

Effet du recuit de la métallisation par sérigraphie sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO déposées par spray

H. Belkhalifa¹, R. Tala-Ighil^{2**}, S. Sali², S. Kermadi², S. Sili²,
M. Boumaour², F. Tayour², F. Ait Amar² et Y. Si Ahmed²

¹ Laboratoire des Minéraux et Matériaux Composites, 'LMMC'
Université M'Hamed Bougara, Boumerdes UMBB

² Division des Cellules et Modules Photovoltaïques, CMP
Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 'UDTS'
2 Bd, F. Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algérie

(reçu le 18 Juillet 2009 – accepté le 25 Septembre 2009)

Résumé - L'oxyde de zinc est parmi les oxydes transparents et conducteurs les plus prometteurs dans le domaine du photovoltaïque. En effet, il joue le rôle de fenêtre optique permettant de capter plus de photons. Le présent travail consiste à étudier et comprendre le comportement du ZnO déposé par spray pyrolyse, avec le recuit de frittage à hautes températures de la métallisation par sérigraphie. La métallisation par sérigraphie est la technique de fabrication par excellence de cellules solaires à l'échelle industrielle. On se focalise surtout sur les propriétés optiques à partir des spectres de réflexion et de transmission par l'emploi de la méthode de Mueller. Après analyse des résultats, on remarque que l'énergie de gap du ZnO décale vers les basses énergies avec le recuit. Elle démarre de 3,49 eV pour l'échantillon sans recuit à 3,26 eV pour l'échantillon recuit à 900 °C.

Abstract - Zinc oxide is one of the most promising transparent and conductive oxide in photovoltaic. Indeed, it acts as an optical window in order to capture more photons. The aim of this work is to study and understand the behaviour of spray deposited ZnO thin films with the annealing at high temperatures for screen printing metallization. Screen printing metallization is the step by excellence for manufacturing solar cells on an industrial scale. We focus especially on the optical properties by using Mueller method. After analyzing the results, we can note that the energy gap of ZnO shifts to low energies with annealing. It starts from 3,49 eV for the no-annealed sample to 3,26 eV for the sample annealed at 900 °C.

Mots clés: Oxyde de zinc – Métallisation par sérigraphie – Recuit – Couche mince.

1. INTRODUCTION

Le ZnO est un oxyde transparent et conducteur (TCO) [1, 2], qui a diverses applications dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau, car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. [3, 4].

Pour notre cas, on se focalise sur son intérêt dans le photovoltaïque [5].

* t_razika@hotmail.com

Dans le procédé d'élaboration des cellules solaires, la métallisation par sérigraphie [6] nécessite un recuit de 650 °C pouvant aller jusqu'à 900 °C. L'effet de ce recuit sur les propriétés de la fenêtre optique TCO comme SnO₂ [7] a été étudié, mais nul ne connaît le comportement du ZnO, d'où l'objet de ce travail.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le ZnO fenêtre optique est déposé par spray pyrolyse. Cette technique consiste à pulvériser une mixture à base d'acétate de zinc sur des substrats de quartz chauffés à 400 °C. Une épaisseur de 91.55 nm a été obtenue.

Le ZnO a été déposé sur quatre (04) échantillons de quartz. Un a été gardé comme référence (sans recuit). Les trois autres ont subi le recuit de frittage de la sérigraphie aux températures 650 °C, 750 °C et 900 °C respectivement.

