(\psi, \Delta)$  se reboucle sur elle-même pour une certaine épaisseur  $d_{\lambda, \phi}$ . En effet, puisque l'indice de la couche et  $\delta$  sont réels,  $e^{-i2\delta}$  est  $2\pi$  périodique, par conséquent  $\rho$  est aussi  $2\pi$  périodique. L'épaisseur périodique se calcule facilement : c'est l'épaisseur pour laquelle  $\delta = \pi$ . Inversement, une trajectoire qui se reboucle sur elle-même indique que le film est homogène et transparent [15].

### III.3.2. Réflectométrie :

Les facteurs de réflexion des revêtements déposés sont mesurés par réflectance spectroscopique, utilisant un spectrophotomètre UV- visible- proche infrarouge de type Cary-5G. Les valeurs mesurées sont comparées aux résultats obtenus par simulation. Dans cette dernière, la dispersion et l'absorption des matériaux sont prises en compte.

L'ajustement des spectres théoriques aux mesures expérimentales peut être utilisé pour déterminer les épaisseurs et les indices des films déposés. La fonction d'erreurs s'écrit généralement :

$$\chi^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (R_{\text{exp}}^i - R_{\text{th}}^i)^2 \quad \text{Eq. III.18}$$

### III.3.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

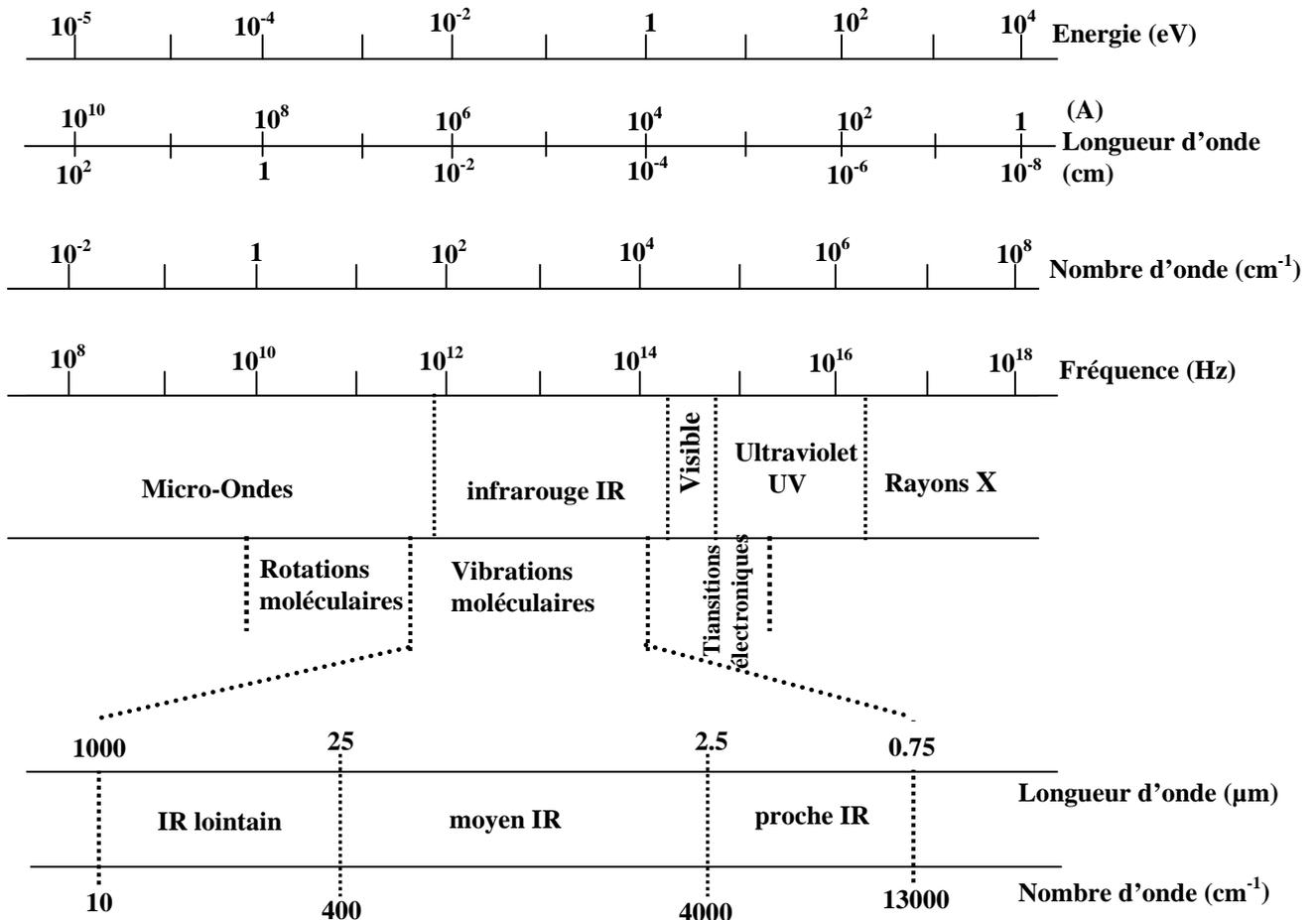
#### III.3.3.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule [24]. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé [25].

En effet, l'infrarouge couvre une section du spectre électromagnétique entre 0.78 et 1000  $\mu\text{m}$  [26,27]. Ce qui correspond en nombre d'onde à l'intervalle 13000 – 10  $\text{cm}^{-1}$  (voir

figure (III.5)). Ceci en sachant que la relation reliant la longueur d'onde au nombre d'onde est donnée par :

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\lambda \text{ (}\mu\text{m)}} \quad \text{Eq. III.19}$$



**Fig. III.5 : Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique**

Cependant, La gamme spectrale sur laquelle s'étend la mesure du signal en spectroscopie infrarouge va de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> soit de 2.5 à 25 μm, gamme correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toute fois, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la masse des atomes et des énergies de liaisons entre eux [28]. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée

correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

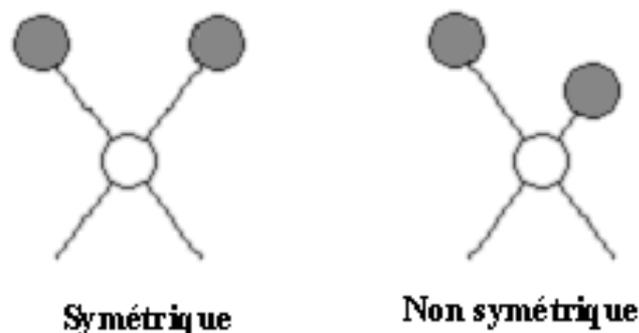
Dans l'analyse par FTIR un faisceau de rayonnement infrarouge est envoyé sur l'échantillon et on mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe (ce qui permet de tirer des informations qualitatives) et les intensités de l'absorption (informations quantitatives). Ces intensités sont exprimées soit par la transmittance (T), qui représente le rapport entre la puissance de la radiation transmise (I) et la puissance incidente sur l'échantillon ( $I_0$ ), soit l'absorbance qui est le logarithme à base 10 de la transmittance :

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10}(T) = -\log_{10}(I/I_0) \quad \text{Eq. III.20}$$

### III.3.3.2. Vibration moléculaire :

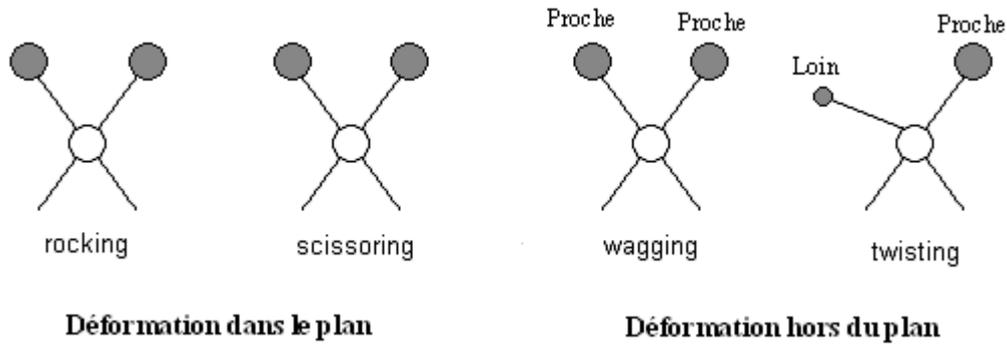
Les positions des atomes dans les molécules ne sont pas fixes, ils sont sujets de nombreuses vibrations différentes. Qui sont classées en deux catégories : les vibrations de valence et de déformation.

*III.3.3.2.1. Vibration de valence (Stretching) :* dans ce type de vibration la distance inter atomique varie le long de l'axe de la liaison. Elle est symétrique ou non symétrique (voir figure III.6).



**Fig. III.6 : Vibration de valence symétrique et non symétrique [26]**

*III.3.3.2.2. Vibration de déformation (Bending) :* dans cette catégorie l'angle formé par deux liaisons varient périodiquement. Il y existe quatre types de déformation qui sont représentés par la figure III.7.



**Fig. III.7: Les différents types de vibrations de déformation [26]**

Par la technique FTIR il est possible de caractériser, identifier et quantifier plusieurs substances. C'est une technique analytique capable d'obtenir les spectres d'une large gamme de solides, liquides et gaz. Cependant, dans plusieurs cas pour obtenir un spectre de bonne qualité il est nécessaire que l'échantillon soit préparé auparavant. Cette phase de préparation est éliminée suite à l'utilisation de la technique de la réflexion totale atténuée dont le principe est expliqué au paragraphe ci-dessous.

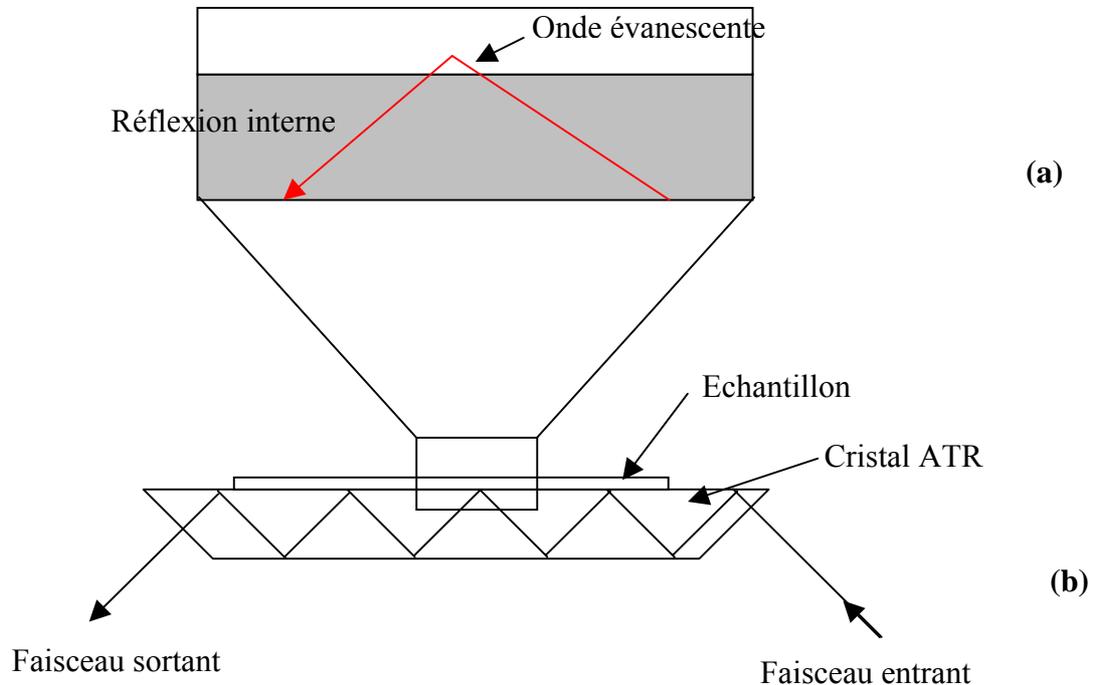
### III.3.3.3. Réflexion totale atténuée horizontale (HATR)

La méthode de la réflexion totale atténuée (ATR) est basée sur le principe de la mesure des changements qui se produisent sur un faisceau infrarouge par réflexion interne totale lorsque le faisceau pénètre dans l'échantillon (voir figure III.8) [29]. Un faisceau infrarouge est orienté sur un cristal optiquement dense ayant un indice de réfraction élevé avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique donné par :

$$\sin t = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{Eq.III.21}$$

Cette réflexion interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon mis en contact avec le cristal. Cette onde évanescente dépasse pour quelque micron seulement la surface du cristal et pénètre dans l'échantillon (figure III.8a) [29-32]. Dans les régions du spectre infrarouge où l'échantillon absorbe l'énergie, l'onde évanescente sera atténuée. L'énergie atténuée de chaque onde évanescente se répercutera, donc sur le

faisceau infrarouge, qui quitte par la suite le cristal et passe au détecteur du spectromètre IR générant le spectre IR observé.



**Fig.III.8 : (a) Onde évanescente  
(b) Réflexion interne totale à l'interface d'un cristal ATR**

Pour que cette technique donne des résultats satisfaisants, il faut que les deux conditions suivantes soient respectées :

- L'échantillon soit en contact direct avec le cristal ATR car l'onde évanescente pénètre dans une faible profondeur de l'échantillon.
- L'indice de réfraction du cristal (prisme) devrait être significativement grand par rapport à celui de l'échantillon sinon le rayon lumineux au lieu de subir une réflexion interne dans le cristal, il sera transmis. Typiquement, les matériaux les plus souvent utilisés sont le Sélénium de Zinc (ZnSe) et le Germanium (Ge) [29-31, 33].

L'unité de mesure ATR conventionnelle adopte une configuration à prisme vertical, cependant dans un système Horizontal ATR un prisme de la même forme est placé horizontalement tel qu'il est montré par la figure III.8 b [34].

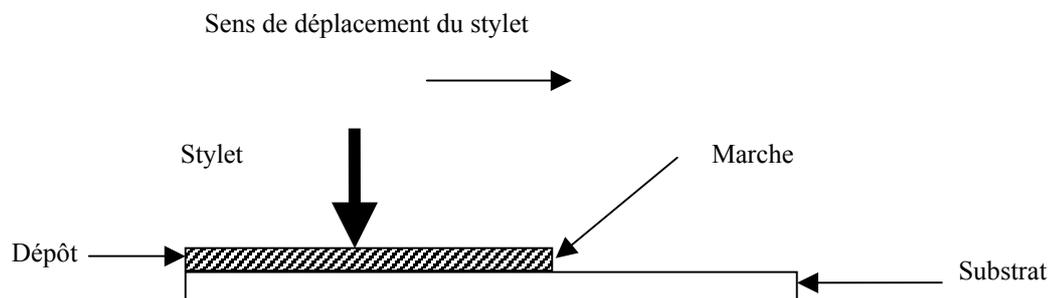
Nos mesures FTIR sont faites par un spectromètre SHIMADZU 8300 opérant en réflexion totale atténuée horizontale (HATR) en utilisant un cristal en ZnSe. Les spectres d'absorptions ont été pris à température ambiante dans la gamme  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de  $8 \text{ cm}^{-1}$ .

### III.3.4. Mesure de l'épaisseur : utilisation du profilomètre

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3. Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant : l'échantillon se déplace sous un stylet à pointe diamantée dont les translations verticales traduisant le profil du dépôt sont transformées en tensions électriques à l'aide d'un transformateur différentiel. Un convertisseur analogique / numérique permet de stocker les résultats obtenus sous forme numériques. Les informations enregistrées peuvent être visualisées sur un écran vidéo, traitées, puis imprimées.

La mesure de l'épaisseur par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon pendant la phase de dépôt, entre une zone recouverte (dépôt) et une autre non recouverte (figure III.9) [35-38]. Cette marche est obtenue grâce à un cache placé sur une extrémité du substrat.

Dans notre cas cette marche n'était pas réalisée pendant la phase dépôt, nous l'avons réalisé après par gravure chimique dans l'acide fluorhydrique (HF) d'une extrémité de l'échantillon.



**Fig. III.9 : Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre**

### III.4. Détails expérimentaux :

Pour pouvoir valider le modèle que nous avons proposé pour la simulation du comportement optique des films à gradient d'indice à base d'oxynitride de silicium et de mélange  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Nous avons déposé et caractérisé (par ellipsométrie et réflectométrie) des échantillons d'oxynitride de silicium, la confrontation des spectres mesurés et calculés permet la validation du modèle. Alors, nous allons commencer par la description des paramètres des différents dépôts réalisés.

#### III.4.1. Paramètres de dépôt des couches homogènes :

- *Dépôt d'oxynitrides :*

Les couches d'oxynitride sont réalisées dans le réacteur précédemment décrit. Le gaz du plasma est constitué d'un mélange d'azote et d'oxygène. Le silane est utilisé comme précurseur de silicium. Puisque l'oxygène est très réactif, il est facile de fabriquer un oxynitride ayant une concentration d'oxygène élevée. Par contre, la fabrication d'un oxynitride riche en azote est plus délicate car elle nécessite de travailler avec des faibles rapports de gaz  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . Ainsi, les couches d'oxynitrides peuvent être déposée dans les conditions expérimentales suivantes : les flux de silane et d'azote sont maintenus à 4sccm et 20 sccm respectivement, pour des rapports de gaz  $\text{O}_2/\text{N}_2$  allant de 0.025 jusqu'à 0.25 (ou plus). Ces flux gazeux sont contrôlés par automate. La pression totale dans la chambre de dépôt est de l'ordre de 1.5 mTorr.

- *Dépôt d'oxydes :*

La méthode usuelle pour obtenir des oxydes par PECVD utilise un plasma  $\text{O}_2$ . Pour obtenir des oxydes de silicium ou de titane deux gaz précurseurs ont été utilisés : le tetraethoxysilane (TEOS,  $(\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ ) et l'isopropoxide de titane (TIPT,  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ). Ces précurseurs présentent l'avantage d'être très simples à utiliser : n'étant pas des produits dangereux (comparativement au  $\text{SiH}_4$  par exemple) ils se volatilisent à basse température (entre l'ambiante et  $60^\circ\text{C}$ ). D'autre part, les films obtenus présentent une faible contamination au carbone [39].

