

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présentée par :

M^{elle} BOUARABA Fazia

***Sujet* : Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés
structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes
transparents conducteurs (TCO)**

Soutenue le : 10/07/2019

devant le jury d'examen composé de :

Mr MEGHERBI Mohammed	Professeur, UMMTO	Président
Mr BELKAID Mohammed Said	Professeur, UMMTO	Rapporteur
Mr NTSOENZOK Esidor	Professeur, Université d'Orléans	Examineur
Mr CHABANE SARI Nasr Eddine	Professeur, Université de Tlemcen	Examineur
Mr MOUSSI Abderrahmane	Directeur de Recherches, CRTSE (Alger)	Examineur
M ^{elle} HATEM Djedjiga	Maitre de conférence A, UMMTO	Examinatrice

REMERCIEMENTS

La préparation de cette thèse de doctorat a nécessité la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes, qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements :

Ce travail a été réalisé en collaboration, entre le Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et le Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (LASMIS) antenne de Nogent de l'Université de Technologie de Troyes UTT (France).

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Professeur **BELKAID Mohammed Saïd**, Doyen de la Faculté Génie Electrique et d'Informatique de l'UMMTO pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse, pour ses précieux conseils, ses orientations fructueuses et pour son suivi scientifique, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je présente mes remerciements à **Mr LAMRI Salim** enseignant-chercheur à l'Université de Technologie de Troyes, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire (LASMIS) et d'avoir bien dirigé mes stages de perfectionnement ; grâce à lui j'ai eu la possibilité de toucher à l'expérimental et mener ce travail à son terme dans de bonnes conditions. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et tout ce qu'il a fait pour m'aider dans la réalisation de ce travail.

Mes remerciements à **Mr MEGHERBI Mohammed** Professeur à UMMTO pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider le jury.

Je voudrais remercier chaleureusement et exprimer ma reconnaissance à tous les membres du jury qui ont bien voulu évaluer ce travail de thèse et de se déplacer à ma soutenance : **Mr NTSOENZOK Esidor** Professeur à l'université d'Orléans, **Mr CHABANE SARI Nasr Eddine** Professeur à l'université de Tlemcen, **Mr MOUSSI Abderrahmane** Directeur de Recherches CRTSE (Alger) et **M^{elle} HATEM Djedjiga** Maitre de conférence A à l'UMMTO. Ce fut un réel honneur pour moi de pouvoir échangé avec vous sur mes travaux.

Mes remerciements les plus amicaux à tous les membres du Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) à qui j'exprime ma reconnaissance

pour leur support, amitié, encouragements dans les moments difficiles et l'aide qu'ils m'ont apportés durant toutes ces années de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe nogentaise personnels et doctorants pour leur sympathie de tous les jours, leur soutien et leur accueil chaleureux pendant mes stages de recherche au laboratoire.

Je tiens à remercier aussi le Professeur **LERONDEL Gilles** et **Mr Dunyo NOMENYO Komla** de Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO) de l'université de Technologie de Troyes de m'avoir accueillie au sein de laboratoire et de m'avoir donné l'accès à leurs installations pour effectuer les différentes caractérisations et pour les discussions scientifiques fructueuses que nous avons eu à partager. Sans oublié **DETURCHE Régis** ingénieur d'instrumentation (LNIO) et **BEAL Jeremie** ingénieur projet (LNIO) qui m'ont beaucoup aidée dans les caractérisations MEB et AFM.

Un grand merci au Professeur **GONG Xiao-Lu** de laboratoire des systèmes mécaniques et d'ingénierie simultanée (LASMIS) qui m'a aidé à faire mes essais de vieillissement accéléré en mettant à ma disposition l'enceinte climatique.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement **Mezhora, Sarah, Manel, Karima, Lylia et Lamia** pour les invitations, les sorties et discussions, vous avez rendu mon séjour à Troyes si agréable et enrichissant.

Je voudrais aussi exprimer un grand remerciement à **Imane Bouabibsa** d'avoir accepté de partager son loyer avec moi avec une grande hospitalité et gentillesse, merci pour votre accueil chaleureux et les discussions.

Un grand remerciement à ma chère sœur **Malika** et mes chers frères, **Hacene, Hocine, Aziz** de m'avoir soutenue et encouragée au long de toutes ces années.

Je ne saurais terminer sans remercier du fond de mon cœur mes chers parents qui se sont toujours sacrifiés pour nous mettre dans les meilleures conditions de réussite. Sans vous deux, je n'en serais jamais là aujourd'hui, je vous serai éternellement reconnaissante.



Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur les TCO	3
I.2.1. Opposition entre transparence et conductivité dans un matériau	3
I.2.2. Qu'est-ce qu'un TCO ?.....	4
I.3. Les propriétés des TCO	5
I.3.1. Les propriétés électriques des TCO.....	5
I.3.2. Les propriétés optiques des TCO	8
I.4. Critères de choix d'un TCO.....	11
I.5. Les techniques de dépôt	12
I.6. Domaines d'applications des TCO.....	13
I.7. Cas de l'ITO.....	16
I.8. L'oxyde de zinc (ZnO)	16
I.8.1. Propriétés cristallographiques	17
I.8.2. Propriétés électriques	18
I.8.3. Propriétés optiques.....	20
I.8.3.1. La structure de bande.....	20
I.8.3.2. Transmittance, absorbance et réflectance.....	21
I.8.4. Propriétés piézoélectriques	23
I.8.5. Les propriétés de luminescence de ZnO.....	23
I.9. Dopage de ZnO.....	24
I.9.1. Dopage de type n	25
I.9.2. Dopage type p	25
I.9.3. Le codopage de ZnO.....	26
I.9.4. Dopage optimal.....	26
I.10. Les techniques d'élaboration de ZnO	26
I.10.1. La technique de pulvérisation cathodique	27
I.10.1.1. Pulvérisation cathodique classique.....	27
I.10.1.2. La pulvérisation cathodique radiofréquence (R.F).....	29
I.10.1.3. La pulvérisation cathodique magnétron.....	30
I.10.1.4. La pulvérisation réactive.....	31

I.11. Conclusion	34
------------------------	----

Chapitre II : Les phénomènes de vieillissement dans les matériaux

II.1. Introduction.....	36
II.2. Qu'est-ce que le vieillissement ?.....	37
II.3. Les différents types de vieillissement.....	37
II.3.1. Vieillissement naturel	37
II.3.2. Vieillissement accéléré	38
II.4. Les différents types de contraintes.....	39
II.4.1. Les contraintes climatiques (ou environnementales).....	40
II.4.2. Les contraintes mécaniques	40
II.4.3. Les contraintes électriques.....	41
II.5. Profils des essais accélérés	41
II.6. Quelques notions de fiabilité	42
II.6.1. La fiabilité	42
II.6.2. La défaillance	42
II.6.3. La durée de vie	43
II.7. Les mécanismes de défaillance	43
II.8. Modèles physiques de vieillissement.....	44
II.8.1. Les modèles d'accélération de température	44
II.8.2. Les modèles d'accélération d'humidité.....	45
II.9. Systèmes photovoltaïques : généralités et modes de dégradation	46
II.9.1. Principe de la cellule solaire	46
II.9.2. Les différentes technologies photovoltaïques	48
II.9.3. Principaux modes de dégradations des modules photovoltaïques (PV).....	49
II.10. Les électrodes transparentes et conductrices pour le photovoltaïque	54
II.10.1. Les électrodes alternatives à l'ITO	55
II.10.1.1. Les matériaux carbonés	56
II.10.1.2. Les métaux	57
II.10.1.3. Les électrodes multicouches	57
II.10.1.4. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	58
II.11. Positionnement de ZnO comme électrode dans les cellules solaires	59

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé Titane

III.1. Introduction.....	61
III.2. Les dispositifs expérimentaux utilisés.....	62
III.2.1. Description de la technique de dépôt	62
III.2.2. Réacteur Plassys-MP450.....	63
III.3. Les techniques de caractérisation utilisées	64
III.3.1. La diffraction des rayons x	64
III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
III.3.3. Microscopie à force atomique (AFM).....	68
III.3.4. Spectrophotomètre UV-Vis	70
III.3.6. Le profilomètre optique	71
III.3.5 La méthode des quatre pointes	71
III.4. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopées Titane (TZO).....	73
III.4.1. Nature des substrats utilisés.....	73
III.4.1.1 Substrats en verre	73
III.4.1.2. Substrats en silicium.....	73
III.4.2. Nettoyage des substrats	73
III.4.2.1. Le nettoyage chimique.....	73
III.4.2.2. Le nettoyage ionique	74
III.4. 3. Les conditions d'élaboration	74
III.5. Effet de la pression de pulvérisation	75
III.5.1. Caractérisations structurales	75
III.5.2. Caractérisations morphologiques	79
III.5.3. Caractérisations chimiques	81
III.5.4. La rugosité des surfaces	82
III.5.5. Caractérisations optiques	84
III.5.6. Caractérisations électriques	86
III.6. Effet de recuit thermique	87
III.6.1. Caractérisations structurales	87
III.6.2. Caractérisations morphologiques.....	88

III.6.3. Caractérisations électriques	90
III.6.4. Caractérisations optiques	91
III.7. Conclusion	94

Chapitre IV : La mise des échantillons sous conditions de vieillissement

IV.1. Introduction	95
IV.2. Le protocole de vieillissement.....	96
IV.2.1. Essais sous sollicitations combinées	96
IV.2.2. Les paramètres de test de vieillissement	96
IV.2.3. Les moyens de vieillissement	97
IV.3. Caractérisation des couches après vieillissement	98
IV.3.1. Caractérisations structurelles	98
IV.3.2. Caractérisations morphologiques	100
IV.3.3. Caractérisations électriques	102
IV.3.4. Caractérisations optiques	103
IV.4. Conclusion.....	105
Conclusion générale	107
Perspective.....	109
Bibliographie.....	120

Résumé

Récemment de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse et à l'étude des propriétés de l'oxyde de zinc dopé au titane (TZO) en tant qu'alternative potentielle à l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) dans de nombreux domaines d'application, mais en revanche, sa stabilité à long terme et ses mécanismes de dégradation n'ont été jamais étudiés, bien qu'il s'agisse d'un paramètre essentiel pour améliorer la durée de vie d'un matériau.

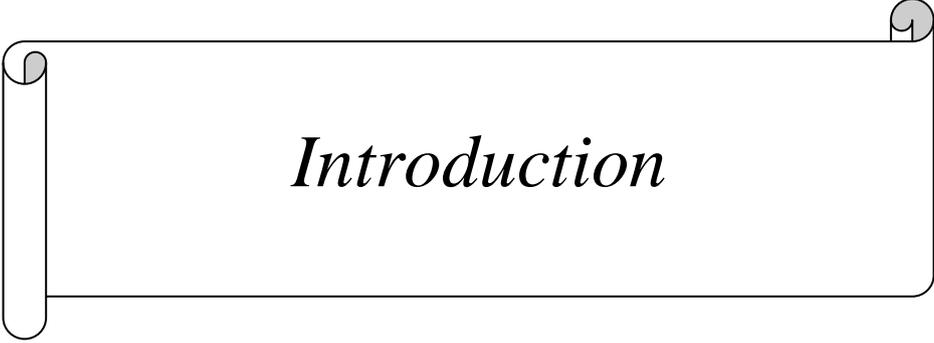
Pour répondre à ce problème, la mise en œuvre de tests de vieillissement accéléré est devenue essentielle pour la qualification de ces matériaux.

Dans cette étude, l'effet du vieillissement accéléré lors de l'exposition à plusieurs conditions (température, humidité et irradiation) sur les propriétés des couches minces de TZO déposées par *co-pulvérisation cathodique magnétron* en courant continu est étudié afin de fournir une vision rapide et directe de la durée de vie des couches minces (TZO).

Les résultats ont montré que le recuit avait un effet significatif sur la durée de vie des couches minces TZO, de telle sorte que les couches recuites à 400°C présentent des propriétés meilleures que les couches non recuites et une très bonne résistance à la fatigue dans des conditions de vieillissement accéléré. En effet, le recuit peut être une solution pour minimiser les effets du vieillissement et augmenter la durée de vie des matériaux, pour envisager une utilisation large de ces matériaux dans les applications photovoltaïques.

Abstract

Numerous researches focused on the synthesis and the study of Titanium doped zinc oxide properties as a potential alternative to indium tin oxide (ITO) in many fields of application, but in the other hand its long-term stability and degradation mechanisms of these materials has never been studied although is an essential and critical parameter for improving the lifetime performance of a material. To answer this problem the implementation of combined tests has become essential for the qualification of materials. In this study, the effect of accelerated aging upon exposure to several conditions (temperature, humidity and irradiation) in the properties of TZO thin films deposited by direct current magnetron co sputtering is investigated in order to provide a quick and direct view of the lifetime performance of a material. The results showed that annealing has a significant effect on the lifetime of TZO thin layers, so the layers annealed at 400°C has better properties than the not-annealed layers and very good fatigue resistance under accelerated aging conditions. So, annealing can be a solution to minimize aging effects and increasing the materials lifetime, to consider a wide use of these materials in photovoltaic applications.



Introduction

Introduction

En raison des avancées technologiques impressionnantes qui sont réalisées dans les secteurs de la microélectronique et de l'optoélectronique, les performances demandées aux matériaux deviennent chaque jour plus pointues. C'est dans ce contexte que l'intérêt technologique des oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides TCO) n'a cessé de croître.

Les TCO sont des matériaux à large gap, ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible et du proche infrarouge, ce qui fait d'eux des candidats remarquables pour plusieurs applications telles que les cellules solaires, les capteurs, le revêtement des satellites et les diodes électroluminescente

Pour la plupart des dispositifs optoélectroniques, notamment dans les cellules solaires, il est essentiel d'utiliser des électrodes transparentes constituées d'un film mince de TCO ; ces matériaux TCO doivent donc rester transparents sur une grande fenêtre spectrale et maintenir leur conductivité élevée pendant de nombreuses années de fonctionnement. Or le comportement de ces matériaux TCO peut être significativement affecté dans le temps par plusieurs facteurs tels que la température, l'humidité, les ultraviolets, les différentes contraintes..., qui tendent à réduire leurs performances en dessous des limites attendues dans le cas idéal entraînant ainsi une dégradation de leurs propriétés. Ainsi, l'étude des changements des propriétés structurales et optoélectroniques au cours du vieillissement est devenue primordiale pour la qualification de ces matériaux.

Ces dernières années un grand nombre d'oxydes transparents conducteurs a été étudié notamment, parmi eux, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) qui est l'électrode la plus souvent utilisée à cause de ses nombreux avantages. Cependant, la rareté et la toxicité de l'indium imposent le développement de nouvelles électrodes de substitutions basées sur des matériaux abondants et relativement peu chers. Parmi les matériaux envisagés comme oxyde transparent conducteur, l'oxyde de zinc (ZnO) est un excellent candidat grâce à ses propriétés optiques remarquables et ses caractéristiques innovantes.

De nombreux dopants tels que le gallium, l'aluminium, le cuivre, etc..., ont été utilisés pour améliorer la conductivité électrique du ZnO ; nous avons utilisé le titane (Ti) comme dopant car il devient Ti^{+4} lorsqu'il substitue le site Zn^{+2} dans la structure cristalline du ZnO contribuant ainsi à la conduction électrique. De plus, Ti a un rayon de 6,8 nm, ce qui lui permet d'être incorporé comme un atome interstitiel, et agir alors comme un site de diffusion dans le ZnO, où Zn a un rayon de 7,4 nm.

Parmi les nombreuses technologies utilisées pour préparer l'oxyde de zinc, nous avons choisi le procédé de *pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive*. Cette méthode est simple et bien adaptée à la production de grandes surfaces avec des réductions de coûts importantes, donnant ainsi une alternative à l'utilisation de cibles en céramique coûteuses.

L'objectif général de l'étude menée dans le cadre de notre travail est d'étudier les changements structuraux et optoélectroniques des couches de ZnO au cours du vieillissement pour tenter d'identifier les facteurs causant la perte de ses propriétés en utilisant des méthodes permettant de réaliser des essais de vieillissement très accélérés par rapport aux essais habituels et normalisés. L'identification de ces mécanismes de dégradation devrait conduire à des paramètres de processus qui améliorent la durée de vie du TCO.

Notre travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse est structuré comme suit :

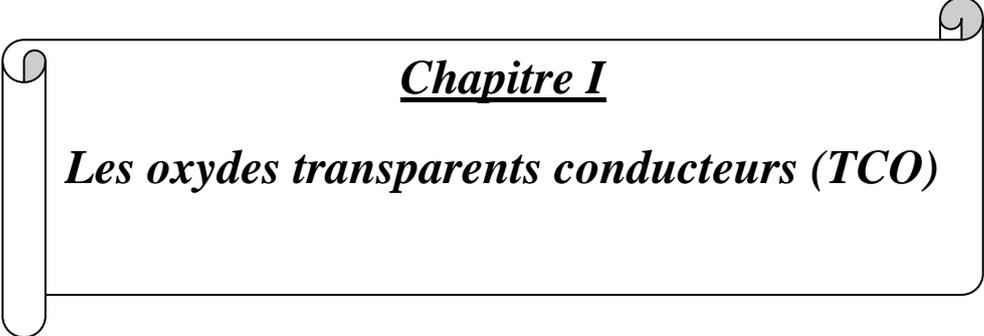
Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les bases essentielles à la compréhension de ce travail, en particulier les fondamentaux concernant les TCO, leurs propriétés et les techniques classiques utilisées pour les synthétiser en couches minces, avec une attention particulière à l'oxyde de zinc.

Le deuxième chapitre s'intéresse dans un premier temps à la notion de vieillissement accéléré des matériaux via quelques définitions sur le protocole de vieillissement accéléré, les types de vieillissement, les différents agresseurs pouvant induire la dégradation des matériaux et les modèles physiques utilisés durant le vieillissement. Dans la seconde partie nous allons voir l'application de ZnO dopé Titane (TZO) comme électrodes transparentes dans les cellules solaires et aussi nous allons passer en revue les différentes pannes et dégradations que peuvent subir des modules photovoltaïques durant leur exploitation.

Le troisième chapitre présente les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces (TZO). En premier lieu, nous avons présenté et décrit le réacteur utilisé pour les dépôts ainsi que les conditions de dépôts et l'influence de ces conditions sur les propriétés des couches. Dans une seconde partie les différents résultats des caractérisations morphologiques, structurales, électriques et optiques seront présentés.

Le quatrième chapitre sera consacré à la réalisation des essais accélérés du vieillissement sur des échantillons d'oxyde de zinc dopé Ti (TZO) en utilisant l'enceinte climatique *ATLAS* en combinant les éléments climatiques (humidité, UV et température). Nous présenterons ensuite les résultats de caractérisation des échantillons ayant subi des contraintes de vieillissement avec la comparaison des propriétés avant et après contrainte.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical bar on the left side and a small circular element at the top right corner. The text is centered within the frame.

Chapitre I

Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.1. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à une description générale des oxydes transparents conducteurs (TCO). Dans la première partie nous expliquons cette caractéristique inattendue de la coexistence de la transparence et de la conductivité dans les oxydes transparents conducteurs.

Nous présenterons ensuite les principales propriétés (structurales, électriques et optiques) et les potentielles applications de ZnO qui est l'oxyde transparent conducteur sur lequel repose notre travail.

Nous compléterons ce chapitre en nous intéressant aux différents procédés d'élaboration qui seront succinctement présentés ; nous nous focaliserons ici sur la technique de *pulvérisation cathodique magnétron en mode DC* qui est la méthode d'élaboration choisie dans notre travail. Nous détaillerons également les principaux facteurs qui influencent la formation des couches minces de ZnO par cette méthode de synthèse.

I.2 Généralités sur les TCO

I.2.1. Opposition entre transparence et conductivité dans un matériau

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 400 à 800 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV. La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est dû aux électrons libres.

La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue. Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions.

Ces deux caractéristiques des TCO dépendent de la nature, du nombre et de l'arrangement atomique des cations métalliques dans la structure oxyde cristalline, de la morphologie de la couche et de la présence des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et des interstitiels du métal) ou extrinsèques (dopants). Sans dopage, la plupart des TCO présentent une conductivité électrique de type n. Parmi les TCO les plus étudiés, nous pouvons en citer :

L'oxyde de zinc ZnO [1], le dioxyde de titane TiO₂ [2], l'oxyde d'étain SnO₂ [3] et l'oxyde d'indium dopé étain ITO [4] ...

I.2.2. Qu'est-ce qu'un TCO ?

Les oxydes transparents conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : une conductivité électrique élevée d'environ $10^3(\Omega.cm)^{-1}$ et une bonne transparence supérieure à 80%. L'existence de cette double propriété fait de ces matériaux des candidats très prometteurs pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque.

Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés [5,6].

La conductivité des TCO à large gap ($E_g > 3,1$ eV) est induite par des défauts structuraux ou la présence de dopants. Leur forte concentration conduit à l'obtention de semi-conducteurs dégénérés dont le niveau de Fermi (E_F) pénètre la bande de conduction (BC) ou de valence (BV).

Le comportement transparent et semi-conducteur simultanément est basé soit sur un niveau donneur proche de la bande de conduction soit sur un niveau accepteur proche du haut de la bande de valence. Dans cette situation, un photon visible n'a pas d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande conduction. Par contre, il a l'énergie suffisante pour exciter les électrons du niveau donneur vers la bande de conduction dans le cas de TCO de type n ou pour exciter les électrons de la bande de valence vers niveau accepteur en cas de TCO de type p.

La coloration des oxydes est généralement induite par l'existence d'orbitales d de cations métalliques formant des niveaux non dégénérés dans le gap. Les transitions d-d sont alors possibles par absorption du spectre visible. Ceci est d'ailleurs le cas pour NiO [7,8] où la coloration verte est induite par des transitions d-d. Cette situation théorique est présentée dans la figure I.1.

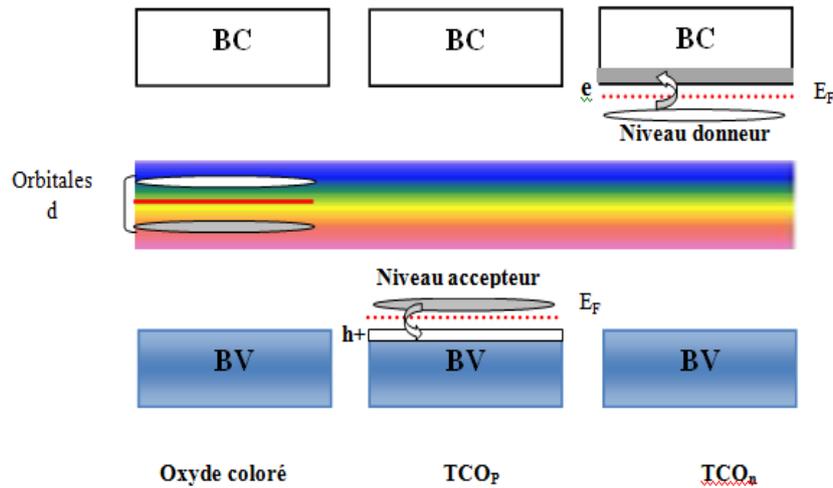


Figure I.1 : Représentation schématique des bandes d'énergies dans un TCO.

I.3. Les propriétés des TCO

I.3.1. Les propriétés électriques des TCO

I.3.1.1. La conductivité

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ , s'exprimant en $(S.cm^{-1})$ ou $(\Omega.cm)^{-1}$, est le produit de la densité de porteurs de charge n_v (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C). La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en $(\Omega.cm)$:

$$\sigma = q.n_v.\mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

La conductivité des TCO, de type n ou p , est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié :

➤ Conduction due aux lacunes

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les TCO ; en effet, dans la structure cristalline certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{2-} , cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes.

Pour une concentration faible de lacunes, l'interaction entre elles est négligeable et l'oxyde est considéré comme un semi-conducteur non dégénéré. Le niveau d'énergie des lacunes s'exprime par [9]:

$$E_d = -13.5 \left(\frac{m_e}{m_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \quad (I.2)$$

où (m_e) est la masse de l'électron dans la bande de conduction, (m_0) est sa masse dans le vide et (ϵ_∞) la constante diélectrique. (E_d) est la différence énergétique entre le bord de la bande de conduction et niveau d'énergie associé aux lacunes.

➤ Conduction due au dopage

Le dopage est un autre moyen d'augmenter la densité de porteurs libres et de modifier ainsi la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué. Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre, et il est donc considéré comme un atome donneur, ce qui permet de placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs.

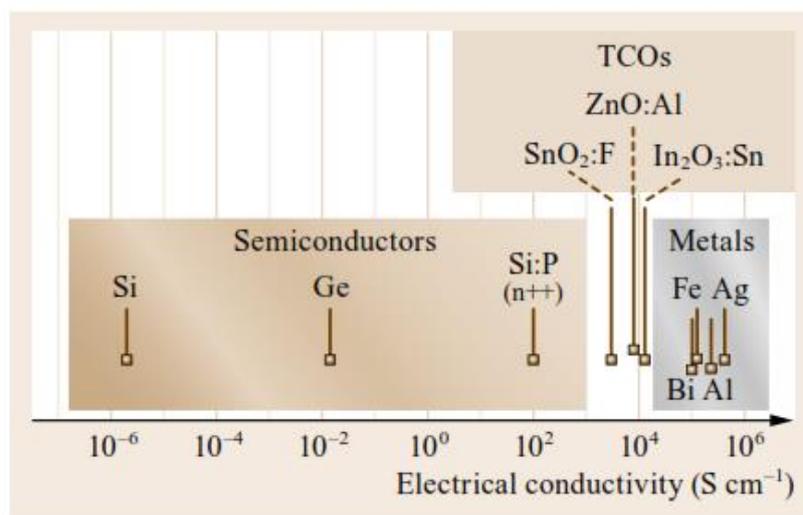


Figure I.2 : Conductivités électriques de certains matériaux conducteurs [10].

La figure I.2 montre la conductivité électrique de certains matériaux. Les métaux tels que l'Ag et l'Al possèdent une conductivité électrique élevée de l'ordre de 10^5 S.cm^{-1} , les semi-conducteurs tels que Si et Ge ont une conductivité moyenne. Bien que les semi-conducteurs purs soient presque isolants, les impuretés dopantes augmentent sensiblement les conductivités jusqu'à 10^2 S.cm^{-1} .

Les conductivités typiques des TCO sont situées entre celles des métaux et des semi-conducteurs dopés. Ce serait naturel parce que les TCO sont à l'origine semi-conducteurs d'oxyde transparent dopés (TOS).

I.3.1.2. La mobilité

La mobilité (μ) est un facteur important comme paramètre influençant la conductivité, elle est limitée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important plus μ sera basse [11] :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_F} \quad (\text{I.3})$$

où : τ est le temps de relaxation entre deux collision et l le libre parcours moyen

V_F désigne la vitesse de l'électron, q la charge d'électron et m^* la masse effective de l'électron

Divers événements de diffusion déterminent la mobilité des électrons dans les TCO, par conséquent la mobilité ne peut être contrôlée directement. Les principaux processus de diffusion sont les suivants:

- **Diffusion optique des phonons** causée par l'interaction des électrons avec le champ électrique induit par la polarisation électrique associée à la vibration du réseau aux fréquences optiques.
- **Diffusion piézoélectrique** causée par l'interaction des électrons avec les champs électriques produits par la contrainte associée aux phonons dans le cristal.
- **Diffusion due aux impuretés ionisées ou neutres**
Elle est due à la déviation des porteurs libres par le potentiel d'un centre de charge provenant d'impuretés dopantes. Comme les TCO sont généralement fortement dopés, ce mécanisme de diffusion est généralement prédominant et la mobilité est réduite à

un degré que la conductivité n'augmente plus (limite de la solubilité de dopant dans la matrice) et elle diminue aussi la transmission optique au bord du proche-infrarouge (PIR). La mobilité et par conséquent la résistivité électrique des oxydes transparents conducteurs, sont limitées par la diffusion des impuretés ionisées à des concentrations des porteurs de charges d'environ $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [12].

➤ **Diffusion par les joints de grains dans le matériau**

Ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallins. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis et leur mobilité est réduite.

I.3.1.3. La résistance surfacique R_s (Ω/\square)

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique R_s (connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur e de la couche d'oxyde :

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (\text{I.4})$$

I.3.2. Les propriétés optiques des TCO

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

I.3.2.1. Le facteur de transmission T

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (φ_0) :

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} \quad (\text{I.5})$$

I.3.2.2. Le facteur de réflexion R

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchié au niveau de sa surface (ϕ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0) :

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad (\text{I.6})$$

I.3.2.3. Le coefficient d'absorption α

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance d au coefficient d'absorption illustré par l'équation [14]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{I.7})$$

où T est la transmission du film TCO et α le coefficient d'absorption du film.

La figure I.3 représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption avec la longueur d'onde d'une couche fine de ZnO [15].

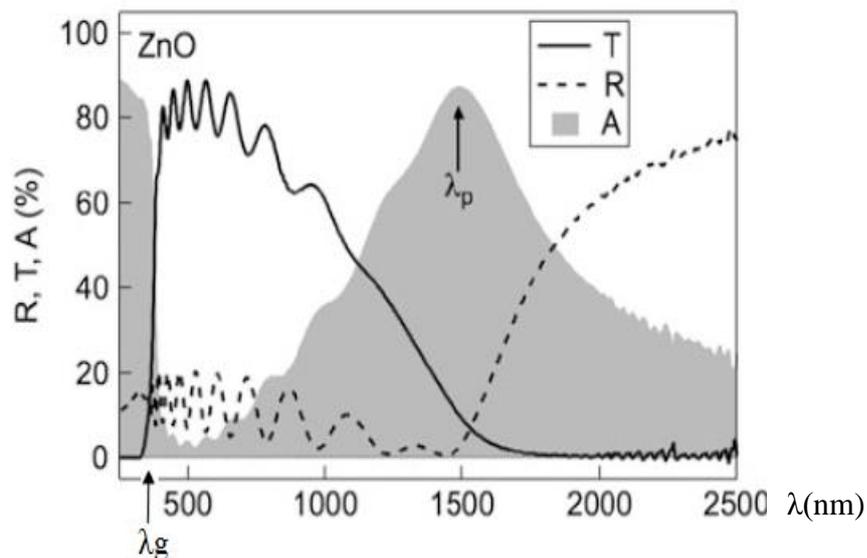


Figure I.3 : Spectre optique de conducteur transparent typique (ZnO) [15].

À faible longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à

celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction.

Dans le cas où $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$, l'oxyde conducteur est transparent dans toute cette gamme qui englobe les longueurs d'ondes visibles et proches infrarouges.

À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), le TCO ne transmet plus la lumière. Dans cet intervalle, le TCO présente une forte absorption. La diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude [16] qui illustre la théorie classique des électrons libres. Dans ce modèle, les électrons libres sont assimilés à un plasma oscillant à la fréquence ν_p , liée à la longueur d'onde λ_p appelée longueur d'onde de plasma.

I.3.2.4. Le gap optique

Le gap optique peut être estimé en utilisant la relation suivante [17] :

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{I.8})$$

où α : coefficient d'absorption, h : constant de Planck, ν : la fréquence de l'onde lumineuse, E_g : largeur du gap.

Le gap optique est déduit de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) en extrapolant la courbe à l'axe énergétique [18].

Plus la concentration des porteurs augmente plus les bords d'absorption se déplacent vers le côté énergétique supérieur, ce qui augmente l'énergie du gap et rend les fenêtres optiques plus larges dans la région ultraviolet. Cette variation est attribuée à l'occupation de la bande de conduction par les électrons comme indiqué dans la figure I.4.

Dans les TCO de type n, lorsque la concentration de dopage augmente, les électrons peuplent les états de la bande de conduction qui pousse le niveau de Fermi à une énergie supérieure. Dans le cas d'un dopage dégénéré, le niveau de Fermi se situe à l'intérieur de la bande de conduction, dans ce cas un électron du haut de la bande de valence ne peut être excité que dans la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi (qui se trouve maintenant dans la bande de conduction). On observe donc une augmentation de la bande interdite, l'énergie de bande passante E_g nécessaire à la transition optique de la bande de valence à la bande de conduction devient plus grande que la bande interdite initiale E_{g0} . Ce décalage d'énergie s'appelle le remplissage de la bande ou l'effet de Burstein–Moss.

