

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

## THESE DE DOCTORAT

En Cotutelle avec l'Université de Perpignan Via Domitia

Spécialité : **Electronique**

Présentée par :

**M<sup>elle</sup> MEDJNOUN Kahina**

Thème :

# **Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques**

Soutenu le : 07/ 09/2015

devant le jury d'examen composé de :

Mr. ZIANI Rezki	Professeur Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou	Président
Mr. BELKAID Med Said	Professeur Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr. DJESSAS Kamal	Professeur Université de perpignan (France)	Co-Rapporteur
Mr. Gauffier Jean Luc	Maitre de Conférences (INSA de Toulouse)	Examineur
Mr. BOULOUBA Abdeslam	Université de Ferhat Abbas de Sétif-1	Examineur
Mr. Hacene CHEHOUANI	Professeur Université Cadi ayadi de Marrakech	Examineur

## Table des matières

### *Introduction générale*

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### *Chapitre 1 : Synthèse des matériaux et mise en forme*

1.1. Introduction.....	6
------------------------	---

1.2. Partie I : Notions sur les nanoparticules.....	6
---	---

1.2.1. Procédés de synthèse des nanoparticules.....	7
---	---

1.2.2. Présentation des principaux procédés de synthèse .....	8
---	---

1.2.2.1. Procédé de broyage mécanique.....	9
--	---

1.2.2.2. Procédé d'ablation laser en liquide .....	10
--	----

1.2.2.3. Méthode de synthèse chimique « sol gel ».....	11
--	----

1. Mécanisme de base du procédé sol gel.....	11
--	----

2. Mécanisme de formation des Aérogels et ses propriétés (séchage supercritique).....	12
--	----

3. Principe du séchage supercritique.....	14
---	----

1.2.3. Applications des nanoparticules.....	16
---	----

1.3. Partie II : Notions sur les matériaux en couches minces.....	21
---	----

1.3.1 Définition d'une couche mince.....	21
--	----

1.3.2. Mécanisme de croissance des couches minces.....	21
--	----

1.3.3. Propriétés spécifiques des couches minces.....	22
---	----

1.3.4. Applications des couches minces.....	22
---	----

1.3.5. Procédés de dépôts des couches minces.....	23
---	----

1.3.5.1. Dépôts chimiques en phase vapeur CVD
---

(Chemical Vapour Deposition).....	23
-----------------------------------	----

1. Dépôts chimiques par voie gazeuse.....	23
---	----

2. Dépôts chimiques par voie humide
-------------------------------------

(procédé spray pyrolyse).....	24
-------------------------------	----

1.3.5.2. Dépôts physique en phase vapeur PVD
--

(Physical Vapour Deposition).....	24
-----------------------------------	----

1. Dépôts par évaporation.....	25
2. Dépôts par ablation laser.....	26
3. Dépôts par pulvérisation cathodique.....	27
1. Historique et avantages de la pulvérisation cathodique. .....	27
2. Mécanismes de base de la pulvérisation cathodique.....	27
3. Pulvérisation cathodique en mode radio fréquence à effet magnétron.....	30

*Chapitre2: Matériaux et technologies photovoltaïques (photopiles)*

1.1. Introduction.....	35
1.2. Effet photovoltaïque.....	35
1.2.1. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	36
1.2.1.1. Principe de fonctionnement.....	36
1.2.1.2. Absorption optique.....	37
1.2.1.3. Séparation des porteurs.....	38
1. Homojonction.....	39
2. Hétérojonction.....	39
1.2.1.4. Collecte des porteurs.....	39
1.3. Différentes technologies photovoltaïques.....	40
1.3.1. Technologies de 1 ère génération (Silicium monocristallin et polycristallin).....	40
1.3.2. Technologies de 2 <sup>ème</sup> génération.....	40
1.3.2.1. Filière Silicium amorphe.....	41
1.3.2.2. Filière CdTe-CdS.....	41
1.3.2.3. Filière CIGS.....	42
1.3.2.4. Technologies de 3 <sup>ème</sup> génération (OPV).....	42
1.4. Zoom sur la cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS.....	44

1.4.1. Configurations substrate et superstrate.....	44
1.4.2. Couche Absorbante.....	44
1.4.2.1. Propriétés physiques de l'absorbeur CIGS.....	44
1.4.3. Couches tampon dans l'empilement photovoltaïque CIGS.....	48
1.4.3.1. Rôle des couches tampon dans les cellules solaires à base de CIGS.....	48
1.4.3.2. Critères de sélection d'une couche tampon.....	49
1.4.3.3. Différents type de couches tampons utilisés dans les cellules solaires à base de CIGS.....	49
1. Couche tampon CdS standard.....	49
2. Couches tampon alternative.....	50
1.4.4. Fenêtre optique (Transparent Conductive Oxyde TCO).....	52
1.4.4.1. Etat de l'art sur ZnO et ZnO dopé.....	55
1. Propriétés physique du semi conducteur ZnO.....	55
2. Dépôt de couches minces du ZnO pure.....	57
3. Dopage du ZnO.....	57
1.5. Conclusion partielle.....	61