Le traitement des propriétés optiques s'est fait avec la méthode Mueller qui s'applique sur des couches minces déposées sur un substrat transparent. Les formules générales de R et T s'écrivent:

$$R = \frac{\left(g_0^2 + h_0^2\right).e^{\alpha d} + \left(g_1^2 + h_1^2\right).e^{\alpha d} + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)}{e^{\alpha d} + \left(g_0^2 + h_0^2\right).e^{\alpha d} + \left(g_1^2 + h_1^2\right).e^{\alpha d} + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)} \quad (1)$$

$$T = \frac{\left(\left(1 + g_0^2\right)^2 + h_0^2\right) \cdot \left(\left(1 + g_1^2\right)^2 + h_1^2\right)}{e^{\alpha d} + \left(g_0^2 + h_0^2\right).e^{\alpha d} + \left(g_1^2 + h_1^2\right).e^{\alpha d} + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)} \quad (2)$$

$$g_0 = \frac{1 - n^2 - k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad h_0 = \frac{2 \cdot k}{(1 + n)^2 + k^2} \quad (3)$$

$$g = \frac{n^2 - n_s^2 + k^2}{(n + n_s)^2 + k^2} \quad h = \frac{-2 \cdot n_s \cdot k}{(n + n_s)^2 + k^2} \quad (4)$$

$$A = 2(g_0 g_1 + h_0 h_1) \quad B = 2(g_0 h_1 - h_0 g_1) \quad (5)$$

$$C = 2(g_0 g_1 - h_0 h_1) \quad D = 2(g_0 h_1 + h_0 g_1) \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{4 \pi \cdot k_1}{\lambda} \quad \delta = \frac{2 \pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda} \quad (7)$$

La méthode de Mueller consiste à résoudre le système d'équations suivant:

$$\begin{cases} R_{\text{théo}}^{(\lambda)} - R_{\text{exp}} = 0 \\ T_{\text{théo}}^{(\lambda)} - T_{\text{exp}} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

C'est une méthode par courbe d'interpolation, itérative et non récurrente. A partir d'un intervalle initial [a, b] incluant la racine x_s et pour lequel $f(a) \times f(b)$ est

négatif, on considère m milieu de $[a, b]$ et on calcule les produits $f(m) \times f(a)$ et $f(m) \times f(b)$. Si l'on suppose pour simplifier que $|f(m)| < |f(b)|$ et $s \in [a, m]$.

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

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

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

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

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

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

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

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

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les spectres de transmission et de réflexion totale des couches élaborées sur des substrats de quartz pour différentes températures de recuit sont mesurés par spectrophotométrie UV, Visible et Infrarouge.

La figure 1 montre les spectres de transmission et réflexion des couches de ZnO réalisées.

Toutes les couches élaborées présentent une transmission supérieure à 80 % dans la gamme du visible (pour $\lambda > 380 \text{ nm}$). Pour $\lambda > 380 \text{ nm}$, on remarque une faible transmission. Cela est dû à l'importante absorption des couches de ZnO dans cette gamme.

Le recuit améliore la transmission dans le visible de 2 % jusqu'à 10 % pour le recuit sous air et cela due à la réaction de la couche de ZnO avec l'oxygène [8].

On remarque que la réflexion est faible dans la région des ultraviolets, 'UV' et augmente brutalement dans les longueurs d'ondes 0.5 à 0.8 μm , puis diminue sur le reste du spectre visible et infrarouge. Le recuit augmente la réflexion des couches élaborées.

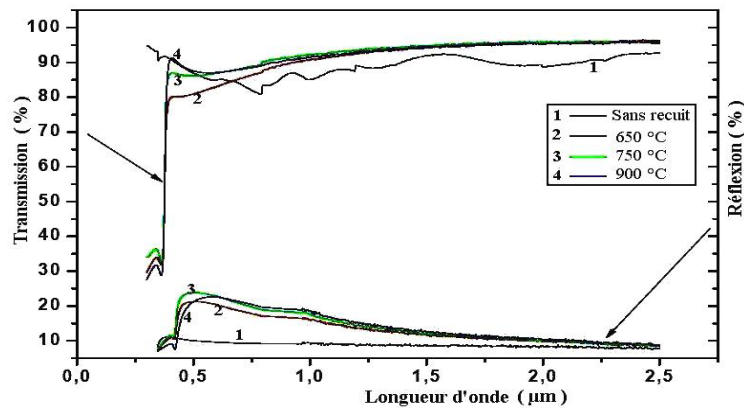


Fig. 1: Spectres de transmission et de réflexion

Après application de la méthode de Mueller, on déduit les paramètres optiques des couches de ZnO avec et sans recuit.