Un flux d'Azote saturé en vapeur de TIPT permet l'acheminement de ce précurseur à la chambre d'oxydation. Les vapeurs de TEOS ont un deuxième accès au bâti. Pour éviter la

condensation des gaz précurseurs dans les lignes, celles-ci sont chauffées à 100°C. Les flux gazeux (TEOS, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) sont contrôlés par automate. La pression mesurée pendant le dépôt est typiquement de l'ordre de 1mTorr. La température des échantillons peut être réglée entre la température ambiante et 400°C. Tous les dépôts ont été effectués sur des substrats de silicium monocristallin orienté (100). Aucune polarisation n'a été appliquée.

#### III.4.2. Paramètres de dépôt des couches à gradient d'indice :

- *Fabrication des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>*

Le dépôt d'oxynitrides s'effectue dans les mêmes conditions que la silice ou le nitrure, à partir du silane (SiH<sub>4</sub>) comme gaz précurseur. Cependant le plasma est constitué d'Azote et d'oxygène. La méthode la plus simple pour réaliser des films à gradient d'indice est de modifier la composition de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en faisant varier le rapport des gaz dans le plasma pendant le dépôt. L'oxygène étant beaucoup plus réactif que l'azote, une faible variation du flux de O<sub>2</sub> peut provoquer une grande variation d'indice. Pour cette raison, il est plus commode d'élaborer un gradient d'indice en gardant un débit d'azote constant pendant que le flux d'oxygène varie (typiquement entre 0.5 et 8 sccm). Les flux de silane et d'azote sont maintenus à 4sccm et 20 sccm respectivement. La pression totale dans la chambre de dépôt est de l'ordre de 1.5 mTorr. Les substrats de silicium orientés (100) chauffés à 200°C, sont disposés à 15 cm de la source RCE.

- *Fabrication des couches à gradient d'indice à base de mélange SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> :*

Pour réaliser des couches à gradient d'indice des conditions semblables à celle décrites pour le dépôt des couches homogènes sont adoptées : La température de l'échantillon est maintenue à 100° C pendant le dépôt. La pression dans le bâti est autour de 1 mTorr. Le flux de TIPT est réglée entre 0.5 et 1 sccm. Le TEOS est introduit à faible flux typiquement (0.5 sccm) en même temps que le TIPT avant d'activer le plasma d'oxygène (flux d'O<sub>2</sub> : entre 2 et 8 sccm). Le TIPT réagit beaucoup plus rapidement que le TEOS avec l'oxygène on obtient dans ces conditions essentiellement de l'oxyde de titane. Pour réaliser un gradient d'indice il faut, qu'au cours du dépôt, le débit de TEOS augmente progressivement alors que le flux d'azote véhiculant le TIPT diminue, jusqu'à arrêt total de l'apport en TIPT. Dans ces conditions on obtient un gradient d'indice décroissant du substrat vers le milieu ambiant.

### III.5. Conclusion :

La technique de dépôt utilisée pour la fabrication des couches à gradient d'indice a été décrite. C'est une technique CVD assistée par plasma micro-onde à résonance cyclotronique des électrons. Nous avons aussi présenté le principe des différentes techniques de caractérisations employées pour la détermination des propriétés des films élaborés et permettant la validation du modèle que nous avons proposé.

Dans le prochain chapitre est testé la validation du modèle proposé par confrontation des spectres mesurés par ellipsométrie et réflectométrie aux spectres simulés.

## Références bibliographiques

- [1] P. G. Snyder, Y. Xiong, A. Woollam, G. A. Al-Jumaily and F. J. Gagliardi, « Greded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.10, N° 4, p. 1462-1466, 1992.
- [2] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.* , Vol. 180-181, p. 616-620, 2004.
- [3 ] L. Pinard, J. M. Mackowski, « Synthesis and physicochemical characterisation of silicon oxynitride thin films prepared by Rf magnetron sputring », *Appl. Opt.* Vol. 36, N°22, p. 5451-5459, 1997.
- [4] J. Rivory, « Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry », *Thin solid films*, N° 313-314, p. 333-340, 1998.
- [5] M. F. Ouellette, R. V. Lang, K. L. Yan, R. W. Bertram, R. S. Owles, D. Vincent, «Experimental studies of inhomogeneous coatings for optical applications », *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 9, N° 3, p. 1188-1192, 1991.
- [6] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Gallas, G. Vuye, J. Rivory, « Optical properties of mixed  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  films, from infrared to ultraviolet », *Adva. Opti. Interfer. Coat.*, Europto series, Vol. 3738, p. 188-196, 1999.
- [7] D. Souche, S. Fisson, V. Nguyen Van, G. Vuye, Y. Wang-Leprince, F. Abelès, J. Rivory, «Relationship between mixed  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  films and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  interfaces. A combination of spectroscopic ellipsometry and photoemission spectroscopy », *Optical Interference Coatings Topical Meeting*, Tucson-Arizona, 7 - 12 June, 1998
- [8] B. Gallas, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, «  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  interfaces studied by ellipsometry and x-ray photoemission spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, N°4, p. 1922-1928, 2002.

- [9] M. Kildemo, «Real-time monitoring and growth control of Si-gradient-index structures by multriwavelength ellipsometry », *Appl. Opt.* ,Vol. 37, N°1, p.113-123, 1998.
- [10] S. C. Gujrathi, D. Poitras, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, « ERD-TOF characterization of silicon-compound multilayer and graded-index optical coating», *Nuc. Inst. Meth. Phy. Res. B*, N° 118, p. 560-565, 1996.
- [11] W. Gleine, J. Müller, « Low – pressure chemical vapor deposition silicon oxynitride films for integrated optics », *Appl. Opt.* , Vol. 31, N°12, p. 2036-2040, 1992.
- [12] P. V. Bulkin, P. L. Swart, B. M. Lacquet, « Properties and applicationsof electron cyclotron plasma deposited  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  films with graded refractive index profiles », *J. Non-Cryst. Sol.* , Vol. 187, p. 484-488, 1995.
- [13] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, N° 4, p. 2088-2094, 1997.
- [14] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Characterisatuon of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsometry », *Thin solid films*, N° 313 – 314, p. 384-388, 1998.
- [15] A.S. Callard, «Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique », Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon - France, 1996.
- [16] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, «Ellipsometry and polarized light», North-Holland, Amsterdam, 1989.
- [17] D. E. Aspnes, «The accurate determination of optical properties by ellipsometry», in *Handbook of optical consants of solids*, éd. E. D. Palik, Acadimic Press Handbook Series, Orlando, p. 89-114, 1985.
- [18] « Les fondamentaux : L'ellipsométrie spectroscopique »  
<http://www.france-optique.org/revue/articles%202002/Fondamentaux-7-Ellipsometri.pdf>

- [19] Handbook of optical constants of solids, éd. E. D. Palik, Academic Press Handbook Series, Orlando, 1985.
- [20] Modèles non-linéaires: Méthode de Levenberg-Marquardt  
<http://www.lesia.obspm.fr/plasma/SBT/node35.html>
- [21] Sam Roweis, « Levenberg-Marquardt Optimization »  
<http://www.cs.toronto.edu/~roweis/notes/lm.pdf>
- [22] J. B. Theeten, D. E. Aspnes, «Ellipsometry in thin film analysis », Ann. Rev. Mater. Sc., N°11, p. 97-122, 1981
- [23] A. Gagnaire, J. Joseph, A. Etcheberry, « Spectroellipsometry study of the electrochemical modification of InP », J. Electrochem. Soc., Vol. 134, N° 10, p. 2475-2478, 1987.
- [24] Thibaut HAURE « couches multifonctionnelles par procédé multitechnique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges- France, 2003.
- [25] «Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) »  
<http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>
- [26] « Infra red Absorption Spectroscopy - Theoretical Principles »  
<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/irspec1.htm>
- [27] «Infrared spectroscopy »  
[www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf](http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf)
- [28] «Infrared spectroscopy»  
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
- [29] « FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR) »  
<http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/007024A-FTIRspectroscopyATR-TechnicalNote.pdf>
- [30] « Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FT-IR) Spectrometry»  
[http://www.micromemanalytical.com/ATR\\_Ken/ATR.htm#ATR/IR%20Spectra%20of](http://www.micromemanalytical.com/ATR_Ken/ATR.htm#ATR/IR%20Spectra%20of)

[%20CA%20and%20TFC%20PA/Attenuated Total Reflectance Fourier Spectroscopy \(ATR-FTIR\).html](#)

- [31] M. D. Mirouze, « L'apport de l'infrarouge à l'analyse », AVH Association – 5<sup>th</sup> Symposium, Reims- France, 1998
- [32] M. Meurens, « Amplification spectrale dans l'analyse des sucres par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier », AVH Association – 5<sup>th</sup> Symposium, Reims- France, 1998.
- [33] Application of Horizontal ATR, SHIMATZU Application note.
- [34] H. Phan, « Analysis of polymers using attenuated total reflectance FTIR spectroscopy » <http://www.midac.com/apnotes/Ap-108.PDF>
- [35] S. Liebus, « Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs micro-ondes accordables en fréquence », Thèse de Doctorat, Université de Limoges- France, 2003.
- [36] M. Verite, « Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques », Thèse de Doctorat, Université de Limoges- France, 2002.
- [37] M. Valetas, « Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : étude des Samarium -Cobalt et des Néodyme – Fer -Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron », Thèse de Doctorat, Université de Limoges- France, 2002.
- [38] S. Benahmed-Rebiai, « Etude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosiliciés déposés par plasma froid », Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2003.
- [39] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflective coating », J. Non-Crystal. Sol., N° 216, p. 129-136, 1997.
- [40] A. Mahdjoub, L. Zighed, « Nouvelle conception de revêtements antiréfléchissants à gradient d'indice de réfraction à base d'oxy-nitride de silicium. Application aux cellule solaires », Revue internationale d'héliotechnique, N°29, p. 10-25, printemps 2004.

## **IV.1. Introduction :**

La mise en œuvre des techniques de caractérisation présentées au chapitre précédent, va nous permettre d'une part, de connaître la composition et l'homogénéité des couches élaborées. D'autre part, elle nous permet de valider le modèle que nous avons proposé. Ceci par confrontation des résultats obtenus par simulations aux mesures de réflectivités et ellipsométriques d'un échantillon à gradient d'indice de réfraction à base d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) déposé par PECVD RCE.

Par la suite, nous avons proposé différents profils que nous avons optimisé pour déterminer les paramètres qui permettent d'obtenir le meilleur revêtement antireflet.

Le choix des oxynitrides est justifié par les propriétés de ces composés intermédiaires entre la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ainsi, les oxynitrides présentent les qualités diélectrique et mécanique de la silice et l'avantage de pouvoir servir de barrière de diffusion aux impuretés que présente le nitrure de silicium [1]. D'autre part, ils sont transparents dans le visible et le proche infrarouge. En variant les proportions d'oxygène et d'azote, il est aussi possible de faire varier leur indice de réfraction entre l'indice de  $\text{SiO}_2$  égal à 1.457 (à 633nm) et l'indice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  égal à 2.015 (à 633nm) [2].

L'utilisation des mélanges d'oxydes de silicium et de titane permet d'obtenir des gradient d'indices plus important, variant entre 2.25 et 1.457 à 633 nm.

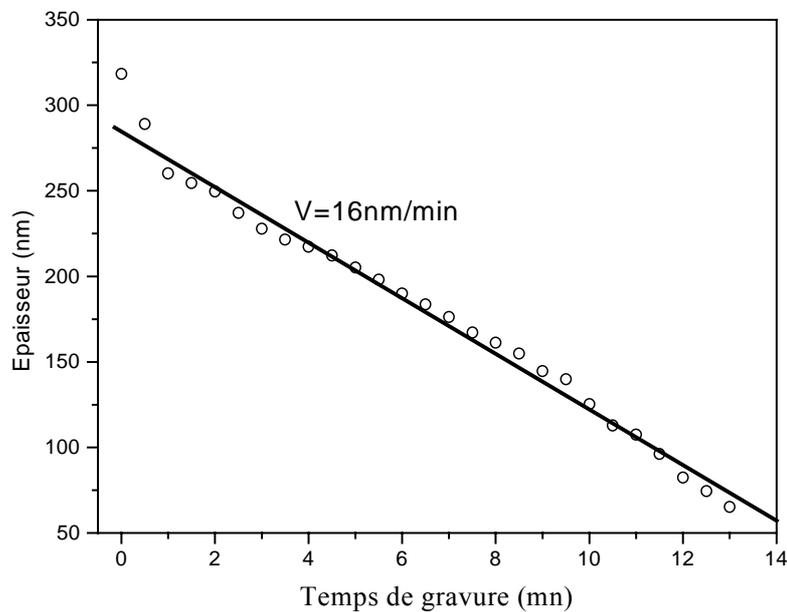
## **IV.2. Caractérisation :**

Pour mettre en évidence la possibilité de fabriquer des couches à gradient d'indice de réfraction, nous avons caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et par profilométrie deux échantillons de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  déposés sur du Si orienté (100) dans les conditions expérimentales précédemment décrites au paragraphe III.4 : les flux de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{N}_2$  sont maintenus à 4sccm et 20 sccm respectivement, La pression totale dans la chambre de dépôt est de l'ordre de 1.5 mTorr et la distance source-échantillon est de 15 cm.

L'échantillon Ox35 est déposé à débits d'oxygène constants (flux de  $O_2=1\text{sccm}$ ), alors que l'échantillon Ox30 est déposé à débit d'oxygène décroissant de 6 sccm à 1 sccm. Ces deux échantillons ont subi une gravure à l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 1%. Après chaque gravure (pendant 30s) une mesure d'épaisseur est faite par profilométrie et un spectre FTIR est relevé.

#### IV.2.1. Couche homogène (Echantillon Ox35) :

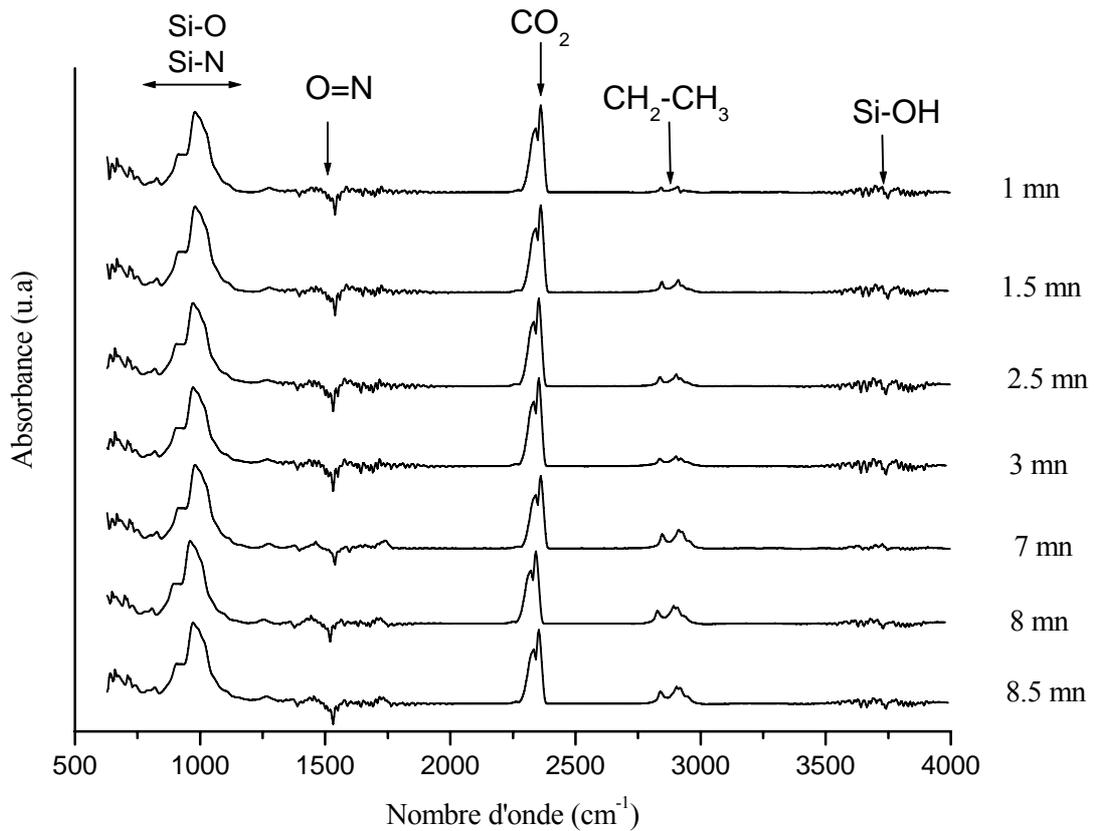
La mesure répétée de l'épaisseur restante après chaque 30s de gravure de l'échantillon Ox35 a donné le profil de la figure IV.1.



**Fig. IV.1 : Cinétique de gravure de la couche de  $SiO_xN_y$  de l'échantillon Ox35.**

Cette figure montre une vitesse de gravure importante pendant la première minute de décapage. Cela s'explique par l'oxydation et l'hydratation de la couche superficielle au contact de l'atmosphère ambiante. Cette couche moins dense et donc dissoute rapidement.

Après une minute de décapage, la gravure devient moins rapide et uniforme pour le reste de la couche déposée. La vitesse de gravure est d'environ 16 nm/min. Cela nous pousse à penser que l'échantillon Ox35 est un oxynitride homogène donc à indice de réfraction constant. Les mesures faites par FTIR sur le même échantillon après chaque étape de gravure sont présentées par la figure IV.2.



**Fig. IV.2 : Spectre FTIR relevé sur l'échantillon Ox35 après chaque opération de gravure.**

La figure IV.2 montre que les spectres obtenus ont la même allure. Nous remarquons dans tous les spectres la présence d'un bruit vers  $1550\text{ cm}^{-1}$  associé à la liaison O=N [3]. La large bande vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une liaison Si-OH [4-5]. Le pic vers  $2340\text{ cm}^{-1}$  est dû à la présence de  $\text{CO}_2$  dans la chambre de mesure [4] et la vibration vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  est due aux modes élongation des liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ . Le pic centré à  $1000\text{ cm}^{-1}$  est celui qui contient l'information concernant les différentes liaisons Si-O-Si et Si-N. De ce fait, nous avons analysé en détails le pic centré sur  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons donc décomposé ce pic en trois gaussiennes tel qu'il est représenté par la figure IV.3. Le 1<sup>er</sup> pic situé vers  $900\text{ cm}^{-1}$  est lié à la liaison Si-N, le 2<sup>ème</sup> pic centré sur  $980\text{ cm}^{-1}$  est lié à la liaison Si-O et le 3<sup>ème</sup> pic situé vers  $1060\text{ cm}^{-1}$  est lié au mode stretching (TO) de la liaison Si-O-Si [4].