### *Chapitre 3 : Procédures Expérimentales & Techniques de Caractérisation*

1.1. Introduction.....	69
1.2. Choix de l'association du procédé sol gel avec la méthode (PVD- RF magnétron sputtering).....	69
1.2.1 Synthèse des nanoparticules de $Zn_{1-x}V_xO$ (Laboratoire LaPhyMNE Gabès Tunisie).....	69
1.2.2. Protocole expérimental.....	69
1.2.3. Techniques expérimentales.....	69
1.2.4. Conditions d'élaborations des nanoparticules de $Zn_{1-x}V_xO$ .....	70
1.3. Dispositif de dépôt des couches minces de $Zn_{1-x}V_xO$ .....	72
1.3.1. Description du rôle des éléments du dispositif expérimental.....	72
1.3.1.1. Enceinte à vide de dépôt.....	72

1.3.1.2. Système de pompage.....	73
1.3.1.3. Système de chauffage.....	73
1.3.1.4. Générateur de courant.....	73
1.3.1.5. Système d'introduction de gaz.....	74
1.3.1.6. Système de refroidissement à eau.....	74
1.3.1.7. Adaptateur d'impédance.....	74
1.3.2. Elaboration de couches minces $Zn_{1-x}V_xO$ .....	75
1.3.2.1. Choix du substrat de dépôt.....	75
1.3.2.2. Préparation des substrats.....	76
1.3.2.3. Conditions de dépôts des couches minces $Zn_{1-x}V_xO$ .....	76
1.4. Techniques de caractérisation.....	77
1.4.1. Caractérisation structurale par Diffraction des Rayon X (DRX).....	77
1.4.1.1. Principe de Diffraction par Rayon X (DRX).....	77
1.4.1.2. Détermination des paramètres de maille et la taille des cristallite.....	79
1.4.2. Caractérisation structurales par spectroscopie Raman.....	79
1.4.3. Caractérisations morphologiques et compositionnels MEB et EDS.....	81
1.4.4. Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	82
1.4.5. Caractérisations morphologiques par Microscopie à Force Atomique (AFM).....	83
1.4.6. Caractérisations optiques par spectrometrie UV-Vis-IR.....	84
1.4.7. Caractérisations optiques par Cathodoluminescence (CL).....	85
1.4.8. Caractérisations électriques par la méthode de quatre pointes.....	87
1.4.9. Caractérisations électriques par effet Hall (méthode de Van der Pauw).....	88
1.4.9.1. Mesure de la résistivité.....	88
1.4.9.2. Mesure d'effet Hall.....	89
1.5. Conclusion partielle.....	90

## Chapitre 4 : Résultats et Discussion

### *Partie 1 : Analyses des poudres nanostructurées $Zn_{1-x}V_xO$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) obtenues par procédé sol gel*

1.1. Introduction.....	95
1.2. Caractérisations des poudres nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$ .....	95
1.2.1. Caractérisation structurale.....	95
1.2.2. Caractérisation Raman spectroscopie.....	97
1.2.3. Caractérisation morphologique en (MEB) et en (MET).....	98

### *Partie 2: Evolution des propriétés physico-chimiques des couches minces nanostructurées du $Zn_{1-x}V_xO$ ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) en faibles teneurs en vanadium et en fonction des conditions d'élaboration.*

2.1. Introduction.....	104
2.2. Caractérisations des Couches minces nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$ ( $0 \leq x \leq 0.05$ ).....	104
2.2.1. Caractérisations structurales.....	104
2.2.2. Analyses compositionnelles et morphologiques.....	109
2.2.3. Caractérisations des surfaces par microscopie AFM.....	111
2.2.4. Caractérisations électriques.....	119
2.2.5. Caractérisations optiques.....	124
2.3. Conclusion partielle.....	129

### *Partie 3: Evolution des propriétés physico-chimiques des couches minces nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$ (fortes teneurs en vanadium) ( $x = 0 ; 0,1 \leq x \leq 0,5$ ) et en fonction des conditions d'élaboration.*

3.1. Introduction.....	131
3.2. Caractérisations des couches nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$ ( $x = 0 ; 0,1 \leq x \leq 0,5$ ).....	131
3.2.1. Caractérisations structurales.....	131
3.2.2. Analyses compositionnelles et morphologique.....	135
3.2.3. Caractérisations des surfaces par microscopie AFM.....	138
3.2.4. Caractérisations optiques.....	147

3.2.5. Propriétés électriques.....	153
3.3. Conclusion partielle.....	154
<i>Partie 4: Simulation et analyse des performances d'une cellule solaire superstrate à base de CIGS Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> en utilisant les couches minces nanostructurées de Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O (fortes teneurs en vanadium-couches tampon) et (faibles teneurs en vanadium- OTC)</i>	
4.1. Introduction.....	156
4.2. Résultats expérimentaux exploités.....	157
4.2.1. Récapitulatifs de meilleures propriétés physico-chimiques des couches minces nanostructurées Zn <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> O.....	159
4.3. Modélisation et simulation de la structure de la cellule solaire superstrate Proposée.....	159
4.3.1. Description du logiciel AMPS-1D.....	159
4.3.2. Analyses et discussions des résultats numériques.....	163
4.3.2.1. Effet de la concentration en accepteurs N <sub>A</sub> (CIGS) sur les performances de la cellule solaire superstrate.....	163
4.3.2.2. Effet de l'épaisseur de l'absorbeur (CIGS) sur les performances de la cellule solaire superstrate.....	166
4.4. Conclusion partielle.....	169
<i>Conclusion générale</i>	
Conclusion générale.....	176