Les figures 2 et 3 représentent l'indice de réfraction dans l'infrarouge et dans le visible respectivement.

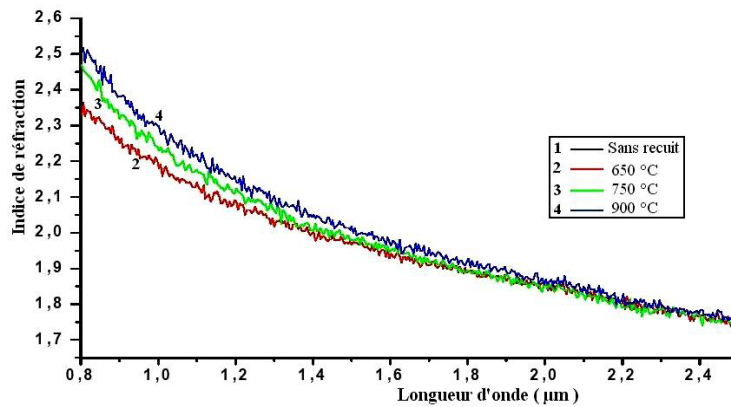


Fig. 2: Spectre de l'indice de réfraction dans l'infrarouge et le proche infrarouge

L'indice de réfraction diminue avec la croissance de la longueur d'onde dans la zone de l'infrarouge et du proche infrarouge.

Les valeurs de l'indice réfraction augmentent avec l'augmentation de la température de recuit.

La figure 3 montre une décroissance de l'indice pour atteindre un minimum à 1.75 puis commence à augmenter à nouveau dans la zone des UV. Dans le visible, l'indice réfraction décroît suivant la croissance de la longueur d'onde.

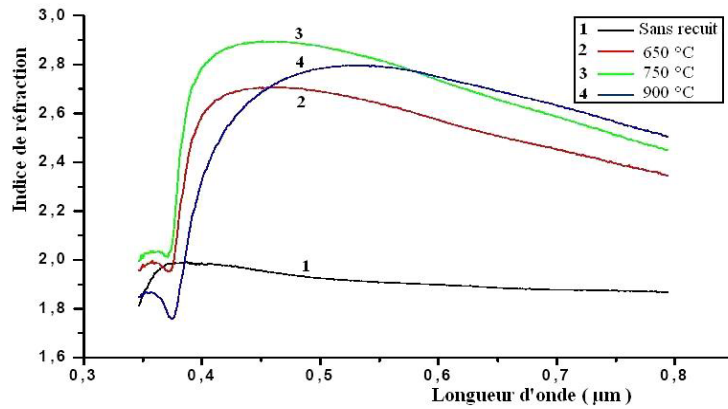


Fig. 3: Spectre de l'indice de réfraction dans le domaine des UV et dans le visible

On remarque aussi une croissance de n avec l'augmentation du recuit dans la région des UV et du visible. Ce qui reflète une dépendance du coefficient d'absorption avec la température de recuit comme c'est démontré dans la littérature [9].

Le coefficient d'extinction k est représenté dans la figure 4.

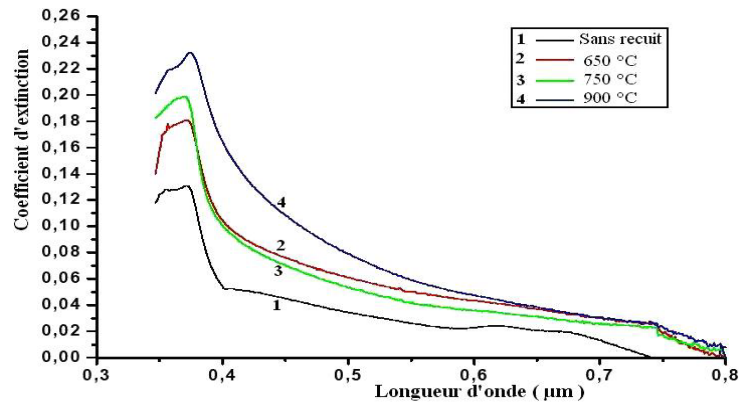


Fig. 4: Coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible

Les grandes valeurs de k dans la région des ultraviolets 'UV' sont dues à l'absorption intrinsèque pour les énergies supérieures au gap. Dans le visible, les valeurs de k sont faibles donc les couches sont transparentes. Avec le recuit, la valeur de k augmente dans le visible.