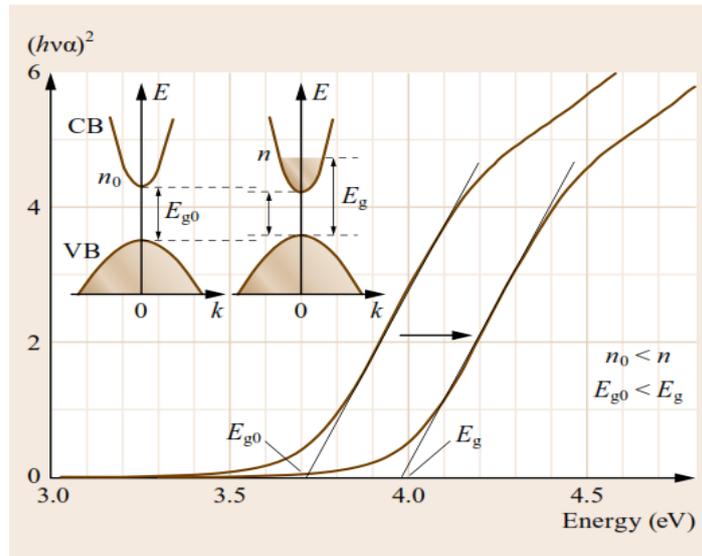


Figure I.4 : Décalage de gap optique par remplissage de bande [10].

1.4. Critères de choix d'un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée.

Des essais d'évaluation quantitatifs de la qualité d'un TCO ont été proposés sous forme de facteur de qualité Q s'exprimant en (Ω^{-1}) qui est défini comme le rapport de la conductivité électrique σ sur l'absorbance optique A donné par la relation [19]:

$$Q = \sigma / A = (Rs \ln (T+R))^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \tag{I.9}$$

où σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$] est la conductivité électrique et A [cm^{-1}] le coefficient d'absorption.

Rs [Ω/\square] étant la résistance carrée et T [%] la transmission totale dans le visible.

R [%] représente la réflectivité totale dans le visible et d [cm] l'épaisseur du film.

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des TCO. A l'aide de l'équation précédente Gordon a évalué les figures de mérite de plusieurs TCO, les valeurs qu'il a obtenues sont entre 0 et 7, comme le représente le tableau [20].

Matériau	Résistance par carré Ω/\square	Absorbance dans le visible A	Facteur de qualité Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0.04	4
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO ₂ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau I.1 : Facteur de qualité pour quelque TCO.

1.5. Les techniques de dépôt

Diverses techniques de croissance des films TCO ont été intensivement étudiées récemment. La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés du film, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physiques. C'est dû au fait que les propriétés électriques et optiques de ces films dépendent fortement de leur structure, de leur morphologie et de la nature des impuretés qui y sont présentes.

Par conséquent, il est essentiel de faire une recherche détaillée du rapport entre les propriétés de film et la méthode de dépôt. Il y a diverses méthodes pour produire la croissance des couches minces de TCO parmi lesquelles la déposition chimique en phase vapeur (CVD)[21,22], le spray pyrolytique [23], le sol gel [24.25], les techniques de dépôt par laser pulsé [26] et la pulvérisation cathodique [27-28].

Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxydes transparents conducteurs, est montrée dans le tableau I.2 :

Technique de dépôt	CVD	Spray	Pulvérisation	Electrodéposition	Evaporation
Température de substrat	Haute	Haute	Basse	Ambiante	Haute
Taux de croissance	Haut	Haut	Bas	Bas	Haut
Uniformité	Haute	Faible	Excellente	Excellente	Modérée
Reproductibilité	Haute	Modérée	Excellente	Excellente	Modérée
Coût	Modéré	Bas	Haut	Haut	Modérée
Conductivité électrique	Modéré-excellente	Modérée-excellente	Excellente	Excellente	Modérée-excellente
Transmission	Modéré-excellent	Modérée-excellente	Excellente	Excellente	Modérée

Tableau I.2 : Comparaison des différentes techniques de dépôt [29].

I.6. Domaines d'applications des TCO

La double fonctionnalité des TCO, conductivité et transparence dans le domaine du visible, a permis leur emploi dans divers domaines d'applications optoélectroniques tels que les écrans plats [30], les cellules photovoltaïques [31], les afficheurs à cristaux liquides [32], les diodes électroluminescentes [33], les capteurs [34] etc...

Les études de marché prévisionnelles réalisées par IDTechEx annoncent une augmentation spectaculaire d'ici 2020 du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs (Figure I.5). En effet, l'essor lié aux technologies photovoltaïques et aux affichages OLED, requérant toutes deux l'utilisation d'au moins une électrode transparente se traduira par une augmentation du chiffre d'affaire de 0,0024 à près de 3,4 milliards de dollars américains [35].

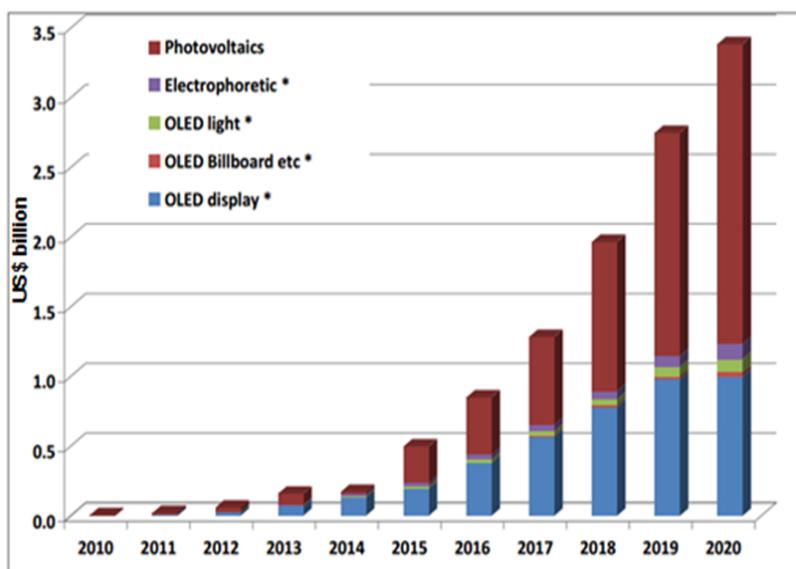


Figure I.5 : Étude de marché prévisionnelle du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs de 2010 à 2020 [35].

I.6.1. Cellules solaires

Les TCO sont de plus en plus utilisés comme fenêtres optiques, électrode ou comme couches antireflets dans les cellules solaires photovoltaïques ; Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées.

Les TCO peuvent servir aussi comme une partie du dispositif proprement dit dans des cellules à hétérojonctions ou dans les cellules à multicouches ; ceci est dû à leurs propriétés optoélectroniques très prometteuses.

I.6.2. Capteurs de gaz

Beaucoup d'oxydes métalliques ont été étudiés et utilisés dans les capteurs de gaz. Le tableau I.3 présente les principaux oxydes métalliques étudiés dans le domaine de la détection de gaz. Les TCO ont montré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celle-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur.

Des capteurs à éthanol et à humidité ont pu être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO₂ et ZnO [36]. Des capteurs à NO₂ ont aussi été réalisés avec du ZnO dopé à l'étain [37].

Oxydes étudiés [Références]	Gaz détectés
SnO ₂ [38]	éthanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
In ₂ O ₃ [39]	dioxyde d'azote
ZnO [40,41]	éthanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène,
TiO ₂ [42]	monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxygène

Tableau I.3 : Principaux oxydes métalliques dans le domaine de la détection de gaz.

I.6.3. Systèmes optoélectroniques

Les TCO sont déjà industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les diodes électroluminescentes organiques ou inorganiques, les écrans plats, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les vitrages "intelligents" ou d'autres applications optoélectroniques (Figure I.6).



Figure I.6 : Les principales applications des TCO [43].

I.7. Cas de l'ITO

Le TCO le plus utilisé à l'heure actuelle est ITO (Indium Tin Oxide), c'est le matériau transparent conducteur le plus performant d'un point de vue électrique et optique ; ce semiconducteur à grand gap (3,7 eV) présente une résistivité d'environ $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transparence dans le visible de 90% pour un niveau de dopage Sn/(Sn+In) à 10% [44].

Cependant la rareté de l'indium et le prix de ce métal sont parmi les problèmes qui limitent l'utilisation de l'ITO.

D'autres matériaux peuvent constituer une alternative à ce TCO ; parmi ces derniers l'oxyde de zinc ZnO peut en constituer une base. C'est un TCO très prometteur, ces performances sont proches de celles de l'ITO quoique légèrement inférieures. Toutefois, selon le dopage l'oxyde de zinc satisfait davantage à d'autres critères tels que le coût, la disponibilité et la non toxicité.

I.8. L'oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO est un semiconducteur à large gap (3,37 eV), connu aussi sous le nom de zincite à l'état naturel, transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés lui permettant son utilisation dans un certain nombre d'applications comme les cellules solaires photovoltaïques [45,46], les diodes électroluminescentes [47], les détecteurs de gaz [48], etc...

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Il n'est pas toxique.
- Il est à un faible prix de revient.
- Une conductivité thermique élevée de $0,54 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [49].
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les Sc , $E_i = 60 \text{ meV}$ [50].
- Il est très abondant sur la terre.
- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semiconducteurs [51].
- Une mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que le nitrure de gallium GaN (attractif pour les dispositifs à haute fréquence).

I.8.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI qui se cristallise dans les trois structures cristallographiques suivantes : zinc- Blende, Rocksalt, et Würtzite. Ces différentes phases dépendent essentiellement des conditions d'élaboration du matériau étudié (température, pression, substrat, etc...).

La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10^{-15} GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

La structure Wurzite est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Mais en réalité, Le cristal de ZnO présente des atomes de zinc et d'oxygène légèrement décalés par rapport à la structure wurzite idéale avec un ratio expérimental $c/a = 1,603$ inférieur à celui de la valeur d'une structure hexagonale compacte qui vaut $\sqrt{8/3} \sim 1,633$ [52]. Cette différence peut être expliquée par le caractère ionique de la liaison Zn-O due à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène et qui permet en outre d'augmenter le gap par rapport à un matériau qui présente seulement des liaisons covalentes [53], ceci peut expliquer l'origine de la pyroélectricité de ZnO.

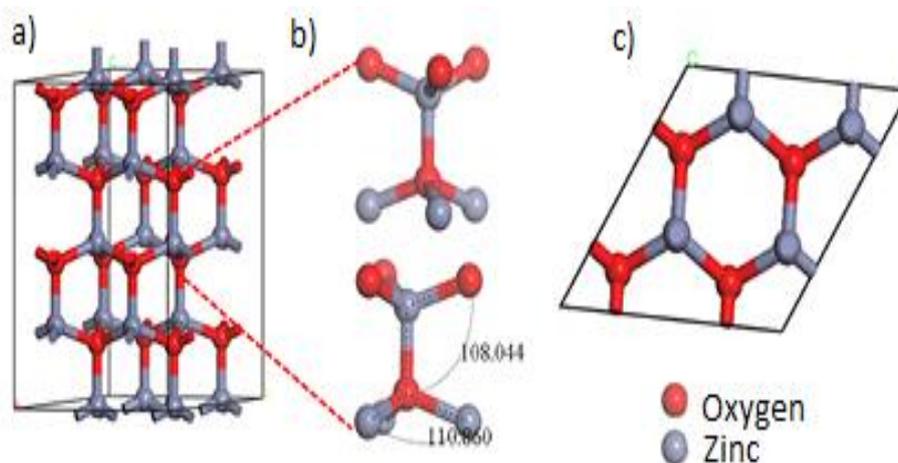


Figure I.7 : Structure Wurzite du ZnO (a), coordination tétraédrique entre Zn et O_2 (b), vue de dessus de la structure Wurzite (c) [54].

Réseau		Hexagonal würtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å $Zn^{2+} = 0,70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	O neutre = 0,66 Å $O^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling)[56] $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[57] $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon)[58]

Tableau I.4 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de ZnO.

I.8.2. Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par :

- Soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons)
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-).

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type n . Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm)[59].

- Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \text{ \Omega}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison[60].
- Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm².v/s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 cm².v/s [61].

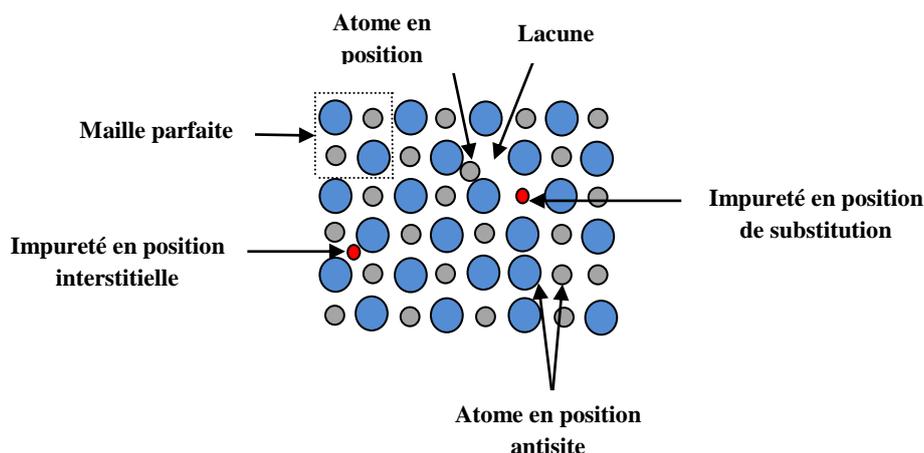


Figure I.8 : Schéma représentatif des différents types de défauts ponctuels

Zhonghua Deng et al [62] ont étudié l'effet de dopage sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé Al (AZO) présenté sur la figure I.9. Ils ont montré que lorsque la quantité de dopant augmente, la résistivité des films AZO diminue initialement et atteint un minimum de $7,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour un pourcentage d'Al de 4.5 % puis passe à $3,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour 8% d'Al. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être interprétée par l'augmentation du nombre d'électrons provenant des ions donneurs Al^{+3} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{+2} par conséquent le niveau de Fermi se rapproche du bas de la bande de conduction [63,64]. Par contre, l'augmentation de la résistivité au-delà de 4.5 % Al est probablement due à une diminution dans la mobilité des porteurs résultant de l'excès du dopant, et à l'apparition d'une phase Al_2O_3 qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage [64].

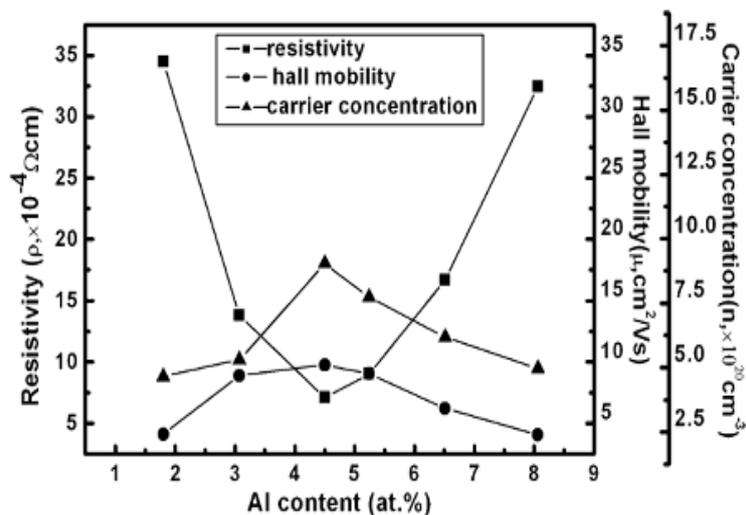


Figure I.9 : Propriétés électriques des films AZO avec différents pourcentage d'Al [62]

I.8.3 Propriétés optiques

I.8.3.1 La structure de bande

La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau. La figure I.10 représente la structure de bande de ZnO non dopé réalisée par Preston et al [66] en utilisant des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états de l'ordre de 3,2eV, cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau ce qui confère au ZnO Le caractère semiconducteur à « grand gap ».

Cette structure de bande montre aussi que c'est un semi-conducteur à gap direct, à savoir que son maximum de la bande de valence et son minimum de la bande de conduction se trouvent alignés dans l'espace des 'k' au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV [67], cette énergie de liaison est supérieure a l'énergie thermique a 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement. On s'attend donc à ce que ZnO possède des propriétés d'émission excitonique très efficaces à température ambiante, Cette propriété fondamentale est à l'origine du regain d'intérêt dans les applications du ZnO en optoélectronique.

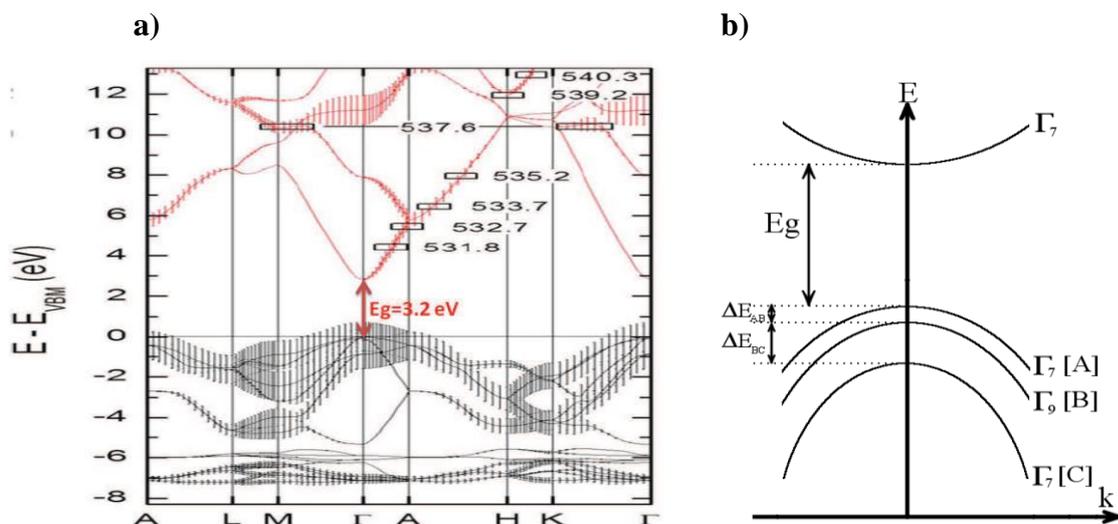


Figure I.10 : (a) Structure de bandes de ZnO , (b) Structure de bandes près de (point Γ)[66].

Une structure de bande simplifiée de ZnO (figure 1.10.b), centrée autour du (point Γ) a été proposée par Meyer et al[68]. Elle est constituée de trois bandes de valence notées A, B et C par ordre décroissant d'énergie.

L'énergie du gap (E_g) a tendance à diminuer en augmentant la température. Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendré par la dilatation thermique, mais c'est aussi lié aux interactions électrons-phonons où la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent aussi avec la température. De ce fait, l'énergie de la bande interdite du ZnO suit la relation semi-empirique de Varshni [69] qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semi-conducteurs avec la température :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.10)$$

$E_g(0)$ est l'énergie du gap à 0K, T température en K, α et β sont des constantes telles que α est une constante de l'ordre de $5,70 \cdot 10^{-4}$ eV/K et β représente la température de Debye de l'ordre de 420 K.

1.8.3.2. Transmittance, absorbance et réflectance

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO à savoir l'absorption optique, la transmission, la réflexion dépendent fortement des conditions de préparation et de la méthode d'élaboration utilisée.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [65].

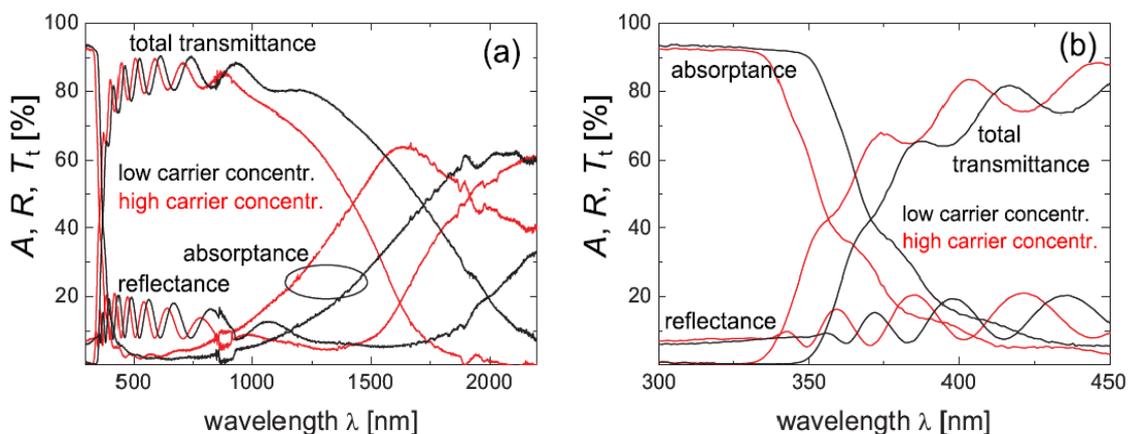


Figure 1.11 : Absorbance A, réflectance R et transmittance totale Tt des films minces ZnO:Al à faible et forte concentration d'aluminium [70].

La figure I.11 montre l'absorbance, la réflectance et la transmittance des couches minces de ZnO:Al avec des concentrations faibles et élevées de dopant Al en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le spectre optique peut être divisé en trois régions qui sont les suivantes : la région ultraviolette (UV) entre 300 et 400 nm, la région visible (Vis) et proche infrarouge (NIR) entre 400 et 1000 nm et la zone infrarouge (IR) entre 1000 et 2500 nm.

➤ **Région ultraviolette (300 à 400 nm)**

La figure I.11 (b) est l'agrandissement de la région à haute énergie du spectre optique de la figure I.11(a). Les couches minces de ZnO à faible concentration de porteurs (noir) présentent une absorption élevée entre 300 et 350 nm et diminue ensuite à partir de 350 nm, la transmission elle, par contre, montre l'effet inverse.

Cette transition brutale est liée à la bande interdite de ZnO, environ 3,4 eV. L'énergie de la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde (λ) est donnée par la relation de Planck : $E_g = hc/\lambda$. Si l'énergie de la lumière incidente est supérieure à la bande interdite de ZnO (environ 350 nm), elle est facilement absorbée, sinon elle est transmise à travers les couches de ZnO:Al. L'augmentation de la concentration de porteurs décale le bord d'absorption vers une longueur d'onde inférieure [71] comme le montre la figure 1.11 (b, rouge). Cet effet d'augmentation de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration de porteurs est également observé pour les autres semi-conducteurs [72]. Burstein et Moss [73,74] ont expliqué que cette augmentation de la bande interdite optique est due aux états d'énergie plaine dans la bande de conduction, selon le principe d'exclusion de Pauli, si les états d'énergie les plus basse dans la bande de conduction sont occupés, les nouveaux états doivent être à des énergies inoccupées supérieures. C'est ce que l'on appelle décalage de Burstein-Moss entraîne le décalage de l'absorption à des énergies plus élevées permettant plus de transmission de la lumière ultraviolette dans ZnO: Al [75].

➤ **Régions visible et proche infrarouge (400-1000 nm)**

En fonction de la bande interdite du matériau actif, les régions visibles et proches infrarouge, ainsi que la partie transmise du spectre ultraviolet, constituent le spectre solaire utilisable par les cellules solaires. Ainsi, pour des cellules solaires efficaces, la transmission par ZnO: Al dans cette région présente un intérêt particulier. Dans cette région et d'après la figure I.11(a) on remarque que la transmission de ZnO :Al oscille entre 80 et 90% . La transmission commence à diminuer et l'absorption augmente vers l'extrémité inférieure du spectre solaire utilisable. Cette absorption sera discutée avec les propriétés optiques de la région infrarouge.

➤ Région infrarouge (1000-2200 nm)

Dans la région infrarouge, la transmission diminue tandis que d'abord l'absorption puis la réflexion augmentent, voir figure I.11(a). L'augmentation de la concentration en porteurs modifie l'absorption des porteurs libres vers la région des longueurs d'onde plus courtes.

En résumé, le dopage a des effets positifs et négatifs sur les propriétés optiques. Sur la partie du spectre solaire qui concerne les cellules solaires l'augmentation du dopage augmente la bande interdite optique, ce qui permet de transmettre d'avantage de lumière ultraviolette. D'autre part, l'augmentation du dopage décale la fréquence du plasma à des niveaux d'énergie plus élevés, ce qui augmente l'absorption des porteurs libres des longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge.

I.8.4. Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) [76].

La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline ; sous l'effet d'une contrainte mécanique le cristal se polarise et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. En effet, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques qui entraînent un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe 'c' qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques jusqu'à la déformation mécanique du cristal.

La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé différents domaines d'applications, entre autres, les dispositifs à onde acoustique [77,78] et les nanogénérateurs d'électricité [79].

I.8.5. Les propriétés de luminescence de ZnO

L'oxyde de zinc présente deux luminescences distinctes : la première est excitonique, due à la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'énergie supérieure au gap. L'énergie libérée sous forme de photon UV correspond à l'énergie du gap.

La deuxième luminescence quant à elle est due à la présence de défauts structuraux, des défauts ponctuels, de dopants, lesquels vont créer des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

Ces niveaux énergétiques peuvent être proches des bandes électroniques de conduction et de valence ; ils sont qualifiés de défauts "peu profonds", ces derniers sont des défauts "dopants"[80], ils créent des excitons liés. Ils vont éventuellement induire des niveaux énergétiques discrets dans le gap de ZnO et vont par conséquent influencer de façon considérable les propriétés optoélectroniques de ce matériau.

Le deuxième type de défauts dits "profonds" dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV des bandes de valence et de conduction, sont des défauts intrinsèques dans le film de ZnO, tels que les lacunes d'oxygène ou le Zn interstitiel [81,82]. La luminescence des défauts profonds s'étend du bleu au rouge selon les défauts considérés. On peut ainsi couvrir une large plage de longueurs d'onde et obtenir une lumière blanche en combinant les bons défauts [83,84].

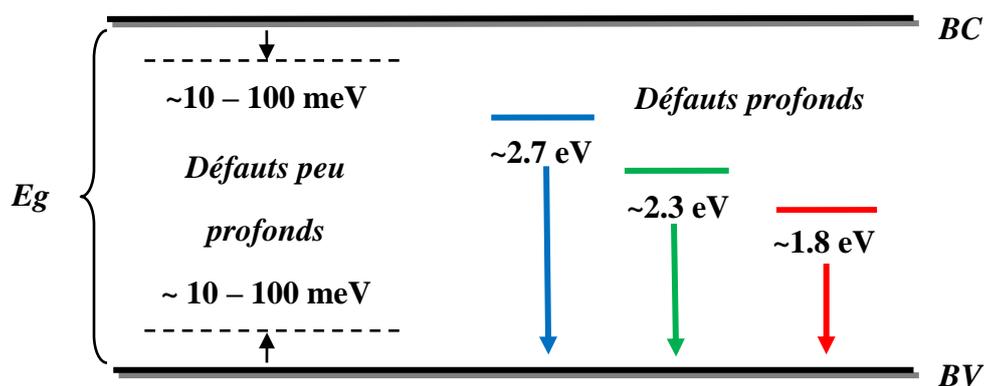


Figure I.12 : Relaxation électronique dans le ZnO : défauts profonds et défauts peu profonds.

I.9. Dopage de ZnO

Le dopage de ZnO est nécessaire pour envisager son utilisation dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques.

I.9.1. Dopage de type n

Généralement la conductivité électrique de type *n* de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe 3A (Al, Ga, In, etc) comme substituant de zinc [85.86], ou par les éléments du groupe 7A (F, Br, etc) comme substituant de l'oxygène [87].

Les atomes dopants s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique de ZnO.

Dans ce cas de dopage avec les éléments du groupe 3A, les dopants vont remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO, 2 électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction.

Dans le cas des éléments du groupe 7A les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO.

Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 10^{20}cm^{-3} a été obtenue pour ZnO dopé Al et ZnO dopé Ga [88].

I.9.2. Dopage type p

L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type *p* fiable et reproductible. Comme vu précédemment, le ZnO est intrinsèquement de type *n*. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type *p* grâce à différents dopages : ZnO:N [89], ZnO: Al-N [90].

La méthode la plus simple consiste à substituer le cation Zn^{2+} par un élément de la colonne I, ou bien à substituer l'anion O^{2-} par un élément de la colonne V. En ce qui concerne les éléments de la colonne I, il a été montré que le lithium Li ainsi que le sodium Na possèdent un comportement amphotère dans ZnO, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme un accepteur quand ils sont substitués à un atome de zinc et comme un donneur lorsqu'ils se trouvent en site interstitiel [91].

Plusieurs accepteurs ont été étudiés tels que l'azote [92], le phosphore [93] et l'arsenic [94] mais les résultats obtenus jusqu'à présent sont peu convaincants et sont souvent non reproductibles.

L'avènement de TCO de type *p* ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des TCO à structure délafossite [95] comme CuAlO_2 .

I.9.3. Le codopage de ZnO

Une variété de techniques a été introduite récemment pour améliorer les propriétés optiques et électriques des TCO à base de ZnO. Spécialement, le codopage qui est une méthode efficace pour améliorer les différentes propriétés de ZnO. Le codopage (Al, Ga) du ZnO a amélioré la

conductivité par rapport aux films du ZnO dopé Al [96]. ZnO dopé à l'Al présente plusieurs avantages en termes de conductivité thermique et/stabilité chimique, tandis que ZnO dopé au Ga possède des propriétés intéressantes pour la conductivité. Ainsi, il apparaît que le codopage avec Al et Ga est intéressant, car on peut s'attendre à une amélioration des performances de diverses propriétés.

I.9.4. Dopage optimal

Il existe une limite à ne pas dépasser pour le dopage d'un TCO, car une trop grande densité de porteurs est préjudiciable à la transparence. En effet, les électrons de la bande de conduction ne laissent passer la lumière qu'à des fréquences supérieures à leur fréquence plasma ; or cette fréquence croît avec la concentration des électrons. Si celle-ci devient trop élevée, la transmission des longueurs d'ondes dans le domaine rouge du visible et le proche infrarouge est entravée, si bien qu'il existe, selon l'application visée, une densité de porteurs maximale à ne pas dépasser.

Matériau	Dopants
ZnO	Al, Ga, B, In, F, Y, V, Sc, Si, Ge, Ti, Zr
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W

Tableau I.5 : Exemple des dopants de quelques TCO [97].

I.10. Les techniques d'élaboration de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Ces méthodes peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt :

- L'élaboration par voie chimique CVD (Chemical Vapor Deposition), repose sur la réaction chimique entre espèces en phase gazeuse à la surface d'un substrat porté à haute température ; ces techniques peuvent présenter un inconvénient consistant en la contamination des films obtenus par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.
- Les dépôts physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) sont largement utilisés pour la synthèse de couches minces, il s'agit de créer une vapeur du matériau à déposer à partir d'une source solide (cible) et de la condenser sur un

substrat, généralement froid. Ces méthodes présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

Nous allons expliciter ci-dessous la méthode de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, qui est le procédé d'élaboration utilisé pour la synthèse de nos couches minces de ZnO

I.10.1. La technique de pulvérisation cathodique

Les techniques de pulvérisation cathodique se différencient par le procédé qui permet d'arracher les atomes à déposer de la cible, ainsi que par la nature du milieu présent entre la cible et le substrat. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces techniques est généralement conditionnée par l'application visée, la nature du matériau à déposer, le coût, ainsi que la pureté et la qualité de la couche obtenue et enfin la vitesse de dépôt souhaitée.

I.10.1.1. Pulvérisation cathodique classique

Lorsqu'une particule lourde, atome ou ion, ayant une énergie supérieure à l'énergie de cohésion d'un solide, bombarde ce dernier, elle est capable de provoquer des déplacements d'atomes et d'initier des collisions en cascades. L'une des conséquences est l'éjection d'atomes provenant des premières couches atomiques du solide. Cette éjection d'atomes constitue le phénomène de pulvérisation.

La pulvérisation cathodique est une méthode d'élaboration intéressante car elle permet d'obtenir par voie sèche tous types de matériaux : métalliques ou céramiques en le déposant sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur.

Dans cette technique le matériau à déposer, appelé cible se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Un gaz (généralement de l'argon) est introduit dans l'enceinte. Une décharge est produite par application d'une tension négative entre la cible (cathode) et le substrat (anode) ou la cible et l'enceinte du réacteur. Cette décharge entraîne l'ionisation du gaz, on parle alors de plasma. Les ions du plasma sont accélérés vers la cible. Ils transfèrent, lors de collisions élastiques, leur énergie aux atomes de la cible, ces derniers sont éjectés avec une énergie

cinétique suffisante pour traverser le plasma et se condensent sur la première surface rencontrée, en particulier le substrat.