# *Introduction générale*

## Introduction générale

A la question du réchauffement climatique vient se superposer l'enjeu de la raréfaction des sources d'énergies fossiles. Le pétrole (34 %), le charbon (27 %) et le gaz naturel (21 %) sont aujourd'hui les principales sources d'énergies primaires utilisées dans le monde (source : Agence Internationale de l'Energie, World Energy Outlook 2009). Nous commençons à vivre une véritable crise énergétique. En effet, ces ressources naturelles sont : le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau ou encore la croissance des végétaux. L'exploitation de ces ressources inépuisables n'engendre pas ou peu de déchets et d'émissions polluantes, mais leur pouvoir énergétique reste jusqu'à présent beaucoup plus faible que celui des énergies non renouvelables. Parmi ces futures énergies, l'énergie solaire photovoltaïque est considérée comme la plus prometteuse. Elle est basée sur la conversion directe du rayonnement lumineux provenant du soleil en électricité. L'énergie produite par celle-ci pourrait atteindre 16 % de la production énergétique mondiale, et pourrait même devenir la source d'énergie renouvelable dominante d'ici 2050. Plusieurs facteurs indiquent que la recherche publique comme privée est très active dans ce domaine et se penche plus particulièrement sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques tout en réduisant leur coût de fabrication.

Actuellement le marché mondial du photovoltaïque est dominé par les cellules de première génération à base de silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) qui affichent de très bons rendements de conversion en laboratoire (25 % pour le Si monocristallin). Ce qui freine vraiment leur développement est l'utilisation d'un substrat de Silicium (Wafer) de haute pureté et d'épaisseur importante ( $\sim 200 \mu\text{m}$ ), à cause de son faible coefficient d'absorption ( $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), engendrant ainsi un coût élevé de la matière première. Pour lever ces verrous, une solution peut être proposée en choisissant d'autres matériaux moins polluants à fort coefficient d'absorption et avec un procédé d'élaboration associé le moins coûteux. Cette solution est envisageable essentiellement dans le cas des cellules de deuxième génération en couches minces, telle que la filière à base de composés chalcopyrites  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS), en supposant une modification de la configuration des photopiles actuellement commercialisées. Les principaux avantages des composés CIGS en couches minces consistent en une très bonne stabilité et des caractéristiques optoélectroniques performantes, notamment un fort coefficient d'absorption optique ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) assuré par quelques micromètres d'épaisseur. Ceci permet de réduire la quantité de matière nécessaire pour absorber la majeure partie utile du spectre solaire et par conséquent de réduire de manière très significative le coût de fabrication des cellules. Le coût du watt crête produit à partir de la photopile commercialisée à base du composé  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  est de l'ordre de 0.5 €. Elle est de type: (Al, Ni)/n<sup>+</sup>ZnO:Al/i/ZnO/n-CdS/p-CIGS/Mo/verre, et affiche en laboratoire un rendement de conversion record pour les cellules en

couches minces, récemment démontré à hauteur de 21.7 %. Malheureusement, ces résultats sont obtenus d'une part en employant plusieurs procédés de dépôt, dont certains sont sophistiqués, et d'autre part avec une contrainte importante due à la toxicité et à la pollution engendrée par la présence du sulfure de cadmium (CdS) comme couche tampon, et surtout avec l'instabilité chimique et thermique observée au niveau de l'Oxyde Transparent et Conducteur (OTC) : ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) utilisé en couche fenêtre. En revanche, l'arrivée des nanomatériaux semiconducteurs abondants, stables et non toxiques fait que cette technologie est de nouveau en pleine mutation pour faire face à ces verrous.

Ce projet de thèse de doctorat s'inscrit bien dans cette optique, à savoir l'étude et l'optimisation de nanomatériaux semi-conducteurs transparents innovants à base d'alliages de  $Zn_xV_{1-x}O$  en couches minces nanostructurées comme alternative au CdS et au ZnO dopé Al, destinés à la conception d'une nouvelle architecture d'une cellule photovoltaïque originale à base de CIGS. L'objectif principal recherché est de mettre en œuvre des couches tampons/couches fenêtres à base de matériaux sans Cd et Al, comme le  $Zn_xV_{1-x}O$ , respectivement à forte et à faible concentration en vanadium. L'originalité de ce travail est d'utiliser un seul procédé de dépôt pour réaliser les deux éléments de la cellule à base de CIGS. Pour ce faire, la technique de dépôt physique en phase vapeur ou en anglais Physical Vapor Deposition (PVD) rf-magnétron sputtering a été choisie et employée avec des cibles de pulvérisation constituées de poudre nanocristallines préalablement synthétisées par voie sol-gel. Ce protocole d'élaboration est original, il engendre une diminution conséquente du coût de production des cellules envisagées et un impact environnemental minime.