Dans la région de l'infrarouge, les valeurs de k tendent vers zéro, ce qui sous-entend que les couches de ZnO sont transparentes [8].

On remarque sur la figure 5, que le coefficient d'absorption est très faible dans la gamme du visible et qu'il augmente légèrement avec la température de recuit.

Il y a une évolution du coefficient d'absorption en fonction de la température de recuit vers les grandes valeurs.

Dans la région des ultraviolets, le coefficient d'absorption est important dans cette gamme de longueurs d'ondes, le spectre est absorbé, par contre l'absorption diminue brutalement dans la région du visible pour avoisiner le zéro.

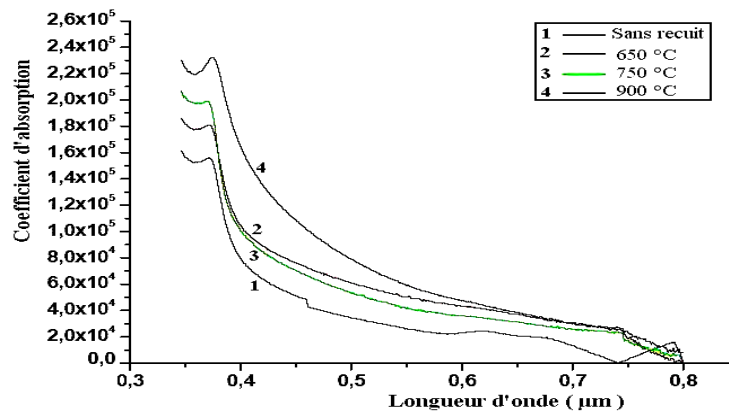


Fig. 5: Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Plus la température de recuit augmente, plus le coefficient d'absorption augmente dans le visible et cela est vérifié par la référence [8].

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie nous permet de déterminer l'énergie de gap.

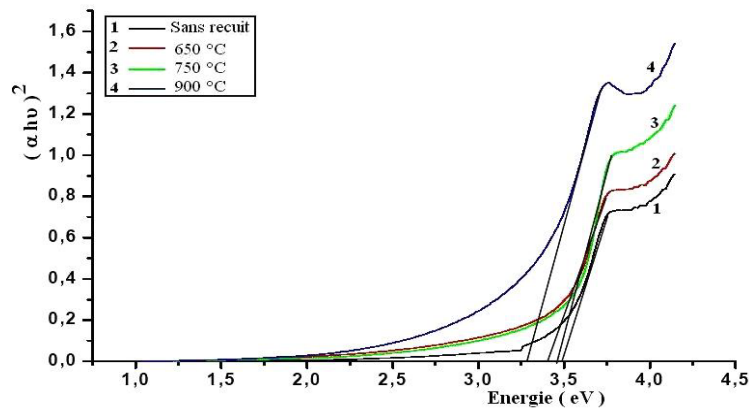


Fig. 6: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie

Le **Tableau 1**, ci-dessous résume les valeurs de l'énergie de gap pour les échantillons recuit et sans recuit.

Tableau 1: Valeurs de l'énergie de gap

	Sans recuit	650 °C	750 °C	900 °C
Energie de gap (eV)	3.49	3.42	3.48	3.26

On remarque que le gap se stabilise autour de 3.4 eV [10] pour l'échantillon sans recuit et ceux recuits à 650 °C et 750 °C. Une baisse considérable du gap atteignant 3.26 eV pour 900 °C.