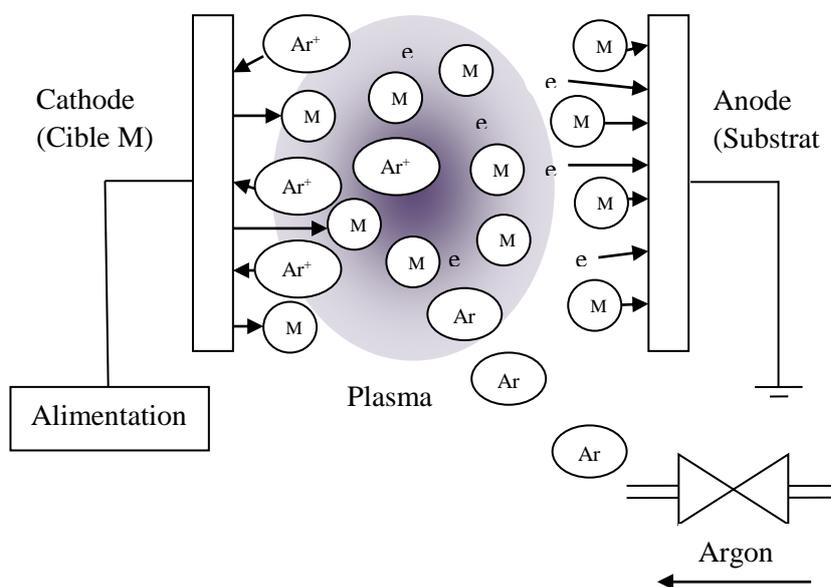


Figure I.13 : Principe de la pulvérisation cathodique.

En faisant varier les conditions d'élaboration telles que la nature de la cible de pulvérisation, la composition et la pression du gaz plasmagène, la puissance de la décharge électrique ou la température du substrat, il est possible de déposer un matériau aux propriétés variées et parfaitement contrôlées.

Un réacteur de pulvérisation cathodique simple est constitué de :

- Une enceinte de pulvérisation (E)
- Une cible constituée de l'élément ou de l'alliage à déposer, elle fait également office de cathode
- Un porte-substrat sur lequel sont disposés les substrats à revêtir
- Un système de pompage destiné à abaisser la pression à l'intérieur de l'enceinte
- Un système d'injection de gaz destiné à contrôler la pression et la nature du ou des gaz présents dans l'enceinte
- Un générateur DC ou RF affecté à la cible, destiné à générer un plasma dans l'enceinte pour pulvériser la cible
- Un générateur DC ou RF affecté au porte substrat, destiné à décaper le substrat avant l'étape de pulvérisation et / ou à apporter de l'énergie au film mince durant sa croissance

- Un système de refroidissement affecté à la cible : Permet de préserver la cible d'un échauffement excessif durant sa pulvérisation
- Un dispositif de refroidissement ou de chauffage affecté au substrat : destiné à en contrôler la température durant la croissance des films
- Un cache amovible permettant une pré-pulvérisation de la cible

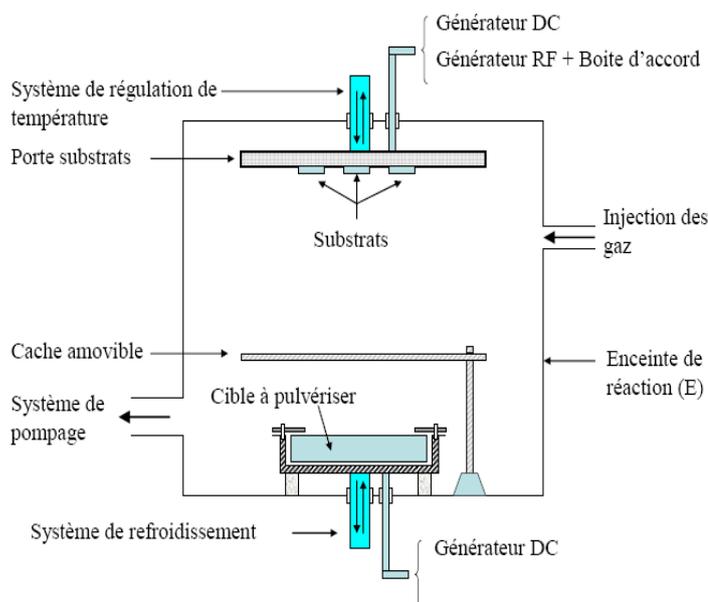


Figure I.14 : Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique [98].

I.10.1.2. La pulvérisation cathodique radiofréquence (R.F)

La pulvérisation cathodique en continu s'applique essentiellement aux métaux. Les matériaux isolants ou diélectriques ne peuvent pratiquement pas être déposés par ce procédé.

En effet, les charges positives apportées par les ions et accumulées à la surface de la cible ne peuvent pas être neutralisées. Elles interdisent alors toute pulvérisation.

Si l'on applique une tension radiofréquence (RF), les charges accumulées à la surface d'un isolant peuvent être neutralisées au cours de l'alternance positive de chaque cycle, ce qui permet d'obtenir un effet de pulvérisation sur des matériaux tels que le verre, le téflon, les oxydes en conservant au niveau du dépôt une composition et la plupart du temps, une structure voisine de celle du matériau cible. L'utilisation de systèmes diode RF comporte toutefois quelques inconvénients. La couche en croissance est notamment soumise à un bombardement intense par les électrons secondaires très énergétiques, les vitesses de dépôt sont ainsi relativement faibles.

I.10.1.3. La pulvérisation cathodique magnétron

L'inconvénient de la pulvérisation cathodique qui utilise le procédé diode est lié à la nécessité d'utiliser une valeur élevée de la pression pour entretenir une décharge stable. En effet, à une forte pression de travail, une quantité non négligeable d'impuretés qui vient principalement du gaz de bombardement ou de l'atmosphère résiduelle est présente dans les films déposés.

Le second problème inhérent à ce type de méthode est le faible taux d'ionisation de la décharge qui conduit à des faibles vitesses de dépôt d'environ $10^{-2} \mu\text{m.h}^{-1}$. Pour remédier aux inconvénients évoqués précédemment, les cathodes sont équipées d'un dispositif magnétron.

Dans le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron, le champ magnétique généré par les aimants permanents de polarité inverse disposés à l'arrière de la cible est concentré au voisinage de la cible, parallèle à celle-ci et perpendiculaire au champ électrique. La combinaison de ces deux champs permet de créer des lignes de champ qui se referment au sein de la phase gazeuse. Les électrons secondaires émis sous l'effet de l'impact des ions sont piégés devant la cible. Ils se déplacent avec une trajectoire cycloïdale et acquièrent une énergie plus grande et par conséquent parcourent de plus grandes distances. Ainsi, ces électrons augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant le matériau à pulvériser. Cela permet d'augmenter la vitesse de dépôt de l'ordre de 5 à 10 $\mu\text{m.h}^{-1}$, de maintenir la stabilité de décharge à des faibles pressions de travail (de l'ordre de 0,1 Pa) et ainsi d'obtenir des dépôts de plus grande pureté

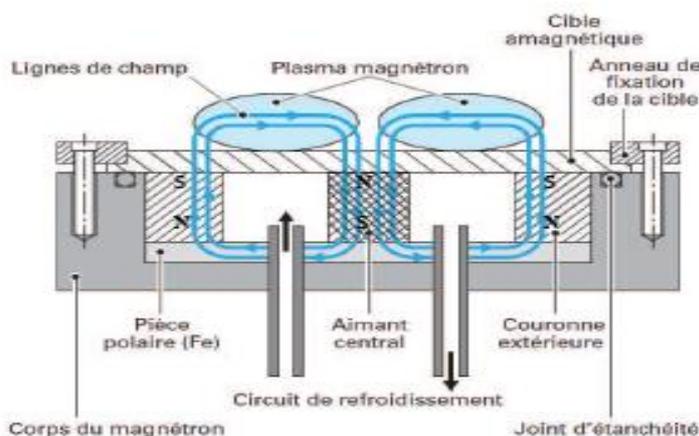


Figure I.15 : Diagramme en coupe d'une cible circulaire équipée d'un magnétron [99].

I.10.1.4. La pulvérisation réactive

Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz réactif dans l'argon. De cette façon, on peut synthétiser des couches minces dérivées du matériau en utilisant le gaz adapté, par exemple de l'oxygène O_2 (pour les oxydes) ou de l'azote N_2 (pour les nitrures). Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Par contre, la stœchiométrie des couches est en relation directe avec la pression partielle du gaz réactif introduit. Les avantages de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive à partir de cibles métalliques sont multiples :

- Elle autorise la synthèse de composés de stœchiométrie ajustable avec des vitesses de dépôt compatibles avec les applications industrielles.
- Les cibles sont souvent chimiquement de meilleure qualité et les films déposés sont généralement caractérisés par de très faibles quantités d'impuretés.
- Les cibles métalliques sont thermiquement conductrices, ce qui rend leur refroidissement efficace. Ainsi, la gamme de puissance appliquée peut être étendue, par exemple jusqu'à une valeur voisine de 50 W/c, sans risque de fissurer ou fondre la cible.

Le gaz réactif peut réagir avec des atomes métalliques issus de la cible selon trois mécanismes montrés sur la figure I.16 avec l'oxygène comme gaz réactif.

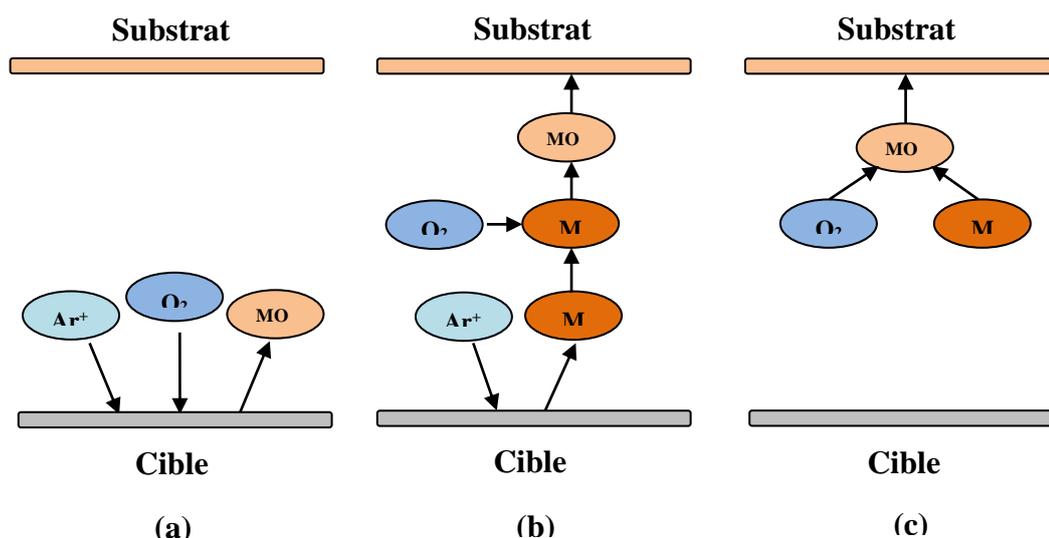


Figure I.16 : Trois mécanismes de réaction entre le gaz réactif et les atomes de la cible pendant le dépôt : (a) réaction à la surface de la cible ; (b) réaction dans le volume du plasma ; (c) réaction à la surface du substrat.

➤ Phénomènes d'instabilité électrique

Dans la pulvérisation cathodique réactive le gaz réactif réagit avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) et participe à la pulvérisation en modifiant les caractéristiques électriques de la décharge. Ceci peut se traduire par des phénomènes d'instabilité électrique et/ou du régime de pulvérisation. En effet, le gaz réactif réagit avec la surface de la cible pour former parfois une couche isolante. Les ions argon qui viennent la frapper engendrent une accumulation de charges positives dans les zones où le processus de pulvérisation est le plus faible. Ces charges s'éliminent par claquage du diélectrique, provoquant l'éjection de microgouttelettes qui endommagent la qualité du revêtement. Quant à la présence d'une instabilité du régime de pulvérisation, elle est représentée par une hystérésis sur la courbe de suivi de la pression partielle de gaz réactif en fonction de la quantité de gaz introduit.

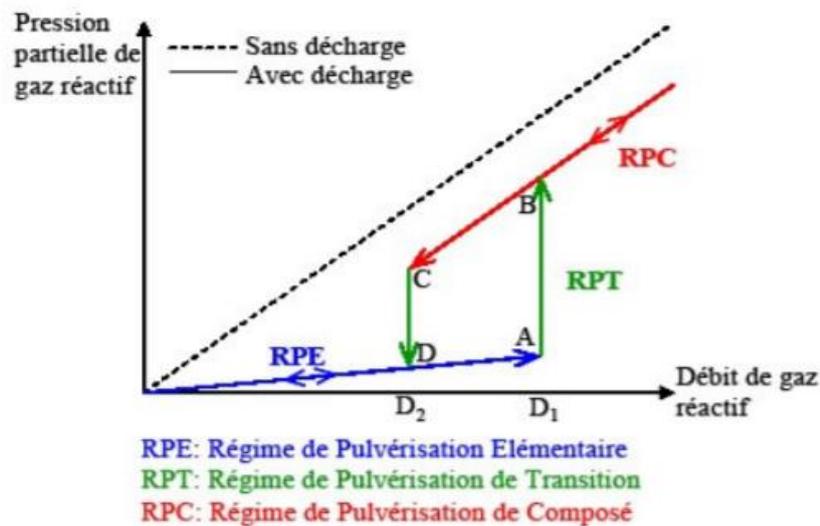


Figure I.16 : Courbe débit/pression de gaz réactif pour la mise en évidence de l'instabilité du régime de pulvérisation [100].

Pour les faibles débits de gaz réactif (de 0 à D_1), l'évolution de la pression partielle d'oxygène reste faible et les atomes pulvérisés de la cible sont essentiellement métalliques. Le système se trouve en Régime de Pulvérisation Élémentaire (RPE) et se caractérise par une

vitesse de dépôt importante. Lorsque le débit de gaz réactif atteint D1, les sites d'adsorptions des parois sont saturés, ce qui se traduit par une brusque augmentation de la pression partielle, entraînant une contamination plus importante de la cible. Le système bascule en Régime de pulvérisation de composé (RPC) où la vitesse de dépôt est plus faible. La différence entre les courbes avec et sans décharge représente la quantité de gaz consommée par les parois. L'inverse de la pente de la droite sans décharge correspond à la vitesse de pompage.

➤ **Suppression de l'instabilité**

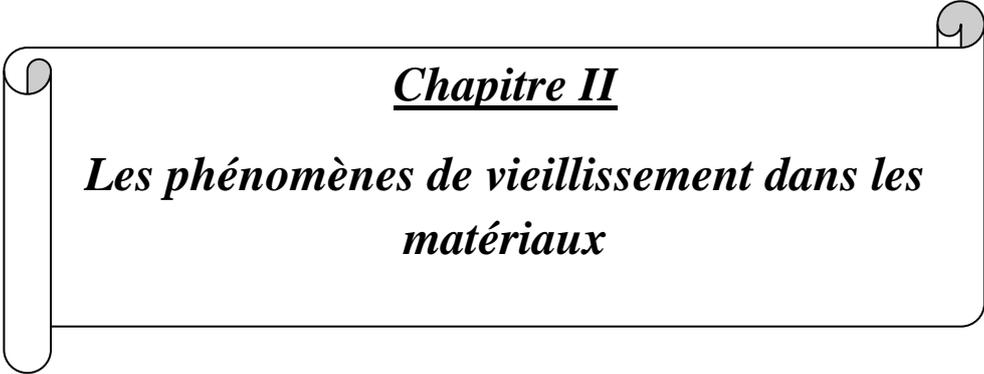
Différentes solutions sont envisageables afin de supprimer le phénomène d'hystérésis la diminution artificielle de l'aire totale des surfaces réceptrices du réacteur (écrans) :

- l'introduction du gaz réactif au voisinage du substrat.
- une augmentation de la pression de travail, au détriment cependant de la qualité des revêtements,
- l'augmentation de la vitesse de pompage, cette dernière constituant le facteur prépondérant.

I.11. Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les TCO plus particulièrement l'oxyde de zinc, nous avons fait une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines.

Nous avons terminé ce chapitre en décrivant les différentes techniques d'élaboration de l'oxyde de zinc en couches minces, nous nous sommes particulièrement intéressés à décrire dans le détail la technique que nous avons utilisée pour l'élaboration de nos couches minces en l'occurrence la pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive.



Chapitre II

***Les phénomènes de vieillissement dans les
matériaux***

II.1. Introduction

Le problème de durabilité des matériaux occupe une place primordiale dans les différents domaines de la recherche, d'où l'importance des études menées sur le vieillissement des matériaux. Le vieillissement nous permet donc de déterminer et de suivre l'évolution et les changements des propriétés des matériaux utilisés dans les dispositifs en cours de fonctionnement à long terme.

Dans la première partie de ce deuxième chapitre, la notion de vieillissement est abordée via quelques définitions sur les différents types de vieillissement, les différents facteurs de stress pouvant induire la dégradation des matériaux ainsi que l'influence de ces facteurs sur le comportement des matériaux.

Les TCO sont souvent utilisés comme électrode transparente avant dans les cellules solaires photovoltaïques, leur rôle est très intéressant dans l'amélioration de l'efficacité de conversion énergétique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous présenterons les différentes pannes et dégradations que peuvent subir les cellules solaires durant leur exploitation.

II.2. Qu'est-ce que le vieillissement ?

Au cours de leurs utilisations les matériaux de manière générale sont soumis aux différentes influences et aux sollicitations du milieu environnant. Ces différentes sollicitations peuvent engendrer dans la plupart des cas un changement dans les propriétés du matériau d'une manière irréversible ; dans un cas pareil, on parle de vieillissement du matériau.

Le vieillissement donc est une évolution lente des propriétés du matériau à partir d'un état de référence, résultant de son instabilité propre ou de l'environnement.

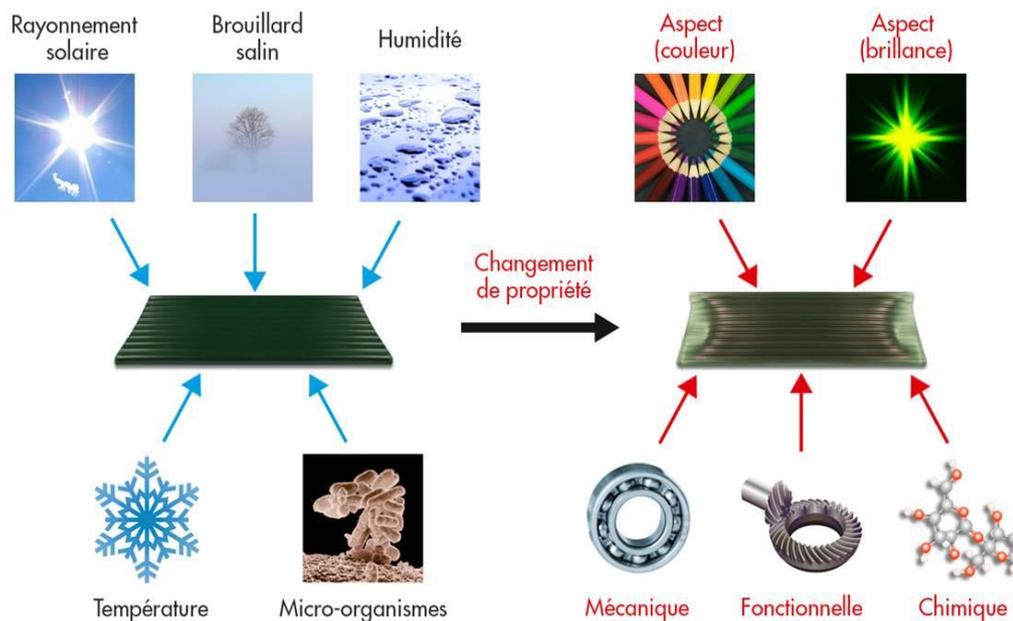


Figure II.1 : Schéma général de vieillissement des matériaux [101].

II.3. Les différents types de vieillissement

II.3.1. Vieillissement naturel

Le vieillissement naturel est une première façon de tester les matériaux. Elle consiste à installer les échantillons dans des situations réelles et à les exposer aux intempéries naturelles. Pour ce type d'essai, le nombre d'échantillons peut être considérable car il augmente de manière exponentielle avec le nombre de paramètres. Il dépend :

- du nombre d'examens destructifs que l'on souhaite effectuer.
- de la fréquence de ces examens.
- de la durée totale de l'essai.
- du nombre de matériaux que l'on souhaite tester.
- du nombre de conditions d'exposition.

Le grand inconvénient de vieillissement naturel réside dans le fait que la durée de l'essai est très longue et peut atteindre plusieurs dizaines d'années après la mise en place de l'essai.

II.3.2. Vieillissement accéléré

Les essais de vieillissement accéléré consistent en une série de tests dans lesquels les facteurs de stress ont été augmentés, ces tests de vieillissement permettent de simuler rapidement l'évolution d'un produit en le conditionnant dans un environnement spécifique et en lui soumettant des contraintes de différents niveaux toutes supérieures à celui qui correspond au service normal, et cela jusqu'à une dégradation jugée limite qui définit du même coup sa durée de vie pour la contrainte en question. Ainsi, le mécanisme et le mode de défaillance dépendant du facteur de stress amplifié peuvent être reproduits à volonté sur une période courte, ils pourront être corrigés par modification de sa conception, ce qui optimise les coûts de production.

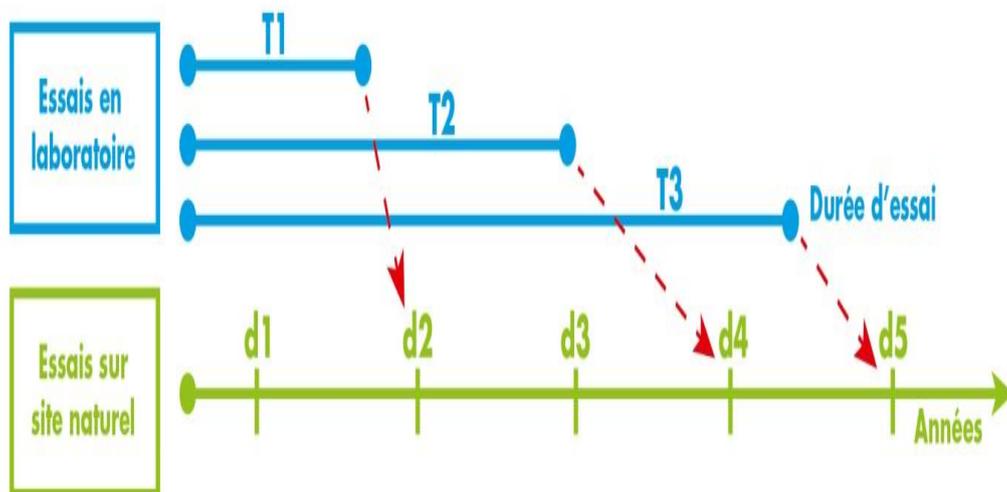


Figure II.2 : Principe de Vieillissement accéléré [101].

➤ **Le facteur d'accélération F_{acc}**

Pour certaines applications, notamment l'évaluation de la durabilité à très long terme (20-25 ans) ou la réduction des temps de mise au point de nouveaux matériaux, la demande est forte pour augmenter encore ces facteurs d'accélération afin de réduire les durées d'évaluation en laboratoire. Si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies, alors les courbes cinétiques de vieillissement accéléré et naturel sont homothétiques, et l'on peut définir un facteur d'accélération (F_{acc}) caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies, telles que les durées de vie en vieillissement naturel (t_N) et accéléré (t_A), liées par une relation de proportionnalité :

$$t_N = F_{acc} \cdot t_A \quad (II.1)$$

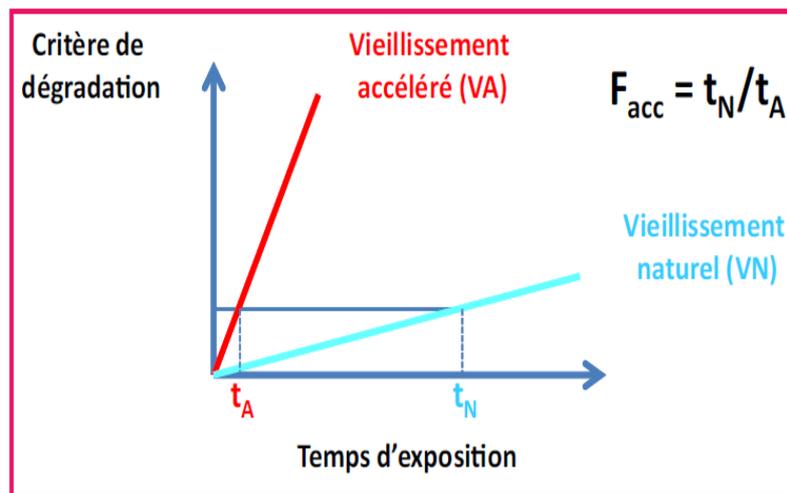


Figure II.3 : Principe de détermination de facteur d'accélération [102].

II.4. Les différents types de contraintes

En raison des nombreuses influences possibles, un matériau peut vieillir de plusieurs manières. Cela se caractérise par la modification des propriétés du matériau. La capacité de résistance à une sollicitation donnée joue ici un rôle déterminant.

Divers facteurs peuvent être à l'origine d'un vieillissement. Nous allons présenter ci-après ces facteurs.

II.4.1. Les contraintes climatiques (ou environnementales)

➤ Température

Les températures élevées sont la cause la plus fréquente d'un vieillissement du matériau. Cela s'explique par le fait que la hausse de température entraîne généralement une accélération des réactions chimiques. En principe, des réactions chimiques se produisent entre le matériau et les atomes d'oxygène ou d'hydrogène de l'air et ils sont inévitables.

La température peut alors rester constante sur une longue période de temps ou fluctuer en permanence. La température a une influence complètement différente en fonction des propriétés et de la composition du matériau. C'est pourquoi différents matériaux assemblés vieillissent à un rythme différent.

➤ L'humidité

L'humidité relative de l'air indique la proportion d'eau absorbée par rapport à la proportion maximale à une température donnée. De ce fait, qu'elle soit due à la pluie, au brouillard, à la rosée ou simplement à l'air ambiant, l'humidité de l'air doit être prise en compte dans le vieillissement des matériaux car c'est un facteur de stress déterminant dans les mécanismes de corrosion et de délamination .

➤ Le rayonnement

Le rayonnement est lui-même un facteur de dégradation et plus particulièrement les rayonnements UV (longueurs d'ondes courtes) les photons ont une quantité d'énergie plus importante et sont capables d'induire des modifications importantes, contrairement au rayonnement infrarouge.

D'autres contraintes peuvent être appliquées comme le vent, le brouillard salin, la poussière.

II.4.2. Les contraintes mécaniques

Ces contraintes consistent en la torsion, la flexion, les chocs mécaniques, les vibrations mécaniques, vibrations acoustiques, la traction, la compression, etc... La fatigue est le terme le plus communément utilisé pour les composants mécaniques.

II.4.3. Les contraintes électriques

Les contraintes électriques surviennent uniquement sur les composants électriques. Sur ce genre de composants, le vieillissement dépend du champ électrique, de la tension et de la durée d'exposition.

II.5. Profils des essais accélérés

Les contraintes peuvent être appliquées selon différents profils :

- **Le chargement constant** (indépendant du temps) : chaque composant est soumis à un niveau de contrainte constant supérieur à la normale (Figure II.4.a)

- **Le chargement variable** (fonction du temps) : la contrainte choisie évolue en fonction du temps. Elle peut être augmentée de différentes manières :
 - **la contrainte échelonnée** : la contrainte est appliquée de manière échelonnée par des niveaux croissants ou décroissants dans le temps jusqu'à l'apparition d'une défaillance (Figure II.4.b)
 - **La contrainte progressive** : la contrainte est augmentée de manière linéaire dans le temps (croissance linéaire) (Figure II.4.c)
 - **La contrainte cyclique** : la contrainte est appliquée selon une amplitude et une fréquence données (Figure II.4.d)

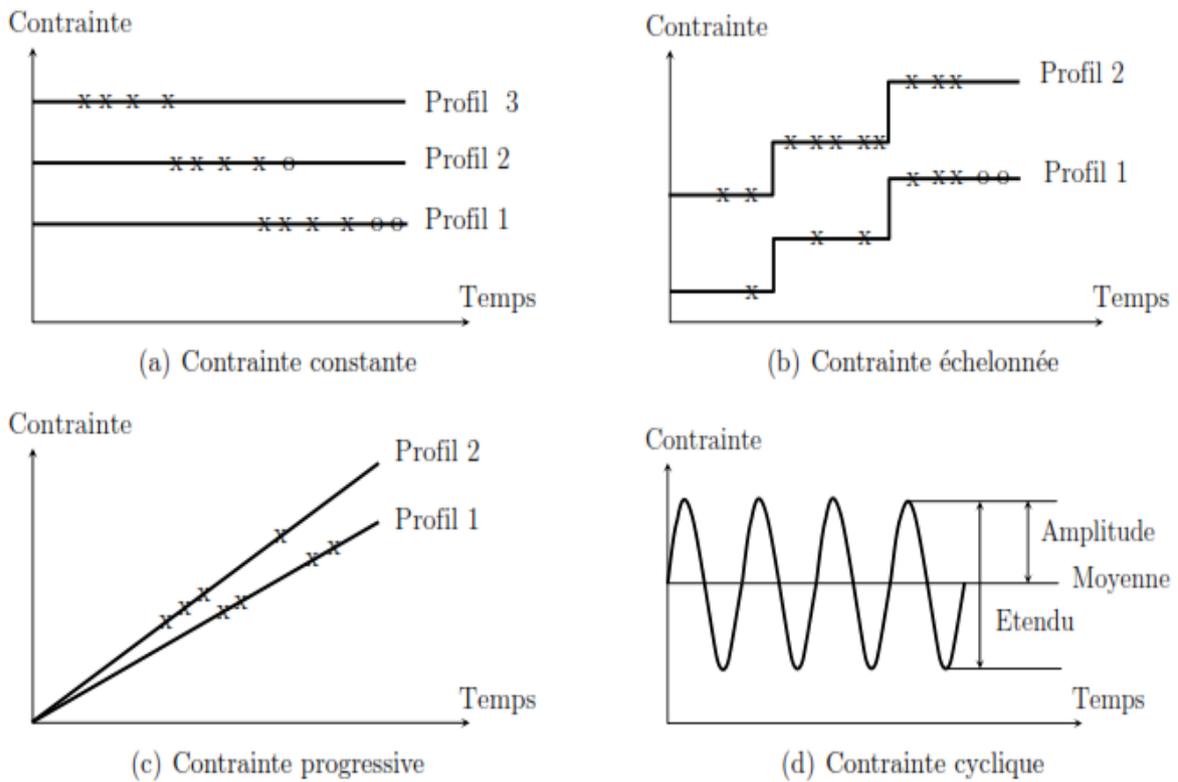


Figure II.4 : Profils d'essais accélérés [103].

II.6. Quelques notions de fiabilité

II.6.1. La fiabilité

La fiabilité est l'aptitude d'une entité à accomplir les fonctions requises dans des conditions données pendant une durée donnée. Elle est caractérisée par la probabilité $R(t)$ que l'entité E accomplisse ces fonctions, dans les conditions données pendant l'intervalle de temps $[0; t]$, sachant que l'entité n'est pas en panne à l'instant 0 [104] :

$$R(t) = \text{prob} (E \text{ non défaillante sur } \{ [0, t] \})$$

II.6.2. La défaillance

Une défaillance est la cessation de l'aptitude d'une entité à accomplir une fonction requise.

Deux types de défaillances sont définis :

- Défaillance par dérive : défaillance partielle et progressive.
- Défaillance catalectique : défaillance soudaine et complète.

Le taux instantané de défaillance $\lambda(t)$ est une des caractéristiques de la fiabilité. La valeur $\lambda(t) dt$ représente la probabilité conditionnelle d'avoir une défaillance dans l'intervalle de temps $[t; t + dt]$, sachant qu'il n'y a pas eu de défaillance dans l'intervalle de temps $[0;t]$ [104] :

$$\lambda(t) dt = \frac{\text{Prob défaillant sur } [t, t+dt] \text{ sans défaillance sur } [0,t]}{\text{Prob non défaillant sur } ([0,t])}$$

II.6.3. La durée de vie

La durée de vie est le temps pendant lequel le matériau, ou plus précisément une de ses propriétés va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies. Cette définition doit être interprétée en fonction du type et de la nature du vieillissement : en outre, l'identification claire des paramètres dimensionnant et des facteurs environnementaux affectant les mécanismes de vieillissement (et leur localisation) est souvent difficile.