Dans ce manuscrit, la démarche adoptée pour présenter notre travail de recherche est la suivante :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les nanoparticules, les couches minces et aux procédés associés pour leur élaboration. Nous avons réservé une attention particulière aux procédés de synthèse : le sol-gel et la pulvérisation cathodique rf-magnétron (PVD). Le second chapitre présente, le principe de fonctionnement d'une photopile et les technologies photovoltaïques existantes avec leurs avantages et inconvénients. La filière CIGS a été spécialement détaillée, notamment les trois éléments de base constitutifs de la cellule : absorbeur, couche tampon et fenêtre optique à base d'OTC, et leurs propriétés physiques ont été abordées. Quant au troisième chapitre, il a été dédié au développement du protocole de synthèse des nanoparticules  $Zn_xV_{1-x}O$  à faibles et à fortes teneurs en vanadium obtenues par sol-gel et à la procédure d'élaboration des couches minces de  $Zn_xV_{1-x}O$  obtenues par pulvérisation cathodique rf-magnétron. Une autre partie de ce chapitre a été réservée au descriptif des différentes techniques de caractérisations menées pour analyser les propriétés physico-chimiques des échantillons élaborés. Enfin dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté et discuté les résultats expérimentaux obtenus sur les nanopoudres et les couches minces de  $Zn_xV_{1-x}O$  élaborées pour diverses compositions en vanadium et les conditions optimales de dépôt des

films minces de  $Zn_xV_{1-x}O$  ont été déterminées. Les meilleurs résultats relevés pour les couches OTC et tampon ont servi pour étudier et évaluer, à l'aide d'un logiciel de simulation numérique AMPS-1D, les potentialités d'une cellule solaire originale en couches minces à configuration superstrate de type : Verre/(n+)Zn<sub>0.99</sub>V<sub>0.01</sub>O /(n)Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O /(p)Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo. Cette étude nous a permis de montrer l'influence des paramètres physiques et géométriques de la couche absorbante CIGS sur les performances photovoltaïques de la cellule proposée.

*Chapitre 1*

*Synthèse des matériaux et mise en forme*

## 1.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer une première partie bibliographique nécessaire pour une bonne compréhension du travail de recherche présenté dans cette thèse. Une première partie est réservée à l'état de l'art sur les nanoparticules, les divers procédés utilisés pour les synthétiser ainsi qu'aux applications qu'elles peuvent prouver. La deuxième partie quant à elle est consacrée aux généralités sur la mise en forme des matériaux en couches minces. Pour cela, on va aborder les mécanismes liés à leurs croissance, leurs propriétés spécifiques, leurs domaines d'application ainsi que les différents procédés pour leur élaboration. Les avantages et inconvénients de chaque type de procédé sont présentés.

Par ailleurs, il faut signaler que dans cette partie bibliographique, une étude plus détaillée a été menée sur les deux procédés d'élaboration : sol-gel et rf-magnétron sputtering, employés respectivement pour la synthèse des nanoparticules et leur mise en forme en couches minces. Ces deux procédés ont été largement développés dans notre étude expérimentale pour synthétiser des nanoparticules des couches minces de ZnVO.

## 1.2. Notions sur les nanoparticules

Une nanoparticule ou une particule ultra fine est la composante la plus fondamentale dans la fabrication d'une nanostructure. Elle est définie comme étant un nano objet dont les dimensions sont réduites à l'échelle nanométrique. Sa taille peut être estimée entre 1-100 nm. Autrement dit, une particule peut être formée de  $10^3$  à  $10^6$  d'ensemble d'atomes ou de molécules. La forme des particules n'a aucune importance dans cette définition. A l'inverse, leur taille peut influencer d'une manière considérable les propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Une évolution des propriétés des matériaux peut être observée pour des dimensions nanométriques inférieures à 50 nm. Des matériaux isolants opaques peuvent se transformer respectivement en matériaux conducteurs et transparents ou encore changer de couleur, devenir solubles et former spontanément des structures ordonnées. Par ailleurs, plus la taille de la nanoparticule diminue, plus le rapport surface/volume augmente et plus les propriétés de surface est prépondérante par rapport aux particules micrométriques ou avec une taille plus grande où les propriétés de surfaces sont négligeables. Les matériaux doivent satisfaire certains critères pour leurs conférer les caractéristiques nanomatériaux [1]:

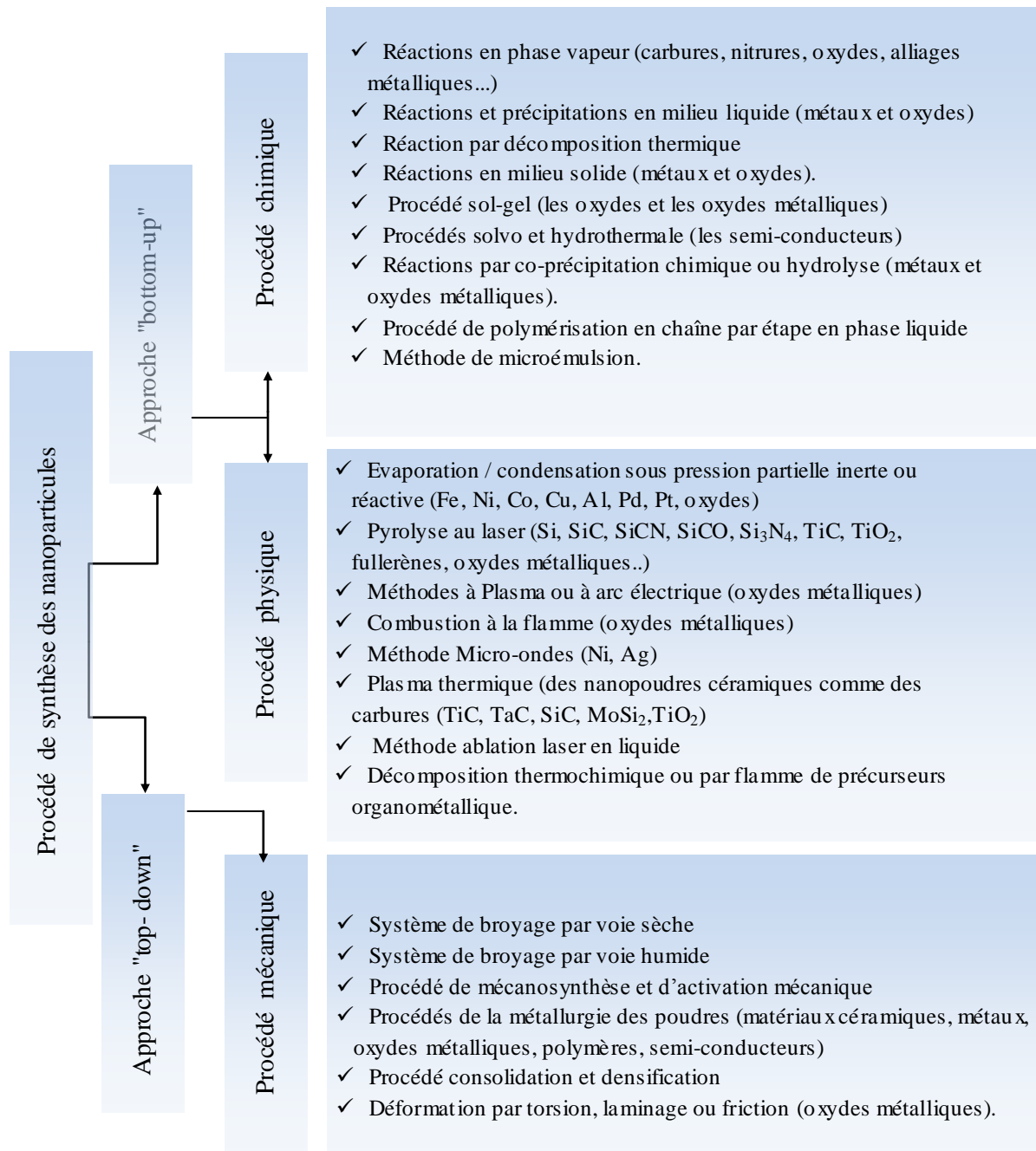
- ils doivent se composer de particules avec au moins une dimension dans la gamme 1-100 nanomètres, pour au moins 1% d'entre elles ;
- ils doivent avoir des structurations internes ou de surface avec au moins une dimension dans la gamme 1-100 nanomètres ;
- ils doivent avoir aussi une surface spécifique de plus de  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , en excluant les matériaux formés de particules de tailles inférieures au nanomètre.

Une variété de nanoparticules métalliques, semi conductrices, de composés d'oxydes métalliques, d'autres composés inorganiques, de polymère, de carbone et même de composés organiques peuvent être obtenus.

### **1.2.1. Procédés de synthèse des nanoparticules**

De nombreux procédés ont été développés ces dernières années pour élaborer les nanomatériaux, mais le choix d'une méthode d'élaboration des nanoparticules à l'échelle industrielle est basé sur la fabrication d'un nanomatériau de qualité et de taille contrôlée. Les avantages et les inconvénients de ces techniques sont aussi à considérer. Le défi est donc d'arriver à produire des particules de distribution de taille la plus étroite possible, mais également d'arriver à une synthèse reproductible. Les principaux procédés de synthèse des nanoparticules peuvent se diviser en trois procédés: physique, chimique et mécanique. En termes d'approche, on trouve deux approches: descendant « top down » et ascendant « bottom-up ». L'approche « top down » consiste à réduire un matériau massif de dimension supérieure au micromètre à des particules de taille nanométrique. En revanche, dans le cas de l'approche « bottom-up », les nanoparticules sont obtenues atome par atome ou molécule par molécule, les faire ensuite nucléer, se condenser et éventuellement s'agréger. L'approche « top down » nécessite un appareillage assez sophistiqué et elle permet d'obtenir des nanomatériaux en grande quantité mais malheureusement, souvent la qualité du produit est mal contrôlée (distribution de taille des particules large, défauts structuraux, etc.). A l'inverse, l'approche « bottom up » est bien la plus étudiée en laboratoire et elle permet de mieux contrôler la qualité des nanomatériaux (distribution de taille des particules, morphologie, pureté, etc.), mais son inconvénient réside dans la faible quantité de produit élaborée en la comparant par rapport à celle obtenue par l'approche « top down » [2].

Les différents principaux procédés chimiques, physiques et mécaniques de synthèses de différents types de nanoparticules sont répertoriés comme suit (**Figure 1**) [3-5] :



**Figure 1.** Schéma synoptique des procédés de synthèse des nanoparticules avec les deux approches " top-down " et " bottom-up ".