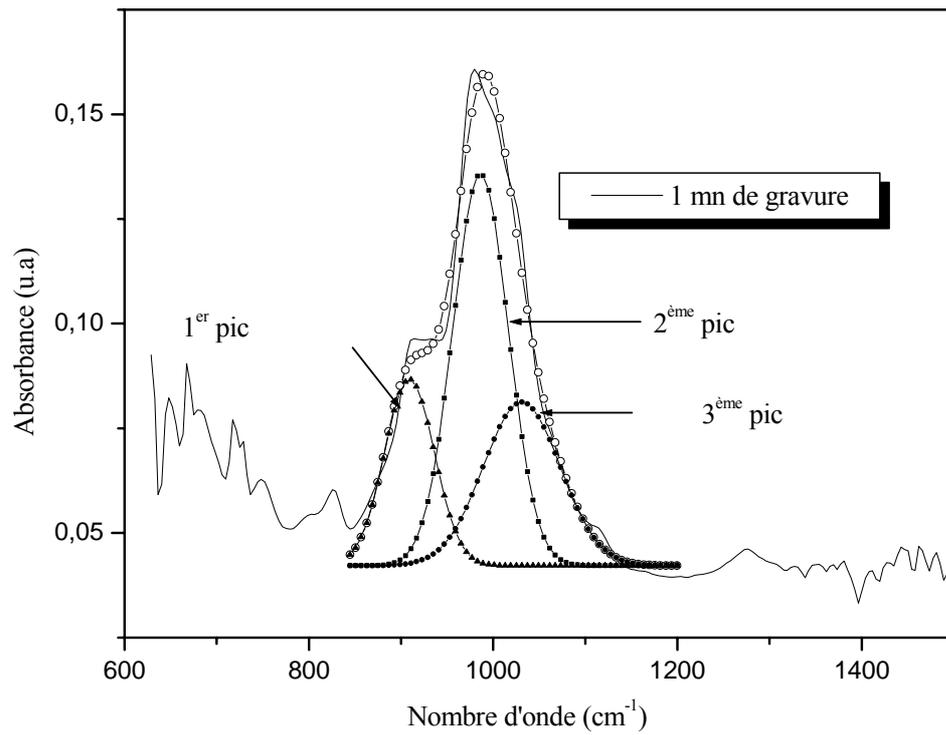


Fig. IV.3 : Déconvolution du pic centré sur 1000 cm<sup>-1</sup> en trois gaussiennes.

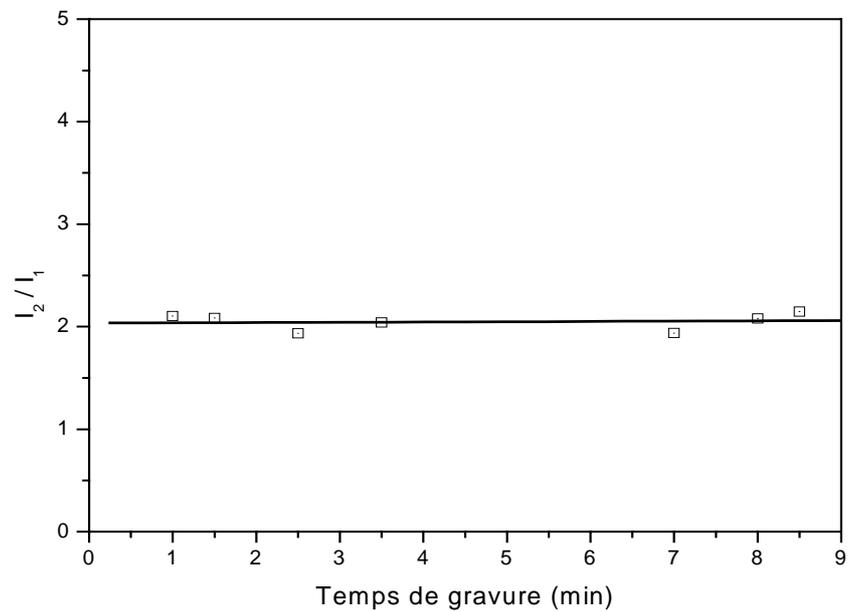
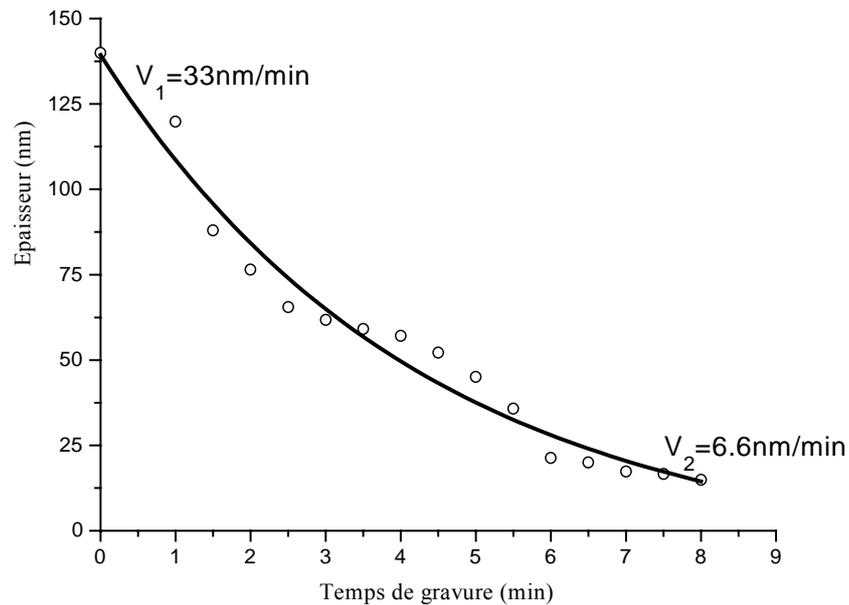


Fig. IV.4 : Rapport des intensités du 2<sup>ème</sup> et du 1<sup>er</sup> pic en fonction du temps de gravure de l'échantillon Ox35.

La figure IV.4 montre que le rapport des intensités  $I_2/I_1$  est presque constant en profondeur de la couche d'oxyniture ce qui confirme notre première conclusion sur l'homogénéité de la composition chimique de l'échantillon Ox35.

#### IV.2.2. Couche à gradient d'indice (Echantillon Ox30)

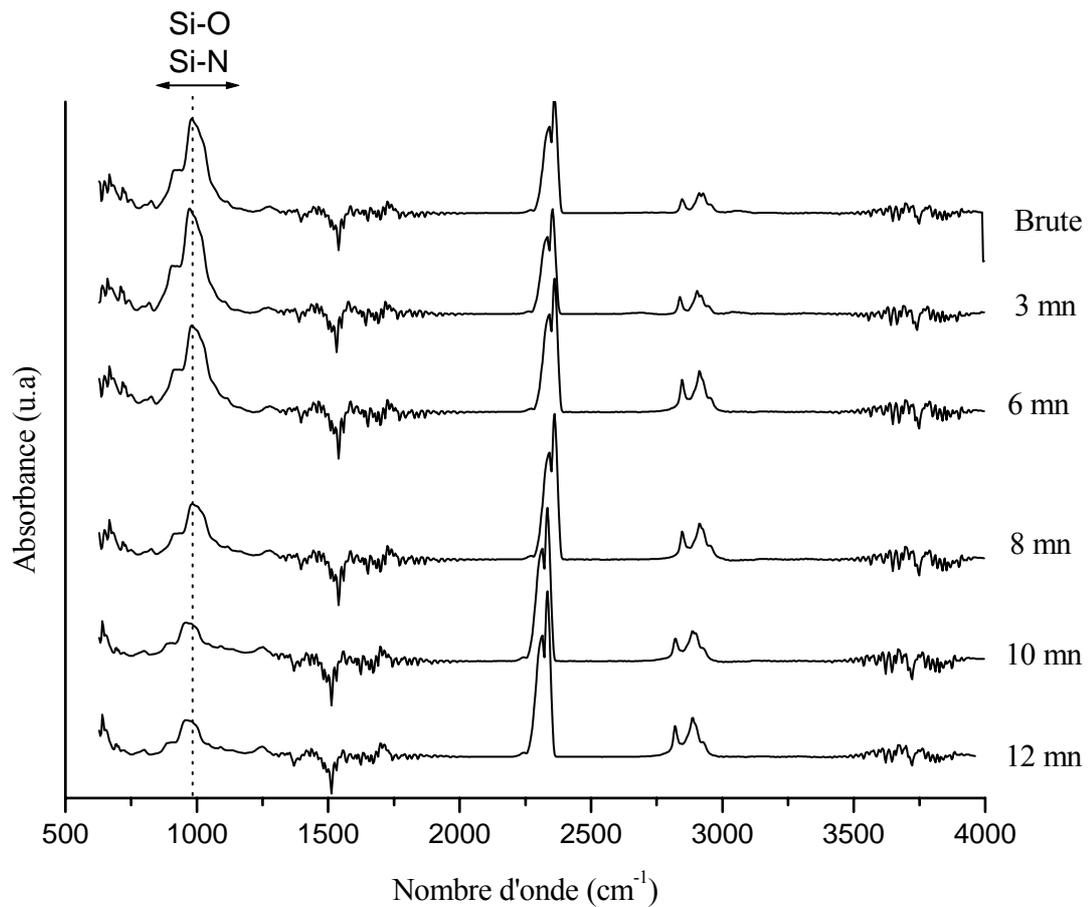
Dans l'analyse de l'échantillon Ox30 nous avons procédé d'une manière similaire à celle de l'échantillon Ox35. Des gravures successives dans la même solution de HF dilué à 1% sont suivies à chaque fois par une mesure d'épaisseur par profilométrie et du relevé d'un spectre FTIR.



**Fig. IV.5: Cinétique de gravure de la couche de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  de l'échantillon Ox30.**

La figure IV.5 montre une variation non linéaire de l'épaisseur restante en fonction du temps de gravure. C'est-à-dire, dans ce cas la vitesse de gravure est variable en fonction de l'épaisseur de la couche. Cette vitesse passe de 33 nm/min en début de la gravure à 6.6 nm/min à la fin du décapage. Ceci nous permet en premier temps de dire, que la couche d'oxyniture déposée est une couche inhomogène dont la composition varie en fonction de l'épaisseur.

Les spectres FTIR mesurés après chaque gravure de l'échantillon Ox30 sont représentés par la figure IV.6.

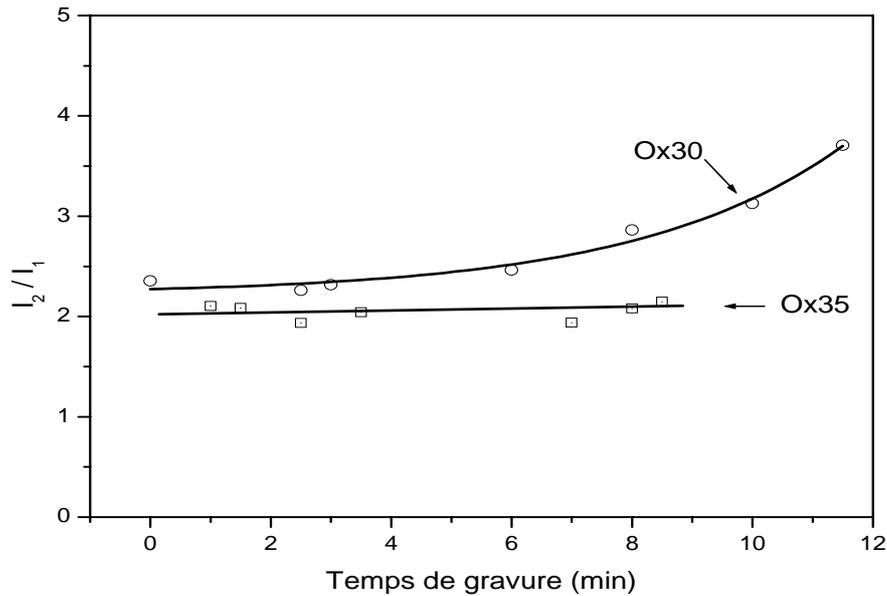


**Fig. IV.6 : Spectre FTIR de l'échantillon Ox30 après gravure**

Dans la figure IV.6, le pic centré vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  contient l'information sur la composition de la couche. Nous remarquons que l'amplitude de ce pic diminue en fonction du temps (épaisseur de la couche restante).

Pour en savoir plus sur la variation de la composition en profondeur de la couche nous avons suivie les mêmes étapes pour l'échantillon Ox35 : nous avons décomposé le pic centré sur  $1000\text{ cm}^{-1}$  en trois gaussienne (voir figure IV.3). La déconvolution de ce pic nous permet d'avoir une idée sur la variation des liaisons Si-O et Si-N en profondeur de la couche et par conséquent la variation de la composition de la couche.

La figure IV.7 montre la variation du rapport du 2<sup>ème</sup> et du 1<sup>er</sup> pic en fonction du temps de gravure, c'est-à-dire, en profondeur de la couche.



**Fig. IV.7 : Variation du rapport des intensités du 2<sup>ème</sup> et du 1<sup>er</sup> pic en profondeur de la couche de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.**

Nous voyons que ce rapport varie dans l'échantillon Ox30 et il reste pratiquement constant dans l'échantillon Ox35. Ce qui vient confirmer notre première hypothèse : l'échantillon Ox35 est formé par un SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de composition homogène, donc à indice constant et que l'échantillon Ox30 est un SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> dont la composition varie en profondeur de la couche ce qui est traduit par un gradient d'indice de réfraction. On arrive donc effectivement à réaliser des films à gradient d'indice de réfraction en faisant varier le flux d'oxygène pendant le dépôt.

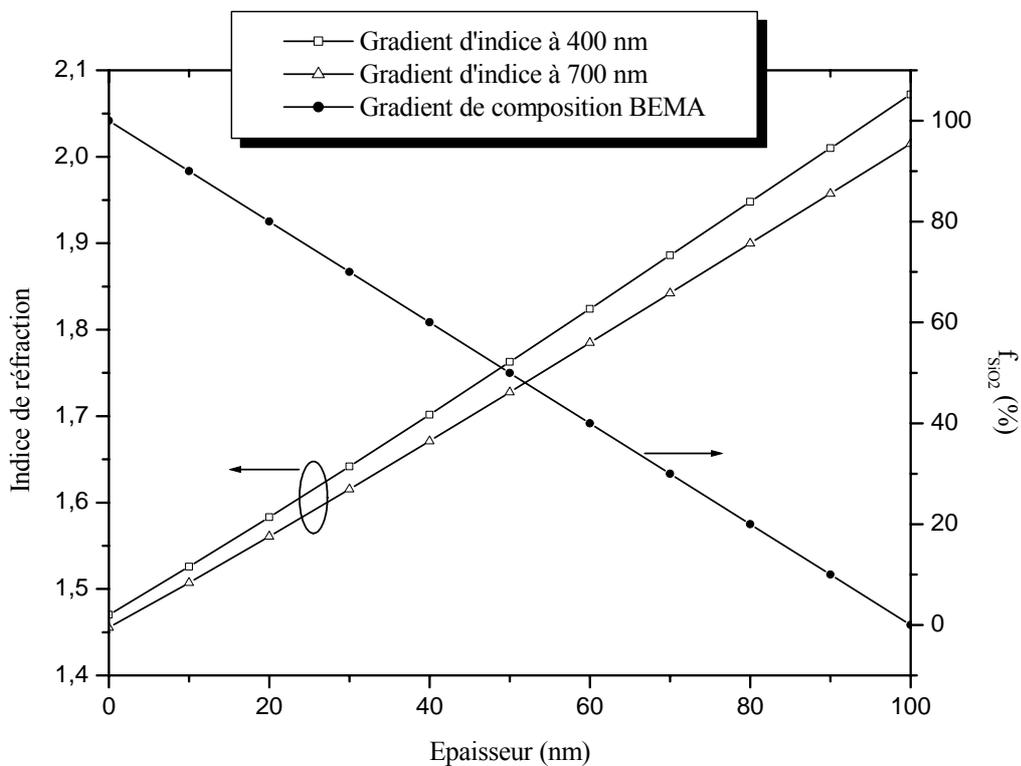
D'autre part, la figure IV.7 montre que le rapport  $I_2/I_1$  augmente en profondeur pour l'échantillon Ox30, ce qui se traduit par un oxynitride riche en azote en surface qui devient plus riche en oxygène vers le substrat. Ceci est équivalent à un indice de réfraction croissant du substrat vers l'air, ce qui ne permet pas d'avoir un RAR performant.

### IV.3. Validation du modèle:

Après avoir montré la possibilité de dépôt de couches à gradient d'indice de réfraction par PECVD RCE. Dans ce paragraphe, nous validons le modèle que nous utilisons pour la simulation du comportement optique des couches déposées.

Notre modèle tel qu'il était décrit au chapitre II, suppose qu'une couche à gradient d'indice est modélisée par la combinaison de la théorie optique des milieux stratifiés et l'EMA de Bruggeman. Pour valider ce modèle nous avons comparé les résultats de la simulation et ceux de la caractérisation (ellipsométrie et réflectométrie) relevés sur un échantillon à gradient d'indice de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  présentant un profil linéaire qui est le profil à gradient d'indice le plus simple à réaliser.

Plutôt que de choisir l'indice de réfraction comme paramètre, nous avons préféré raisonner sur la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$  dans le film. En effet, si l'on trace, à une longueur d'onde donnée, l'évolution de la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$  en fonction de l'indice, on obtient pratiquement une droite dont la pente ne dépend que de la longueur d'onde. Par conséquent un film dont la composition en  $\text{SiO}_2$  varie linéairement en fonction de l'épaisseur est équivalent à un film à gradient d'indice linéaire. Ceci est illustré par la figure IV.8 : le profil de composition est linéaire de pente négative. Le profil d'indice théorique correspondant est calculé pour deux longueurs d'onde différentes. On constate que la variation de l'indice est bien linéaire et que la pente dépend de la longueur d'onde.