II.7. Les mécanismes de défaillance

Les défaillances d'un composant, comme le montre la courbe dite en "baignoire", évoluent suivant 3 phases :

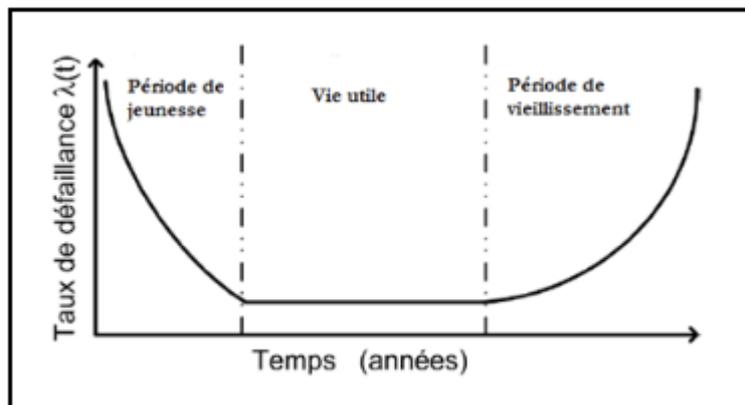


Figure II.5: Evolution du taux de défaillance d'un composant en fonction du temps [105].

➤ La période de jeunesse

Ou de mortalité infantile est le début de vie du composant, le taux de défaillances est décroissant en fonction du temps. Dans cette phase les défaillances sont surtout dues aux défauts de conception, de fabrication et de mise en service.

De tels défauts entraînent des défaillances dites catalectiques, survenant brutalement et entraînant une panne complète du système, très tôt dans la vie de celui-ci. Dans le cas de module PV, il peut s'agir de mauvaise mise en oeuvre entraînant l'apparition de court-circuit après quelques jours sur le terrain.

➤ **La période utile**

Est celle où le composant est en phase de vie normale avec un taux de défaillances quasi constant. Les défaillances qui surviennent durant cette période ont pour cause des événements aléatoires indépendants du temps et de la durée de vie du composant.

➤ **La période de vieillissement**

Où d'usure est la phase où le composant vieillit, avec un taux de défaillance croissant en fonction du temps. Le fonctionnement, la sollicitation et l'environnement détériorent le composant ce qui accélère la probabilité d'une défaillance durant cette période.

II.8. Les modèles physiques de vieillissement

L'interprétation des données issues des tests accélérés requiert des modèles physiques permettant de relier les variables favorisant le vieillissement accéléré à un facteur d'accélération. Le facteur d'accélération permet de donner une correspondance entre la durée du test accéléré et la durée de vie du système étudié en conditions normales de fonctionnement.

II.8.1. Les modèles d'accélération de température

L'augmentation de la température est l'une des méthodes les plus courantes pour accélérer un mécanisme de défaillance. Le modèle d'Arrhenius est l'un des modèles les plus utilisés pour l'étude de la dépendance en température des processus de dégradation. Pour les processus dépendant de la température, la loi d'Arrhenius peut être appliquée pour prédire l'augmentation du taux de dégradation résultant d'une augmentation de la température [105] :

$$K = A_r \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Où, K est la constante de temps du processus, A_r est une constante dépendant du test, E_a (eV) est l'énergie d'activation, R est la constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/°K) et T (°K) la

température. Lorsque la loi d'Arrhenius est utilisée, les tests accélérés sont réalisés à deux températures T_1 et T_2 afin de déterminer E_a et A_r . Ainsi, le facteur d'accélération AF_T pour une dégradation thermique entre les températures T_1 et T_2 est donnée par la relation [105] :

$$AF_T = \frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

II.8.2. Les modèles d'accélération d'humidité

L'humidité est un autre paramètre couramment employé comme variable accélératrice. Elle est particulièrement utilisée dans les mécanismes de défaillance impliquant un processus de corrosion. Pour quantifier ce paramètre, nous utiliserons la notion d'humidité relative (HR) le plus souvent exprimée en % :

$$HR = \frac{\text{Pression partielle de la vapeur d'eau}}{\text{Pression de vapeur saturante de l'eau}}$$

La pression partielle de la vapeur d'eau est proportionnelle à la densité de vapeur et mesure la part de la pression de l'air totale exercée par les molécules d'eau. On définit la pression de vapeur saturante de l'eau comme la pression partielle de vapeur d'eau pour laquelle les molécules sont évaporées et condensent à la surface de l'eau dans des proportions identiques. Pour une proportion fixe d'humidité dans l'air, la pression de vapeur saturante augmente avec la température.

Le modèle d'accélération qui permet de prendre en compte la température (T) et l'humidité relative (HR) est le modèle de Peck qui est donné par la relation suivante [105]:

$$K = A_r \cdot (HR)^n \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)}$$

Où K est la constante de temps du processus, E_a est l'énergie d'activation effective du processus de dégradation, R est la constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/°K), A_r et n sont deux constantes qui dépendent du mode de dégradation.

Le facteur d'accélération $AF_{T,HR}$ entre la température T_1 pour une humidité relative HR_1 et la température T_2 pour une humidité relative HR_2 est donné par la relation :

$$AF_{T,HR} = \frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{HR_1}{HR_2} \right)^n \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

II.9. Systèmes photovoltaïques : généralités et modes de dégradation

II.9.1. Principe de la cellule solaire

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation se base sur trois mécanismes : l'absorption des photons incidents, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par la photogénération de porteurs de charges (paires électron/trou) puis enfin la collecte de ces charges.

La génération des porteurs de charge provient de la migration énergétique des électrons de la bande de valence (BV) vers des niveaux d'énergie situés dans la bande de conduction (BC), grâce à l'énergie du photon incident qui doit être donc supérieure à la différence d'énergie entre ces deux bandes, appelée énergie de gap (E_g).

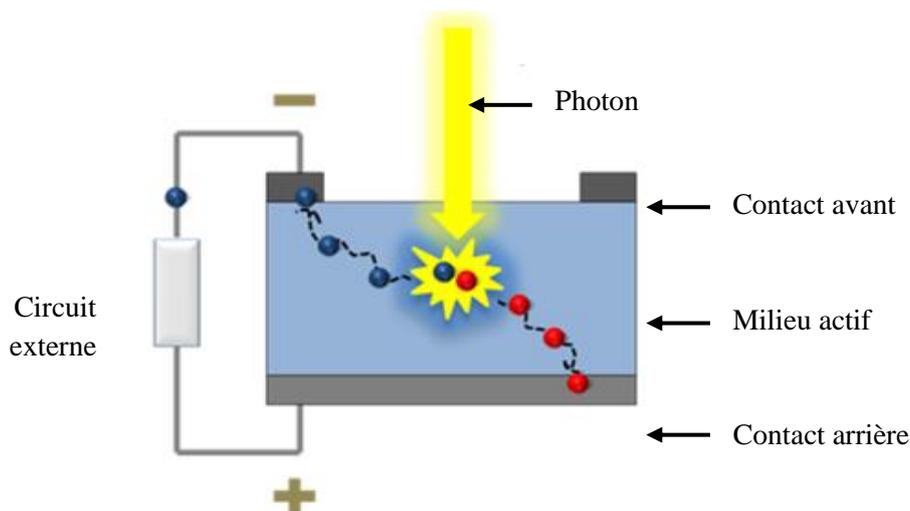


Figure II.6 : Principe de la cellule solaire.

Le fait de créer des paires électron-trou ne suffit pas car celles-ci peuvent se recombiner naturellement provoquant uniquement de l'énergie thermique. Il faut séparer les charges pour qu'elles puissent circuler sans se recombiner. Une solution est de créer un champ électrique dans le matériau, pour cela, on dope une partie d'un semi-conducteur en atomes ayant un électron de valence supplémentaire par rapport à l'atome du semi-conducteur. On dit qu'elle est dopée de type n. Une autre partie de semi-conducteur sera dopée en atomes ayant un électron de valence de moins que l'atome du matériau semi-conducteur. On dit qu'il est dopé de type p. La différence de concentration de porteurs entre la zone dopée p et celle de type n produit un potentiel de diffusion V_d à la jonction des deux zones.

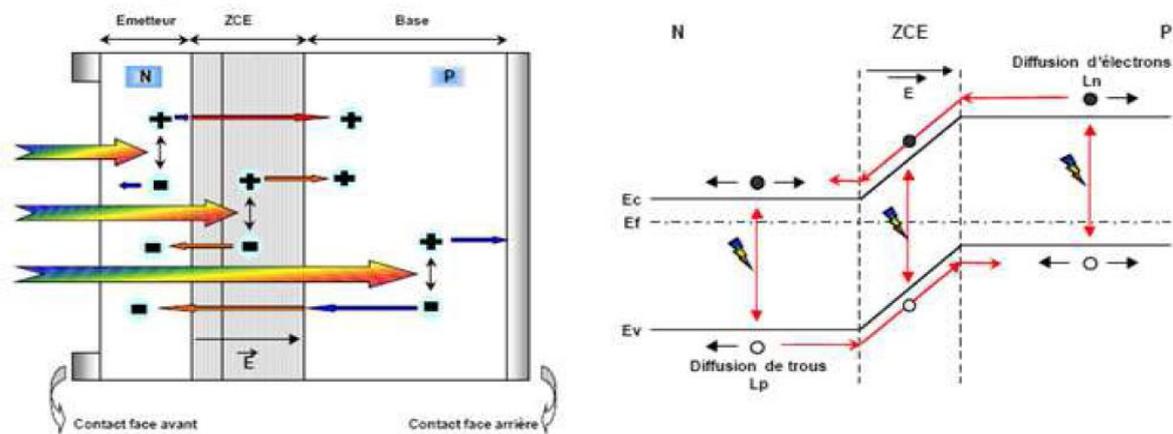


Figure II.7 : Structure et diagramme de bande d'une cellule [106].

Le potentiel de diffusion provoque un champ électrique intrinsèque à la jonction, dans une zone appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE). À l'équilibre, cette zone désertée de porteurs libres est présente essentiellement dans la région la moins dopée, et sa largeur est généralement inférieure à $1 \mu\text{m}$. On distingue alors dans la diode p/n, deux types de zones : les zones neutres où il n'y a aucun champ électrique, et la ZCE où le champ électrique intrinsèque accélère les porteurs minoritaires vers la zone où ils sont majoritaires.

Des électrodes métalliques sont placées sur les 2 faces pour permettre de récolter les électrons et de réaliser un circuit électrique.

II.9.2. Les différentes technologies photovoltaïques

➤ Technologies de 1^{ère} génération (silicium mono et polycristallin)

Les modules photovoltaïques réalisés à partir du silicium cristallin dominent depuis toujours le marché en raison de sa technologie bien maîtrisée. Les cellules en silicium cristallin (c-Si) se divisent en deux catégories distinctes : le silicium monocristallin (mc-Si) et le silicium poly-cristallin (pc-Si). La différence entre ces deux types de technologies réside principalement dans le rapport performance/prix des dispositifs. En effet, des rendements supérieurs à 25% ont été obtenus pour les photopiles à base du silicium monocristallin, mais leur prix demeure plus important par rapport aux cellules à base de silicium polycristallin qui fournissent des rendements de l'ordre de 22%.

➤ Technologies de 2^{ème} génération

La technologie de fabrication des cellules photovoltaïques de première génération demande une énergie plus importante notamment pour le silicium monocristallin. Ce verrou a poussé les chercheurs à développer des technologies alternatives dites de 2^{ème} génération, nécessitant peu ou pas de silicium. L'idée principale visée par ces technologies est d'utiliser moins de matière pour la fabrication des cellules solaires en couches minces tout en maintenant l'efficacité des technologies de premières générations. Parmi les matériaux ayant cette caractéristique, nous citons le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe), et le Cuivre/Indium/Sélénium (CIS) ou Cuivre/Indium/Galium/Sélénium (CIGS).

➤ Technologies de 3^{ème} génération (Les cellules organiques)

Les cellules solaires organiques font aujourd'hui l'objet d'un sujet d'étude très actif. Les progrès de ces technologies sont très rapides. Elles offrent beaucoup d'avantages par rapport aux cellules à base de matériaux inorganiques: la facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, et grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes. Ce type de cellules est en phase de recherche et de développement dans les laboratoires, malgré les rendements et les durées de vie inférieures à celles des cellules inorganiques.

Toutes ces catégories de cellules ont pour point commun de comporter des électrodes transparentes conductrices (ETC), qui possèdent la faculté d'avoir à la fois une très bonne conductivité électrique et une forte transparence.

II.9.3. Principaux modes de dégradations des modules photovoltaïques (PV)

Les modules photovoltaïques connaissent une dégradation lente en raison de vieillissement des matériaux qui les composent : le verre, les interconnexions entre les cellules, le matériau encapsulant qui est généralement en Ethylène Vynil Acétate (EVA), les oxydes transparents conducteurs TCO et les colles qui assurent l'adhérence entre les différents composants du module.

Les facteurs de vieillissement des modules sont nombreuses on cite :

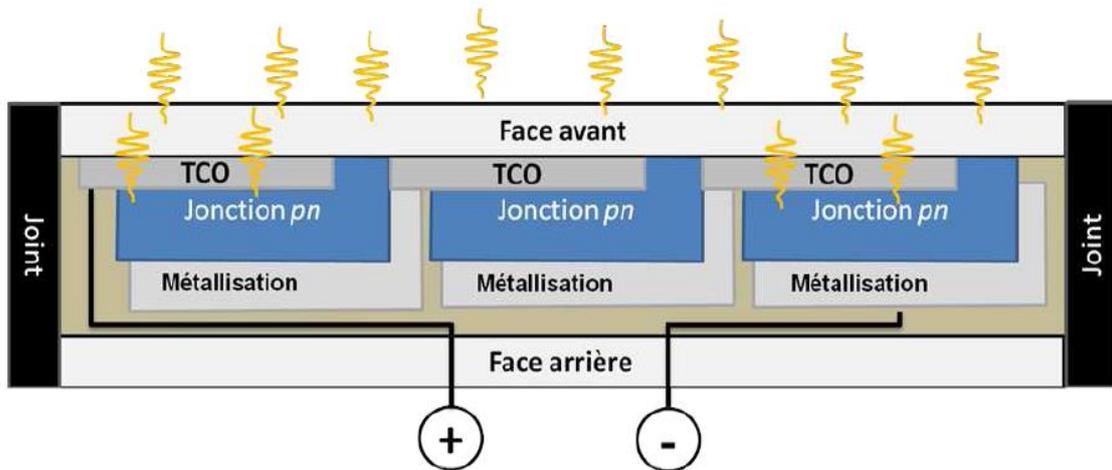


Figure II.8 : Architecture simplifiée de module couche mince.

➤ La corrosion

L'humidité pénétrant dans le module photovoltaïque à travers les bords stratifiés provoque la corrosion. La corrosion attaque les connexions métalliques des cellules du module PV provoquant une augmentation des courants de fuite et ainsi une perte de performance. La corrosion entraîne aussi une dégradation d'adhérence entre les cellules et le cadre métallique.



Figure II.9 : Corrosion des interconnexions d'un module c-Si [107].

➤ Délamination

La délamination traduit la perte d'adhérence entre le polymère encapsulant et les cellules ou entre les cellules et le verre en face avant. Elle représente un problème majeur car elle entraîne deux effets : l'augmentation de la réflexion lumineuse et la pénétration de l'eau à l'intérieur de la structure du module.

La délamination est plus fréquente dans les climats chauds et humides. Elle favorise une pénétration de l'humidité dans le module et provoque, par conséquent, différentes réactions chimiques à l'intérieur du module induisant des dégradations telles que la corrosion des métaux de la structure du module .

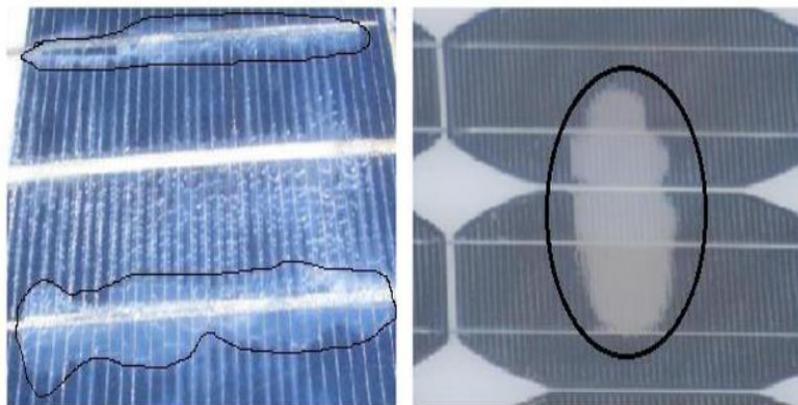


Figure II.10: Modules photovoltaïques présentant une délamination [108].

➤ **Décoloration**

La décoloration du module photovoltaïque se traduit par un changement de couleur du matériau utilisé pour son encapsulation qui est généralement en Ethylène Vinyl Acetate (EVA) ou du matériau adhésif entre le verre et les cellules. Ce changement de couleur peut se traduire soit par un jaunissement soit par un brunissement du matériau encapsulant. La décoloration provoque une modification de la transmittance de l'encapsulant des cellules et par conséquent la puissance générée par le module est diminuée.



Figure II.11 : Modules photovoltaïques avec des cellules décolorées [109].

➤ **Fissures et bris de verre**

Les bris de verre et fissures constituent un facteur important de dégradation des modules PV. Ils surviennent dans la plupart des cas lors des opérations d'installation, de maintenance et surtout de transport des modules sur les sites d'installation. Le module présentant des fissures ou des cassures peut toutefois continuer à produire de l'énergie. Cependant, le risque de choc électrique et de pénétration de l'humidité devient plus élevé. Les casses, les bris de verre et les fissures sont généralement suivies par d'autres types de dégradations telles que la corrosion, la décoloration et la délamination [110].



Figure II.12 : Module photovoltaïque présentant des bris de verre.

➤ **Les points chauds ou Hot-spots**

Un module photovoltaïque est une association de cellules en série/parallèle. Sa caractéristique globale peut varier en fonction de l'éclairement, la température, du vieillissement des cellules et les effets d'ombrage ou d'inhomogénéité de l'éclairement. De plus, il suffit d'un ombrage ou d'une dégradation d'une des cellules mises en série pour provoquer une forte diminution du courant produit par le module photovoltaïque. Lorsque le courant débité est supérieur au courant produit par la cellule défectueuse ou faiblement éclairée, la tension de celle-ci devient négative et elle se comporte en récepteur. Ainsi, elle se retrouve en siège d'une dissipation thermique relativement élevée pouvant conduire à sa destruction totale : c'est le phénomène du point chaud ou « hot-spot » [105].

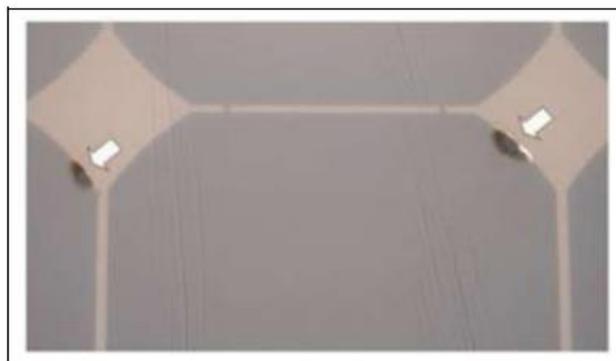


Figure II.13 : Modules présentant des points chauds sur les bords des coins supérieurs.

➤ Dégradation de TCO

Les oxydes transparents conducteurs sont fortement utilisés dans les cellules solaires comme électrode transparente ou fenêtre optique. La dégradation des TCO est l'une des causes principales de vieillissement des modules PV, cette dégradation est favorisée par l'exposition à des facteurs de stress environnementaux tels que l'irradiance, la chaleur et l'humidité, donc comprendre les phénomènes de la dégradation du TCO est essentiel pour améliorer la stabilité et prolonger la durée de vie de la cellule solaire.

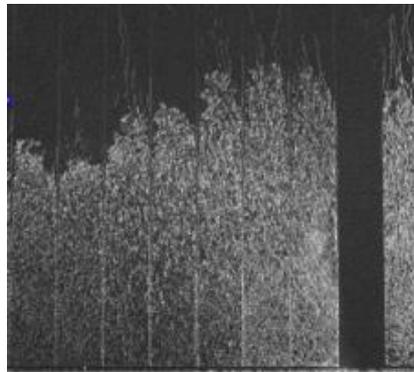


Figure II.14 : Délamination dans un module couche mince par corrosion des TCO [111].

La corrosion de la couche d'oxyde conducteur transparent (TCO) est à l'origine de la dégradation de nombreux modules à couches minces.

Les modules touchés par ce phénomène peuvent subir une importante perte de puissance. Contrairement à d'autres types de dégradation qui se produisent habituellement dans les modules à couches minces, la corrosion TCO provoque des dommages irréversibles et des pannes prématurées.

II.10. Les électrodes transparentes et conductrices pour le photovoltaïque

De nos jours, de nombreux composants optoélectroniques nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente conductrice. L'augmentation du marché de ces dispositifs : écrans plats, cellules photovoltaïques, écrans de contact, diodes électroluminescentes et dispositifs d'éclairage a considérablement augmenté la demande en films transparents et conducteurs. Les contacts électriques des cellules solaires en couches minces se font généralement par le TCO en face avant et par un film métallique en aluminium ou cuivre en face arrière.

Ces TCO doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées.

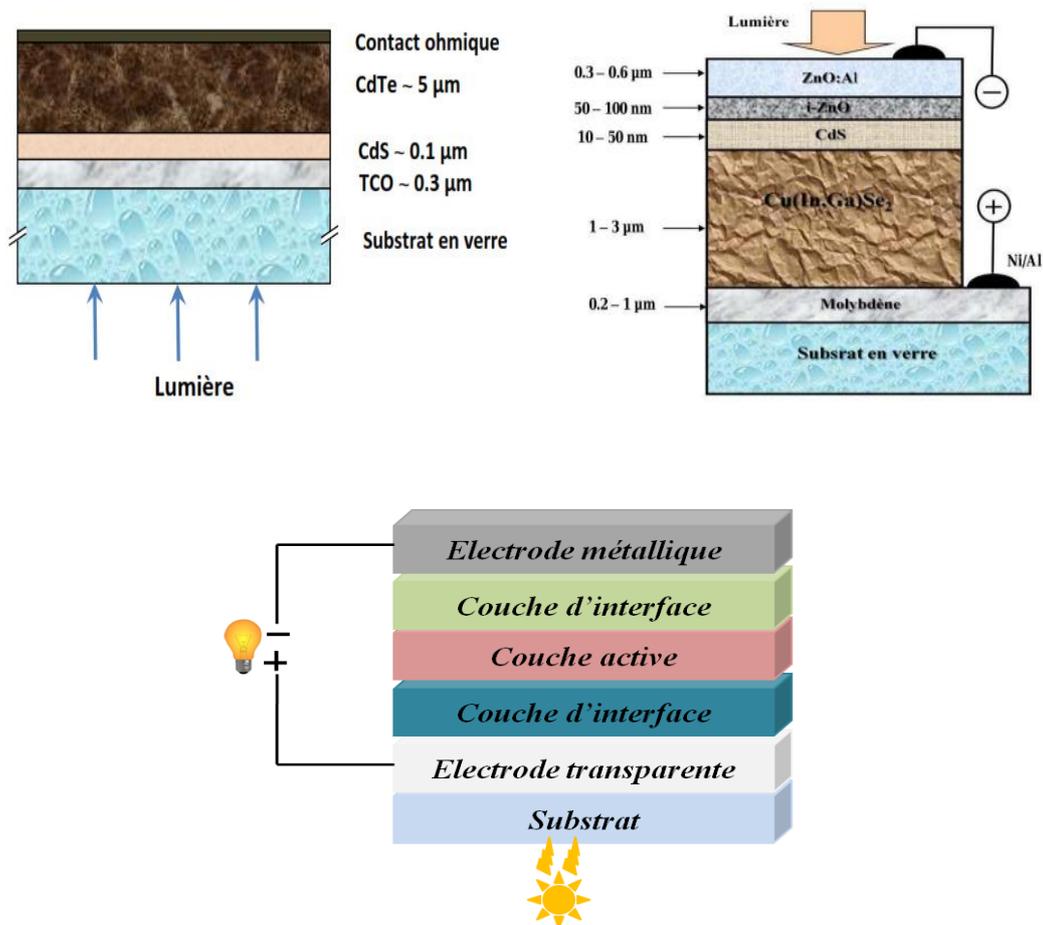


Figure II.15 : Exemples des cellules solaires avec TCO comme électrode transparente conductrice

Le matériau le plus utilisé comme électrodes transparentes jusqu'à présent est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Toutefois il comporte certains inconvénients justifiant la nécessité de remplacer ce matériau :

- Il contient une grande proportion d'indium dont les ressources sont limitées et le prix variable.
- C'est un matériau fragile sur substrat souple. Cela limite son champ d'action dans l'électronique organique et a mené à des travaux de recherche pour lui trouver des alternatives plus viables sur ce type de substrat [112, 113].
- Il est fortement dégradé par les procédés plasma contenant de l'hydrogène [114].

II.10.1 L'ITO et ses alternatives

L'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain (ITO) est le matériau qui domine actuellement le marché des électrodes transparentes. Ce matériau présente une très bonne transmission optique dans le visible et une bonne conductivité électrique.

Malgré les nombreux inconvénients qui viennent d'être énoncés à propos de l'ITO, cette électrode reste la référence absolue et elle a par conséquent inspiré d'autres structures transparentes-conductrices sous forme de couches minces.

Les prévisions de marché prédisent que la part des électrodes transparentes alternatives à l'ITO ne va cesser de croître pour atteindre dans une décennie environ 33 % du marché.

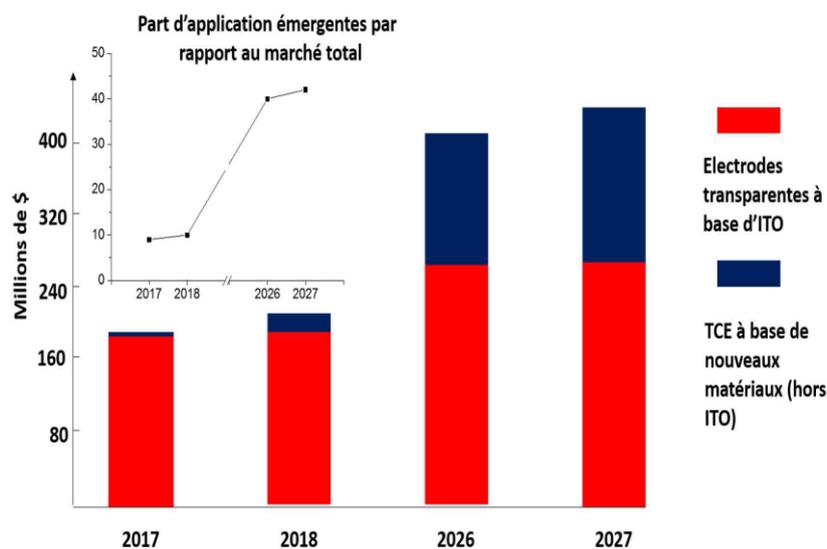


Figure II.16: Prévision de vente des électrodes transparentes à base d'ITO et de ses alternatives

II.10.1.1 Les matériaux carbonés

➤ Les polymères conducteurs

Les polymères peuvent devenir conducteurs après un "dopage chimique", c'est-à-dire par une oxydation ou une réduction de la chaîne polymère.

Parmi les composés disponibles, le polymère conducteur le plus utilisé dans l'organique est toujours le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly (styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS).

Comparé à d'autres polymères conducteurs, le PEDOT:PSS a l'avantage de rester relativement transparent à conductivités comparables, d'où sa possible utilisation en tant qu'électrode transparente en deçà d'une simple couche de transport des trous. Cependant plusieurs problèmes se posent, dont la conductivité qui reste en-deçà d'autres alternatives à transparence égale mais aussi l'hygroscopicité et l'acidité de ce matériau. En effet la présence du groupement PSS induit des interactions fortes avec l'eau, provenant essentiellement de l'humidité ambiante mais aussi des éventuels solvants des couches à déposer par-dessus [117]. De plus ce même groupement est négativement chargé et rend alors le milieu très acide qui, couplé à l'hygroscopicité, laisse les films de PEDOT:PSS relativement instables pour une utilisation prolongée dans des modules OPV.

➤ Le graphène

Une alternative intéressante, objet de nombreuses études, est le graphène, qui se présente comme une monocouche d'atomes de carbone assemblés en hexagones. Cette géométrie particulière confère en théorie des propriétés exceptionnelles à ce matériau, notamment une mobilité électronique très élevée (jusqu'à $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) qui permet d'atteindre des résistances relativement faibles même pour une monocouche transparente à 97% jusqu'au proche infrarouge [118, 119] et flexible [120]. La synthèse de ce matériau n'est pas encore parfaitement maîtrisée et plusieurs voies sont explorées [121].

II.10.1.2. Les métaux

Une électrode est généralement faite en métal opaque. Une solution pour fabriquer un matériau transparent est de déposer comme électrode non pas une couche pleine de métal, mais une grille. Celle-ci assure une répartition (ou une collecte) du courant sur toute la surface du dispositif tout en conservant une part de transparence

Il existe trois voies principales d'utilisation de composés métalliques pour former une électrode transparente :

- La formation d'une grille métallique de dimensions optimisées afin de laisser passer les photons tout en permettant le transport des électrons, ces grilles peuvent être obtenues par lithographie ou par impression (approche top down), mais elles sont coûteuses et difficiles à réaliser sur de grandes surfaces.
- Le dépôt de couches métalliques inférieures à 15 nm d'épaisseur (films ultrafins).
- Le dépôt de fines couches de nanoparticules ou de nanofils métalliques (nanowires ou NWs) : Un autre moyen de réaliser un maillage métallique serré est d'utiliser des nanofils conducteurs comme les nanofils d'argent et nanotubes de carbone (NTC) [122,123]. Ces matériaux sont souples et permettent un arbitrage entre transparence et conductivité selon l'application visée. L'insertion de telles électrodes dans les systèmes pose néanmoins encore problème car elles causent souvent des court-circuit et altèrent la stabilité dans le temps des dispositifs [124].

II.10.1.3. Les électrodes multicouches

En combinant les propriétés des oxydes métalliques à celles de fines couches métalliques qui restent transparentes, des performances se rapprochant de l'ITO sont également possibles sur substrat flexible. Les électrodes tri-couches sont constituées typiquement d'un empilement oxyde/métal/oxyde avec des épaisseurs de l'ordre de 5 - 40 nm pour l'oxyde et 5 - 15 nm pour le métal [115]. Les procédés de dépôt sont la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide. En outre ce type de couche peut être déposé par-dessus la couche active d'un empilement OPV sans l'endommager contrairement à une couche d'ITO déposée par pulvérisation [116].

II.10.1.4 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Toutes les électrodes décrites précédemment comme alternative à l'ITO restent difficile à intégrer dans les technologies du marché qui exigent la plus grande fiabilité. Les matériaux prometteurs les plus utilisés dans les dispositifs actuels sont les oxydes transparents conducteurs, qui permettent d'allier transparence et conductivité.

L'utilisation des matériaux autres que l'indium est devenue primordiale, et de nombreux efforts sont réalisés dans la recherche de TCO alternatifs comme le ZnO dopé à l'aluminium (AZO), ZnO dopé au gallium (GZO), ainsi que l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).

Matériaux	Dopant
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, Ti, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO–SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃
ZnO–In ₂ O ₃	Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆
In ₂ O ₃ –SnO ₂	In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO–SnO ₂	Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₃
CdO–In ₂ O ₃	CdIn ₂ O ₄
ZnO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ –In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	CdIn ₂ O ₄ –Cd ₂ SnO ₄

Tableau II.1: TCO candidats pour électrode transparente [125].

II.11. Positionnement de ZnO comme électrode dans les cellules solaires

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des premiers oxydes à avoir été considéré comme un candidat prometteur à la substitution de l'indium dans les dispositifs optoélectroniques, et en particulier dans les cellules photovoltaïques organiques. En comparaison avec l'ITO, le ZnO est abondant, moins toxique et moins cher. Pour améliorer sa conductivité, une électrode à base de ZnO est souvent dopée par des impuretés telles que l'aluminium (AZO), le gallium (GZO), le bore (BZO), le fluor (FZO), le zirconium (ZZO), le titane (TZO)...