### 1.2.2. Présentation des principaux procédés de synthèse

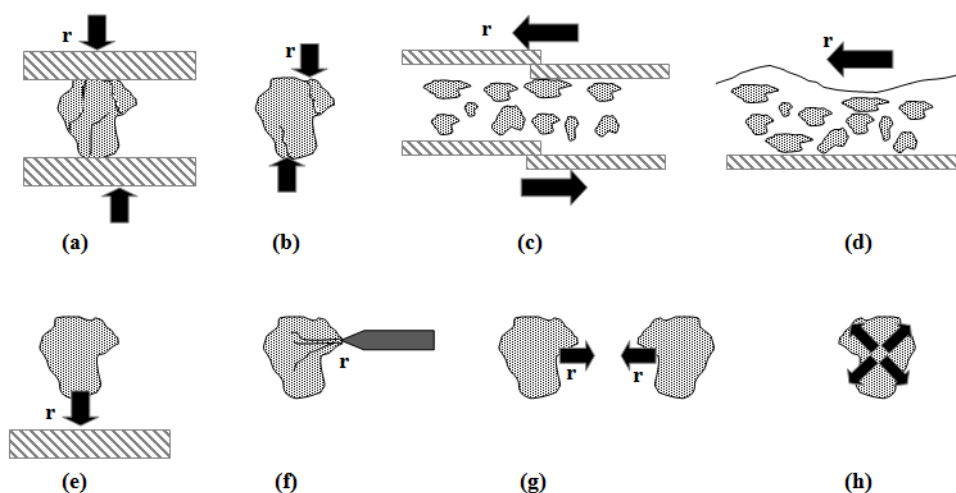
Dans un premiers temps, nous décrirons brièvement le principe de quelques méthodes de synthèse des nanoparticules en utilisant la voie mécanique, physique et chimique de synthèse ainsi que leurs avantages et inconvénients. Dans un second temps, nous développons plus le procédé sol gel avec séchage supercritique, il s'agit de la méthode qui a été choisie dans notre travail pour la préparation de nos nanoparticules.

### 1.2.2.1. Procédé de broyage mécanique

De très nombreuses technologies de broyage existent. Leur choix dépend de l'objectif visé (en termes de réduction de taille ou d'augmentation de la surface spécifique du matériau) et du mode de fonctionnement privilégié (voie sèche ou voie humide) selon que l'on traite des poudres ou des suspensions solide/liquide [6].

Le principe du procédé de broyage mécanique repose sur l'application de contraintes mécaniques externes pour fractionner et réduire la taille des grosses particules d'une manière à avoir des dimensions nanométriques. Les différents modes de contraintes qui interviennent dans la fragmentation des particules sont résumés dans la **Figure 2**:

- la compression et le cisaillement entre deux surfaces (**Figure 2. a-c**) : Ces phénomènes se produisent essentiellement entre deux surfaces solides qui peuvent être celles de la machine ou celles des particules adjacentes. La contrainte est engendrée par le déplacement perpendiculaire des deux surfaces l'une par rapport à l'autre ;
- le déplacement d'une couche de particules sur une autre (**Figure 2.c**) conduit à un mécanisme couplé de compression-cisaillement.
- le cisaillement dans le champ de vitesse d'un fluide (**Figure 2.d**). Ce mode de contrainte est surtout utilisé pour les matériaux fragiles, comme dans le cas d'une désagrégation.
- l'impact (**Figure 2. e-g**) qui se traduit par la collision des particules avec la paroi de la machine, ou avec des organes mobiles (broches, billes,...), ou encore l'impact lié à la collision de particules entre elles (on parle alors d' « autobroyage »).
- les contraintes non mécaniques (**Figure 2.h**). L'énergie nécessaire pour la fragmentation dans ce cas peut être d'origine thermique, thermoélectrique, ultrasonique...