Quand la température de recuit dépasse 750°C la stœchiométrie s'améliore (le nombre de défauts décroît) [11].

4. CONCLUSION

Dans le but d'augmentation du rendement de conversion des cellules solaires à base de silicium, une couche mince d'un oxyde transparent et conducteur TCO est déposée sur une jonction n p. Cette couche mince ZnO doit subir le recuit de frittage de la métallisation par sérigraphie de 650 °C à 900 °C.

Pour l'étude des propriétés optiques, des couches minces d'oxydes de zinc ont été déposées sur des substrats de quartz, afin de supporter les hautes températures de la métallisation par sérigraphie.

Il a été constaté une évolution des paramètres optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption en fonction de la température.

Quant à l'énergie de gap, elle se stabilise à 3.4 eV jusqu'à une température de recuit de 750 °C.

Elle se décale vers les basses énergies pour atteindre la valeur de 3.26 eV à 900 °C.

REFERENCES

- [1] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor and M. Jacquet, '*Structural and Optical Properties of Sputtered ZnO Films*', Thin Solid Film, Vol. 348, N°1-2, pp. 165 – 172, 1999.
- [2] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu and S. Uthana, '*Physical properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures*', Crystal Research and Technology, Vol. 35, pp. 1193 – 1202, 2000.
- [3] A. Djelloul and R.A. Rabadanov, '*Thermochemical and Green Luminescence Analysis of Zinc Oxide Thin Films Grown on Sapphire by Chemical Vapor Deposition*', Turkish Journal of Physics, Vol. 28, N°5, pp.309 – 323, 2004.
- [4] I. Yasuhiro, '*Epitaxial Growth of Aluminium-Doped Zinc Oxide Films on (11-0) Oriented Sapphire Substrates*', Journal of Crystal Growth, Vol. 116, N°3-4, pp. 357 – 363, 1992.
- [5] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert and M. Labeau, '*Propriétés Electriques et Optiques de Couches Minces de ZnO et ZnO Dopé à l'Indium, Obtenues par le Procédé Pyrosol*', Journal de Physique III, Vol. 2, N°7, pp. 1287 – 1304, 1992.
- [6] G. Grupp, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, F. Schitthelm and G. Willeke, '*Analysis of Silver Thick-Film Contact Formation on Industrial Silicon Solar Cells*', in Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, pp. 1289 – 1292, 2005.
- [7] R. Tala-Ighil, M. Boumaour, M.S. Belkaïd, A. Maallemi, K. Melhani and A. Iratni, '*High Temperature Annealing of Sprayed SnO₂:F Layers in a Silicon Solar Cell Process with Screen-Printed Contacts*', Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 90, N°12, pp. 1797 – 1814, 2006.
- [8] S.W. Xue, X.T. Zu, W.L. Zhou, H.X. Deng, X. Xiang, L. Zhang and H. Deng, '*Effects of Post-Thermal Annealing on the Optical Constants of ZnO Thin Film*', , Journal of Alloys and Compounds, Vol. 448, N°1-2, pp. 21 – 26, 2008.

- [9] A. Ghosh, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, R.A. Joshi, A.A. Sagade, D.M. Phase and Ramphal Sharma, '*Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Film Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Technique*', Journal of Alloys and Compounds, Vol. 469, N°1-2, pp. 56 – 60, 2009.
- [10] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasinski, Z. Lukasiak, K. Bartkiewicz, W. Bate, M. Addou, A.L. Mehdi, L. Dghughi, I.V Kityk and B. Sahraoui, '*Grown of ZnO:Ce Layers by Spray Pyrolysis Method for Nonlinear Optical Studies*', Transparent Optical Networks, Proceedings of 2005, 7th International Conference, Vol. 2, pp. 267 – 271, 3-7 July 2005.
- [11] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida and M. Jacquet, '*Influence of Annealing Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Thermal Evaporation*', Applied Surface Science, Vol. 252, N°15, pp. 5594 – 5597, 2006.