En effet, une telle application nécessite un certain nombre d'exigences auxquelles l'oxyde de zinc satisfait. Ces conditions sont les suivantes :

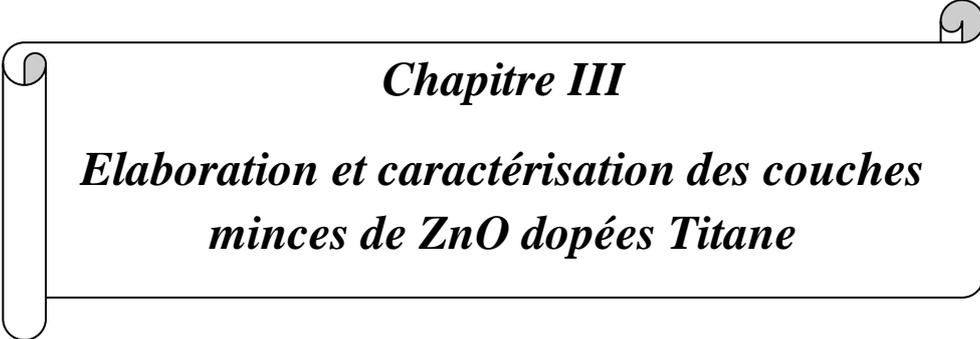
- Transparence dans le spectre du visible et dans celui de l'IR proche (transmission supérieure à 90% entre 400 et 800 nm.
- Possibilité de préparer des films fortement dopés avec une densité de porteur $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et une faible résistivité ($< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)
- Bon contact avec les semi-conducteurs actifs
- Faible coût, non-toxicité (contrairement à l'indium dans l'ITO) et abondance.

De nombreux auteurs ont rapporté que les films minces de ZnO dopé aluminium (AZO) et ZnO dopé titane (TZO) présentent une conductivité élevée $> 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et une grande transparence (supérieure à 85 %) dans le domaine du visible [126,127].

Actuellement les couches minces AZO sont les matériaux les plus utilisées comme électrode remplaçante à ITO toutefois, ces couches présentent une faible stabilité thermique et se détériore lors d'expositions prolongées à l'air ambiant du fait de la démixtion de Al_2O_3 .

Au contraire, le titane, utilisé comme dopant dans ZnO, a une faible réactivité et il est plus résistant vis-à-vis de l'oxydation.

Finalement, les couches minces TZO réunissent tous les critères nécessaires au remplacement d'ITO.



Chapitre III

*Elaboration et caractérisation des couches
minces de ZnO dopées Titane*

III.1. Introduction

Les propriétés des couches minces dépendent fortement de la technique de dépôt utilisée et des conditions d'élaboration des films.

L'optimisation des paramètres de dépôt qui conduisent aux meilleures propriétés, structurales électriques et optiques des couches minces de (TZO) pour envisager leur application dans les cellules solaires est l'objectif de ce troisième chapitre.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de la technique d'élaboration que nous avons utilisé, en l'occurrence la pulvérisation cathodique magnétron DC en mode réactive (réacteur Plassys-MP450) ainsi que les diverses techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail pour l'analyse de nos échantillons.

Nous décrivons par la suite les étapes de dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc dopé Titane (TZO) et l'influence de la pression de pulvérisation et de la température de recuit sur les propriétés structurales, électriques et optiques.

III.2. Les dispositifs expérimentaux utilisés

III.2.1. Description de la technique de dépôt

A l'heure actuelle, la pulvérisation cathodique est la technique la plus prometteuse pour les dépôts de couches minces vu ces nombreux avantages :

- Elle est très appréciée pour sa souplesse et sa rapidité de mise en œuvre et la possibilité de faire un dépôt à température ambiante.
- Utilisation de cibles métalliques (Ti, Zn, Al...) pour obtenir des dépôts d'oxydes, de nitrures, de carbures ... etc.
- Elle est très adaptée pour des matériaux difficiles à évaporer ainsi que pour les substrats flexibles.
- Elle présente un excellent pouvoir de recouvrement du substrat avec une reproductibilité du dépôt sous une forme de croissance colonnaire.
- Elle permet d'obtenir des couches minces avec des vitesses de dépôt très élevées.
- Le dopage des matériaux peut se faire facilement à l'inverse des méthodes de dépôt par voie chimique où le dopage est compliqué pour le réussir.

Dans le cadre de cette thèse nous avons choisie la technique de pulvérisation cathodique DC magnétron en mode réactif (voir chapitre I) pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopés Titane (TZO).

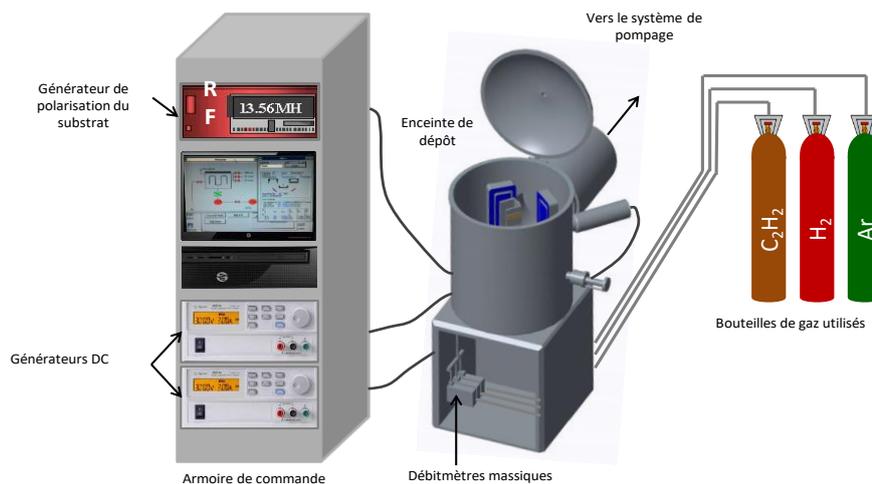


Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé.

La figure III.1 représente le schéma du dispositif expérimental que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos couches minces de (TZO) en utilisant des cibles métalliques de Zn et Ti. Il est constitué des sous-ensembles suivants :

- Enceinte de dépôt.
- Système de pompage.
- Les alimentations électriques.
- Système de commande.

III.2.2. Le réacteur Plassys-MP450

Le réacteur Plassys-MP450 est équipé de deux cathodes magnétrons comprenant deux cibles verticales et rectangulaires de dimensions 200 mm x 100 mm x 6 mm. Des angles de + 35° et - 35° sont formés entre les deux cibles et la normale du porte-substrats.

L'enceinte contient un porte-substrat vertical, rotatif (vitesse de 3 à 12 tr/mn) et polarisable en RF. Deux caches rotatifs situés entre le porte-substrats et les cathodes permettent d'isoler les cibles durant la phase de décapage ionique.

La distance entre le porte-substrats et chacune des deux cibles est variable. Les parois de l'enceinte sont mises à la masse et constituent ainsi l'anode du réacteur.

Le système de pompage est composé de deux types de pompes :

- **Une pompe primaire à palettes (ALCATEL 2033)** : permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} mbar.
- **Une pompe secondaire turbo-moléculaire (ALCATEL ATP 900)** : elle peut atteindre un vide secondaire poussé de l'ordre de 8.10^{-7} mbar.

La régulation de la pression de travail dans le réacteur est assurée via le débit d'argon.

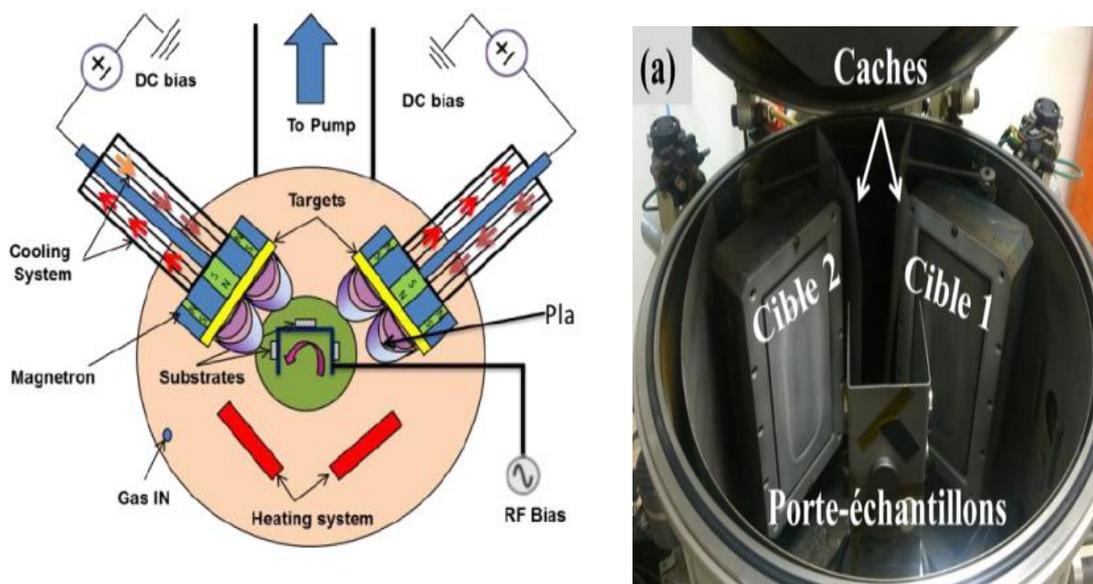


Figure III.2 : Le réacteur Plassys-MP450 (de laboratoire LASMIS antenne de Nogent).

III.3. Les techniques de caractérisation utilisées

III.3.1. La diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière cristallisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome ; elle dépend donc de la structure cristallographique.



Figure III.3 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X Brukers D8 Advance (de laboratoire LASMIS antenne de Nogent).

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées par un diffractomètre Bruckers D8 Advance en utilisant la géométrie Bragg-Brentano avec une configuration θ - 2θ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 35 mA. Plage d'acquisition entre 0° et 90° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.02° .

➤ **Principe de la méthode**

Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins), le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg-Brentano qui est définie par la relation [128]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \tag{III.1}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction, d_{hkl} la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant et θ_{hkl} l'angle de diffraction.

En considérant un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance (d_{hkl}). Ce matériau est bombardé par un faisceau des rayons X monochromatique de longueur d'onde (λ) et faisant un angle de diffraction (θ) avec les plans. Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituant l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data).

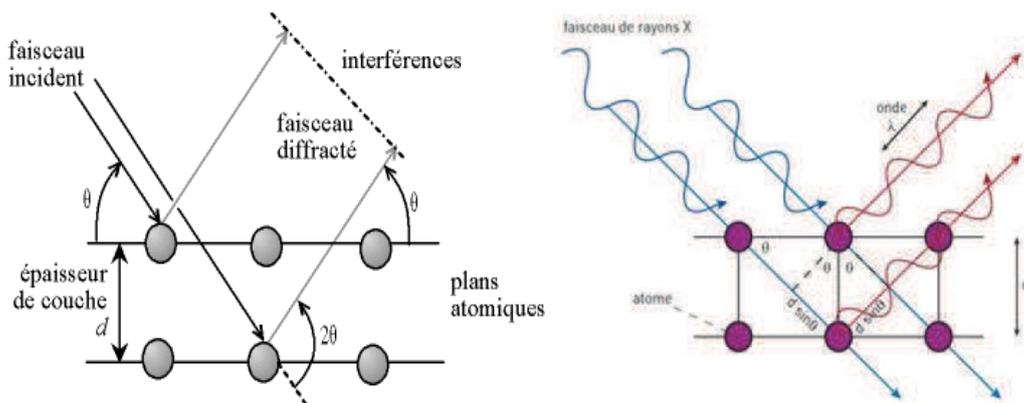


Figure III.4. : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires [129].

➤ **Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille**

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl} sont calculées au moyen de la loi de Bragg. La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [130] :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.2})$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [131].

➤ **Détermination de la taille des grains**

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [132] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.3})$$

D : taille moyenne des cristallites.

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction.

K: constante (K=0,9 quand β est pris à mi hauteur de la raie de diffraction).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou l'abréviation en anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscopy, est une technique de caractérisation non-destructive, fonctionne sous vide basée sur l'interaction électron-matière, elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 100 000 fois, avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Cette technique nous permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains et de déterminer la composition des phases, elle est basée sur l'irradiation de

l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés, d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électron réémis par l'échantillon.

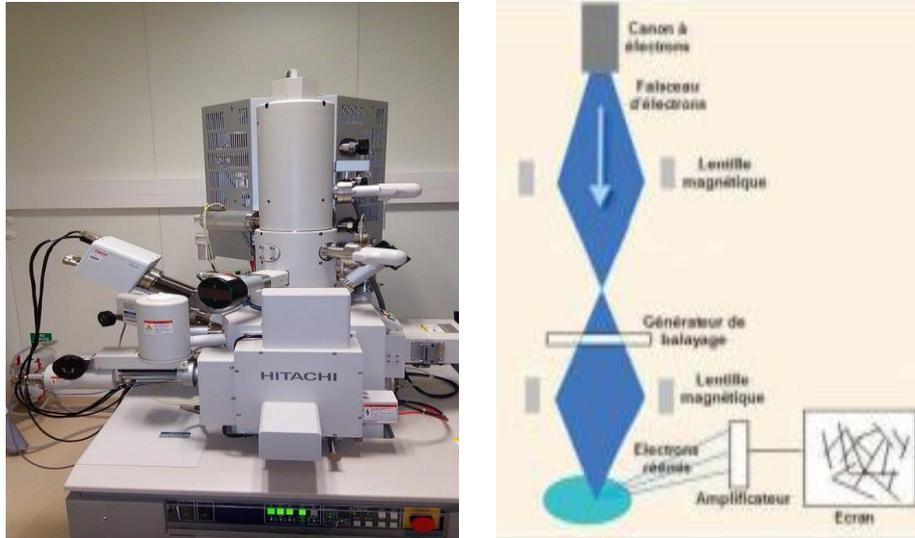


Figure III.5 : Photographie du dispositif MEB FE-SEM SU8030 HITACHI (de laboratoire LNIO université de Troyes) et illustration de la technique de mesure.

➤ Principe

Cette méthode utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire, dont la taille est de l'ordre du micron cube, donc très grand par rapport au point d'impact. La nature chimique de l'échantillon et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Toutefois, les échantillons à analyser doivent respecter :

- **La compatibilité avec le vide :** l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- **La conductibilité électrique :** elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une couche mince conductrice suite à une métallisation.

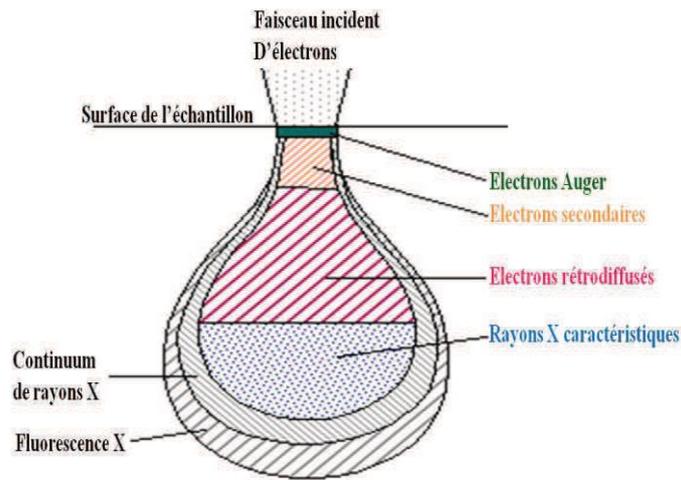


Figure III.6 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents [133].

➤ **Mesure d'épaisseur par MEB**

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre.

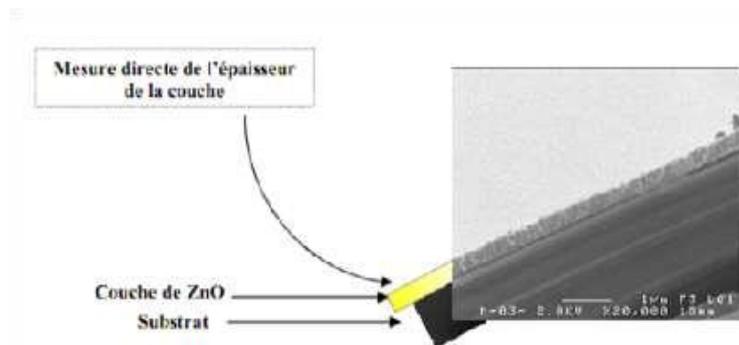


Figure III.7 : Mesure de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB

III.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais) est une technique non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné, qui permet d'observer le relief d'une surface. Pour ceci une pointe très fine supportée par un microlevier balaye l'échantillon. La pointe très proche de la surface subit de la part de celle-ci une force attractive ou répulsive selon la distance pointe-surface mesurée par la déviation du levier.

L'observation d'une surface par AFM permet d'obtenir sa topographie pratiquement à l'échelle atomique. Son utilisation est universelle puisque que l'on peut étudier des échantillons non conducteurs. La résolution de la méthode est cependant usuellement plus faible qu'avec un microscope à effet tunnel (STM), mais qui nécessite un échantillon conducteur.

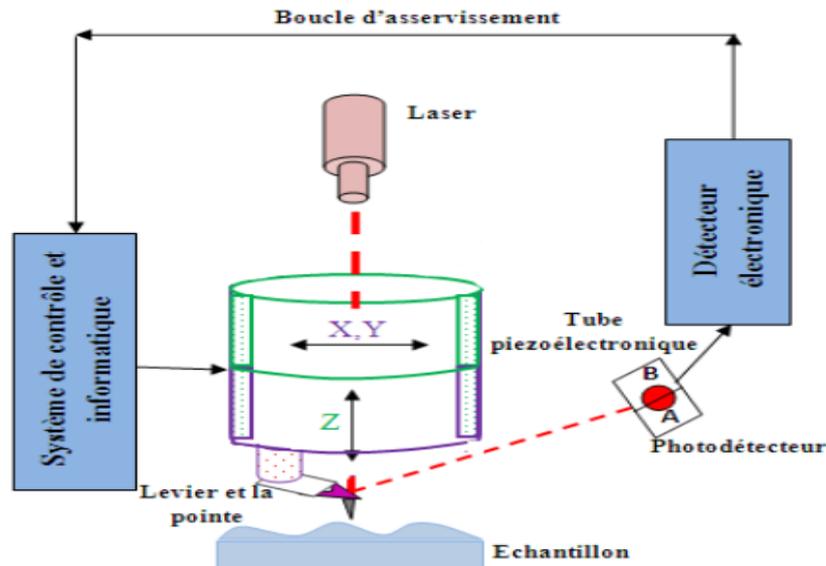


Figure III.8 : Principe de la microscopie à Force Atomique [134].

➤ **Principe**

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe. Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focaliser à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photo détecteur. Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentent à la surface du substrat, lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces.

III.3.4. Spectrophotomètre UV-Vis

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

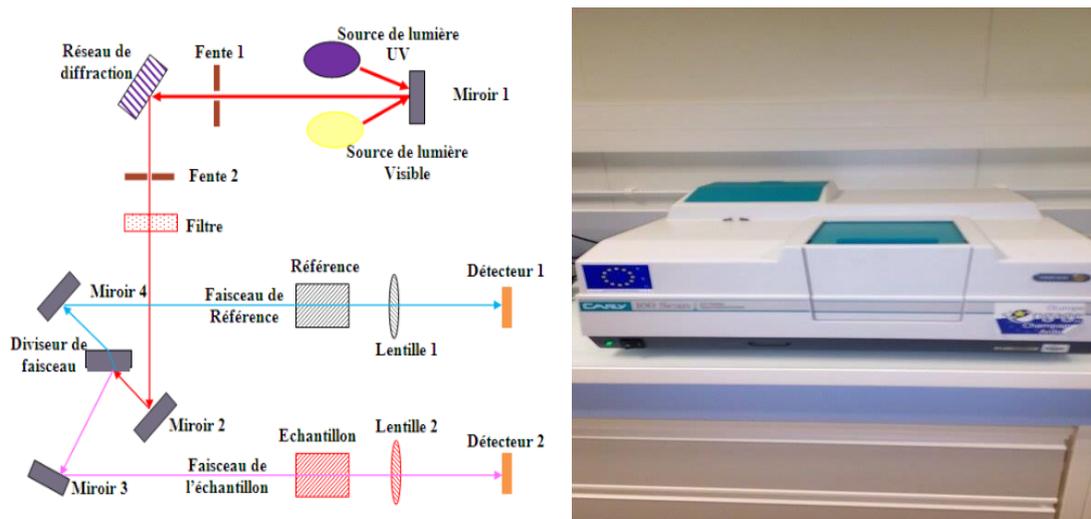


Figure III.9 : Photographie du spectrophotomètre (UV-1102M241) qu'on a utilisé et illustration du principe de la spectrophotométrie.

III.3.6. Le profilomètre optique

Pour mesurer l'épaisseur et la rugosité des couche minces (TZO), nous avons utilisé un profilomètre optique de modèle (AltiSurf 500) analysant les surface sans contact à 3 D (x,y,z). Où x et y régissent le plan d'observation et z l'écart entre le capteur et le plan (x,y). Le principe de profilomètre optique est basé sur l'intégration de la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la hauteur z. Un faisceau de lumière blanche passant au travers de quelques lentilles permettant de focalisé (condensé) le faisceau, arrive sur une lame séparatrice qui va envoyer une partie directement sur le capteur et l'autre partie de la lumière sur l'objectif du microscope. Ainsi les deux faisceaux de lumière vont se retrouver sur le capteur avec un décalage qui va avec une hauteur z adéquate former des franges d'interférences. Ces franges sont nécessaires pour une bonne analyse de l'échantillon.

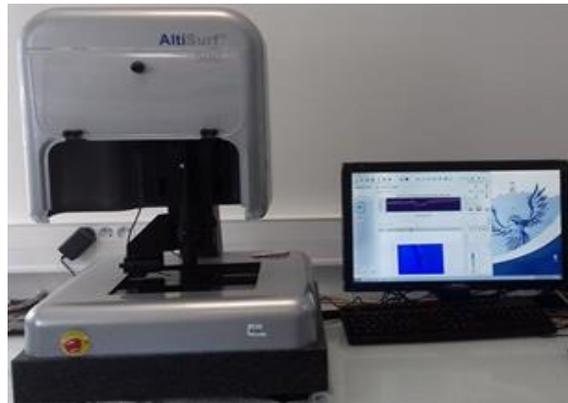


Figure III.10 : Photographie du profilomètre optique (de laboratoire LASMIS antenne de Nogent).

III.3.5 La méthode de quatre pointes

La méthode des 4 pointes est utilisée pour réaliser des mesures de résistivité. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant.

Cette technique est basée sur l'application de quatre pointes métalliques alignées sur la surface de l'échantillon à analyser. Les 2 pointes externes servent à conduire le courant et les deux autres pointes servent de prise de potentiel.

L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies et la résistivité de la couche à analyser peut être déduite par la formule suivante :

$$\rho = R_{\square} \cdot d$$

où : ρ la résistivité de la couche, d l'épaisseur et R_{\square} est la résistance par carrée donnée :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\text{Ln } 2} \frac{U}{I} \quad (\text{III.8})$$

Ainsi la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\text{Ln } 2} \frac{U}{I} \right) d = 4.417 \frac{U}{I} \cdot d \quad (\text{III.9})$$

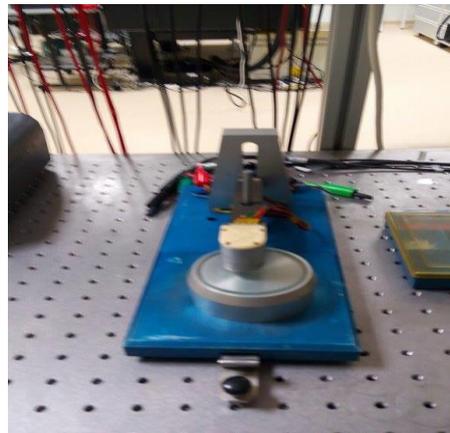
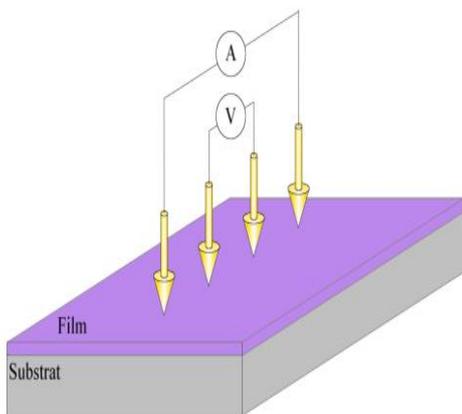


Figure III.11 : Principe de la méthode de quatre pointes.

III.4. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopées titane (TZO)

III.4.1. Nature des substrats utilisés

Les films sont déposés sur deux types de substrats, dont la nature est liée au type de la caractérisation.

III.4.1.1 Substrats en verre

Le choix du substrat dépend généralement des techniques de caractérisation souhaitées et du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec la couche à déposer, dans ce sens l'utilisation de verre comme substrat est le choix le plus approprié car :

- Il est en bon accord de dilatation thermique avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,510^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,210^{-6} \text{ K}^{-1}$) [135].
- Economiquement viable
- Il s'adapte bien pour les caractérisations optiques et électriques.

Dans notre étude, les échantillons utilisés sont en verre plat de type silico-sodo-calcique de dimensions $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$.

III.4.1.2. Substrats en silicium

Les substrats en silicium que nous avons utilisés sont de type monocristallin d'orientation cristalline (100) et d'une épaisseur de $380 \mu\text{m}$, les substrats ont été découpés à l'aide d'une pointe en diamant à partir de wafers de 4 pouces de diamètre.

Ces substrats sont bien adaptés à la caractérisation chimique et morphologique.

III.4.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

III.4.2.1. Le nettoyage chimique

Le procédé de nettoyage chimique de la surface des substrats est comme suit :

- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage par ultrasons pendant 20 min dans un bécher rempli d'acétone pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Nettoyage par ultrasons pendant 10 min dans un bécher rempli de l'éthanol
- Rinçage à l'eau distillée et séchage.

III.4.2.2. Le nettoyage ionique

Le nettoyage ionique ou décapage consiste à bombarder le substrat in situ avec des ions d'argon Ar^+ pour éliminer les contaminations résiduelles avant l'étape de dépôt et de favoriser l'accrochage ou l'adhérence des couches déposées.

Nous avons effectué un décapage du substrat pendant 15 min dans un plasma d'argon à une pression de 1,5 Pa et une puissance RF de polarisation du porte-substrat de 200 W.

III.4. 3. Les conditions d'élaboration

Les couches minces d'oxyde de zinc dopées titane (TZO) ont été déposées par la technique de co-pulvérisation cathodique magnétron DC en utilisant le système Plasys MP450. Des cibles métalliques de haute pureté de Zn (99,99%) et de Ti (99,99%) avec une largeur de 100 mm, une longueur de 200 mm et une épaisseur de 6 mm sont utilisées. Des gaz (de l'argon et de l'oxygène) d'une grande pureté (99,99%), ont été importés dans la chambre.

Les principales conditions de dépôt sont résumées dans le (Tableau 1) :

Les paramètres de dépôts	Les valeurs
Distance cible - substrat	9.5 cm
Position du substrat	Parallèle
Vitesse de rotation de substrat	5 rpm
Puissance de pulvérisation (Zn)	260 W
Puissance de pulvérisation (Ti)	630 W
Température du substrat	Ambiante, Recuit (200,300, 400) °C
Pression de dépôt	(0.5, 1, 2, 4) Pa
Vide secondaire	$6,7 \times 10^{-6}$ mbar
Débit d'oxygène	10 sscm

Tableau III.1: Résumé des paramètres de dépôts.

III.5. Effet de la pression de pulvérisation

La pression de pulvérisation est le paramètre le plus déterminant dans l'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique en mode réactif.

Dans le but d'étudier l'influence de la pression de pulvérisation sur les caractéristiques des couches minces d'oxyde de zinc dopés Ti (TZO) nous avons réalisé une série d'échantillons avec différentes pressions de pulvérisation : 0.5Pa, 1Pa, 2Pa, 4Pa.

III.5.1. Caractérisations structurales

Les caractéristiques structurales ont été étudiées sur des couches déposées à différentes pressions de pulvérisation (0.5Pa, 1Pa, 2Pa, 4Pa). Comme le montre la figure III.12, tous les diffractogrammes montrent une orientation privilégiée de la croissance de la structure le long de l'axe c, présentent la morphologie classique colonnaire orienté (002) généralement décrite dans la littérature [136,137].

Nous constatons aussi un décalage du pic (002) vers les plus faibles angles par rapport au pic de ZnO non dopé donné par la littérature (34.45°), ce décalage est dû principalement à l'introduction des atomes de Titane dans la maille de ZnO. Aucune autre phase n'a été observée, cela implique que les atomes de Titane peuvent remplacer les sites atomiques du zinc.

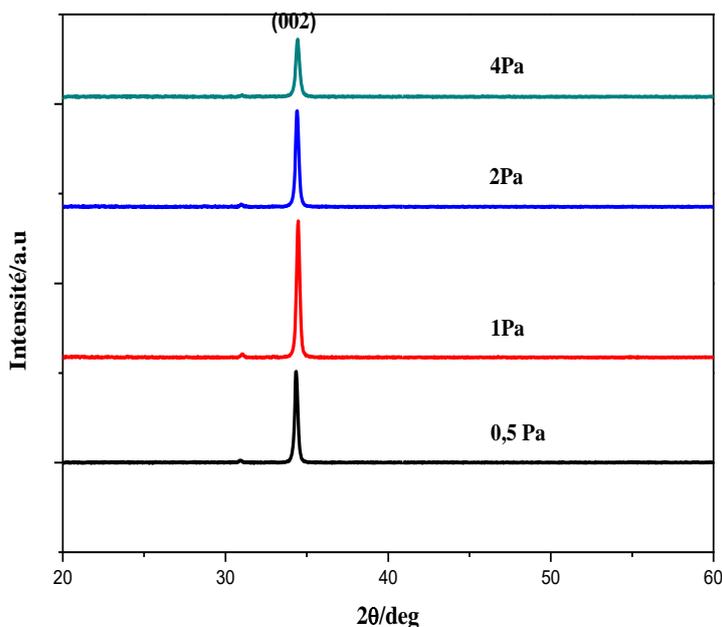


Figure III.12 : DRX des films TZO préparés à différentes pressions de pulvérisation.

On peut noter que l'intensité du pic (002) augmente avec la pression de pulvérisation jusqu'à 1Pa et diminue lorsque la pression de dépôt augmente encore. Cet effet est dû au nombre de collisions que subit une espèce dans le plasma, donc pour les basses pressions, les particules ont un libre parcours moyen important et arrivent sur le substrat avec l'énergie qu'elles avaient à la sortie de la cible. Plus la pression de pulvérisation augmente, plus la probabilité de collision entre les particules de pulvérisation augmente et les espèces atteignant le substrat avec une énergie négligeable provoquent une diminution de la cristallisation.

La (figure III.13) présente la variation de la largeur à mi hauteur (Full Width at Half Maximum (FWHM)) et la taille des grains en fonction de la pression de pulvérisation, on remarque que à la pression de 1Pa la largeur à mi- hauteur (FWHM) la plus petite est de 0.3° qui correspond à la taille de grain la plus grande indique la bonne cristallinité des couches minces déposées à cette pression de pulvérisation.

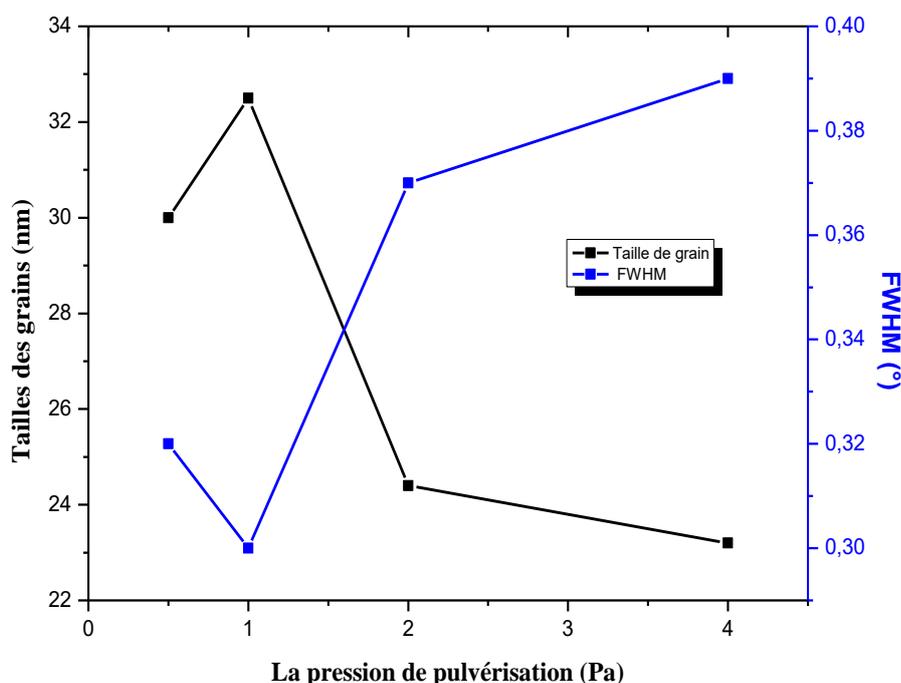


Figure III.13 : La largeur à mi- hauteur (FWHM) et la taille des grains à différentes pressions de pulvérisation.