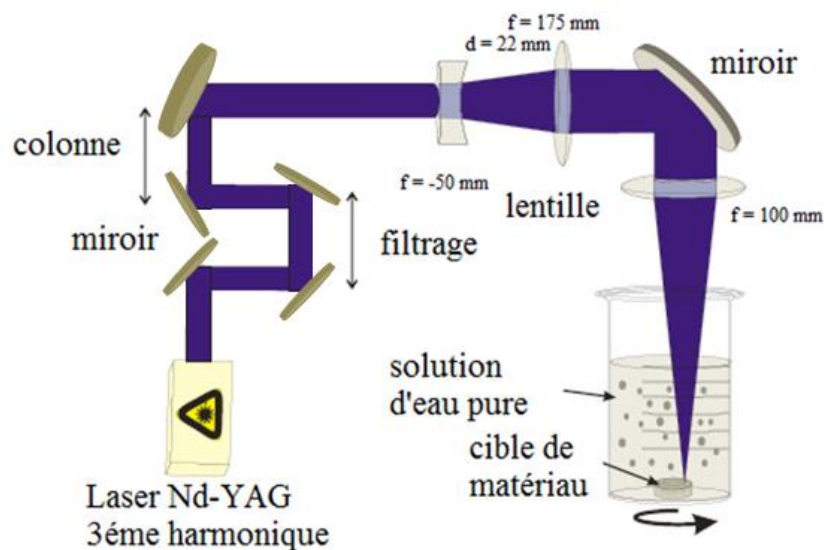


*Figure 2. Différents modes de contraintes [6].*

### 1.2.2.2 Procédé d'ablation laser en liquide (intermédiaire entre la voie physique et chimique)

Le développement des lasers à courtes impulsions et de fortes densités d'énergie a donné naissance au procédé d'ablation laser en liquide. Comme l'illustre la **Figure 3**. L'ablation laser en liquide est une méthode qui consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel d'une forte puissance (exemple  $\sim 16$  MW pour un laser de 355 nm et de durée d'impulsion de 5 ns) sur une cible solide plongée dans un liquide (exemple: eau distillée). Le solvant utilisé doit être transparent à la longueur d'onde utilisée pour éviter une éventuelle absorption de ce dernier, donc une baisse de la puissance laser sur la cible. Lors de l'interaction laser cible, une éjection de matière (atomes, ions, molécules) est produite suivie de la formation d'un plasma. Le refroidissement de ce plasma va conduire à la formation de particules colloïdales stables. A la fin de synthèse, la solution constituée de particules en suspension dans le liquide est soumise au processus de centrifugation afin de séparer les nanoparticules du liquide de la solution. La taille des particules qui peuvent se former avec ce procédé sont de l'ordre de 20-100 nm [5].

L'avantage de cette technique c'est qu'elle permet d'élaborer des nanoparticules dans une large gamme de matériaux. Elle permet aussi la vérification de la conservation ou de la modification des propriétés optiques originales identifiées dans les matériaux massifs lorsque l'on passe aux tailles nanométriques (thermoluminescence, haut rendement de luminescence). Son adaptabilité à différents types de matériaux et sa mise en œuvre dans différents solvants lui confère des propriétés intermédiaires entre les voies de synthèses physiques et chimiques. Cette méthode est capable de répondre à certains besoins de type de matériaux, notamment des matériaux complexes à obtenir comme le cas du diamant.



*Figure 3. Montage expérimental de l'ablation laser en liquide [5].*

### 1.2.2.3. Méthode de synthèse chimique « sol gel »

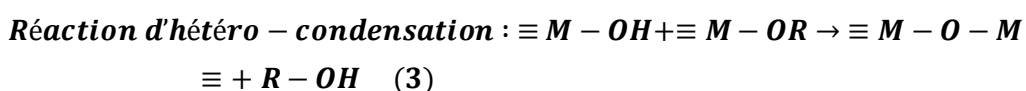
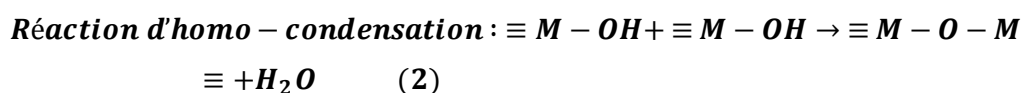
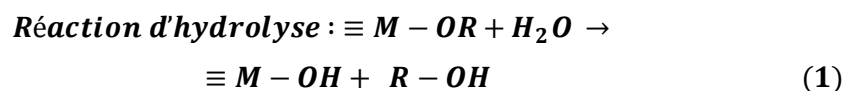
La synthèse des matériaux oxydes peut se faire par plusieurs méthodes comme nous l'avons déjà cité précédemment, mais la méthode sol gel reste la plus adéquate pour la synthèse de ce type de matériaux. En effet, ce procédé permet de réaliser des poudres de taille uniforme avec des performances optiques plus élevées, et plus précisément, d'obtenir de matériaux de stoechiométrie bien contrôlée. L'avantage majeur de ce procédé réside dans la diversité de matériaux oxydes dopés ou alliés qui peuvent être aussi synthétisés par ajout de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques [7-12]. L'autre intérêt qui peut ressortir aussi de ce procédé est la facilité de dépôt de couches minces ainsi que le recouvrement des pièces de géométrie complexe d'une manière homogène [13-14].

#### 1.2.2.3.1. Mécanisme de base du procédé sol gel

Le principe de base du procédé sol-gel consiste à transformer une solution à base de précurseurs (inorganiques ou organiques) en phase liquide en un solide via un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse "action de l'eau" et condensation "formation de réseau covalent"). Autrement dit, au cours de ces réactions, des chaînes polymères sont créées et évoluent dans le temps pour créer des liaisons M-O-M (M : métal). Le plus souvent, le processus de ces réactions se déroule à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce » pour la technique sol gel.

Deux voies de synthèse peuvent être ressorti de ce procédé, à savoir la nature des précurseurs utilisés (organique ou inorganique) ainsi que les solvants rajoutés (eau ou alcool): la voie inorganique ou colloïdale est obtenue à partir des sels métalliques (chlorure, nitrates, phosphates...) dissouts dans une solution aqueuse. Cette voie est moins chère mais difficile à contrôler. Par contre, la voie métallo organique ou polymérique qui résulte à partir d'acétates, de carboxylates, ou d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