**Fig. IV.8 : Profil linéaire de  $f_{\text{SiO}_2}$  décroissant de la surface vers le substrat d'épaisseur 100 nm. Les profils d'indice équivalent sont calculés pour deux longueurs d'onde (400nm et 700nm).**

Dans la suite, la fraction volumique de silice (notée  $f_{SiO_2}$ ) est considéré comme paramètre représentatif de l'indice dans la couche. Nous confondrons donc profil d'indice avec profil de composition.

L'échantillon d'oxynitrures à profil linéaire utilisé pour la validation de notre modèle est réalisé dans le réacteur plasma décrit dans le paragraphe III.2. Il est élaboré dans les conditions expérimentales mentionnées au chapitre précédent. Cependant, le flux d'oxygène est augmenté régulièrement au cours du dépôt (entre 0.5 et 6 sccm) pour obtenir un film à indice décroissant du substrat vers le milieu ambiant.

Pour simuler une variation supposée linéaire de l'indice de réfraction (profil linéaire), nous avons utilisé pour la fraction volumique de silice une relation de la forme :

$$f_{SiO_2} = f_0 - (f_0 - f_F) \left(\frac{x}{E}\right)^\alpha \tag{Eq.IV.1}$$

où  $f_0$  et  $f_F$  sont les fractions volumiques de silice à la surface du RAR et à l'interface RAR/Si respectivement. La profondeur ( $x$ ) dans le RAR est la variable qui décrit le profil.  $E$  étant l'épaisseur de la couche déposée. Le facteur de forme  $\alpha$ , de valeur proche de l'unité, décrit un éventuel écart à la linéarité.

Les profils d'indice de réfraction présentés dans la figure IV.9 sont calculés à partir de l'EMA de Bruggeman à 633nm pour  $f_0 = 100\%$  et  $f_F = 0\%$ .

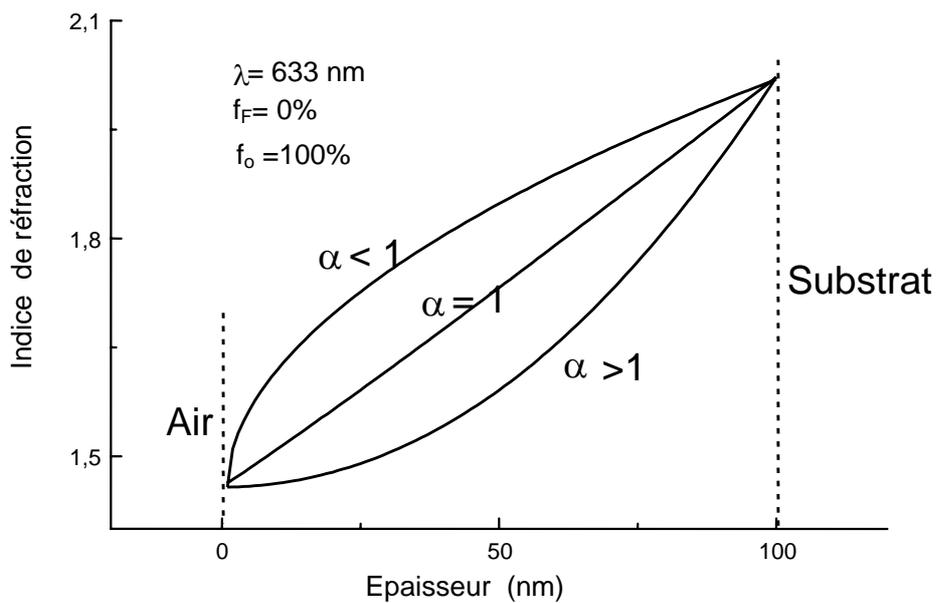


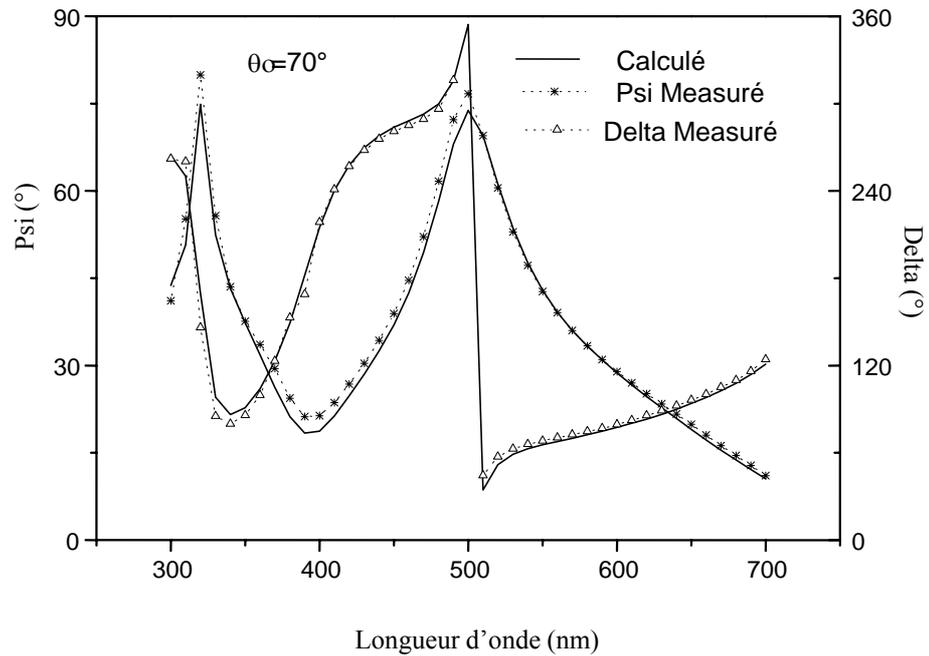
Fig. IV.9 : Profil d'indice de réfraction proche du linéaire

Pour le calcul de  $\psi$ ,  $\Delta$  et  $R$ , la couche à gradient d'indice est divisée en sous couches homogènes d'égales épaisseurs. Le nombre de sous couche utilisée dépend de la complexité du profil ; pour le profil linéaire 20 sous couches sont suffisantes.

L'ajustement des courbes théoriques aux spectres expérimentaux se fait par minimisation de la fonction d'erreur donnée par l'équation III.18 (voir paragraphe III.3.1.2.1). Il est clair que plus le nombre de paramètres à ajuster est grand plus la minimisation est délicate.

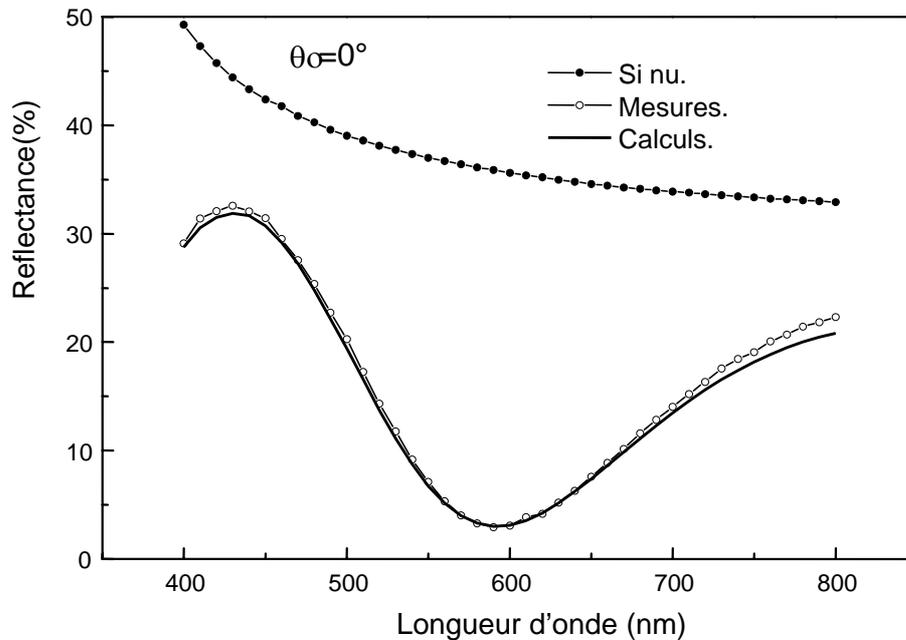
On obtient dans notre cas une erreur minimale  $\chi_{\min} = 4.5.10^{-3}$ . Ce résultat est comparable à ceux reportés dans la littérature [1-2]. L'épaisseur du film déposé est égale à 275 nm, avec une fraction volumique de silice variant de  $f_0 = 97\%$  en surface à  $f_F = 31\%$  vers le substrat de silicium correspondant à une variation d'indice entre 1.47 et 1.85 à 633 nm. Le profil est supposé parfaitement linéaire ( $\alpha = 1$ ).

La figure IV.10 montre une bonne concordance entre les spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux relevés à  $70^\circ$  d'incidence, entre 300 et 700nm.



**Fig. IV.10 : Spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux pour un RAR à gradient d'indice linéaire**

Les résultats de la régression ont permis de calculer la réflectivité totale en incidence normale. La figure IV.11 montre un bon accord entre la courbe théorique et la réflectivité mesurée en incidence normale entre 400-800 nm. Ces résultats permettent de valider le modèle utilisé pour simuler le comportement optique des couches à gradient d'indice.



**Fig. IV.11 : Réflectivité d'un RAR à gradient linéaire comparée à celle du Silicium nu**

On remarque par ailleurs, que les pertes par réflexion sont réduites de moitié (18% de réflexion en moyenne contre 35% pour le silicium nu), ce qui indique le caractère antiréfléchissant d'un tel type de revêtement. L'optimisation des paramètres de conception des films à gradient d'indice permettra d'améliorer les performances de ces RAR.

#### **IV.4. Optimisation des performances des RAR à gradient d'indice :**

Pour optimiser les performances d'un revêtement antireflet, on doit prendre en considération l'aspect spectral de la lumière solaire incidente. J. Zhao & al [7] considèrent que le courant photo-généré par la cellule solaire est le meilleur critère pour juger la qualité d'un RAR. En effet, la conséquence directe de la diminution des pertes par réflexion est l'augmentation d'absorption de photons qui génèrent plus de courant dans la cellule. Tel qu'il

a été déjà montré au paragraphe I.6.4, ce courant est approximativement égal au courant de court-circuit. Il peut être calculé à partir du flux solaire incident  $\phi(\lambda)$  et de la sensibilité spectrale interne  $S(\lambda)$  de la cellule traitée [8-9] par l'Eq.I.24 :

Le gain en photocourant dû au traitement antireflet est donné par la relation :

$$G_p = \frac{\Delta J_{sc}}{J_{sc}} = \frac{J_{sc}(\text{RAR}) - J_{sc}(\text{Sans RAR})}{J_{sc}(\text{Sans RAR})} \quad \text{Eq.IV.2}$$

Nous avons utilisé pour nos calculs le spectre standard AM1.5 pour  $\phi(\lambda)$  et les valeurs de  $S(\lambda)$  publiées par M.Orgeret [10]. L'intégration couvre le domaine de sensibilité d'une cellule au silicium entre 300 et 1100nm.

Dans la littérature on attribue les meilleurs gains en photocourant relevés (50 à 60%) principalement à la diminution des pertes par réflexion. La diminution du taux de recombinaison en surface par passivation de défauts de surface contribue partiellement à cette amélioration tel qu'il a été évoqué par certains auteurs [11-13]. Dans nos calculs seuls sont considérées les pertes par réflexion.

Il s'agit donc de déterminer l'épaisseur et le profil d'indice qui permettent d'obtenir le meilleur gain en photocourant  $G_p$  correspondant à une réflectivité moyenne pondérée  $R_w$  minimale.

#### IV.4.1. Profils proches du linéaire :

Différents profils peuvent être proposés, nous commençons notre étude par les profils les plus simples (profils proches du linéaire), ils sont définis comme précédemment par la fonction décrivant la fraction volumique de silice à travers la couche d'oxynitrides.

Le premier modèle que nous avons proposé est sensé améliorer les performances d'un RAR monocouche classique. Notre étude est faite sur un film d'oxynitrides à gradient d'indice de réfraction, dont la loi de variation est décrite par l'équation IV.1.

Pour mettre en évidence l'influence du profil d'indice sur les performances du RAR, trois valeurs du paramètre  $\alpha$  ont été choisies (voir figure IV.9) : lorsque  $\alpha = 1$  le profil est linéaire, il devient sublinéaire pour  $\alpha > 1$  et il est supralinéaire lorsque  $\alpha < 1$ .

Pour l'optimisation des paramètres d'un RAR à gradient d'indice présentant un profil donné, nous commençons par l'optimisation de l'épaisseur, par la suite nous passons à l'étude de l'influence des autres paramètres du revêtement à savoir l'épaisseur ( $E$ ) et les fractions volumiques  $f_0$  et  $f_F$ .

#### IV.4.1.1. Profil supralinéaire ( $\alpha = 0.5$ ) :

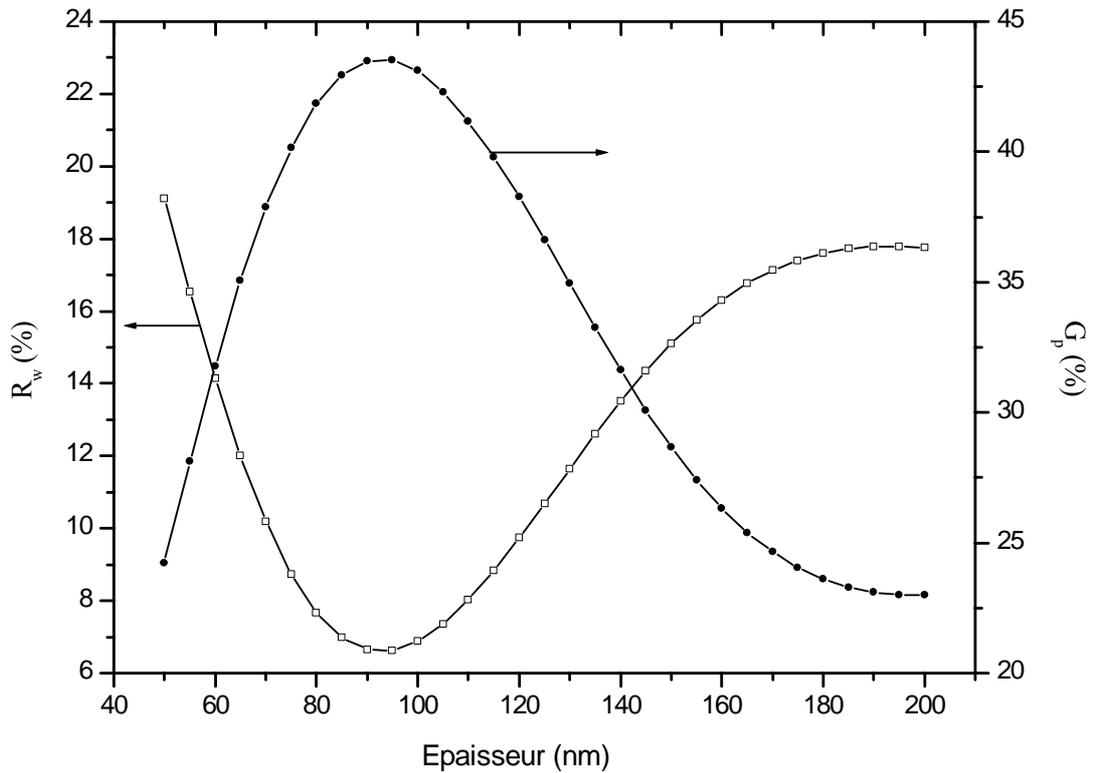
##### a. Optimisation de l'épaisseur :

Pour qu'un RAR à gradient d'indice soit à profil supralinéaire, tel qu'il était déjà mentionné plus haut, il faut que le paramètre  $\alpha$  soit inférieur à un (voir équation IV.1). Nous considérons le cas où  $\alpha$  est égal à 0.5. Les fractions volumiques de silice aux deux interfaces Air/ RAR ( $f_0$ ) et RAR/ Emetteur de la cellule ( $f_F$ ) sont fixées respectivement à 100% et 0%, ce qui correspond à la plus large gamme de variation d'indice (indice variant entre l'indice du  $\text{SiO}_2$  et celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Sachant que, nos critères d'optimisation sont la réflectivité moyenne pondérée ( $R_w$ ) et le gain en photocourant ( $G_p$ ). Ces derniers sont calculés à partir des équations I.32 et IV.2 sur un intervalle d'épaisseur variable entre 50 et 200 nm. L'épaisseur optimale est celle qui donne le minimum de réflectivité moyenne pondérée et le maximum de gain en photocourant. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure IV.12 (voir page 86).

Cette figure montre que, dans le cas du RAR à profil supralinéaire la valeur minimale de  $R_w$  (min) = 6.6 % et le gain maximal  $G_p$  (max) = 43.5 %. Ces valeurs sont obtenues pour une épaisseur  $D= 95$  nm.

##### b. Effet de $f_0$ et $f_F$ sur les performances du RAR :

Dans le paragraphe précédent, pour optimiser l'épaisseur nous avons fixé les fractions volumiques  $f_0$  et  $f_F$  à 100% et 0% respectivement, ce qui correspond à la plus large gamme de variation d'indice de réfraction. Nous avons trouvé que l'épaisseur optimale est de 95 nm. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des fractions volumiques initiale et finale sur  $R_w$  et  $G_p$ . Pour se faire, Nous avons fixé l'épaisseur à sa valeur optimale trouvée qui est de 95 nm et nous avons varié  $f_0$  et  $f_F$  entre 0% et 100% (indice de la silice et du nitrure de silicium). Les résultats obtenus sont montrés par la figure IV.13.