➤ **Épaisseur et taux de dépôt**

La figure III.14 montre les épaisseurs et la vitesse de dépôt des films (TZO) sous différentes pressions de pulvérisation à un temps de croissance de 30 min. Les résultats montrent que lorsque la pression de dépôt augmente, le taux de croissance augmente, atteint la valeur maximale de (11,73 nm/min) à la pression de dépôt de 1 Pa et diminue ensuite lorsque la pression de dépôt augmente encore. Ce résultat est cohérent avec le fait que la pression de pulvérisation détermine le flux et l'énergie des espèces neutres sortant de la cible, plus la pression augmente, plus le flux des particules atteignant le substrat augmente, ce qui entraîne une augmentation du taux de croissance. Cependant, une nette diminution du taux de croissance est observée lorsque la pression de dépôt augmente de 1 à 4 Pa, cette diminution peut être attribuée à de fortes collisions entre les différentes particules entraînant un taux de croissance plus faible.

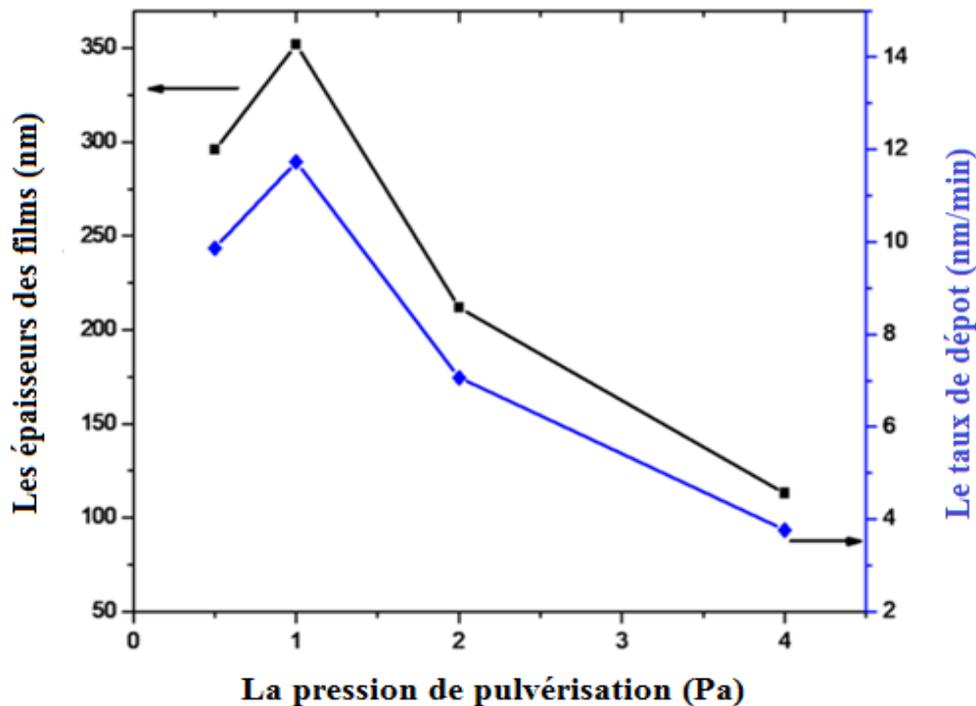


Figure III.14 : Les épaisseurs et le taux de dépôt des films en fonction de la pression de pulvérisation.

Afin de mesurer les épaisseurs des couches minces TZO, une marche a été effectuée avant le dépôt, les épaisseurs ont ensuite été mesurées par profilomètre optique.

Les différentes épaisseurs sont représentées sur la figure suivante :

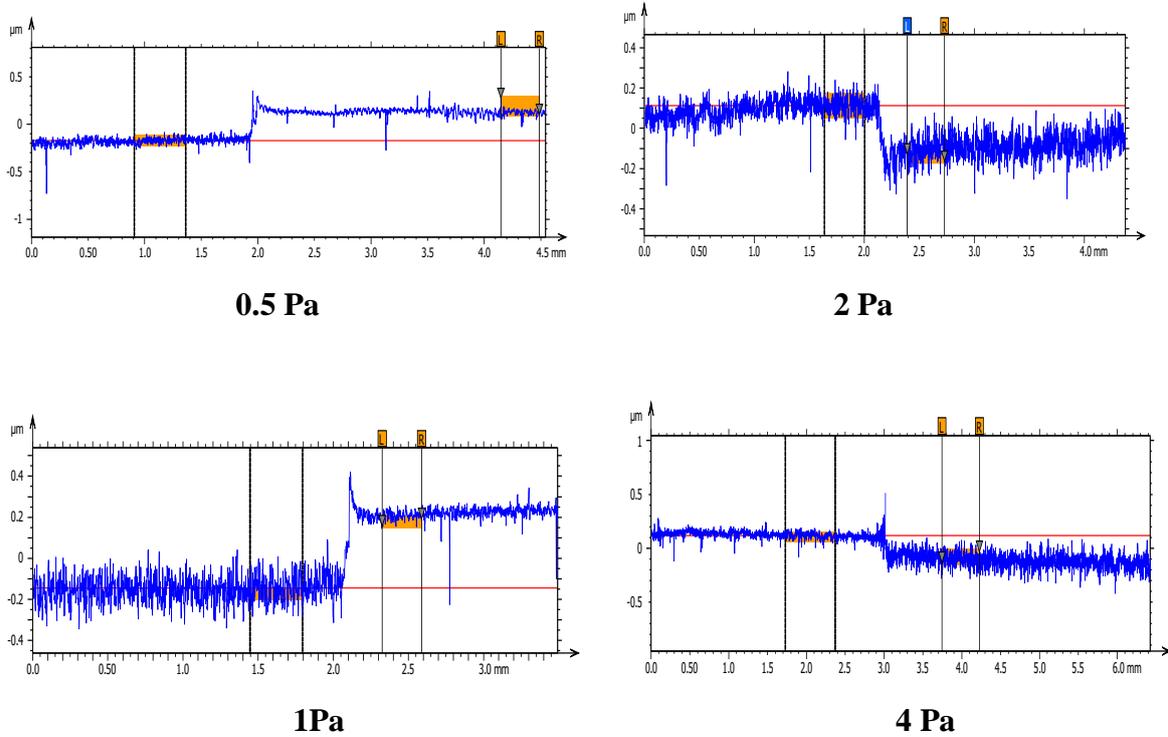


Figure III.15 : Les épaisseurs des couches minces TZO à différentes pressions de pulvérisation.

Les pressions	Les épaisseurs	Taux de dépôt
0.5 Pa	296 nm	9.86 nm/min
01 Pa	352 nm	11.73 nm/min
02 Pa	212 nm	7.06 nm/min
04 Pa	113 nm	3.76 nm/min

Tableau III.2 : Les épaisseurs et le taux de dépôt des couches en fonction de la pression.

III.5.2. Caractérisations morphologiques

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) représentent la morphologie des surfaces des films et les sections transversales à différentes pressions de pulvérisation.

Ces images montrent clairement la croissance colonnaire des couches minces (TZO) ce qui confirme les résultats de la caractérisation par DRX et l'orientation préférentielle (002) perpendiculairement au substrat.

On remarque aussi l'homogénéité des films et une augmentation de la taille moyenne des grains avec l'augmentation de la pression de pulvérisation de 0,5 à 1Pa.

Cependant, une pression de gaz plus élevée détériore l'orientation préférentielle de la croissance des films, entraînant la diminution de la taille des grains, cela peut être expliqué par l'énergie des particules ; en effet lorsque les particules arrivent sur le substrat avec une grande énergie elles atteignent les sites favorables, réduisant ainsi les irrégularités de surface et la densité des joints de grains et permettant la formation de gros grains.

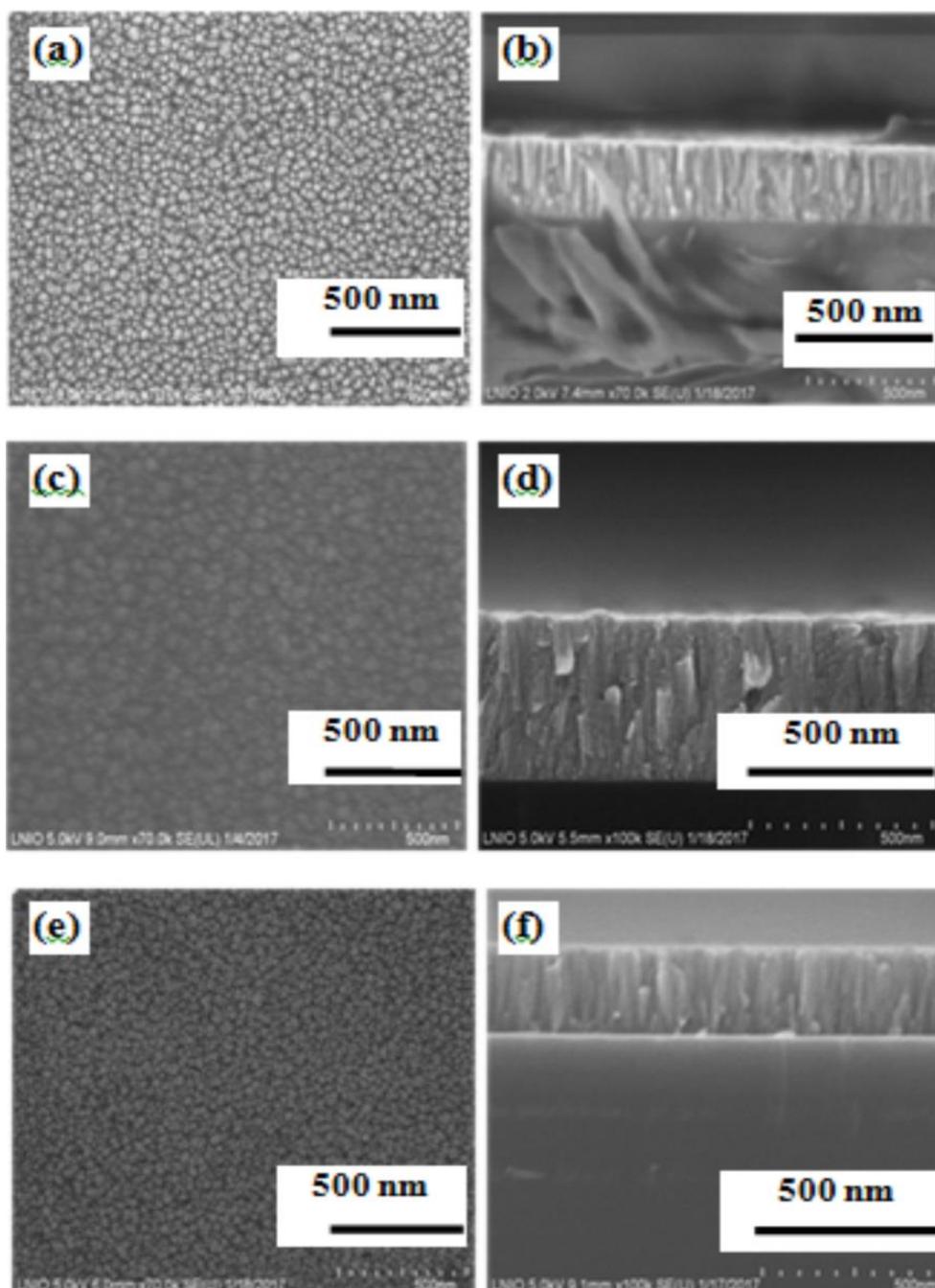


Figure.III.16 : Les morphologies de surface et les sections transversales des couches minces de TZO: (a.b) 0.5Pa, (c.d) 1Pa, (e.f) 4Pa.

III.5.3. Caractérisations chimiques

➤ **composition chimique**

En ce qui concerne la composition en éléments, l'analyse par spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) confirme la présence de Titane dans les couches minces et l'absence totale des autres impuretés. La présence des éléments constitutifs: Zn, O et Ti a été confirmée par l'apparition de leurs pics respectifs. Comme les couches ont une faible épaisseur, le silicium (Si) présent dans le substrat a été détecté.

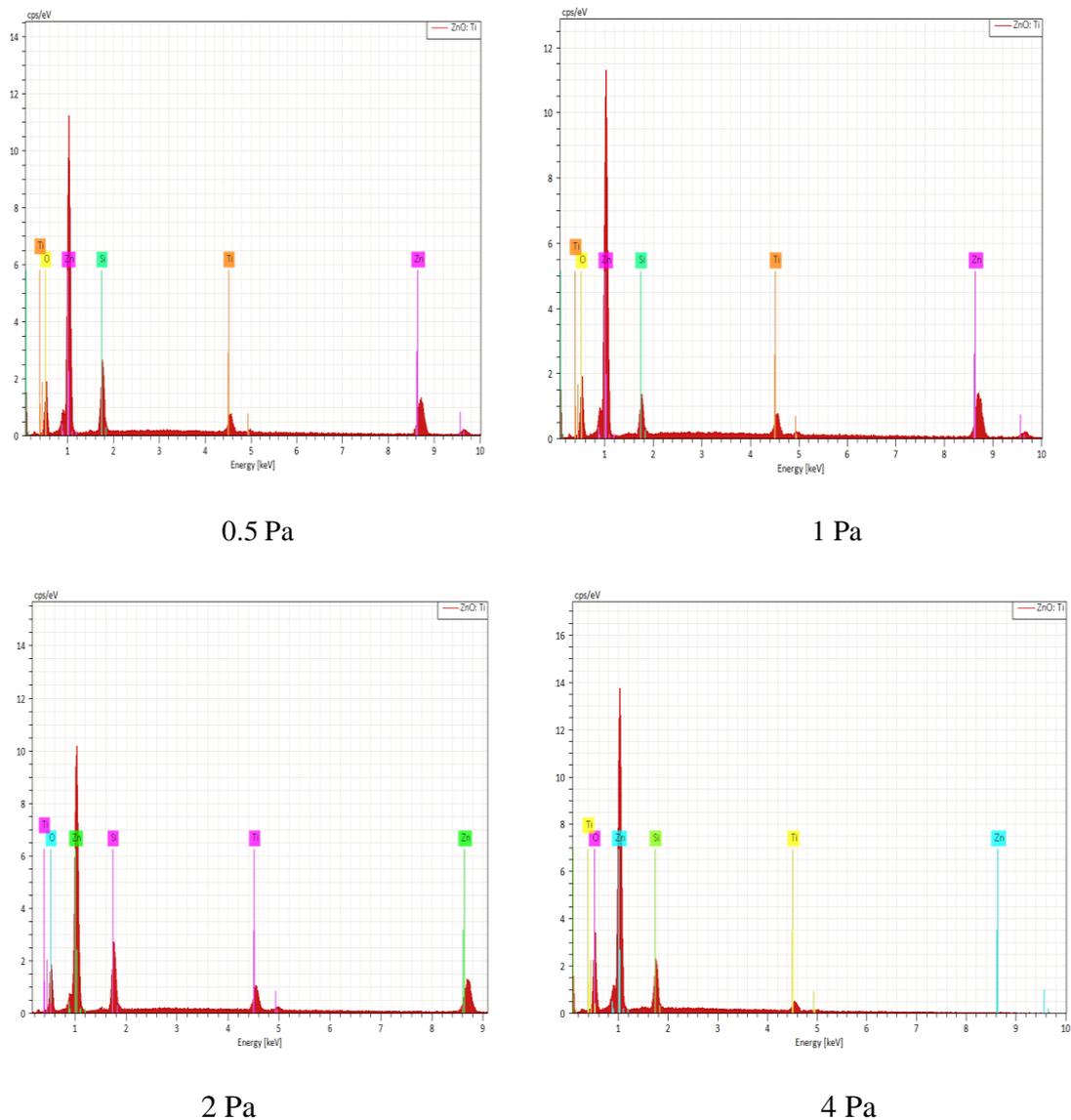


Figure III.17 : La composition chimique des couches minces TZO.

➤ **Pourcentage de Titane**

La figure III.18 montre la variation de pourcentage atomique de Titane dans les films d'oxyde de zinc à différentes pressions, on peut constater que les atomes de Titane ont été efficacement incorporés dans les films d'oxyde de zinc. Le pourcentage atomique de Ti atteint la valeur maximale à la pression de dépôt de 1Pa, puis diminue lorsque la pression de dépôt augmente encore, car seuls les atomes de Titane avec une énergie cinétique élevée peuvent être efficacement incorporés dans le réseau cristallin de ZnO.

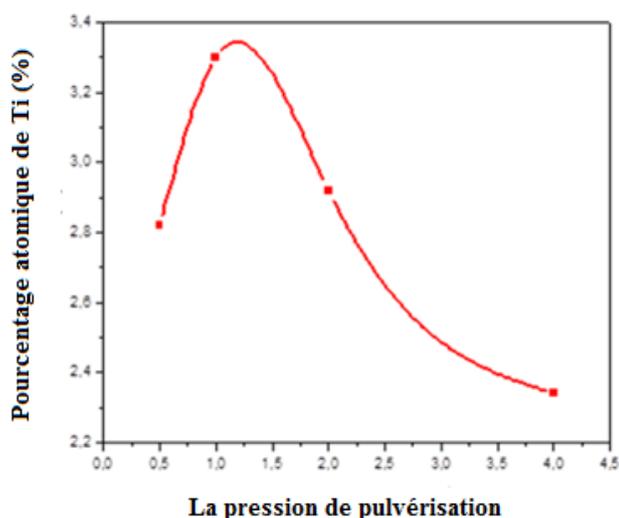


Figure III.18 : Pourcentage atomique de Ti en fonction de la pression.

III.5.4. La rugosité des surfaces

Les changements de la rugosité de surface des films TZO à différentes pressions de pulvérisation ont été étudiés à partir des images de profilomètre (AltiSurf 500) présentées dans la figure III.19. Il a révélé que lorsque la pression de pulvérisation augmentait de 0,5 Pa à 1 Pa, la rugosité de surface moyenne du film TZO augmentait de 17,37 nm à 25,24 nm, lorsque la pression de dépôt augmente jusqu'à 4Pa, la rugosité de surface moyenne diminue à 13,32 nm, cette diminution peut être décrite comme une conséquence de la réduction de la taille du grain.

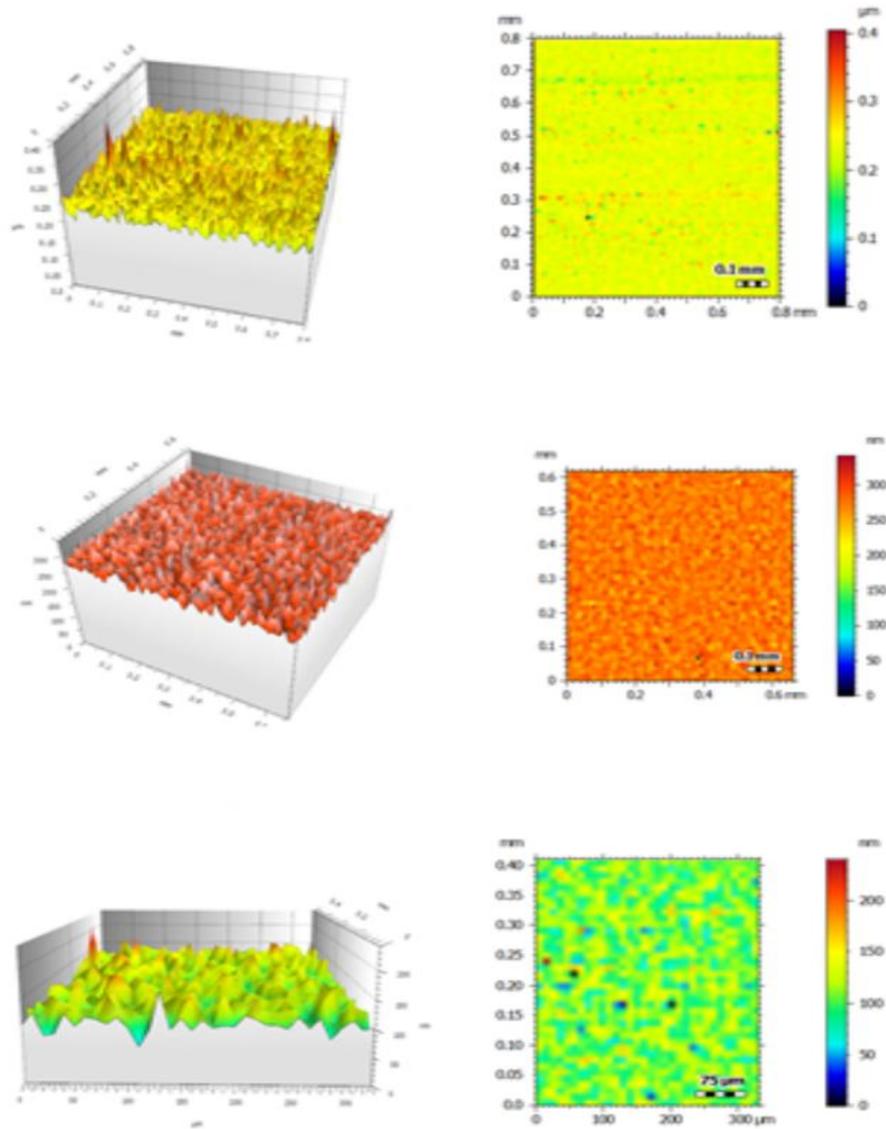


Figure III.19 : La rugosité des films minces TZO à différentes pressions de pulvérisation 0.5 Pa, 1Pa, 4 Pa.

III.5.5. Caractérisations optiques

Les spectres des transmittances optiques ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-vis).

Tous les spectres montrent une transparence élevée dans le domaine visible (400 nm - 800 nm) avec une transmittance moyenne d'environ 85% pour chaque film.

Des franges d'interférences peuvent être observées pour tous les échantillons; cette observation confirme l'homogénéité des couches élaborées.

Nous observons aussi une région de forte absorption : cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 350\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique interbande, où on peut calculer l'énergie de gap optique.

La relation entre la bande interdite optique et le coefficient d'absorption est donnée par le modèle de Tauc :

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

où (h) est la constante de Planck, E_g le gap optique et (ν) est la fréquence du photon incident.

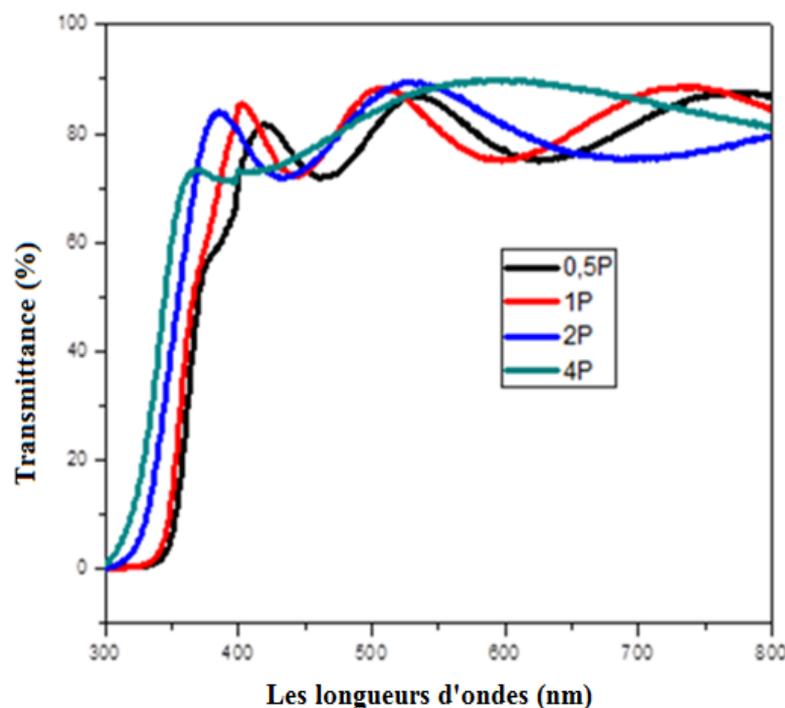


Figure III.20 : Les spectres de transmittance optique des films TZO à différentes pressions de pulvérisation.

Le gap optique est déduit de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) en extrapolant la courbe à l'axe énergétique, le coefficient d'absorption (α) peut être évalué à partir du spectre de la transmittance en utilisant la formule :

$$\alpha \text{ (cm)}^{-1} = \frac{1}{t \text{ (cm)}} \ln \frac{100}{T \text{ (\%)}} \quad \text{(III.11)}$$

où (t) est l'épaisseur et (T) la transmission optique

Le gap optique des films TZO varie de 3,45 à 3,62 eV avec l'augmentation de la pression de pulvérisation, ces résultats sont comparables à ceux donnés par d'autres auteurs [138], ce décalage de l'énergie de gap optique par rapport à celle du ZnO pur peut être attribué à l'augmentation du niveau de Fermi dû à une amélioration de la concentration des électrons après le dopage avec Ti. C'est ce que l'on appelle décalage de Burstein-Moss [73,74].

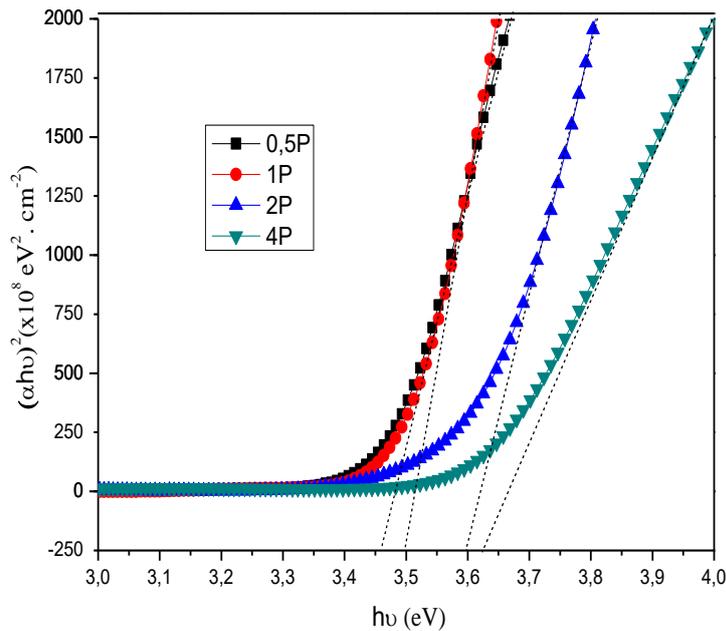


Figure III.21 : Diagrammes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$).

III.5.6. Caractérisations électriques

Les résultats de la résistivité électrique montre que celle-ci diminue de $3,35 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ à $1,45 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ en variant la pression de pulvérisation de 0,5 à 1 Pa et augmente ensuite à des pressions de pulvérisation plus élevées. Ce comportement peut s'expliquer par la morphologie des films ; on a vu précédemment que la taille des cristallites augmente d'abord, puis diminue et atteint une valeur maximale à 1 Pa. Ainsi, à mesure que la taille des cristallites augmente, la densité des joints de grains diminue et on peut s'attendre à une augmentation de la mobilité et donc à une diminution de la résistivité.

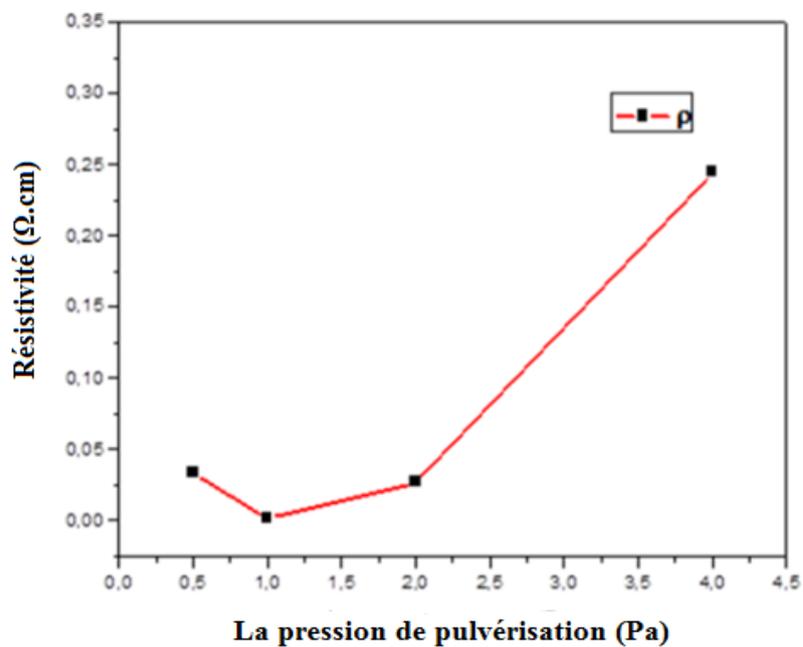


Figure III.22 : Résistivité des films TZO déposés à différentes pressions de pulvérisation.

III.6. Effet du recuit thermique

Les couches minces préparées par co-pulvérisation cathodique magnétron à une pression de pulvérisation de 1Pa ont subi un recuit sous vide dans un four tubulaire à différentes températures 200°C ,300°C, 400°C pendant un temps de recuit de 60 min à une vitesse de chauffage de 15°C/min.

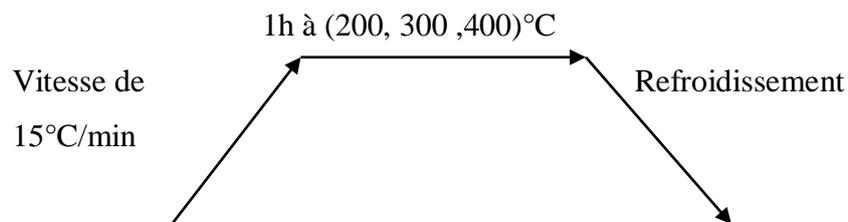


Figure III.23 : Processus de recuit sous vide (10^{-9})

III.6.1. Caractérisations structurales

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces TZO à différentes températures de recuit (200°C ,300°C, 400°C) sont représentés sur la figure III.24. On remarque que tous les films présentent une orientation préférentielle (002) par rapport à l'axe c perpendiculaire aux substrats, et que l'intensité du pic de diffraction augmente avec l'augmentation de la température de recuit, ce qui signifie l'amélioration de la cristallinité des films.

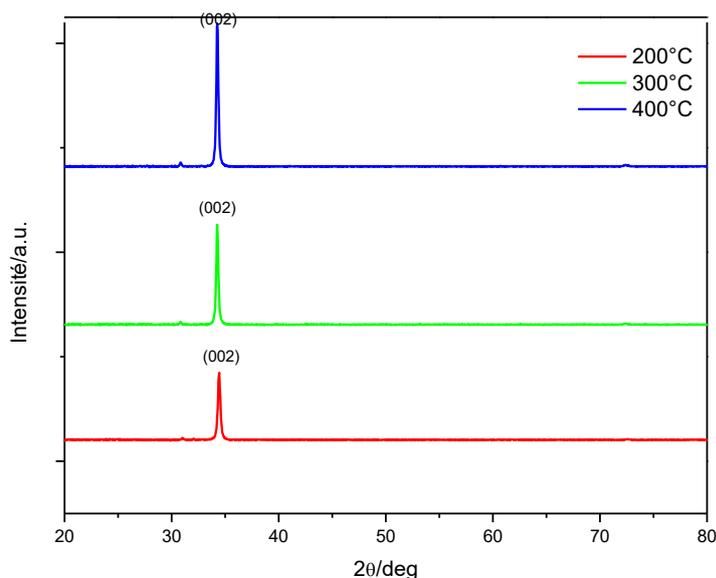


Figure III.24 : DRX des films TZO à différentes températures de recuit.

U.Chaitra et al [139] expliquent cette amélioration de la qualité cristalline en fonction de la température de recuit par le fait que lorsque la température de recuit augmente, les atomes du film reçoivent une énergie élevée ce qui favorise la coalescence des cristallites et minimise les défauts dans les couches minces.

Le tableau ci-dessous présente les différents paramètres structuraux (la largeur à mi hauteur (FWHM), la taille des grains (D) et la densité de dislocation ($\delta = 1/D^2$)) :

Température de recuit (°C)	FWHM (°)	Taille des grains (D) (nm)	Densité de dislocation (δ) (nm ⁻²)
200° C	0.266	34.73	0,82.10 ⁻³
300° C	0.248	37.29	0,71.10 ⁻³
400° C	0.225	41.12	0.59.10 ⁻³

Tableau III.3: Les paramètres structuraux des couches TZO à différentes températures de recuit.

III.6.2. Caractérisations morphologiques

La figure suivante présente des images (2D) et (3D) obtenues par microscope à force atomique (AFM) des couches minces TZO recuits à 400°C et déposées sur substrat de silicium. Les images obtenues révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure dense et compacte.

Une étude de la rugosité de surface est effectuée. La rugosité de surface peut être déterminée, de manière quantitative, par la valeur moyenne Rms (root-mean-squared) de la rugosité qui traduit la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La valeur Rms obtenue après recuit à 400°C est de 2.25 nm.

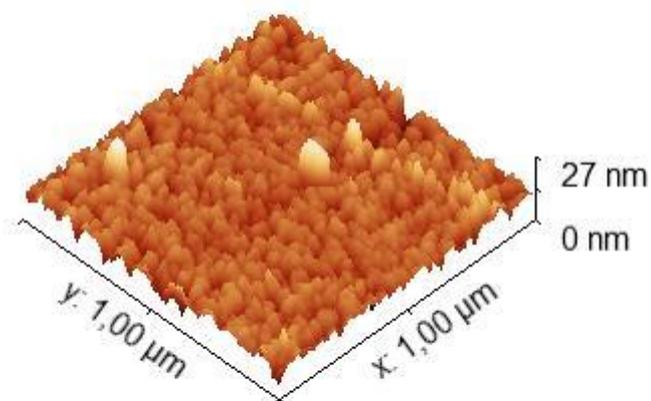
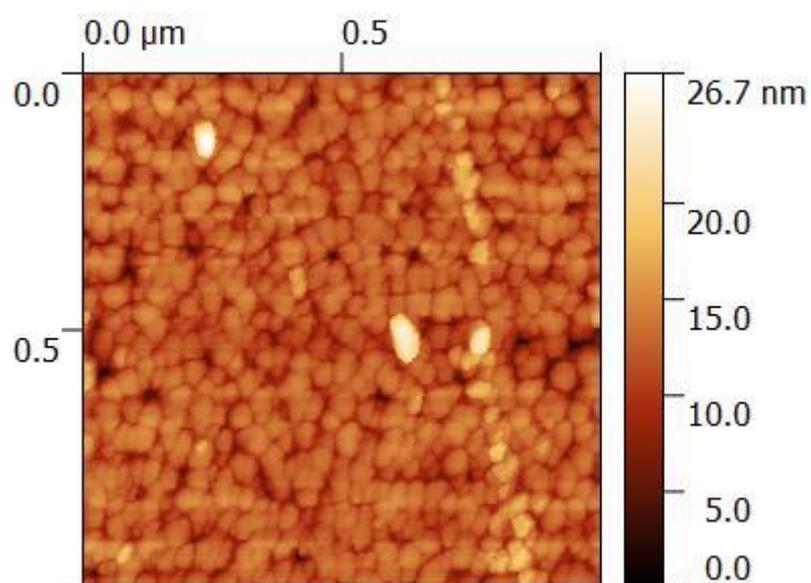


Figure III.25 : Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de TZO déposées à $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.6.3. Caractérisation électrique

Les valeurs des résistivités à différentes températures de recuit sont représentées sur le tableau ci-dessous :

Température de recuit	La résistivité (ρ)
200° C	$1,30.10^{-3}$ ($\Omega.cm$)
300° C	$1,12.10^{-3}$ ($\Omega.cm$)
400° C	$0,46.10^{-3}$ ($\Omega.cm$)

Tableau III.4 : La résistivité électrique à différentes températures de recuit.

La valeur de la résistivité électrique la plus basse obtenue était de $4,62.10^{-4}$ $\Omega.cm$ pour une température du recuit de 400 °C.

Cette diminution de la résistivité électrique peut être expliquée par deux phénomènes :

- L'évaporation des atomes d'oxygène en augmentant la température de recuit créant ainsi plus de lacunes d'oxygène, ce qui améliore la conductivité électrique des couches.
- L'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de recuit ce qui réduit les joints de grains et améliore la mobilité des électrons engendrant ainsi une diminution de la résistivité électrique.

La plus faible résistivité reflète des couches minces de haute qualité, ce qui confirme les résultats des propriétés structurales de la DRX.

III.6.4. Caractérisations optiques

Afin d'étudier, l'influence de traitement thermique sur la transmission optique des couches minces, des analyses par spectrométrie UV-Vis ont été effectuées. Les résultats montrent une excellente transparence dans le domaine de visible avec une transmission moyenne de l'ordre de 90 % pour les couches recuites supérieur à celle sans recuit. Cette augmentation de la transmission des films avec l'augmentation de la température de recuit peut être expliquée par l'amélioration de la cristallinité de ces films.

Un décalage de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (bleu-shift) est observé avec l'augmentation de la température de recuit.

Ce bleu-shift du bord d'absorption des films, peut être attribué à l'effet Burstein-Moss donné par la relation:

$$E_F - E_{CB} = \left(\frac{h^2}{2m_e^*} \right) (3 \pi^2 n)^{2/3}$$

où E_F , E_{CB} , n et m_e^* sont respectivement le niveau de Fermi, le minimum de la bande de conduction, la concentration en porteurs libres et la masse effective de l'électron.

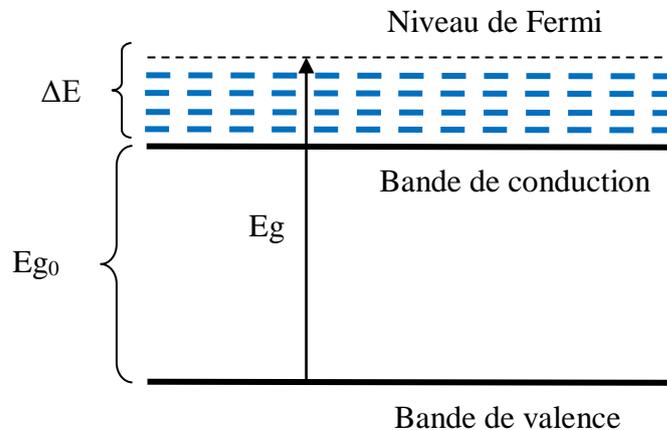


Figure III.26 : Illustration du modèle de Moss-Burstein.

Selon Burstein-Moss l'augmentation de la concentration de porteurs induit le remplissage des bandes d'énergies situées juste au-dessus de la bande de conduction, et le déplacement du niveau de Fermi vers cette dernière, provoquant ainsi un élargissement du gap optique illustré sur la figure III.28.

Cet élargissement de la bande interdite induit une amélioration de la transmission dans la région UV, ce qui offre à nos films la possibilité d'être utilisées comme électrodes transparentes pour récolter un maximum de photon dans les cellules photovoltaïques.

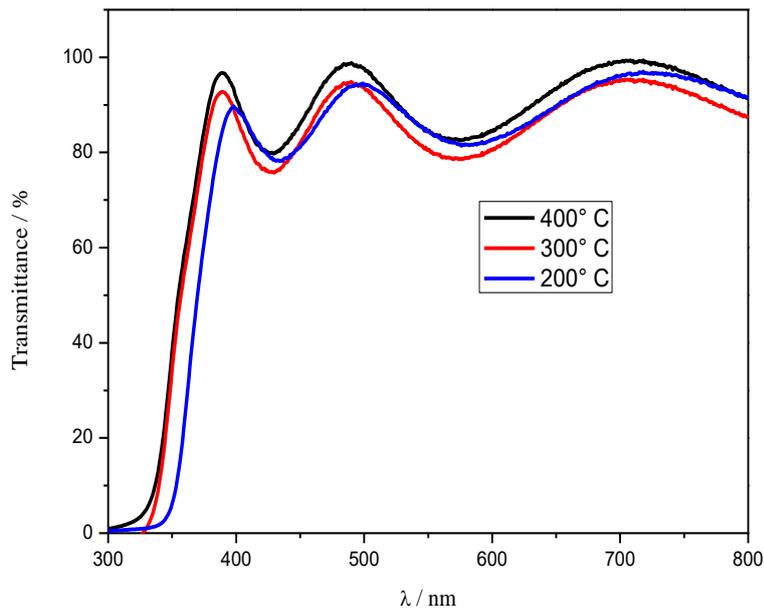


Figure III.27 : Spectre de transmittance optiques des films TZO à différentes températures de recuit.

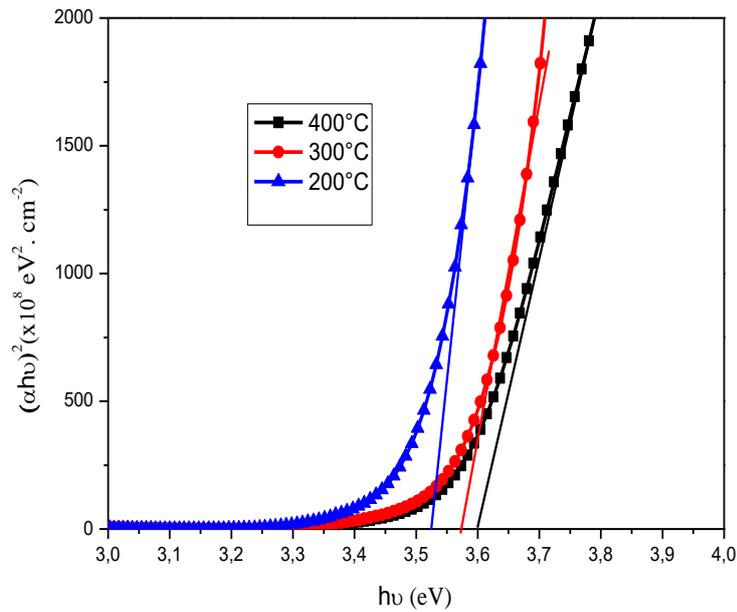


Figure III.28 : Diagrammes de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie photonique (hv).

➤ **L'indice de réfraction**

L'indice de réfraction (n) varie en fonction des différents paramètres, afin d'étudier la corrélation entre le gap optique et l'indice de réfraction plusieurs modèles sont utilisés :

- **Le modèle de Moss [140]**

Moss utilise la relation suivante : $n^4 E_g = K$ ou $K = 95 \text{ eV}$

- **Le modèle de Ravindra [141] :** $n = 4.08 - 0.62 E_g$

- **Le modèle d'Hervé-Vandamme [142] :** $n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2$

Ou A et B sont des constants : A = 13.6 eV et B = 3.4 eV, E_g c'est l'énergie de gap.

Température de recuit (C°)	E_g (ev)	n (Moss)	n (Ravindra)	n (Hervé-Vandamme)
200	3.53	2.27	1.90	2.20
300	3.58	2.26	1.86	2.19
400	3.60	2.26	1.84	2.18

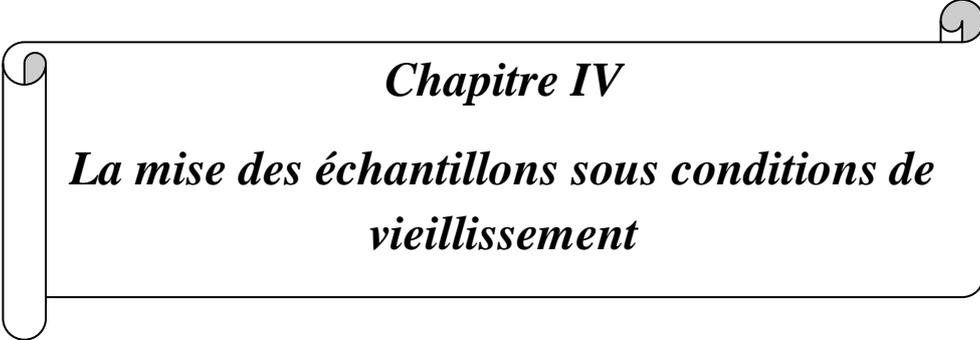
Tableau III.5 : Calcul de l'indice de réfraction par différents méthodes.

III.7. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre le processus d'élaboration des couches minces de ZnO dopé Titane (TZO) par co-pulvérisation cathodique magnétron en mode DC, où nous avons présenté en premier lieu le réacteur de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Nous avons également étudié l'impact de la pression de pulvérisation et le recuit thermique sous vide sur les propriétés morphologiques, structurales, optique et électrique de nos échantillons.

Les résultats des caractérisations montrent que les films préparés à une pression de 1Pa et recuit à 400°C présentent les meilleures propriétés cristallines et une résistivité électrique de $4.46.10^{-4} \Omega.cm$, avec une transparence de 92%. Ces propriétés très intéressantes offrent à nos films la possibilité d'être utilisées comme électrodes transparentes (fenêtre optique) dans les cellules solaires photovoltaïques.



Chapitre IV

*La mise des échantillons sous conditions de
vieillessement*

IV.1. Introduction

L'oxyde de zinc dopé au titane (TZO), présente des propriétés optiques et électriques très intéressantes, mais il est aussi nécessaire pour ces matériaux de conserver leur propriétés sous divers facteurs de stress environnementaux afin que les dispositifs dans lesquels ils sont employés puissent conserver leurs fonctionnalités à long terme.

Il est donc important de comprendre les phénomènes de dégradation de ces oxydes transparents conducteurs afin de prévoir voire même d'éviter par des opérations technologiques l'altération des performances des dispositifs.

Nous nous sommes ainsi attelés, dans ce sens, à procéder à des essais de vieillissement accélérés sous la combinaison des différents facteurs de stress environnementaux (température, humidité et irradiance).

Expérimentalement, l'accélération des facteurs de stress se fait dans des chambres climatiques où les facteurs de vieillissement sont parfaitement maîtrisés ; nous nous intéressons dans cette partie à l'impact des tests de vieillissement accélérés sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc dopé au titane (TZO) élaborées par pulvérisation cathodique magnétron, avec et sans recuit thermique en présentant ; les effets des contraintes du vieillissement par la comparaison des propriétés des échantillons avant et après avoir subi ces contraintes.

IV.2. Le protocole de vieillissement

IV.2.1. Essais sous sollicitations combinées

Les essais sous sollicitations combinées consistent à soumettre les matériaux à plusieurs contraintes simultanées afin d'accélérer leur vieillissement en recréant leur cycle de vie. La température et l'humidité sont les facteurs les plus utilisés dans les études relatives au procédé du vieillissement des systèmes photovoltaïques du fait de la grande influence de ces deux paramètres sur la dégradation des matériaux. C'est pourquoi le test de chaleur humide (CH) est le test le plus courant et le plus critique pour tester la fiabilité des systèmes photovoltaïques ; il consiste à soumettre le module à une température constante de 85°C et un taux d'humidité relative de 85 %.

Le rayonnement ultraviolet (UV) est aussi un important facteur de dégradation des matériaux, les photons UV ont une quantité d'énergie plus importante et ils sont capables d'induire de grandes modifications au sein des matériaux.

Une combinaison des différents facteurs température, humidité et UV semble être une voie intéressante pour l'étude de vieillissement accéléré des TCO.

IV.2.2. Les paramètres de test de vieillissement

Nous avons réalisé les tests de vieillissement dans une chambre climatique sous une combinaison des trois facteurs que sont la température, l'humidité et les ultra-violets dans des conditions de chaleur humide, 85 °C de température et 85% d'humidité relative, choisies conformément à la norme CEI 61646 très utilisée dans les études de vieillissement des cellules solaires.

La valeur d'irradiation UV appliquée est de 0,62 W/m²/nm à 340 nm (soit l'équivalent de 02 soleils).

Un prélèvement d'échantillons a été effectué toutes les 168 heures d'exposition (1 semaine).

La durée totale de vieillissement est de 504 h (3 semaines).

Tous les échantillons ont été nettoyés avant et immédiatement après les tests de vieillissement.

IV.2.3. Les moyens de vieillissement

➤ **Enceinte climatique ATLAS SUNTEST XXL/XXL+ :**

Le test de vieillissement accéléré a été réalisé dans la chambre climatique ATLAS SUNTEST XXL / XXL +, cette chambre est utilisée pour vérifier les changements des propriétés des matériaux et des produits causés par le soleil, la température et l'humidité sur une courte période. Le vieillissement qui se produit à l'extérieur ou à l'intérieur au fil des mois ou des années, peut souvent être simulé en quelques semaines à l'intérieur de ces enceintes de vieillissement.

ATLAS XXL+ est caractérisée par une large chambre de test de 79cm x 39 cm (3000 cm²) et équipée de trois sources de lampes au xénon au sommet de la chambre pour le test de vieillissement UV, et avec un système d'humidification à ultrasons pour le contrôle de l'humidité, le réglage et le contrôle de la température sont assurés par la température de la chambre (CHT) et le capteur de température standard noir (BST). La machine est équipée d'un système de refroidissement.

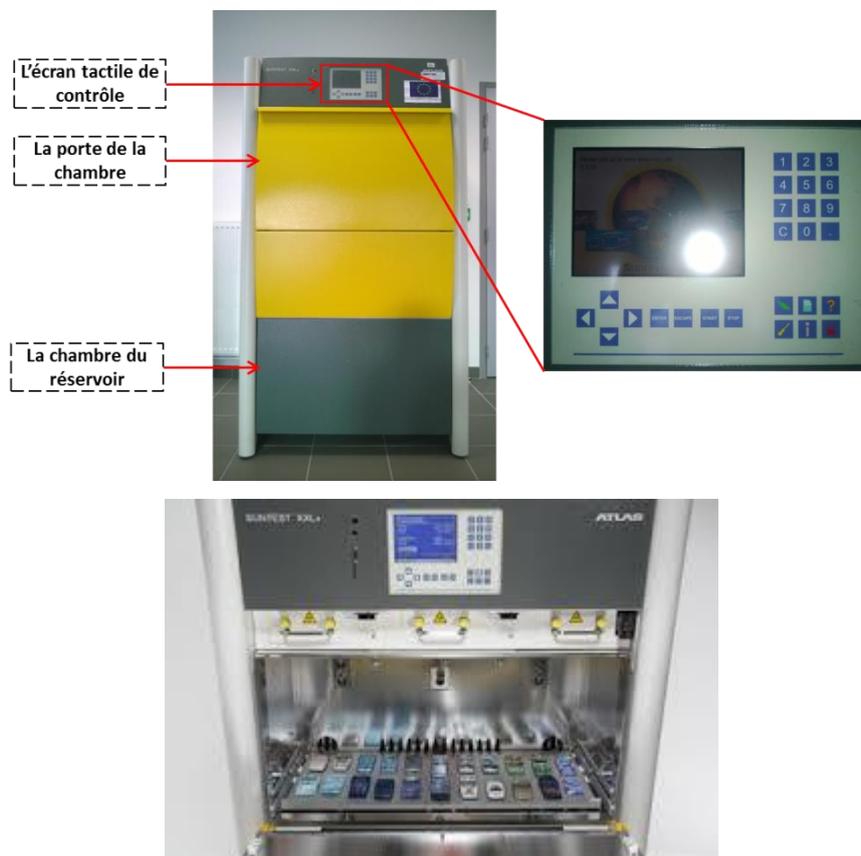


Figure IV.1 : La vue générale de l'étuve de vieillissement.

➤ **Les caractéristiques de l'enceinte**

- 3 lampes xénon 1700 W refroidies à l'air
- Surface d'exposition de 3000 cm²
- Écran tactile couleur pour l'affichage et le contrôle des paramètres d'essai
- Mesure et contrôle directs de la température de la chambre d'essai (T_{max} = 100°C)
- Plage d'éclairement énergétique de 30 à 65 W/m² (300 à 400 nm); 0,26-0,62 W/m²/nm à (340 nm)
- Affichage des messages de diagnostic
- Espace mémoire pour 10 méthodes d'essai personnalisées
- Méthodes d'essai standards internationales préprogrammées
- Système d'humidification à ultrasons pour le contrôle de l'humidité

IV.3. Caractérisation des couches minces de TZO après vieillissement

IV.3.1. Caractérisations structurales

La figure IV.2 présente les diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO dopé Titane (TZO) en fonction du temps de vieillissement avec et sans recuit thermique.

Nous remarquons que tous les films présentent une orientation préférentielle (002), perpendiculaire au substrat, ce qui indique que les propriétés structurales ne sont pas vraiment affectées par le vieillissement.

Nous observons aussi une diminution de l'intensité des pics (002) pour les couches minces sans recuit dès la première semaine (168h) de vieillissement tandis que pour les couches ayant subi un recuit thermique à 400 °C aucun changement n'est observé jusqu'à la dernière semaine de vieillissement.

Cette diminution de l'intensité des pics (002) peut être expliquée par la pénétration des molécules d'eau et d'oxygène O₂ dans le film à travers les joints des grains qui constituent d'après les travaux de Pern [143] et Steinhauser [144], les centres de dégradation et le chemin préférable et le plus facile pour la diffusion de l'eau et d'oxygène vers le film qui provoque une dégradation de la cristallinité.

Nous avons constaté dans le chapitre 3 une augmentation de la taille des cristallites et une diminution des joints de grains avec l'augmentation de la température de recuit, ceci confirme et explique la stabilité des propriétés structurales des couches minces avec recuit en fonction de temps de vieillissement ; en effet, les couches recuites à 400°C avec des grains relativement gros et une surface dense et compacte avec moins de joints de grains pourrait minimiser la pénétration des molécules d'oxygène et d'eau et retarder ainsi le vieillissement des films, ceci contrairement aux couches minces sans recuit où l'on observe une dégradation continue en fonction du temps de vieillissement, prouvé par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur donnée par le tableau IV.1

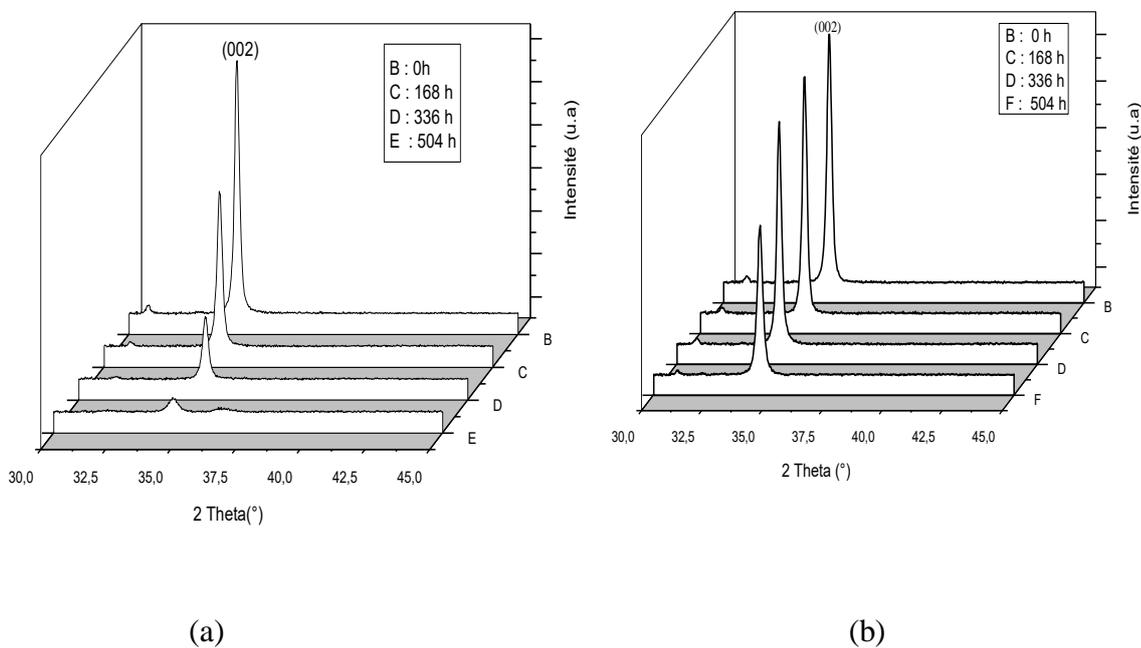


Figure IV.2 : Diagrammes XRD des films TZO (a) non recuites et (b) recuites à 400 °C pour différents temps de vieillissement.

Temps de vieillissement (h)	FWHM (°) des films sans recuit	FWHM (°) des films avec recuits
0h	0.30	0.225
168 h	0.32	0.23
336 h	0.35	0.23
504 h	0.41	0.25

Tableau IV.1: Les largeurs à mi-hauteur des couches TZO à différents temps de vieillissement

IV.3.2. Caractérisations morphologiques

La figure IV.3 montre les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la progression de la dégradation morphologique des films minces TZO avec et sans recuits en fonction du temps d'exposition au test de vieillissement.

Les images montrent clairement que pour les couches recuites à 400°C peu de changement morphologique a été observé après 504 h de vieillissement ce qui montre une stabilité élevée pour les couches de TZO avec recuit.

En revanche, pour les couches minces TZO sans recuit des modifications morphologiques significatives sont observées à partir de la deuxième semaine de vieillissement.

Les images montrent la formation de régions sombres de manière aléatoire sur les échantillons après vieillissement qui n'ont pas été détectées sur l'échantillon non dégradé.

L'apparition de ces taches peut être expliquée par le processus de condensation de l'eau sur la surface des films. Des dégradations morphologiques similaires ont également été observées par Hua Jiang dans ces travaux sur la dégradation de ZnO dopé aluminium [145].

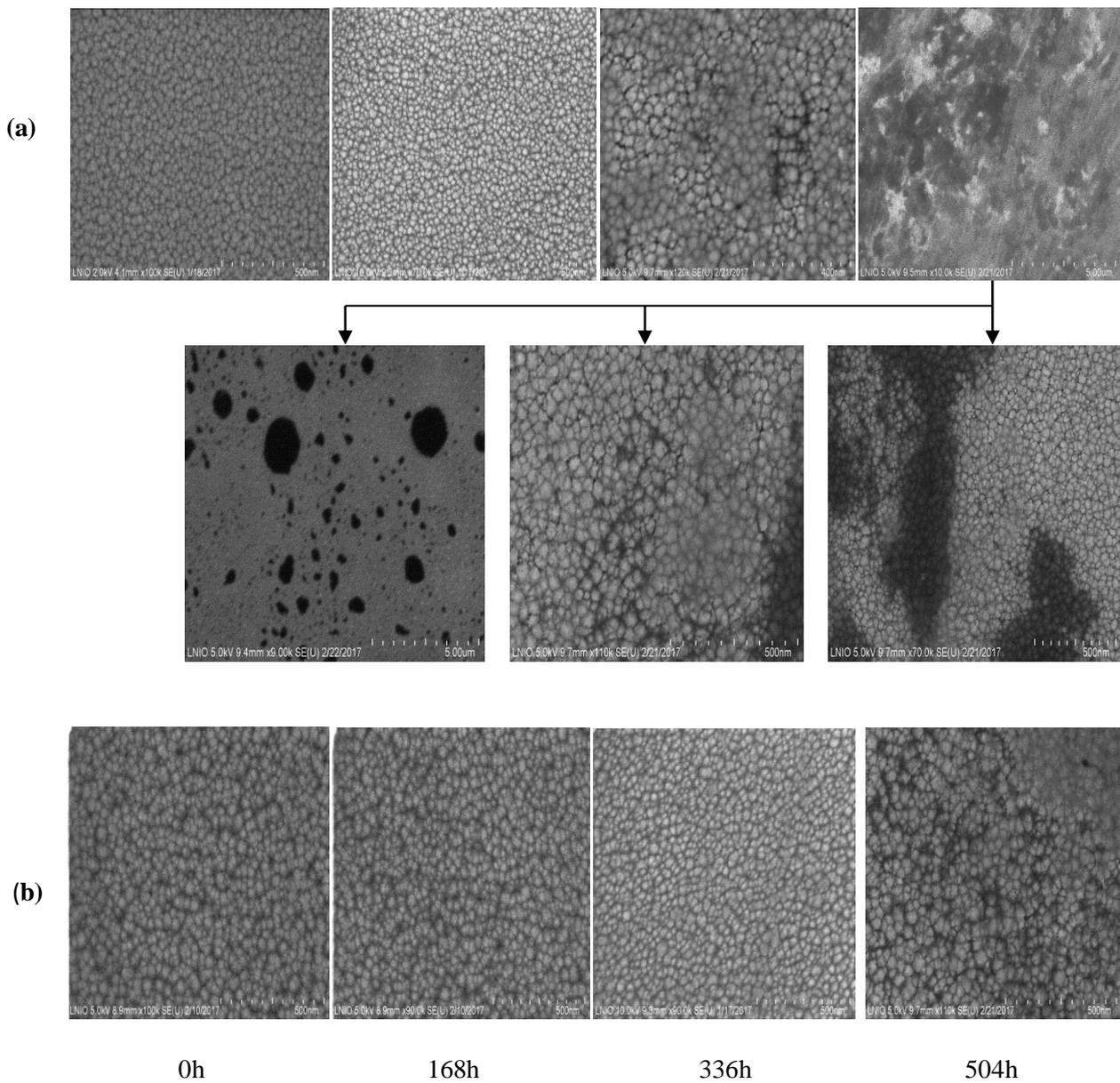


Figure IV.3 : images MEB de TZO (a) non recuits et (b) recuits à 400 ° C en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.3. Caractérisations électriques

Les mesures de la résistivité électrique effectuées après les tests de vieillissement accélérés sur nos échantillons avec et sans recuit sont représentées sur la figure IV.4.

Cette figure montre une augmentation remarquable de la résistivité électrique en fonction du temps de vieillissement des couches minces sans recuit qui passe de $1.45.10^{-3} \Omega.cm$ à $1.37.10^{-2} \Omega.cm$.

En revanche pour les couches minces TZO avec recuit thermique à $400^{\circ}C$ la dégradation de la résistivité est bien moindre, nous avons constaté une légère augmentation de la résistivité électrique à la dernière semaine de vieillissement.

Nous estimons que cette dégradation des propriétés électriques des couches minces est due à l'adsorption d'oxygène aux joints de grains, conformément aux travaux de Lin Wei [146] et Kim. J.k [147] sur la dégradation de ZnO : Al ; ces joints de grains fournissent des voies rapides pour la pénétration de l'humidité dans les films pendant l'exposition à la chaleur humide, les molécules d'oxygène et d'eau vont pénétrer dans les films à travers les joints de grains, entraînent la réduction des lacunes d'oxygène et renforcent ainsi l'effet de dispersion au niveau des joints et augmentent la capture des porteurs libres diminuant ainsi la concentration de ces derniers et augmentant la résistivité.

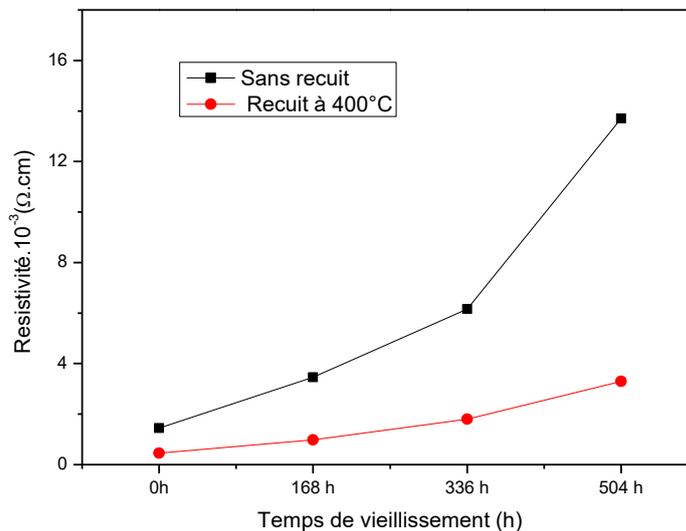


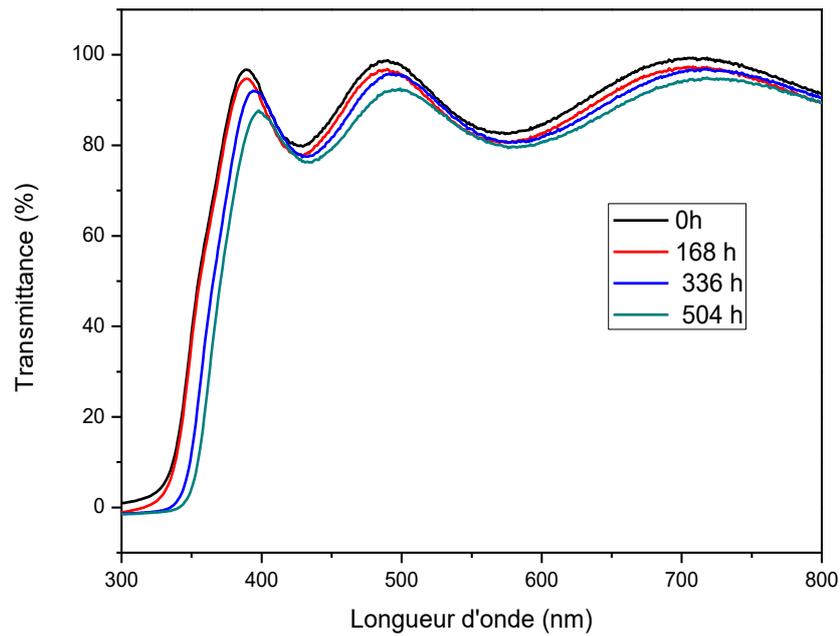
Figure IV.4 : Variation de la conductivité résistivité en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.4. Caractérisations optiques

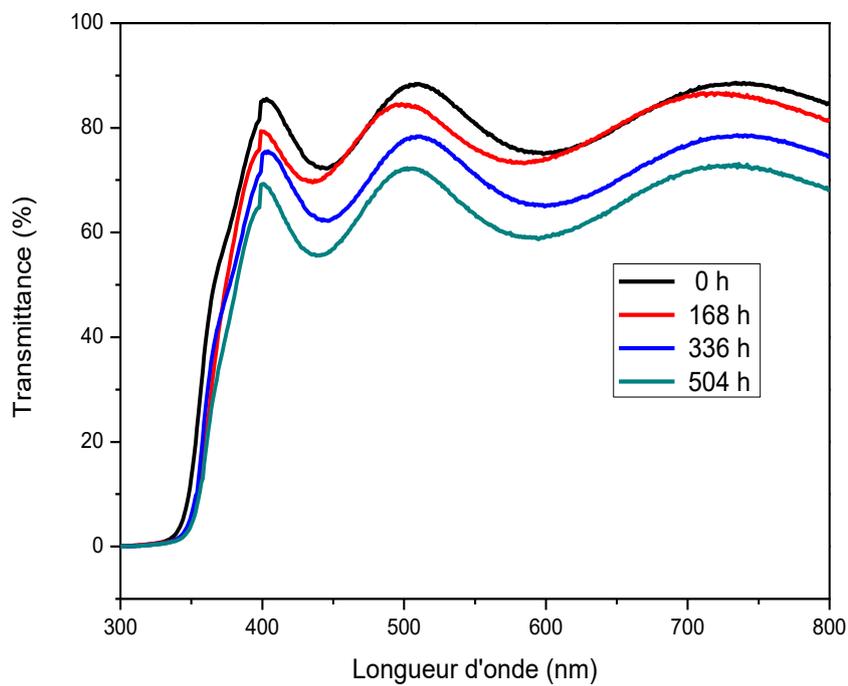
Les propriétés optiques des films minces TZO ont été évaluées par spectrophotométrie UV-Vis dans la plage des longueurs d'ondes 300-800 nm avant et après exposition à des conditions de vieillissement accéléré ; les résultats sont illustrés sur la figure IV.5. Nous constatons que pour les couches minces avec recuit thermique une transmittance moyenne de l'ordre de 90 % est observée et qui reste pratiquement constante pendant les premières semaines de vieillissement ; une très légère diminution (pas très significative) de cette transmittance optique est observée à la dernière semaine dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Des observations similaires ont été trouvées par Lin Wei et al [146].