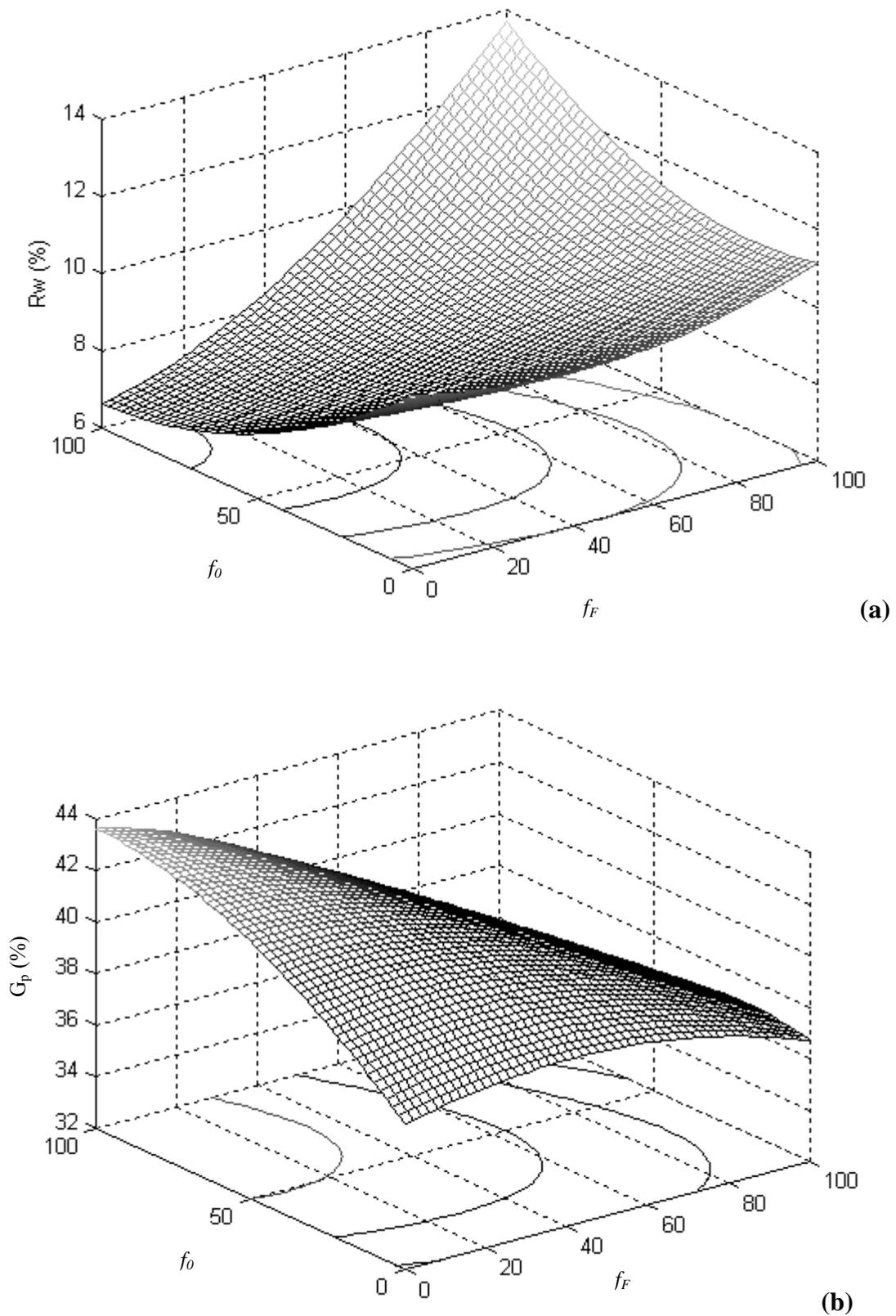
**Fig. IV.12 : Optimisation de l'épaisseur d'un RAR à gradient d'indice de  $SiO_xN_y$  à profil supralinéaire.**

La figure IV.13 (voir page 87) représente respectivement, la réflectivité moyenne pondérée (a) et le gain en photocourant (b) d'un RAR à gradient d'indice à profil supralinéaire d'épaisseur égale à 95 nm. On confirme bien que pour réaliser un RAR à gradient d'indice la proportion  $f$  de silice doit varier entre 100 % en surface à 0 % à l'interface RAR/ Si ce qui correspond à un RAR dont l'indice varie entre l'indice de  $SiO_2$  et celui du  $Si_3N_4$ . On obtient ainsi, la valeur minimale de  $R_w = 6.6$  % et maximale de  $G_p = 43.5$  %.

**IV.4.1.2. Profil linéaire ( $\alpha = 1$ ) :**

*a. Optimisation de l'épaisseur :*

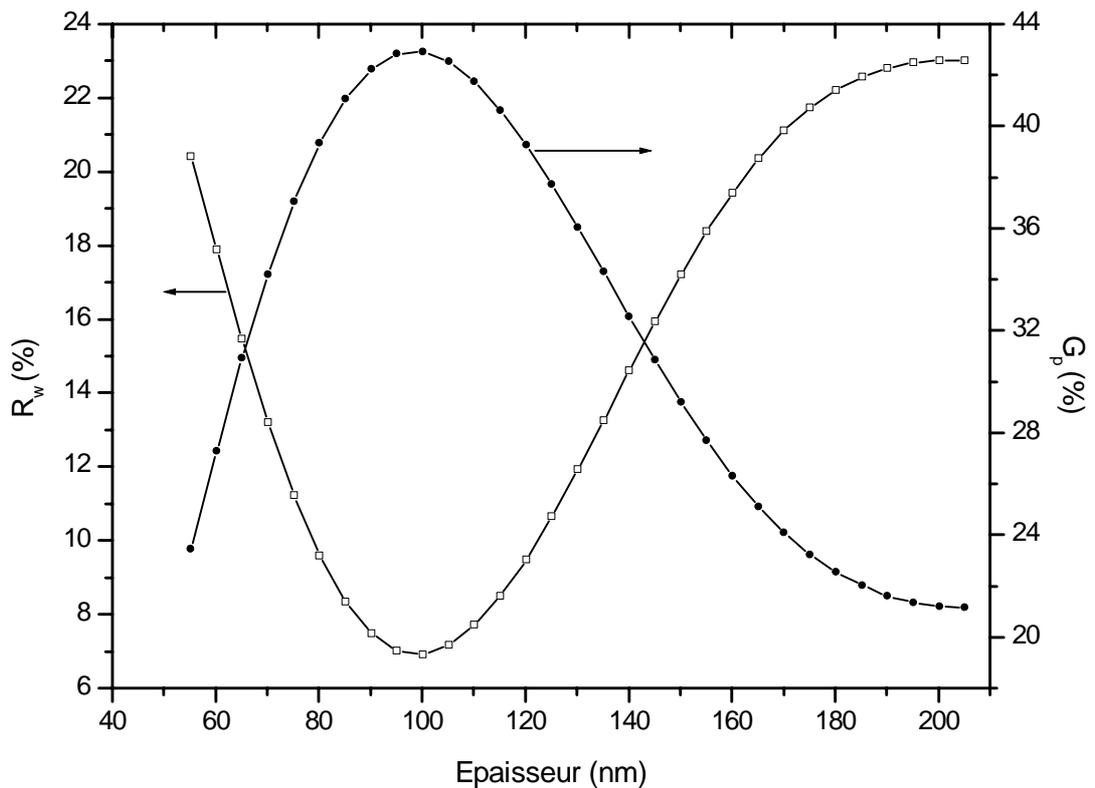
Le profil de variation de l'indice de réfraction du revêtement antiréfléchissant est linéaire lorsque le paramètre  $\alpha = 1$ . Nous avons en premier temps fixé les fractions volumiques de silice à la surface du RAR ( $f_0$ ) et à l'interface RAR/ Si ( $f_F$ ) respectivement à 100% et 0%, ceci dans le but d'obtenir la plus large gamme de variation d'indice.



**Fig. IV.13 : Corrélation entre  $f_0$  et  $f_F$  d'un RAR à gradient d'indice de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  à profil supralinéaire. (a) Réflectivité moyenne pondérée, (b) Gain en photocourant.**

Nous avons calculé  $R_w$  et  $G_p$  pour des épaisseurs variables entre 50 et 200 nm. Le minimum de réflectivité moyenne pondérée et le maximum de gain en photocourant sont obtenus lorsque l'épaisseur du RAR est optimale. Les résultats obtenus sont représentés par la figure IV.14.

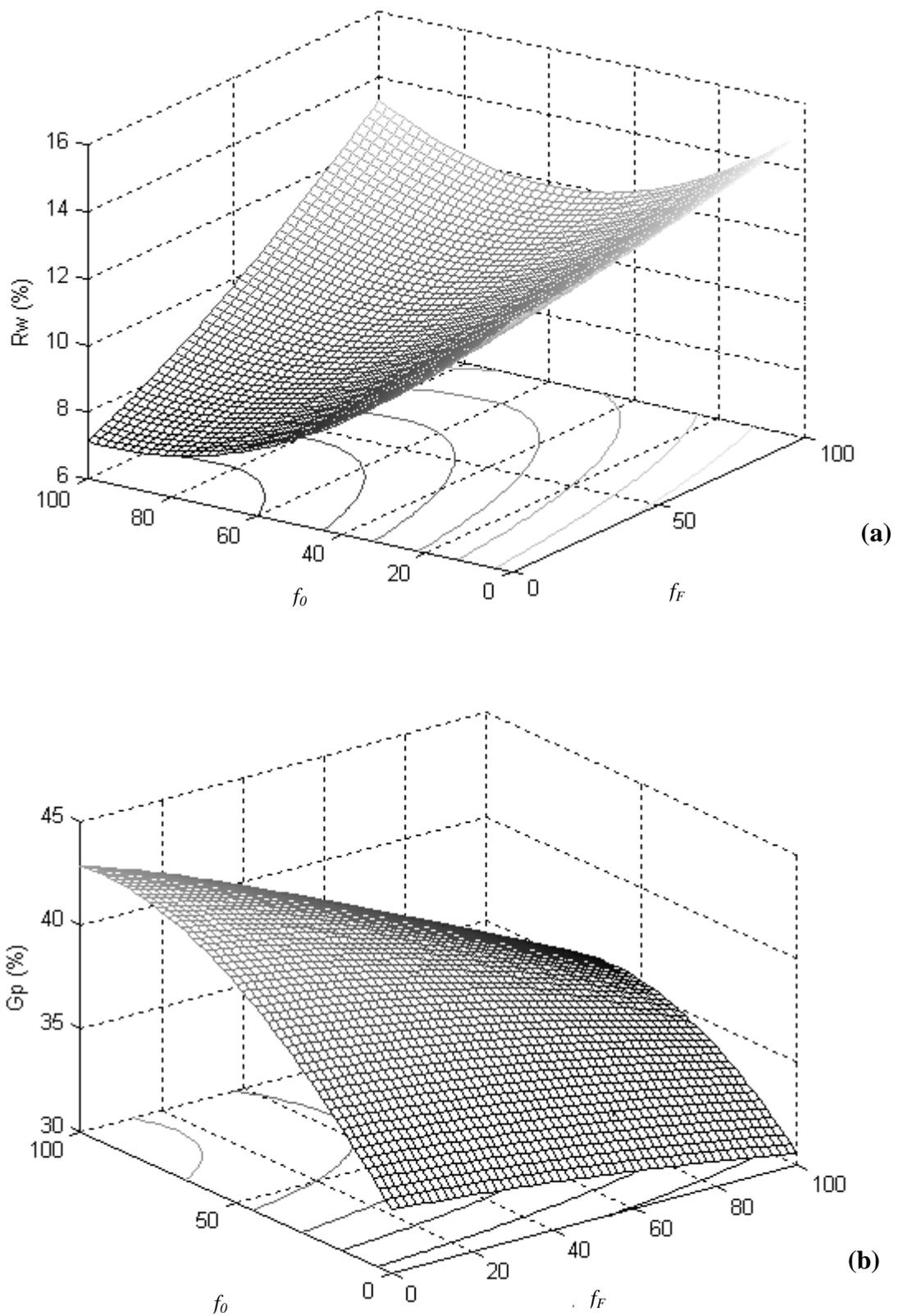
Les courbes de la figure IV.14 présentent les mêmes allures que celles de la figure IV.12 avec un minimum de  $R_w=6.9\%$  à une épaisseur  $E=100$  nm. Pour un gain en photocourant  $G_p$  maximal de  $42.9\%$ .



**Fig. IV.14 : Optimisation de l'épaisseur d'un RAR à gradient d'indice de  $SiO_xN_y$  à profil linéaire**

*b. Effet de  $f_0$  et  $f_F$  sur les performances du RAR:*

De la même manière que précédemment, nous fixons l'épaisseur à 100nm (épaisseur optimale) et nous varions  $f_0$  et  $f_F$  entre 0% et 100%. La figure IV.15 montrent respectivement, les variations de  $R_w$  et de  $G_p$  d'un RAR à gradient d'indice à profil linéaire d'épaisseur égale à 100 nm en fonction des fractions volumiques de silice aux deux interfaces du RAR (Air/RAR et RAR/Emetteur de la cellule).



**Fig. IV.15 : Corrélation entre  $f_0$  et  $f_F$  d'un RAR à gradient d'indice de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  à profil linéaire. (a) Réflectivité moyenne pondérée, (b) Gain en photocourant.**

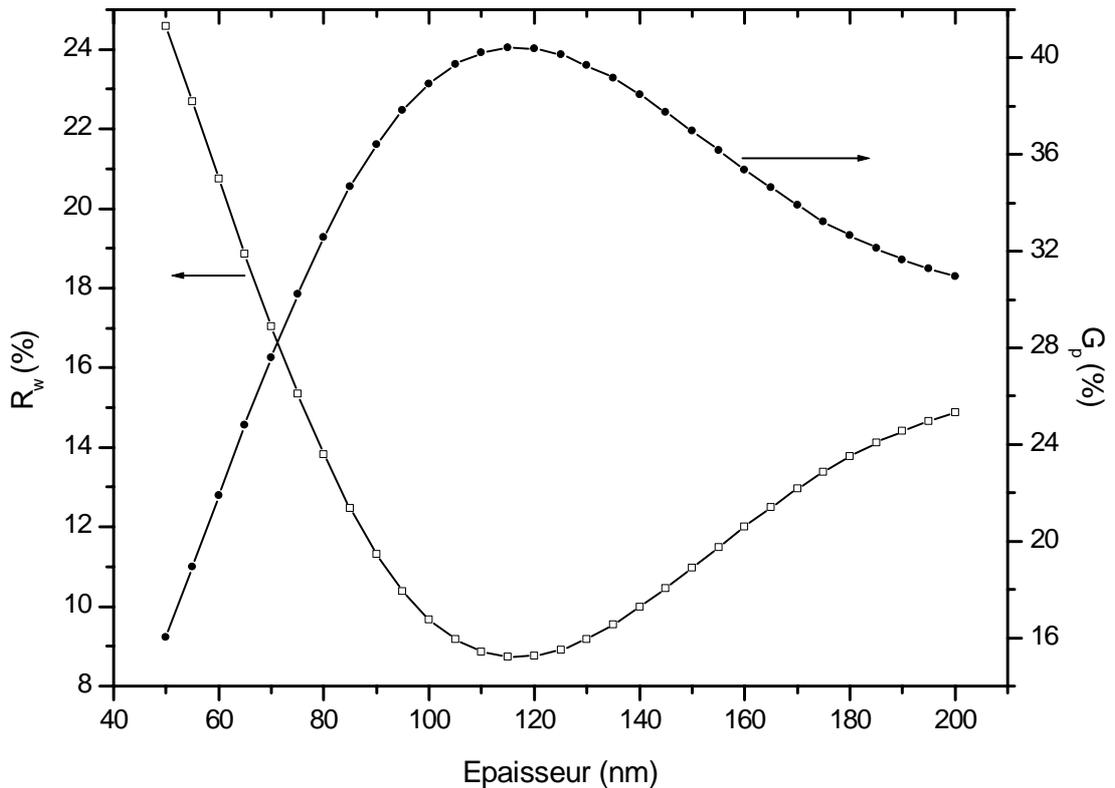
On confirme encore une fois que les meilleurs résultats sont obtenus quand la fraction volumique de SiO<sub>2</sub> varie pratiquement entre 100 % en surface et 0 % à l'interface RAR/ Si.

On adoptera pour le reste de notre étude, ces conditions pour les fractions volumiques de SiO<sub>2</sub>.

**IV.4.1.3. Profil sublinéaire ( $\alpha = 2$ ) :**

*a. Optimisation de l'épaisseur :*

Dans les paragraphes précédents, nous avons optimisé les épaisseurs des RAR présentant un gradient supralinéaire et linéaire. La même procédure est suivie pour la recherche de l'épaisseur optimale dans le cas du RAR à gradient sublinéaire. Nous avons donc fixé  $f_0 = 100\%$ ,  $f_F = 0\%$  et nous avons varié l'épaisseur entre 50 et 200 nm. Les variations de  $R_w$  et  $G_p$  en fonction de l'épaisseur sont représentées par la figure IV.16.



**Fig. IV.16 : Optimisation de l'épaisseur d'un RAR à gradient d'indice de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> à profil sublinéaire.**

La figure IV.16 montre que le maximum de  $G_p$  est obtenu quand  $R_w$  est minimal ce qui est conforme aux résultats publiés dans la littérature [7]. Dans le cas du profil sublinéaire le minimum de  $R_w = 8.3\%$  et le maximum de  $G_p = 40.8\%$  sont obtenus pour une épaisseur égale à 115 nm.

#### IV.4.2. Profil de Fermi :

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons caractérisé, décrit, modélisé et optimisé les RARs à gradient d'indice de réfraction à base d'oxynitrides de silicium. Nous avons montré qu'ils sont capables de remplacer les RARs monocouches classiques, notre étude était limitée à celle de RAR à gradient d'indice présentant une loi de variation simple, ce qui implique un minimum de paramètres à prendre en considération lors de l'optimisation. Ces lois peuvent être beaucoup plus complexe, ce qui conduit à un nombre plus important de paramètres régissant la variation du profil tel qu'il est le cas du « quintic profil » proposé par Southwell et al [14]. Dans ce dernier, la loi de variation est polynomiale d'ordre cinq, le nombre de paramètre à optimiser dans ce cas est sept. Dans ce qui suit nous allons décrire un nouveau type de RAR ayant un profil particulier « profil de Fermi ». Ce dernier est inspiré du RAR double couche classique.