Nous remarquons aussi pour les couches sans recuit thermique une claire diminution de la transmittance en fonction du temps de vieillissement et le décalage des bords d'absorption des films vers les longueurs d'ondes plus longues en raison de la diminution de la concentration des porteurs libres. Ceci concorde bien avec les mesures électriques montrant que la concentration en porteurs libres diminue avec la diminution de lacunes en oxygène en fonction de temps de vieillissement.

La diminution observée de la transmittivité des couches durant le vieillissement est probablement dû aux effets des ultra-violets qui ont introduit un jaunissement de la surface des couches.



Recuit à 400°C



Sans Recuit

Figure IV.5 : Spectre de transmission optique de ZnO: Ti en fonction de temps de vieillissement.

IV.4. Conclusion

Dans ce troisième chapitre l'évolution des propriétés structurales, électriques morphologiques et optiques des couches minces TZO après l'exposition à des tests de vieillissement accélérés de la chaleur humide 85 ° C et 85% d'humidité relative et des UV a été analysée en fonction de la durée de vieillissement pour les échantillons avec et sans recuit thermique pour déterminer l'effet du recuit sur la stabilité des couches minces réalisées en vue de leurs applications dans les dispositifs photovoltaïques.

Les mécanismes de dégradation ont été étudiés quantitativement, les analyses montrent que la cause principale de la dégradation des couches est la pénétration des atomes d'oxygènes à travers les joints de grains agissent en tant que centres de piégeage et de diffusion des charges provoquant la diminution de la concentration des porteurs.

Le résultat des expériences montrent aussi que le recuit thermique conduit à une meilleure stabilité des propriétés optoélectroniques et structurales après vieillissement qui offrent des performances supérieures par rapport aux films TZO sans recuit.



Conclusion

La plupart des dispositifs photovoltaïques, utilisent des films de TCO comme électrodes transparentes et couches antireflet, par conséquent ces TCO doivent présenter une faible résistivité et une grande transparence afin d'améliorer l'efficacité de conversion du rayonnement et une stabilité dans des conditions environnementales pour maintenir ses propriétés à long terme.

L'objectif de cette thèse dans un premier temps était d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc dopé Titane (TZO) avec des bonnes propriétés électriques et optiques pour envisager leur application dans les cellules solaires. Pour répondre à cet objectif de réalisation de couches minces de ce matériau nous avons opté pour la méthode de pulvérisation cathodique magnétron DC en mode réactive en utilisant des cibles métalliques beaucoup moins chères que les cibles céramiques utilisées souvent dans la pulvérisation cathodique.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'impact de la pression de pulvérisation sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des couches minces réalisées à température ambiante sur des substrats de verre et de silicium.

Nous avons réussi à montrer que les meilleures performances structurales et optoélectroniques des couches sont obtenues avec une pression de pulvérisation de 1Pa.

En effet, les couches élaborées à 1Pa montrent une très haute cristallisation avec une orientation de croissance préférée le long de l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Les résultats des caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage réalisées ont montré que les films ainsi préparés sont uniformes, homogènes et une belle croissance colonnaire des couches confirment les résultats de la DRX.

Concernant leurs propriétés optoélectroniques, les couches élaborées montrent des possibilités très prometteuses pour leur application dans les dispositifs photovoltaïques. C'est le cas notamment des couches obtenues avec une épaisseur de 350 nm, les valeurs moyennes des transmissions optiques de ces couches dans la gamme de l'UV-Vis sont de l'ordre de 85 % avec un gap optique de 3.5 eV et une résistivité électrique très faible de l'ordre de $1.45 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Toujours dans l'objectif d'améliorer les propriétés des couches minces que nous avons obtenues, nous avons également étudié l'impact du recuit thermique sous vide à différentes températures (200°C, 300°C, 400°C) sur leurs propriétés. L'étude a montré une amélioration significative des propriétés TZO avec un recuit thermique de 400°C.

Du point de vue structural, nous avons remarqué que l'augmentation de la température de recuit permet d'améliorer la structure cristalline des films TZO et d'augmenter la taille des grains. Nous avons noté aussi une diminution de la résistivité qui passe à $4,62.10^{-4} \Omega.cm$ et une augmentation de la transmittance optique qui atteint 92% ; cette amélioration des propriétés peut être attribuée à l'évaporation des atomes d'oxygène avec l'augmentation de température de recuit créant ainsi plus de lacunes d'oxygène, ce qui améliore la conductivité électrique des couches.

Ces propriétés très intéressantes des films minces élaborées à une pression de pulvérisation de 1Pa et une température de recuit 400°C offrent à nos films la possibilité d'être utilisées comme électrodes transparentes dans les cellules photovoltaïques faisant de ce matériau TZO une alternative très intéressante à l'ITO.

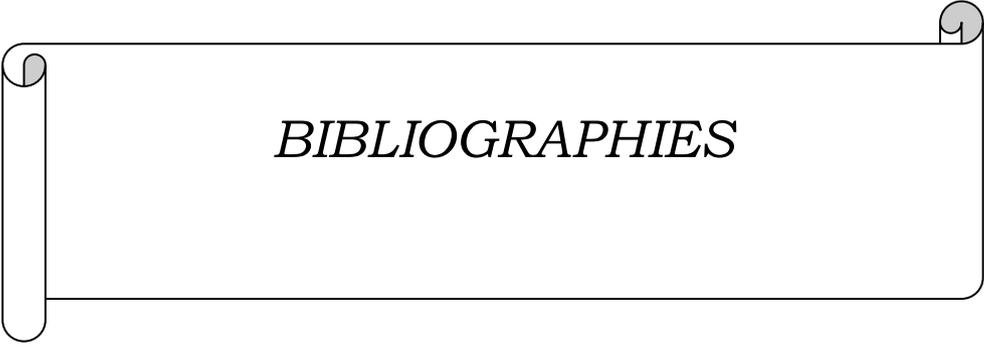
Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié l'effet du vieillissement accéléré lors de l'exposition à plusieurs conditions (température, humidité et irradiation) sur les propriétés des couches minces de TZO. L'accélération des facteurs de stress est réalisée dans des chambres climatiques où les facteurs de vieillissement sont parfaitement maîtrisés.

Les résultats de la comparaison des propriétés avant et après contraintes ont montré que le recuit a un effet significatif sur la stabilité des couches minces TZO, de sorte que les couches recuites à 400 °C possèdent de meilleures propriétés que les couches non recuites et une très bonne résistance à la fatigue dans des conditions de vieillissement accéléré. Il est clair que ces résultats permettent de conclure que le recuit permet de minimiser les effets du vieillissement et augmenter la durée de vie des couches minces de TZO pour envisager une utilisation large de ces matériaux dans les applications photovoltaïques.

Perspectives

Ces travaux de thèse ouvrent de nombreuses perspectives particulièrement les points suivants:

- Développer un modèle numérique sur l'évolution des effets des dégradations des couches minces afin de déterminer le facteur d'accélération et la durée de vie de ces matériaux.
- La réalisation des cellules solaires employant ces couches minces comme électrode transparente du fait de leurs intéressantes propriétés optiques et électriques.
- Applications de ces couches minces dans d'autres domaines de l'optoélectronique en dehors du photovoltaïque comme les diodes électroluminescentes et les transistors.



BIBLIOGRAPHIES

Bibliographies

- [1] Zhang. X , et al. "Effects of substrate temperature on the growth orientation and optical properties of ZnO: Fe films synthesized via magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds* 574 (2013): 149-154.
- [2] Hocine. D, Belkaid. M.S , et al. "Caractérisation des revêtements antireflet TiO₂ élaborés par APCVD pour les cellules solaires en silicium monocristallin." *physica status solidi (c)* 12 (2015): 323-326.
- [3] Menouer. L.K . "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD." Thèse doctorat en électronique. *Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou* (2011).
- [4] Sofi .A.H , Shah.M.A. and Asokan .K "Structural, optical and electrical properties of ITO thin films." *Journal of Electronic Materials* 47, no. 2 (2018): 1344-1352.
- [5] Fleischer. K, et al. "Quantifying the Performance of P-Type Transparent Conducting Oxides by Experimental Methods." *Materials* 10.9 (2017): 1019.
- [6] Tang.K, et al. "Recent progress of the native defects and p-type doping of zinc oxide." *Chinese Physics B* 26.4 (2017): 047702.
- [7] Lee. G.S, et al. "Electronic Structure of Oxygen in the Defective Nickel Monoxide." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 16.2 (1995): 164-168.
- [8] Merlin. R. "Electronic structure of NiO." *Physical review letters* 54.25 (1985): 2727.
- [9] Baba Ali E.H . "Realisation, caractérisation et application d'oxydes en couches minces. " Thèse de doctorat. *Nantes*, (1999).
- [10] Kasap.P. " *Handbook of Electronic and Photonic Materials*", Springer International Publishing AG 2017 DOI 10.1007/978-3-319-48933-9_58.
- [11] Lin S.S, Jow-Lay Huang, and P. Šajgalik. "The properties of Ti-doped ZnO films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering." *Surface and Coatings Technology* 191, no. 2-3 (2005): 286-292.
- [12] Zhu.K, Ye Yang, and Weijie. S. "Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering." *Materials Letters* 145 (2015): 279-282
- [13] He Bo, Jing Xu, and al . "The effect of substrate temperature on high quality c-axis oriented AZO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering for photoelectric device applications." *Superlattices and Microstructures* 64 (2013): 319-330.
- [14] Barhoumi.A, et al. "Aluminum doped ZnO thin films deposited by direct current sputtering: structural and optical properties." *Superlattices and Microstructures* 82 (2015): 483-498.

- [15] Hosono. H, and David C. Paine. "Handbook of transparent conductors." Springer Science & Business Media, 2010.
- [16] Drude. P . " The electron theory of metals; Part II. galvanomagnetic and thermomagnetic effects " *Annalen der Physik* 308.11 (1900): 369-402.
- [17]Mahdhi. H., et al. "The effects of dopant concentration and deposition temperature on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films." *Superlattices and Microstructures* 72 (2014): 60-71.
- [18] Purohit. A, et al. "Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications." *Optical Materials* 49 (2015): 51-58.
- [19] Exarhos. G. J , Xiao.Dong . Z. "Discovery-based design of transparent conducting oxide films. " *Thin solid films* 515.18 (2007): 7025-7052.
- [20] Gordon Roy. G. "Criteria for choosing transparent conductors." *MRS bulletin* 25.8 (2000): 52-57.
- [21] Li.B. S , et al. "High quality ZnO thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* 91.1 (2002): 501-505.
- [22] Hatem .D , Belkaid M.S . " SnO₂ thin films prepared by APCVD for organic solar cells application." *Advanced Materials Research* 685 (2013):166-173.
- [23] Srinivasulu. T, Saritha.K , Ramakrishna Reddy. KT. " Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis." *ModernElectronic Materials* 3.2 (2017): 76-85.
- [24] Shu-Wen. X. " Study of the effects of annealing time on the properties of Al: ZnO." *Physics Procedia* 25 (2012): 345-349.
- [25] El Sayed. A.M , et al. "Influence of copper incorporation on the structural and optical properties of ZnO nanostructured thin films." *Superlattices and Microstructures* 62 (2013): 47-58.
- [26]Zhao.W, et al. "A study on Ti-doped ZnO transparent conducting thin films fabricated by pulsed laser deposition." *Applied Surface Science* 305 (2014): 481-486.
- [27]Chen.H, et al. "Optical properties of Ti-doped ZnO films synthesized via magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds* 534 (2012): 59-63.
- [28] Martin-Tovar. E. A , et al. "Effect of substrate rotation speed on structure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by rf-sputtering." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27.9 (2017): 2055-2062.
- [29] Saadeddin. I. "Preperation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ (indice) and In₂ (indice) O₃ (indice): ceramics and thin films". Thèse de doctorat. *Bordeaux I*, 2007

- [30] Afre .R, et al. "Transparent conductive oxide films for various applications" *Critiques sur Advanced Materials Science* 53.1 (2018): 79-89.
- [31] Klein. A, et al. "Transparent conducting oxides for photovoltaics: Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment." *Materials* 3.11 (2010): 4892-4914.
- [32] Hidayat. D, et al. "Single crystal ZnO: Al nanoparticles directly synthesized using low-pressure spray pyrolysis." *Materials Science and Engineering: B* 151.3 (2008): 231-237.
- [33] Yan.M, et al. "Applications of Transparent Conducting Oxides in Organic Light Emitting Devices." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 15.9 (2015): 6279-6294.
- [34]Giraldi.T. R, et al. "Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films." *Thin Solid Films* 515.4 (2006): 2678-2685.
- [35] Reuter.S. "Transparent Conductive Films for Flexible Electronics IDTechEX, 2010.
- [36] Stambolova. I , Konstantinov. K. " Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity." *Materials Chemistry and Physics*, 63 (2000):104-108.
- [37] Shishiyanu. S .T , Teodor S. Shishiyanu, and Oleg I. Lupan. "Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 107.1 (2005): 379-386.
- [38]Kolmakov.A, et al. "Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors." *Advanced Materials* 15.12 (2003): 997-1000.
- [39] C. Li, et al. " In₂O₃ nanowires as chemical sensors. " *Applied Physics Letters*, **82** (2003): 1613-1615.
- [40] Gao. T, and T. H. Wang. "Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensor applications." *Applied Physics A* 80.7 (2005): 1451-1454.
- [41] Zikui.B , et al. "Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method." *Sensors and Actuators B: Chemical* 151.1 (2010): 107-113.
- [42] Qiu. J, Shanqing .Z, and Huijun.Z . "Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media." *Sensors and actuators B: Chemical* 160.1 (2011): 875-890.
- [43] Sun Hui. " Synthèse par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisation de revêtements d'oxydes conducteurs transparents à base de CuCrO₂ de structure délafossite". Thèse de doctorat. Belfort-Montbéliard, (2016).
- [44] Exarhos .G.J, and Xiao-D.Z."Discovery-based design of transparent conducting oxide films." *Thin solid films* 515.18 (2007): 7025-7052.
- [45] Moezzi.A , Andrew M. Donagh, and Michael B. Cortie. "Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications." *Chemical engineering journal* 185 (2012): 1-22.

- [46]El Sayed. A. M , et al. "Influence of copper incorporation on the structural and optical properties of ZnO nanostructured thin films." *Superlattices and Microstructures* 62 (2013): 47-58.
- [47]Sandeep. K. M , Shreesha.B, and Dharmaprakash. S. M. "Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104 (2017): 36-44.
- [48]Wan.Q, et al. "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors." *Applied Physics Letters* 84.18 (2004): 3654-3656.
- [49] El-Brolossy.T. A, et all. "Determining the thermophysical properties of Al-doped ZnO nanoparticles by the photoacoustic technique." *Chinese Physics B* 22.7 (2013): 074401.
- [50] Haonan. L , et al. "Effects of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films prepared by magnetron co-sputtering." *Materials Letters* 164 (2016): 509-512.
- [51] Al-Zahrani. H, Migliorato. M.A. "Non-linear piezoelectricity in wurtzite ZnO semiconductors." *Nano Energy* 2.6 (2013): 1214-1217.
- [52] Özgür. Ü , et al. "A comprehensive review of ZnO materials and devices." *Journal of applied physics* 98.4 (2005): 11.
- [53]Morkoç. H, and Ümit.Ö. "Zinc oxide: fundamentals", *Materials and device technology*. John Wiley & Sons, (2008).
- [54] Kausar.H , et al. "Sol-gel synthesized ZnO for optoelectronics applications: a characterization review." *Materials Research Express* 4.12 (2017): 122001.
- [55]Hernandez-Como.N , et al. "Al-doped ZnO thin films deposited by confocal sputtering as electrodes in ZnO-base thin film transistors." *Microelectronic Engineering* 150 (2016): 26-31.
- [56] Lokhande. B. J , and M. D. Uplane. "Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films." *Applied Surface Science* 167.3-4 (2000): 243-246.
- [57] Mass. J, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar. "Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition." *Materials Science and Engineering: B*103.1 (2003): 9-15.
- [58] Bougrine.A, et al. "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis." *Materials Chemistry and Physics* 80.2 (2003): 438-445.
- [59] Kim Doo-Soo, et al. "Effects of oxygen concentration on the properties of Al-doped ZnO transparent conductive films deposited by pulsed DC magnetron sputtering." *Materials Science in Semiconductor Processing* 16.3 (2013): 997-1001.
- [60] Shirazi.M, et al. "Synthesis and characterization of nanostructured ZnO multilayer grown by DC magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014): 108-116.

- [61] Zhu.K, Ye Yang, and Weijie. S. "Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering." *Materials Letters* 145 (2015): 279-282.
- [62] Deng.Z, et al. "Effects of Al content on the properties of ZnO: Al films prepared by Al₂O₃ and ZnO co-sputtering." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21.10 (2010): 1030-1035
- [63] Li Xue. Y, et al. "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering." *Optics Communications* 282.2 (2009): 247-252.
- [64] Lin. Su-Shia, Jow-Lay Huang, and P. Šajgalik. "The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere." *Surface and Coatings Technology* 185.2-3 (2004): 254-263.
- [65] An Ki-Seok, et al. "Atomic Layer Deposition of Undoped and Al-Doped ZnO Thin Films Using the Zn Alkoxide Precursor Methylzinc Isopropoxide." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 8.9 (2008): 4856-4859.
- [66] Preston.A.R.H, et al. "Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy." *Physical Review B* 78.15 (2008): 155114.
- [67] Ghafouri.V ,Shariati.M , and Ebrahimzad. A "Photoluminescence investigation of crystalline undoped ZnO nanostructures constructed by RF sputtering." *Scientia Iranica* 19.3 (2012): 934-942.
- [68] Meyer B. K, et al. "Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO." *physica status solidi (b)* 241.2 (2004): 231-260.
- [69] Zhu Hua, et al. "Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 566 (2014): 32-37.
- [70] Owen J. I. " Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO: Al for Thin-Film Silicon Solar Cells". *Forschungszentrum Jülich* 125 (2011).
- [71] Berginski. M, et al. "The effect of front ZnO: Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells." *Journal of applied physics* 101.7 (2007): 074903.
- [72] Hamberg. I, et al. "Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃." *physical Review B* 30.6 (1984): 3240.
- [73] Burstein. E "Anomalous optical absorption limit in InSb." *Physical Review* 93.3 (1954): 632.
- [74] Moss.T. S. "The interpretation of the properties of indium antimonide." *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67.10 (1954): 775.
- [75] Sernelius . B, et al. "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping." *Physical Review B* 37.17 (1988): 10244.

- [76] Chen.S. J, et al. " Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates." *Journal of crystal growth* 285.1-2 (2005): 24-30
- [77] Krishnamoorthy. S, and Agis A. I . "Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO₂/(1 0 0) Si substrates." *Solid-State Electronics* 52.11 (2008): 1710-1716.
- [78]Lin Yi-Cheng, C. R. Hong, and H. A. Chuang. "Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators." *Applied Surface Science* 254.13 (2008): 3780-3786.
- [79] Wang Zhong. L, et Jinhui. S. "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays." *Science* 312.5771 (2006): 242-246.
- [80] Nayak.J.S. Kimura, and S. Nozaki. "Enhancement of the visible luminescence from the ZnO nanocrystals by Li et Al co-doping." *Journal of Luminescence* 129.1 (2009): 12-16.
- [81]Vanheusden.K , et al. "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors." *Applied physics letters* 68.3 (1996): 403-405.
- [82]Studenikin. S. A , Golego.N , and Cocivera. M "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis." *Journal of Applied physics* 84.4 (1998): 2287-2294.
- [83] Son Dong Ick, et al. "White light-emitting diodes fabricated utilizing hybrid polymer–colloidal ZnO quantum dots." *Nanotechnology* 20.36 (2009): 365206.
- [84] Foreman. J.V, et al. "Time-resolved investigation of bright visible wavelength luminescence from sulfur-doped ZnO nanowires and micropowders." *Nano letters* 6.6 (2006): 1126-1130.
- [85]Qian. S. H. I, et al. "Effect of sputtering conditions on growth and properties of ZnO: Al films." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25.5 (2015): 1517-1524.
- [86] Park Sang-M, Tomoaki.I , and Kenji. E. "Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition." *Thin Solid Films* 513.1-2 (2006): 90-94.
- [87] Mahmood. K, et Seung .B.P."Conductivity enhancement by fluorine doping in boron-doped ZnO thin films deposited by the electrospaying method." *Journal of Crystal Growth* 361 (2012): 30-37.
- [88]Lorenz. M , et al. "Optical and electrical properties of epitaxial (Mg, Cd) xZn1– xO, ZnO, and ZnO:(Ga, Al) thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition." *Solid-State Electronics* 47.12 (2003): 2205-2209.
- [89]Kumari . R, Anshuman .S, et Navendu. G "Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles." *Progress in Natural Science: Materials International* 25.4 (2015): 300-309.
- [90] Lu. J. G , et al. "p-type conduction in N–Al co-doped ZnO thin films." *Applied Physics Letters* 85.15 (2004): 3134-3135.

- [91] Janotti. A, and Chris G. Van de Walle. "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor." *Reports on progress in physics* 72.12 (2009): 126501.
- [92] Børseth T.M, et al. "Vacancy clustering and acceptor activation in nitrogen-implanted ZnO." *Physical Review B* 77.4 (2008): 045204.
- [93] Heo.Y. W, et al. "Transport properties of phosphorus-doped ZnO thin films." *Applied physics letters* 83.6 (2003): 1128-1130.
- [94] Sun.J. C , et al. "Realization of ultraviolet electroluminescence from ZnO homojunction with n-Zn O/p-Zn O: As/Ga As structure." *Applied physics letters* 90.12 (2007): 121128.
- [95] Singh Kaushal K , Omkaram Nalamasu, Nety M. Krishna, Michael Snure, and Ashutosh Tiwari. "Copper delafossite transparent p-type semiconductor materials for dye sensitized solar cells." *U.S. Patent Application* 643.12 (2010) 419.
- [96] Gupta Chandan. A , et al. "Study of Al and Ga doped and co-doped ZnO thin film as front contact in CIGS solar cell." *Physics of Semiconductor Devices*.(2014) 319-322.
- [97] Afre Rakesh. A , et al. "Transparent conducting oxide films for various applications: a review." *Reviews on Advanced Materials Science* 53.1 (2018): 79-89.
- [98] Nouar. R." Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI." Thèse de doctorat. *Université de Technologie de Belfort-Montbéliard* , (2009).
- [99] Billard.A , and Frédéric. P. "Pulvérisation cathodique magnétron." *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques* M1654 (2005).
- [100] Morilhat. A ."Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif.". Thèse de doctorat. *Belfort-Montbéliard*, (2011).
- [101] <http://www.cetim-cermat.com/fr/durabilite--vieillissement--accélére>
- [102] Lacoste.J, et Therias.S. "Vieillissement des matériaux polymères et des composites." *l'actualité chimique* 395 (2015).
- [103] Laronde .R ." Fiabilité et durabilité d'un système complexe dédié aux énergies renouvelables-Application à un système photovoltaïque." Thèse de doctorat , *Université d'Angers*, (2011).
- [105] Ndiaye. A. " Étude de la dégradation et de la fiabilité des modules photovoltaïques- Impact de la poussière sur les caractéristiques électriques de performance. Thèse de doctorat, Ecole Supérieure Polytechnique (ESP)-UCAD, (2013).
- [106] Quoizola .S." Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût." Thèse de doctorat, Université Lyon, INSA, (2003).

- [107] Hacke .P ,et all. "Test à la rupture de modules de silicium cristallin." *Conférence des spécialistes du photovoltaïque de l'IEEE (PVSC), Honolulu (2010) : 20-25.*
- [108] Doumane .R. " Modélisation du vieillissement d'une cellule photovoltaïque au silicium et de ses matériaux d'encapsulation."Thèse de doctorat. (2018).
- [109] Fortunato. E, David. G, Hideo. H, and David C. Paine. "Transparent conducting oxides for photovoltaics." *MRS bulletin* 32, no. 3 (2007): 242-247.
- [110]Mabille. L. "Vers la compréhension des mécanismes de dégradation et de vieillissement des assemblages photovoltaïques pour des applications sous haute concentration." Thèse de doctorat , *Université Paris Sud-Paris XI*, (2014).
- [111] Osterwald. C.R, et all "Corrosion électrochimique du SnO₂: F couches conductrices transparentes dans des modules photovoltaïques à couche mince." *Matériaux d'énergie solaire et cellules solaires* 79.1 (2003): 21-33.
- [112] Wu Hui, et al. "A transparent electrode based on a metal nanotrough network." *Nature nanotechnology* 8.6 (2013): 421.
- [113] Han. H, Theodore . N. D , and Alford. T. L. "Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer." *Journal of Applied Physics* 103.1 (2008): 013708.
- [114] Jaehyung. L , et al. "Influence of different plasma treatments on electrical and optical properties on sputtered AZO and ITO films." *Journal of Crystal Growth* 326.1 (2011): 50-57.
- [115] Song. T.B, et al. "Highly robust silver nanowire network for transparent electrode." *ACS applied materials & interfaces* 7.44 (2015): 24601-24607.
- [116] Lagrange.M , et al. "Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing." *Nanoscale* 7.41 (2015): 17410-17423.
- [117]Huang. J, et al. "Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films." *Synthetic Metals* 139.3 (2003): 569-572.
- [118]Raveendran. N.R , et al. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene." *Science* 320.5881 (2008): 1308-1308.
- [119] Singh. V, et al. "Graphene based materials: past, present and future." *Progress in materials science* 56.8 (2011): 1178-1271.
- [120]Biswas. C, and Young. H.L. "Graphene versus carbon nanotubes in electronic devices." *Advanced Functional Materials* 21.20 (2011): 3806-3826.
- [121] Bae Sukang, et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes." *Nature nanotechnology* 5.8 (2010): 574.

- [122] Stapleton Andrew J, et al. "Highly conductive interwoven carbon nanotube and silver nanowire transparent electrodes." *Science and technology of advanced materials* 14.3 (2013): 035004.
- [123] Wu. H, Desheng .K , et all "A transparent electrode based on a metal nanotrough network." *Nature nanotechnology* 8, no. 6 (2013): 421
- [124] Khaligh Hadi. H, and Irene A. Goldthorpe. "Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow." *Nanoscale research letters* 8.1 (2013): 235.
- [125] Minami. T . "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes." *Semiconductor science and technology* 20.4 (2005): S35.
- [126] Zhong, Z. Y, et al "Microstructure and optoelectronic properties of titanium-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering." *Materials Letters* 96 (2013): 237-239.
- [127] Hernandez-Como . N, et all "Al-doped ZnO thin films deposited by confocal sputtering as electrodes in ZnO-based thin-film transistors." *Microelectronic Engineering* 150 (2016): 26-31.
- [128] Mallick. B. "X-ray Diffraction Analysis of Polymeric Solid Using Bragg-Brentano Geometry." *International Journal of Materials Chemistry and Physics* 1 (2015) : 265-270.
- [129] Douayar. A. "Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)." Thèse de doctorat , (2013).
- [130] Chen. H , et al. "Optical properties of Ti-doped ZnO films synthesized via magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds* 534 (2012): 59-63.
- [131] Srivastava . A.K, and Jitendra .K. "Effect of zinc addition and vacuum annealing time on the properties of spin-coated low-cost transparent conducting 1 at% Ga-ZnO thin films." *Science and technology of advanced materials* 14.6 (2013): 065002.
- [132] Shirazi. M, et al." Synthesis and characterization of nanostructured ZnO multilayer grown by DC magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014): 108-116.
- [133] Zairi . A."Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: propriétés mécaniques et tribologiques.". Thèse de doctorat. Paris, ENSAM, (2013).
- [134] Medjnoun. K ." Etude et réalisation de semi conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des applications photovoltaïques.". Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri , (2015).
- [135] Zegadi.C, et al. "Effects on Structural and Electro-Optical Properties of Iron Incorporation to p-Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Deposited by Dip-Coating Process." *Int. Rev. Phys.* 9 (2015): 39-45.

- [136] Lee Jong Wo, et al. "Low resistivity of Ni–Al co-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering at low sputtering power." *Applied Surface Science* 293 (2014): 55-61.
- [137] Zhang. L, et al . "Les effets de l'épaisseur sur les propriétés des films de ZnO co-dopés B et Ga développés par pulvérisation au magnétron." *Science des matériaux dans le traitement des semi-conducteurs* 42 (2016): 277-282.
- [138] Zhong Z. Y , and T. Zhang. "Microstructure and optoelectronic properties of titanium-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering." *Materials Letters* 96 (2013): 237-239.
- [139] Chaitra .U, Dhananjaya. K et K. Mohan Rao. "Effet de la température de recuit sur l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et optiques des couches minces de ZnO revêtues par centrifugation." *Ceramics International* 43, no. 9 (2017): 7115-7122.
- [140] Moss, T. S. "A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors." *Proceedings of the Physical Society. Section B* 63.3 (1950): 167.
- [141] Ravindra, N. M., and V. K. Srivastava. "Variation of refractive index with energy gap in semiconductors." *Infrared Physics* 19 (1979): 603-604.
- [142] Herve, P., and L. K. J. Vandamme. "General relation between refractive index and energy gap in semiconductors." *Infrared physics & technology* 35.4 (1994): 609-615.
- [143] Pern. F. J, et al. "Degradation of ZnO-based window layers for thin-film CIGS by accelerated stress exposures." *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components and Systems*. Vol. 7048. International Society for Optics and Photonics, (2008).
- [144] Steinhäuser . J, et al. "Humid environment stability of low pressure chemical vapor deposited boron doped zinc oxide used as transparent electrodes in thin film silicon solar cells." *Thin Solid Films* 520.1 (2011): 558-562.
- [145] Jiang. H, et al. "Environmentally induced chemical and morphological heterogeneity of zinc oxide thin films." *Applied Physics Letters* 109.9 (2016): 091909.
- [146] Lin Wei, et al. "RF magnetron sputtered ZnO: Al thin films on glass substrates: A study of damp heat stability on their optical and electrical properties." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91.20 (2007): 1902-1905.
- [147] Kim. J.k, et al. "Quantitative analyses of damp-heat-induced degradation in transparent conducting oxides." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 122 (2014): 282-286.