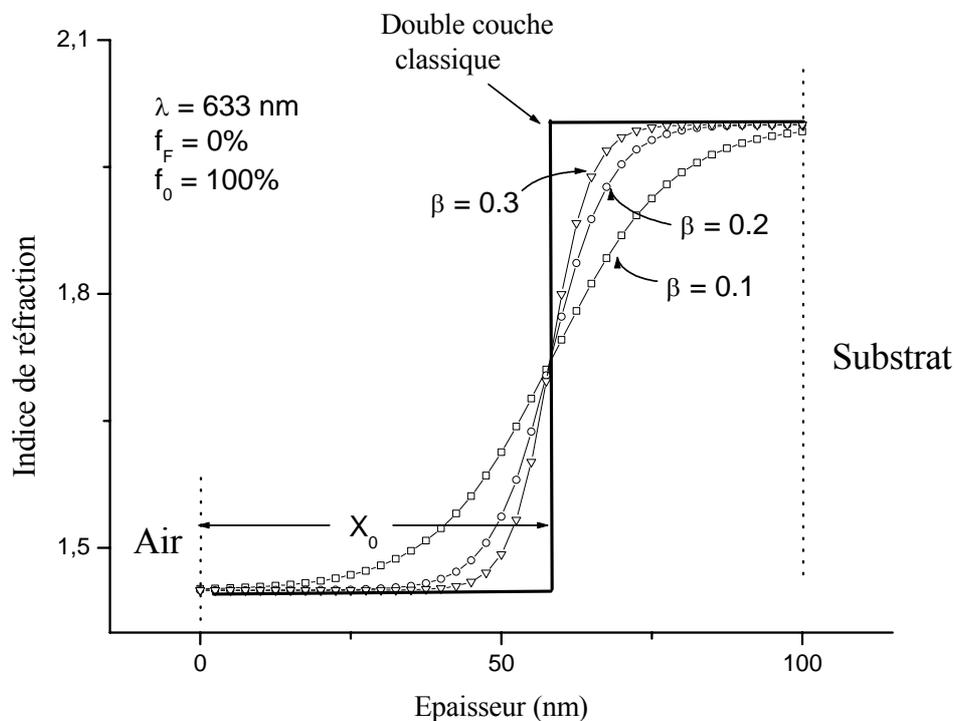


Fig. IV. 17 : RAR à gradient d'indice à profil de Fermi

La variation de la fraction volumique de silice à travers l'épaisseur dans un RAR ayant le profil de Fermi est donnée par l'expression de l'équation IV.3 :

$$f_{\text{SiO}_2} = f_0 - (f_0 - f_F) [1 + \exp \beta(x - x_0)]^{-1} \quad \text{Eq. IV.3}$$

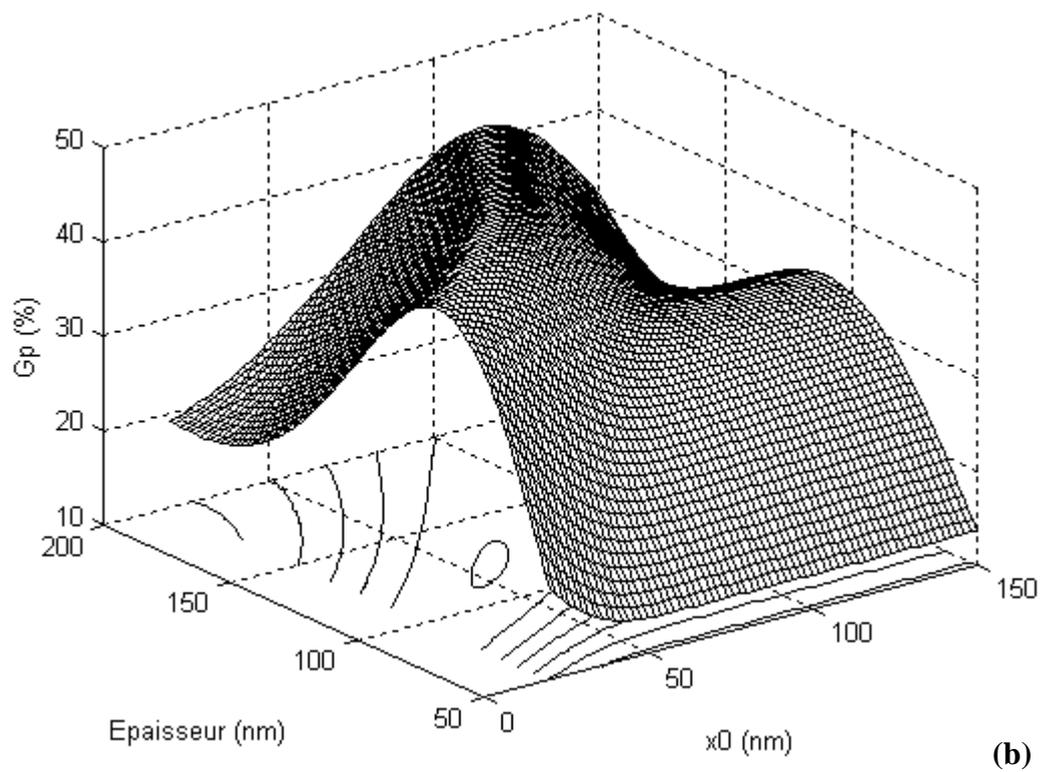
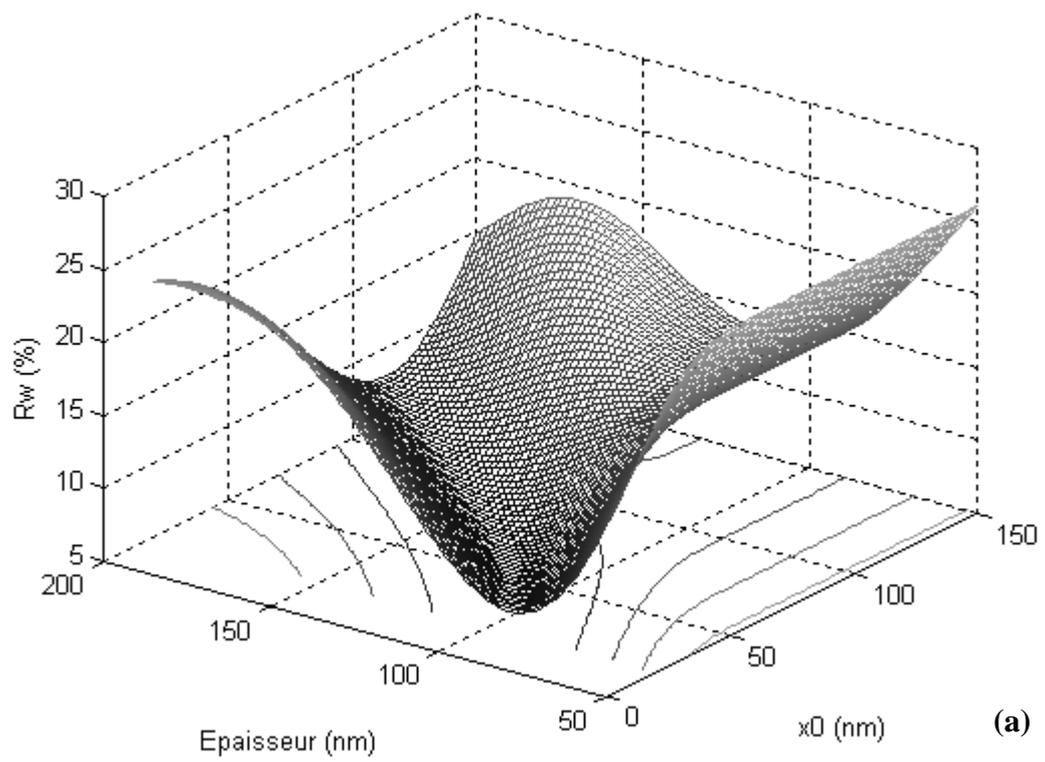
Dans cette expression, le paramètre  $\beta$  décrit la forme du profil. A la limite quand  $\beta$  devient grand on retrouve la configuration d'un RAR double couche classique  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le point d'inflexion  $x_0$  correspond alors à l'épaisseur de silice.

Nous avons utilisé dans l'équation IV.3, les conditions aux limites idéales pour la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$  :  $f_0 = 100\%$  et  $f_F = 0\%$  correspondant au plus large intervalle de variation d'indice.

#### IV.4.2.1. Optimisation de l'épaisseur :

Pour trouver l'épaisseur optimale, nous fixons le facteur de forme  $\beta = 0.2$ , les fraction volumique aux deux interfaces  $f_0 = 100\%$  et  $f_F = 0\%$ . Nous varions l'épaisseur totale du RAR et  $x_0$ . Les résultats obtenus sont représentés par la figure IV.18 (voir page 93).

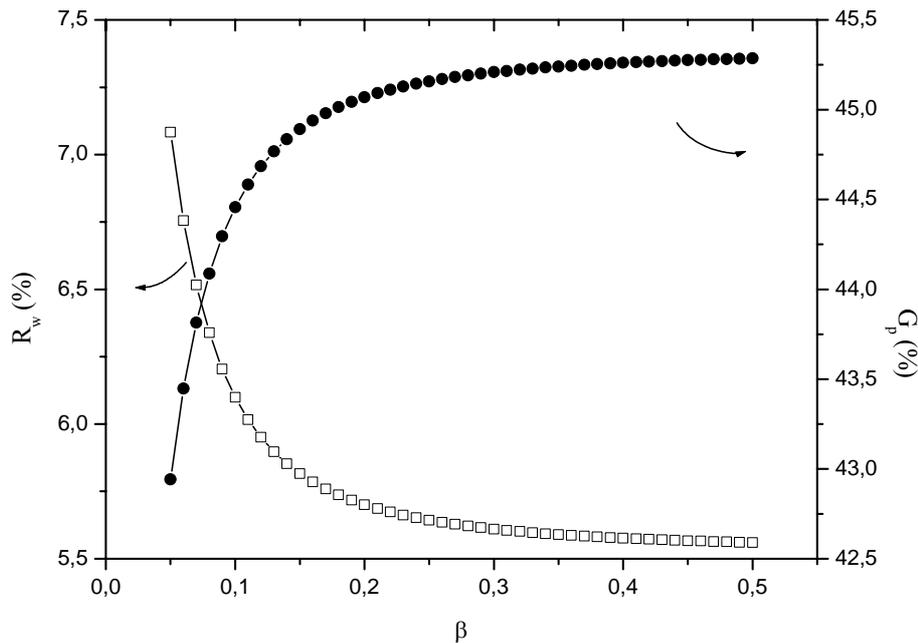
La figure IV.18 montrent qu'un minimum de réflectivité moyenne pondérée  $R_w$  (min) = 5.6 % et un maximum de gain en photocourant  $G_p$  (max) = 45.1 % sont obtenus pour les conditions optimales suivantes :  $x_0 = 60$  nm et une épaisseur totale égale à 120nm.



**Fig. IV. 18 : Influence de l'épaisseur et de  $x_0$  dans un RAR à gradient de Fermi sur : (a) La réflectivité moyenne pondérée. (b) Le gain en photocourant.**

#### IV.4.2.2. Etude de l'influence de $\beta$ :

Pour connaître l'influence de la forme du profil ( $\beta$ ) sur les performances du RAR à gradient d'indice de 'Fermi', nous avons fixé les fractions volumiques de silice aux deux interfaces aux valeurs :  $f_0 = 100\%$ ,  $f_F = 0\%$ . Nous avons pris  $x_0 = 60$  nm et une épaisseur totale égale à 120 nm. La figure IV.20 montre la variation du gain en photocourant pour différente valeur de  $\beta$ .

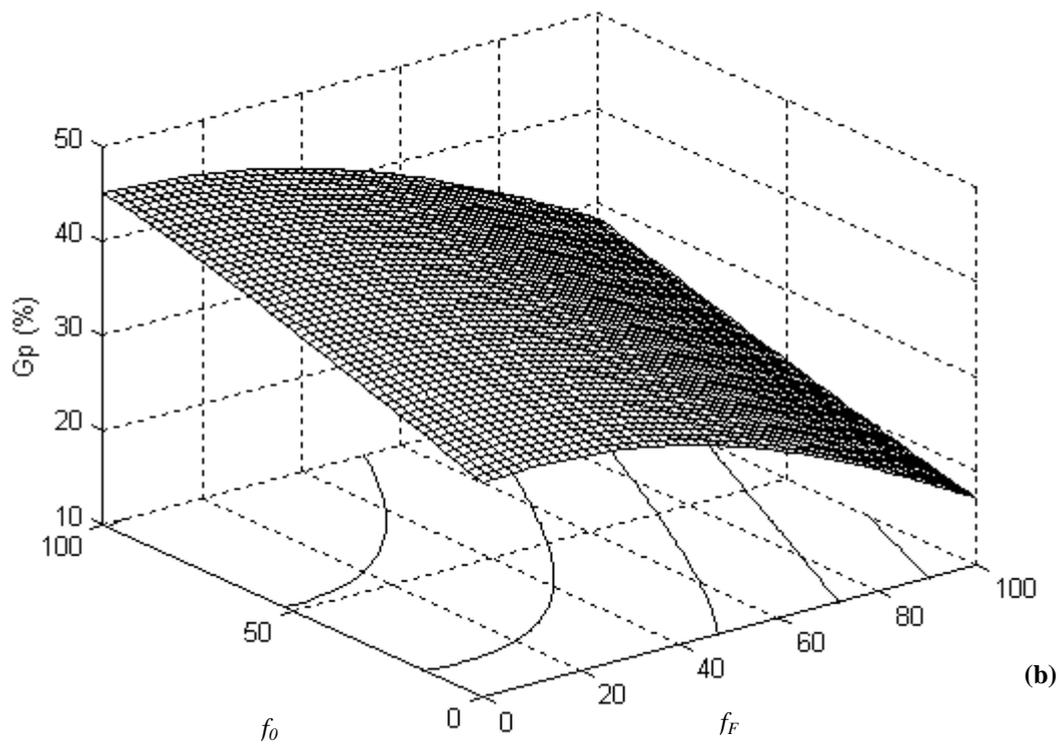
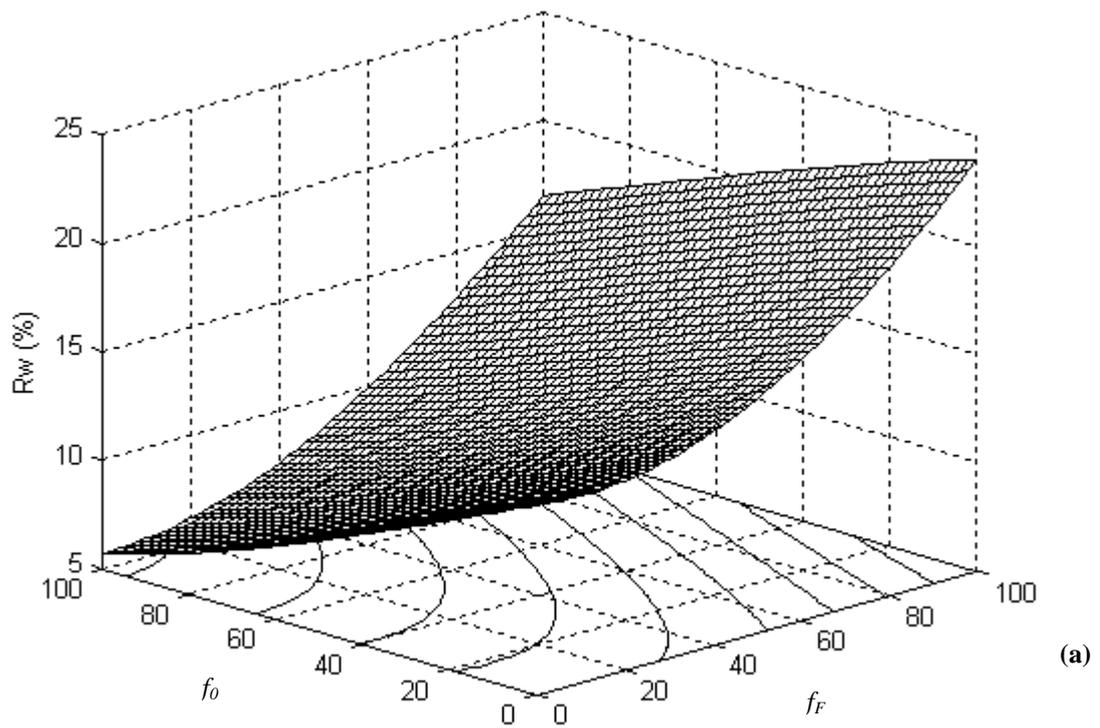


**Fig. IV.19 : Influence de la forme du profil sur les performances d'un RAR à gradient de Fermi.**

La figure IV.19 montre que les performances du revêtement à profil de Fermi sont meilleures pour les valeurs de  $\beta > 0,2$  (profil abrupte). Ces performances se dégradent rapidement pour les faibles valeurs de  $\beta$ .

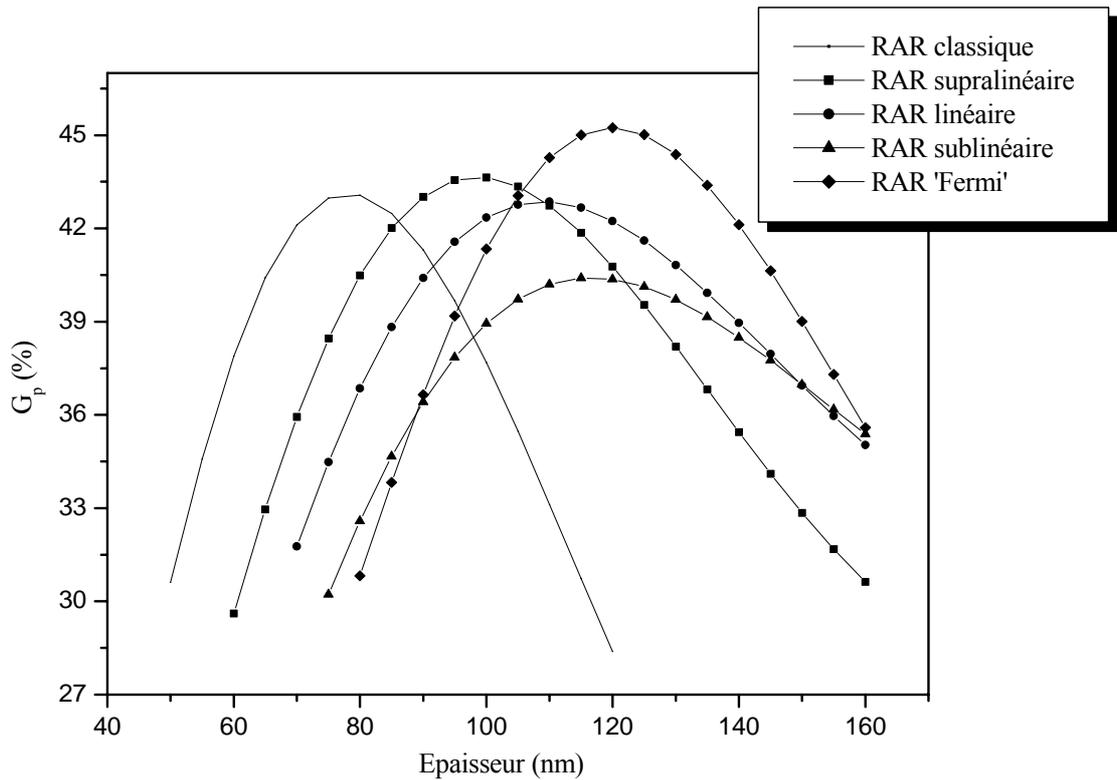
#### IV.4.2.3. Effet de $f_0$ et $f_F$ sur les performances du RAR:

Après avoir optimisé l'épaisseur, étudié l'influence de  $\beta$  sur les performances du RAR à gradient d'indice ayant le profil de Fermi. Nous allons voir dans ce qui suit, l'effet des fractions volumiques de silice  $f_0$  et  $f_F$  aux deux interfaces. Les variations de la réflectivité moyenne pondérée et du gain en photocourant sont représentées par la figure IV. 20, lorsque l'épaisseur est égale à 120 nm,  $x_0 = 60$  nm et  $\beta = 0,2$ .



**Fig. IV.20 : Corrélation entre  $f_0$  et  $f_F$  d'un RAR à gradient d'indice de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  ayant le profil de Fermi. (a) Réflectivité moyenne pondérée, (b) Gain en photocourant.**

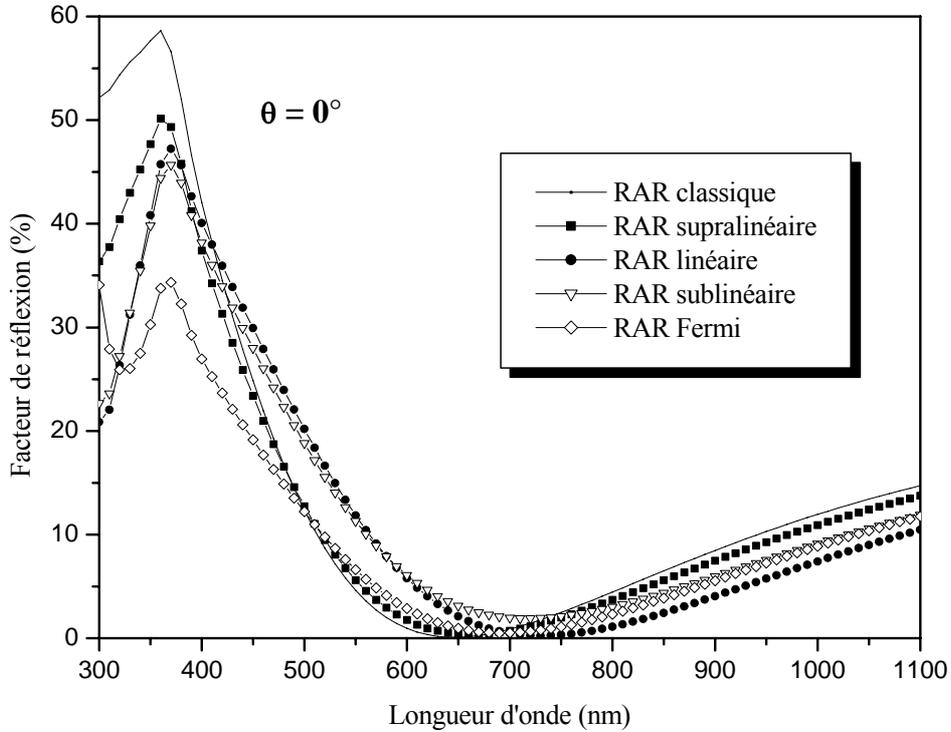
A partir des courbes (a) et (b) de la figure IV.20, on remarque que le minimum de  $R_w$  égal à 5.6 % et le maximum de  $G_p$  est égal à 45.1 %. Les valeurs optimales de  $R_w$  et de  $G_p$  sont donc obtenues, dans le cas du profil de Fermi comme pour les profils précédemment étudiés, pour des fractions volumiques de silice  $f_0 = 100 \%$  et  $f_F = 0 \%$  respectivement en surface et à l'interface substrat-RAR.



**Fig. IV.21 : Amélioration calculée du gain en photocourant des RARs à gradient d'indice comparé au RAR classique  $Si_3N_4$ .**

La figure IV.21 montre la variation du gain en photocourant en fonction de l'épaisseur totale du RAR pour les différents profils proposés comparés aux RAR monocouche classique  $Si_3N_4$ . Les profils linéaire et sublinéaire ne semblent pas particulièrement intéressants. Le profil supralinéaire donne de meilleurs résultats : les calculs prédisent 6.6% de réflectivité moyenne pondérée et 43.5% de gain sur le photocourant. Le nouveau profil de Fermi réalisable en une seule étape technologique permet d'améliorer considérablement les performances des RAR à gradient d'indice [15]. Pour les conditions optimales  $\beta > 0.2$ ,  $x_0 = 60$  nm et une épaisseur totale de 120nm, l'amélioration du photocourant est de 45.1% et 5.6% de

réflectivité moyenne pondérée (voir aussi figure IV.22). Les résultats calculés pour une incidence normale sont regroupés dans le tableau IV.1. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec des revêtements antiréfléchissants classiques [16].



**Fig. IV.22 : Facteur de réflexion calculé des RARs à gradient d'indice optimisés comparés à celle du RAR classique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Les résultats des différentes optimisations faites sur les quatre profils proposés comparés à ceux d'un RAR classique à indice constant à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont résumés au tableau IV.1.

RARs	Epaisseur Optimale (nm)	G <sub>p</sub> (%)	R <sub>w</sub> (%)
RAR Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> classique	80	43.1	7.0
RAR Supra-linéaire ( $\alpha = 0.5$ )	95	43.5	6.6
RAR Linéaire ( $\alpha = 1$ )	100	42.9	6.9
RAR Sublinéaire ( $\alpha = 2$ )	115	40.8	8.3
RAR 'Fermi' ( $\beta = 0.2$ ; $x_0 = 60\text{nm}$ )	120	45.1	5.6

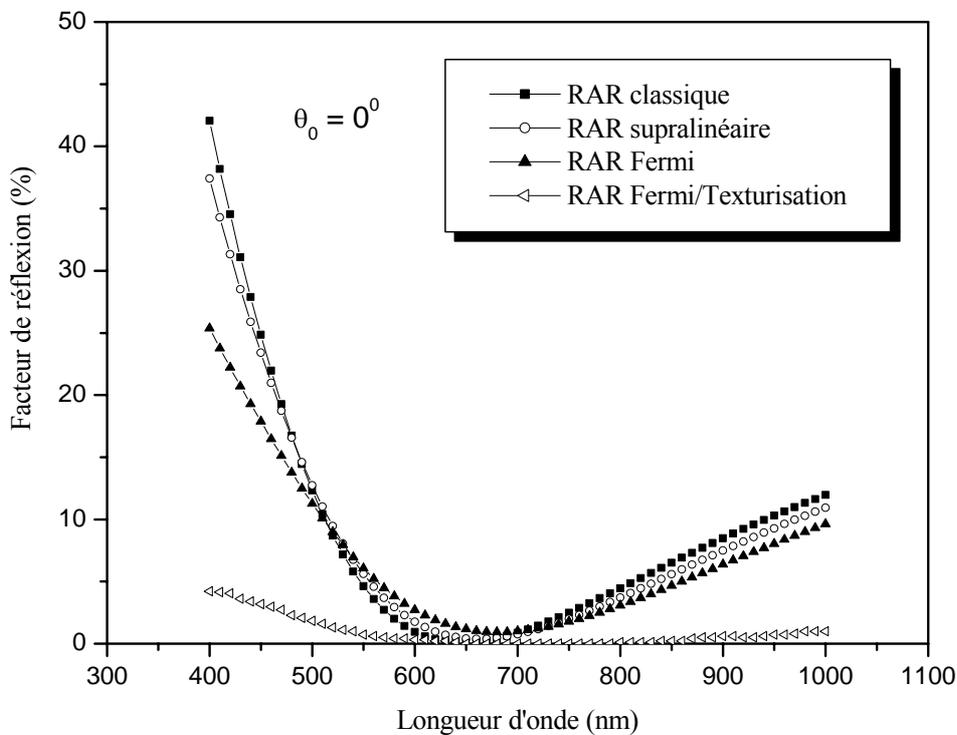
**Tableau IV.1 : Résultats de l'optimisation pour une incidence normale**

### IV.5. Texturisation :

Une texturisation de la surface avant de la cellule permet de minimiser sa réflectivité moyenne [17-18] et d'améliorer l'absorption de la cellule [19]. Nubile [8] a proposé une méthode simplifiée pour calculer la réflectivité totale d'une surface texturisée en utilisant la relation :

$$R_{Tex}(\lambda) = \left[ R(\lambda, \theta_0 = \pi / 4) \right]^2 \tag{Eq.IV.4}$$

Il considère donc qu'en moyenne la lumière incidente subit deux réflexions à 45°. En utilisant cette relation dans le cas du meilleur RAR à gradient d'indice proposé (profil de Fermi), on obtient un gain en photocourant  $G_p = 52.79 \%$  et une réflectivité moyenne pondérée  $R_w = 0.63\%$ . Si on tient compte de l'effet passivant des oxynitrides, mentionné par plusieurs auteurs [11 ;12 ;19], ces revêtements antiréfléchissants permettraient d'améliorer considérablement les performances des cellules solaires sans alourdir le processus technologique.



**Fig. IV.23 : Facteur de réflexion calculée des meilleurs RARs à gradient d'indice comparé à celle du RAR classique  $Si_3N_4$ .**

## IV.6. Gradient à base de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> :

### IV.6.1. Optimisation du RAR :

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence l'intérêt des RARs à gradient d'indice de réfraction. La simulation des différents profils de variation d'indice, a permis de dégager que le profil de Fermi est le plus performant. Dans ce qui suit, nous allons étudier l'amélioration qui peut résulter de l'utilisation d'un RAR à base de matériaux ayant une plus large gamme de variation d'indice de réfraction. Ainsi, nous avons opté pour les films à gradient d'indice de réfraction à base de mélanges des oxydes de silicium et de titane. Ceci étant donné que les revêtements doubles couches SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> classiques sont très performants. La fabrication de ces couches à gradient d'indice est possible en variant continûment au cours du dépôt les débits de TIPT et de TEOS tel qu'il a été expliqué au paragraphe III.4.3.

Pour les mêmes conditions aux limites que précédemment, c-à-d, pour la fraction volumique de SiO<sub>2</sub> :  $f_0 = 100\%$  et  $f_F = 0\%$  correspondant au plus large gradient d'indice. Notre simulation, nous a permis d'avoir un maximum de gain en photocourant  $G_p$  (max) = 48.3% pour  $E_p = 145\text{nm}$  et  $x_0 = 61\text{nm}$  (voir figure IV.24 a).

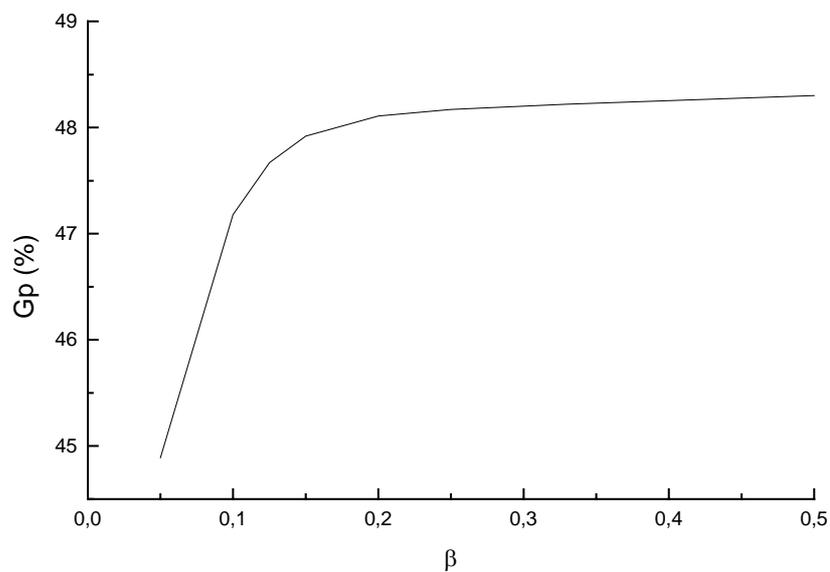
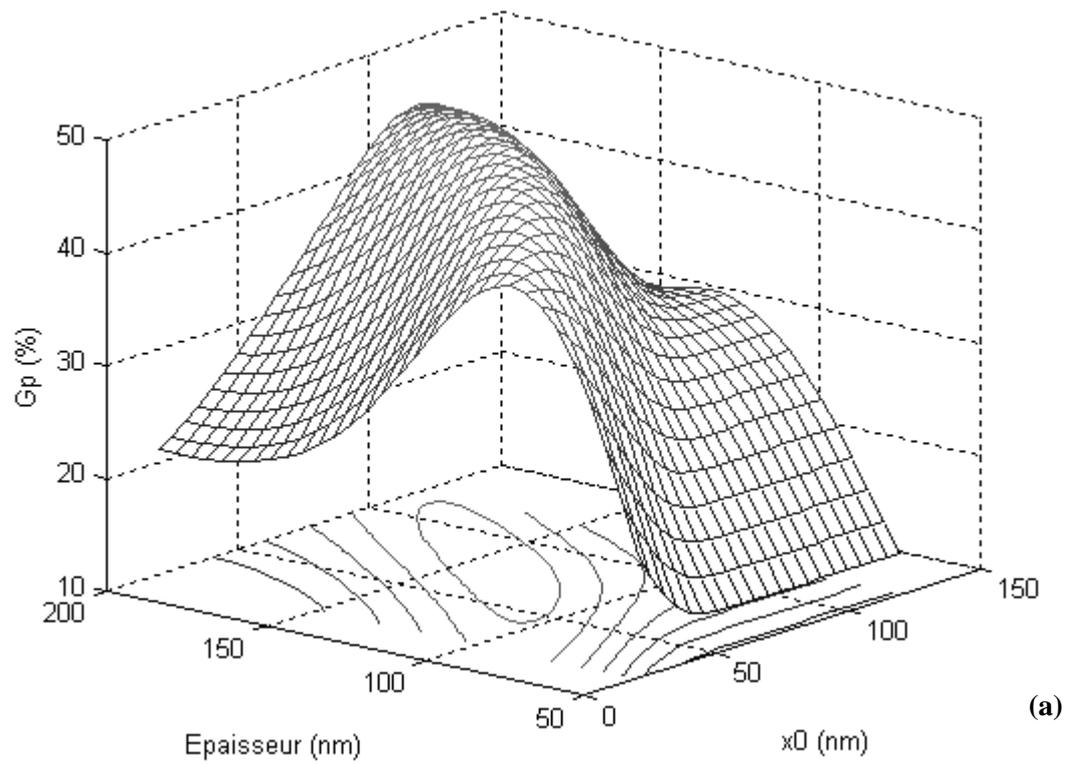
D'autre part, la figure IV.24 b montre que le profil doit être suffisamment abrupt  $\beta > 0.2$  pour que les performances du RAR à gradient soient optimales.

La réflectivité moyenne pondérée minimale calculée dans la gamme de longueurs d'onde (300-1100nm) est de 3.57%.

### IV.6.2. Fabrication des RARs à gradient d'indice de réfraction :

Pour réaliser le dépôt, des conditions semblables à celle décrites dans le paragraphe III.4.3 sont adoptées : La température de l'échantillon est maintenue à 100° C pendant le dépôt. La pression dans le bâti est autour de 1 mTorr. Le débit de TIPT est réglé à 0.5 sccm. Le TEOS est introduit à faible flux (0.5 sccm) en même temps que le TIPT avant d'activer le plasma d'oxygène (flux d'O<sub>2</sub> : 6 sccm). Le TIPT réagit beaucoup plus rapidement que le

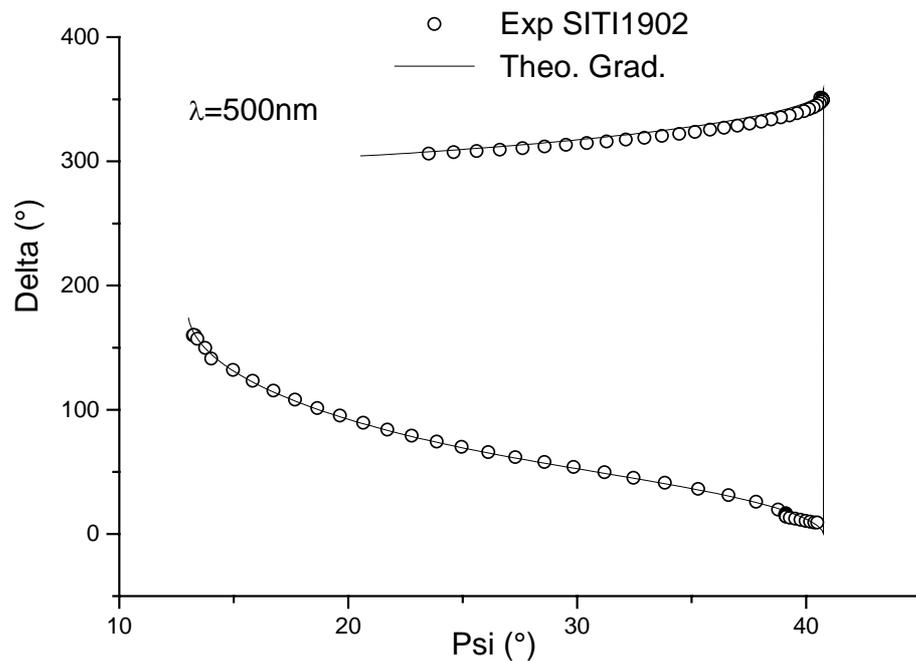
TEOS avec l'oxygène on obtient dans ces conditions essentiellement de l'oxyde de titane. L'indice relevé au début du dépôt (à 500nm) étant proche de 2.19. Au cours du dépôt le débit



(b)

**Fig. IV.24 : Optimisation du RAR à gradient de Fermi à base de mélange  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ .**

de TEOS est progressivement augmenté alors que le flux d'azote véhiculant le TIPT est diminué jusqu'à arrêt total de l'apport en TIPT à environ 60 nm d'épaisseur. A la fin du dépôt seul le TEOS est introduit au bâti avec un débit de 6sccm. Les dernières monocouches déposées sont donc exclusivement formées de silice. La figure IV.25 montre la courbe  $\Delta(\psi)$  théorique tracée à partir du profil de la figure IV.18 ajustée à la trajectoire expérimentale.



**Fig. IV.25 : Suivi in-situ du dépôt d'un RAR à gradient**

La détermination de la cinétique de dépôt nécessite l'utilisation d'un modèle multicouche plus complexe. Des strates avec des indices graduellement décroissant du substrat vers l'ambient remplacent le film à gradient d'indice. La figure IV.26 montre clairement une diminution de la vitesse de croissance entre le début du dépôt (oxyde de titane prépondérant) et la fin (oxydes de silicium).

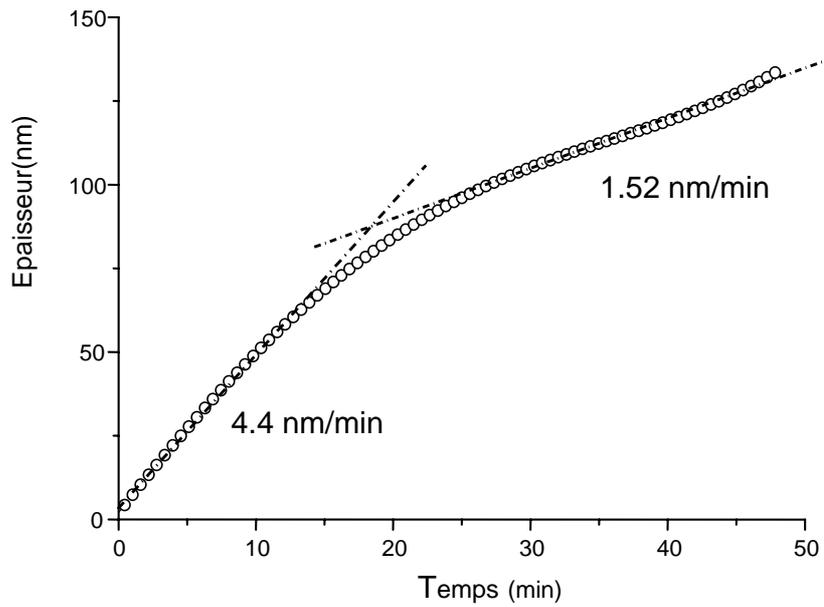


Fig. IV.26: Cinétique de croissance d'un film à gradient.

Un spectre ellipsométrique a été relevé après dépôt (Ex-situ) pour déterminer le profil d'indice réalisé et l'épaisseur de la couche déposée. L'ajustement des courbes théoriques aux spectres expérimentaux, en minimisant la fonction d'erreur  $\chi$ , permet de déterminer l'épaisseur et les paramètres  $x_0$  et  $\beta$  qui définissent le profil d'indice réalisé.

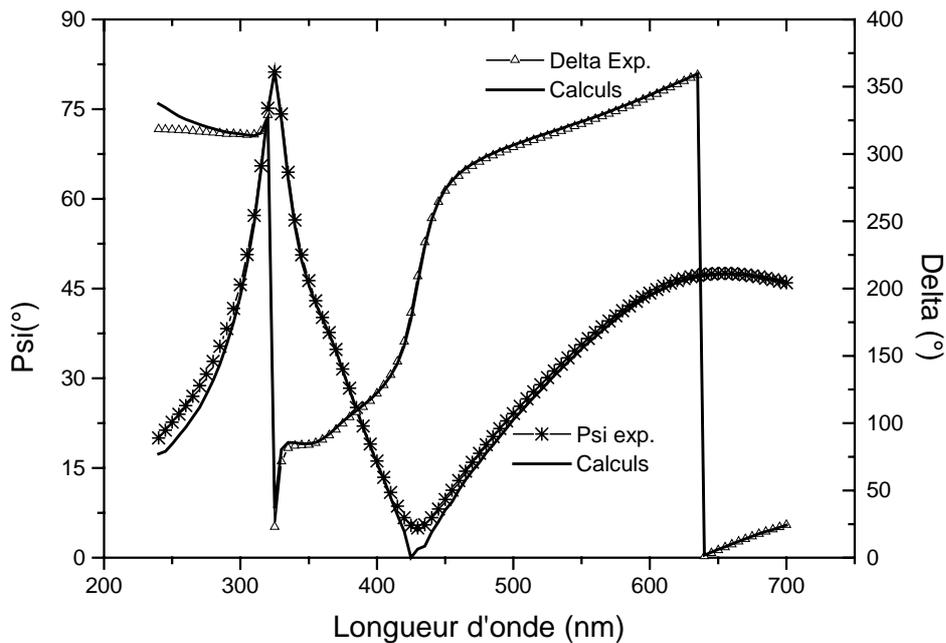


Fig. IV. 27 : Spectres ellipsométriques du RAR à gradient.

La figure IV.27 montre un bon accord entre les spectres théorique et expérimental. La fonction d'erreur est de l'ordre de  $2.10^{-3}$ .

L'épaisseur déposée est égale à 150nm, elle est légèrement supérieure à la valeur optimale déterminée au paragraphe précédent. Pour définir la forme du profil les résultats de minimisation donnent  $x_0=58$  nm et  $\beta = 0.26$ .

La réflectivité a été mesurée entre 300 et 1100nm et comparée à celle du silicium nu. La figure IV.28 montre l'importante diminution due à la présence du revêtement anti-réfléchissant à gradient d'indice : la réflectivité moyenne pondérée  $R_w$  passe de 35% pour le silicium nu à 3.7% après dépôt du RAR à gradient d'indice. Le photocourant peut alors être amélioré de 48%. Richards & al [16] dans des travaux récents ont obtenu une réflectivité moyenne pondérée de 6.5 % en utilisant des RAR double-couches à base de  $TiO_2$  poreux déposé par APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Déposition). K.L. Jiao & al ont relevé des gains en photocourant entre 40 et 46% en utilisant des RAR double couche classiques  $TiO_2 / SiO_2$  [21]. Le résultat réalisé avec des RAR à gradient d'indice de réfraction est donc très satisfaisant surtout si l'on sait que le gain  $G_p$  idéal qu'on obtiendrait en éliminant totalement les pertes par réflexion serait sensiblement égal à 53% [11].

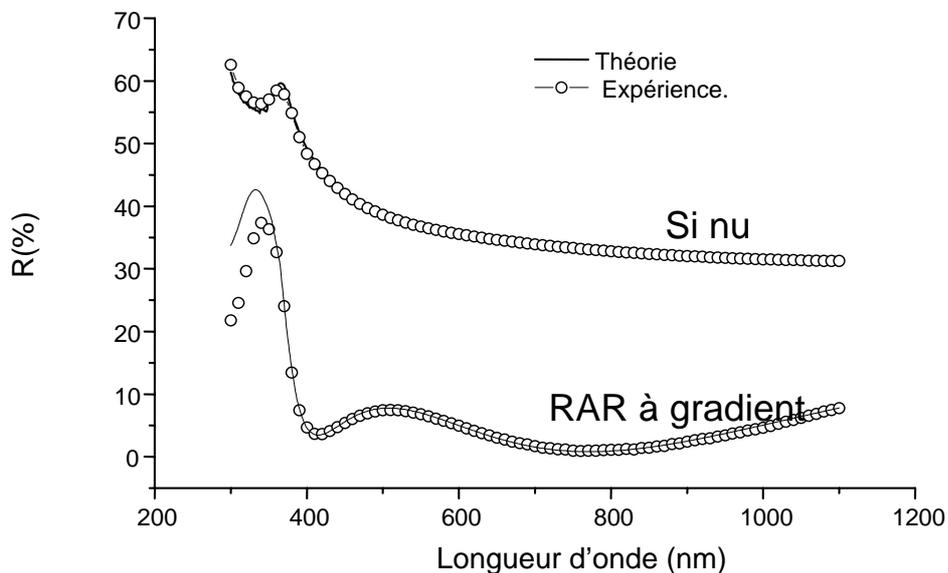


Fig. IV.28 : Réflectivité d'un RAR à gradient d'indice à base de  $SiO_2-TiO_2$ .

## IV.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré par caractérisation par profilométrie et par spectroscopie FTIR qu'il est possible de déposer des couches à gradient d'indice de réfraction par PECVD RCE. Nous avons vu aussi, que les revêtements antiréfléchissants à gradient d'indice de réfraction, à base d'oxynitride de silicium, permettent d'améliorer les performances des cellules solaires en diminuant les pertes par réflexion, sans alourdir le processus technologique. D'autre part, nous avons montré par confrontation des résultats obtenus par simulation et des mesures expérimentales (ellipsométrie et réflectométrie) que le modèle théorique proposé simule correctement le comportement de tels systèmes optiques et permet d'optimiser les performances des RAR à gradient d'indice en déterminant les meilleures conditions de réalisation.

Nous avons aussi trouvé, que le RAR à gradient d'indice de réfraction à base de mélange d'oxydes de silicium et de titane, présentant le profil de Fermi et pour les conditions optimales suivantes  $\beta = 0.26$ ,  $x_0 = 58\text{nm}$  et une épaisseur égale à 150 nm minimise la réflectivité moyenne pondérée jusqu'à 3.7% et améliore le gain en photocourant de 48%.

L'amélioration obtenue avec les RAR à gradient d'indice à base des mélanges  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  par rapport au  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  est due à la plage de variation de l'indice relativement élevée dans le cas du premier matériau.

## Références bibliographiques

- [1] J.Rivory, « Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry », Thin solid films, N° 313-314, p.333-340, 1998.
- [2] S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, « Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films », J. Vac. Sci. technol. A, Vol. 15, N° 4, p. 2088-2094, 1997.
- [3] R.K. Pandey, L.S. Patil, J.P. Bange, D.R. Patil, A.M. Mahajan, “Growth and characterization of SiON thin films by using thermal-CVD machine”, Opt. Mat., Vol. 25, No. 1, p. 1-7, 2004.
- [4] A. Pfuch, A. Heft, R. Weidl, K. Lang, «Characterization of SiO<sub>2</sub> thin films prepared by plasma-activated chemical vapour deposition», Surf. Coat. Technol., Vol. 201, N° 1-2, p.189-196, 2006.
- [5] E. Vassallo, A. Cremona, L. Laguardia, E. Mesto, «Preparation of plasma-polymerized SiO<sub>x</sub>-like thin films from a mixture of hexamethyldisiloxane and oxygen to improve the corrosion behaviour», Surf. Coat. Technol., Vol. 200, N°. 10, p. 3035-3040, 2006.
- [6] A. Mahdjoub, L. Zighed, « Nouvelle conception de revêtements antiréfléchissants à gradient d'indice de réfraction à base d'oxynitride de silicium. Application aux cellule solaires », Revue internationale d'héliotechnique, N°29, p. 10-25, printemps 2004.
- [7] J. Zhao, M.A. Green, « Optimized antireflection coatings for high-efficiency solar cells », IEEE Trans. Elect. Dev. , Vol.38, N°8, p. 1925-1934, 1991.
- [8] P. Nubile, «Analytical design for antireflection coatings for silicon photovoltaic devices» Thin Solid Films, N°342, p. 257-261, 1999.
- [9] D.J. Aiken, «Antireflection coating design for series interconnected multijunction solar cells», Prog. Photovolt. Res. Appl, N°8, p. 563-570, p. 563-570, 2000.

- [10] M. Orgeret, «Les piles solaires – le composant et ses applications », édition Masson, 1985.
- [11] Z. Chen, P. Sona, J. Salami, A. Rohatgi, « A novel and effective PECVD SiO<sub>2</sub>/SiN antireflection coating for Si solar cells », IEEE Trans. Elect. Devi. , Vol. 40, N° 6, p. 1161-1165, 1993.
- [12] F. Duerinckx, J. Szlufcik, , « Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride », Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells, Vol. 72, N°1-4, p. 231-246, 2002.
- [13] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, «Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO<sub>2</sub>/plasma SiN stacks», Semicond. Sci. Technol. , N°16, p. 164-170, 2001.
- [14] W. H. Southwell, R. L. Hall, «Rugate filter sidelobe suppression using quintic and rugated quintic matching layers», Appl. Opt., Vol. 28, N° 14, p. 2949-2951, 1989.
- [15] A. Mahdjoub, L. Zighed, « New designs for graded refractive index antireflection coatings », Thin Solid Films, N° 478, p. 299-304, 2005.
- [16] B.S. Richards, S.F. Rowlands, C.B.Honsbreg and J.E.Cotter, «TiO<sub>2</sub> DLAR coatings for planar silicon solar cells »,Prog. Photovolt. Res. Appl, N° 11, p. 27-33, 2003.
- [17] S. Bastide, N. Le Quang, S. Lust, L. Korte, C. Vard, C. Lévy-Clémment, «Electrochemical macroporous texturization of polix mc-Si Solar cells », 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 7-11 June, 2004.
- [18] P. Panek, M.Lipiński, J.Dutkiewicz, «Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells », International Conference on Physics, Chemistry and Engineering of Solar Cells, Badajoz- Spain,13-15 May, 2004
- [19] K. Chopra, «Solar selective coatings », 3 rd work shop on thin films physics and technology proceeding, New Delhi – Inde, 1999.

- [20] A.G. Aberle, «Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells», Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells. ,Vol. 65, N°1-4, p. 239-248, 2001.
- [21] K. L. Jiao, W. A. Anderson, «SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double – layer antireflective coating deposition at room temperature for metal/insulator / n-Si / p-Si solar cells», Solar Cells, N°22, p. 129-136, 1987.

## Conclusion générale :

Notre travail a permis de dégager les points suivants :

- Nous avons montré par caractérisation par profilométrie et par spectroscopie FTIR qu'il est possible de déposer par PECVD RCE des films d'oxynitride de silicium dont l'indice varie continûment en fonction de l'épaisseur.
- Nous avons modélisé le comportement optique des films à gradient d'indice de réfraction, en utilisant la théorie des milieux stratifiés et l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA). Notre modèle a été validé par confrontation des spectres obtenus par simulation à ceux prélevés par ellipsométrie et réflectométrie sur un film de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  présentant un profil linéaire déposé sur un substrat de silicium. Le caractère antiréfléchissant de ses films à gradient d'indice de réfraction a été mis en évidence.
- L'exploration des profils proches du linéaire et l'optimisation des paramètres de ces RAR a montré que le profil supra-linéaire permettait de réduire la réflectivité moyenne pondérée à 6.6 % pour obtenir un gain en photocourant de 43.5% contre respectivement 7 % et 43.1 % obtenus avec un RAR à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  classique. Le « Profil de Fermi », réduit la réflectivité moyenne pondérée à 5.6 %. Le gain en photocourant est alors de 45.1 %. Si ce RAR est utilisé sur une surface texturisée le gain en photocourant atteindrait 52.8% et la réflectivité moyenne pondérée est réduite à 0.63%.
- Nous avons montré qu'il était possible de déposer des couches à gradient d'indice à base de mélange  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  par PECVD RCE à partir des deux gaz TIPT et TEOS. La réflectivité moyenne pondérée mesurée est de 3.7% ce qui permettait d'augmenter le photocourant de 48%. Ces valeurs très proches des performances optimales calculées confirment l'efficacité du contrôle des dépôts par ellipsométrie in-situ

d'une part et d'autre part, confirme l'efficacité des RARs à gradient d'indice dans l'amélioration des performances des cellules solaires.

- En perspectives à ce travail, il serait intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser d'autres matériaux faciles à élaborer tels que la silice poreuse, le silicium poreux..... L'exploration d'autres profils peut aussi apporter des améliorations.

## Résumé :

Les progrès incessants dans la technologie des couches minces, spécialement les diélectriques inhomogènes à indice variable permettent la réalisation de revêtements antiréfléchissants (RARs) pour améliorer les performances des cellules solaires, tout en évitant la complexité des RAR multicouches classiques. Dans le travail que nous avons entrepris, des films minces à gradient d'indice de réfraction à base d'oxynitrides de silicium et à base des mélanges de dioxydes de silicium et de titane sont déposés par PECVD RCE.

Les échantillons déposés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et profilométrie, chose qui nous a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité des couches déposées lorsque le débit des gaz précurseurs varie au cours du dépôt.

Pour modéliser le comportement optique des RARs à gradient d'indice, nous avons proposé un modèle qui combine la théorie optique des milieux stratifiés et l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA). La validation de ce modèle est faite par comparaison entre les spectres simulés et ceux relevés par ellipsométrie et par réflectométrie.

Pour améliorer les performances des cellules solaires au silicium, différents profils sont proposés et optimisés par simulation. L'association de ces revêtements à une texturisation de la surface de la cellule permet de réduire la réflectivité moyenne pondérée  $R_w$  entre 300 et 1100 nm à moins de 1% ce qui conduit à une amélioration du photocourant à plus de 52%.

## Résumé :

Les progrès incessants dans la technologie des couches minces, spécialement les diélectriques inhomogènes à indice variable permettent la réalisation de revêtements antiréfléchissants (RARs) pour améliorer les performances des cellules solaires, tout en évitant la complexité des RAR multicouches classiques. Dans le travail que nous avons entrepris, des films minces à gradient d'indice de réfraction à base d'oxynitrides de silicium et à base des mélanges de dioxydes de silicium et de titane sont déposés par PECVD RCE.

Les échantillons déposés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et profilométrie, chose qui nous a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité des couches déposées lorsque le débit des gaz précurseurs varie au cours du dépôt.

Pour modéliser le comportement optique des RARs à gradient d'indice, nous avons proposé un modèle qui combine la théorie optique des milieux stratifiés et l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA). La validation de ce modèle est faite par comparaison entre les spectres simulés et ceux relevés par ellipsométrie et par réflectométrie.

Pour améliorer les performances des cellules solaires au silicium, différents profils sont proposés et optimisés par simulation. L'association de ces revêtements à une texturisation de la surface de la cellule permet de réduire la réflectivité moyenne pondérée  $R_w$  entre 300 et 1100 nm à moins de 1% ce qui conduit à une amélioration du photocourant à plus de 52%.

**Mots clés :** Cellule solaire, Revêtements antiréfléchissant, Gradient d'indice de réfraction,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{SiO}_2$ -  $\text{TiO}_2$ .