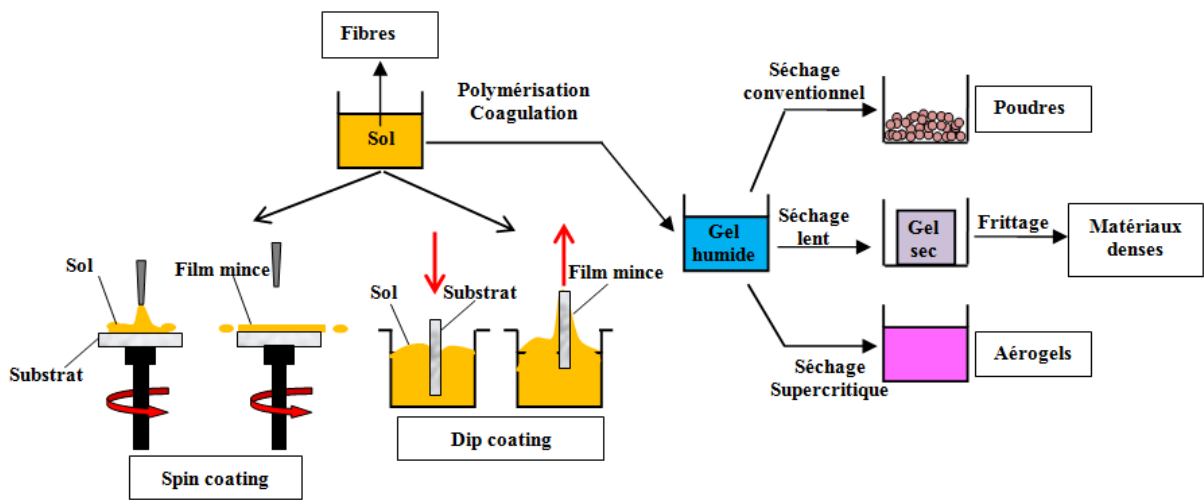
Les réactions chimiques d'hydrolyse et de condensations qui interviennent pour former les polymérisations inorganiques sont décrites comme suit [15] :



En résumé, le processus sol gel peut être réparti en trois phases différentes, dont la première consiste à mélanger et homogénéiser tous les réactifs ainsi que le catalyseur entre eux. Dans la seconde

phase, le réseau nanostructuré commence à s'organiser. Enfin, la troisième phase correspond à la transition du sol (phase liquide) à un état gel (formation d'un réseau continu tridimensionnel emprisonnant le solvant).

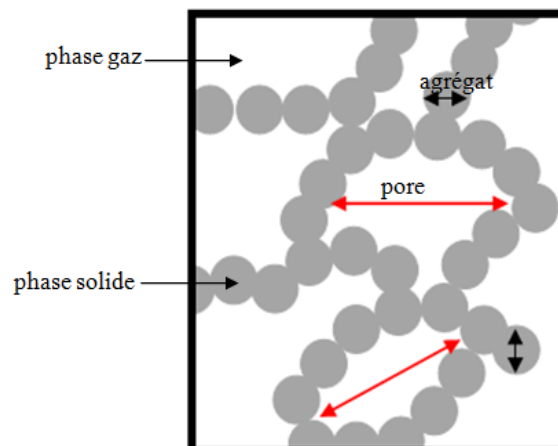
Le procédé sol gel est multifonctionnel, car on se basant sur une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, une diversité de matériaux de formes très différentes peuvent être obtenus, par exemple: des films ou couches minces (processus de trempage ou spin coating), des poudres (séchage conventionnel), matériaux denses (séchage lent et frittage) et bien entendu des aérogels (séchage supercritique) que nous développerons en détail vu que c'est le protocole qu'on a utilisé pour élaborer notre matière première « poudre nanométrique » qui vont nous servir comme cible de pulvérisation de nos couches minces. Le principe du procédé sol gel est montré sur la **Figure 4**.



*Figure 4. Représentation schématique du principe sol gel.*

### 1.2.2.3.2. Mécanisme de formation des Aérogels et ses propriétés (séchage supercritique)

Le mot aérogel désigne un gel dont le liquide (solvant) contenu dans les interstices des parties solides a été substitué par de l'air sans modification préjudiciable de la structure. Les aérogels peuvent être donc considérés comme des matériaux ultra poreux avec des densités faibles. La structure d'un aérogel est schématisée sur la **Figure 5**.



**Figure 5.** Schématisation de la structure interne d'un aérogel.

La texture (solide et poreuse) des aérogels peut être définie à travers les différentes caractéristiques suivantes: la densité, la porosité et la surface spécifique.

✓ **Densité**

Nous citons l'exemple de la densité d'un aérogel de silice qui peut descendre jusqu'à 3 mg/cm<sup>3</sup> [16]. Cette densité dite apparente est notée ( $\rho_a$ ). Elle peut être déterminée avec précision par la méthode de pycnométrie au mercure dont le principe réside dans le fait que le mercure ne pénètre pas dans la structure poreuse de l'aérogel (liquide non mouillant) mais épouse sa surface, ce qui permet de mesurer précisément le volume apparent de l'échantillon. Le volume spécifique total d'un aérogel noté  $V_{ST}$  (en cm<sup>3</sup>/g) peut être défini par [17] :

$$V_{ST} = \frac{1}{\rho_a} \quad (4)$$

La densité du squelette solide notée ( $\rho_s$ ) est généralement déterminée par le processus pycnométrie à l'hélium. Du fait l'hélium est un gaz qui ne s'adsorbe pas sur une surface solide à température ambiante et que ses molécules sont de faibles dimensions, il peut occuper tout le volume poreux de l'aérogel. Le volume spécifique du squelette solide noté  $V_{SS}$  (en cm<sup>3</sup>/g) est défini par [17] :

$$V_{SS} = \frac{1}{\rho_s} \quad (5)$$

Le volume spécifique poreux  $V_{SP}$  (en cm<sup>3</sup>/g) est défini comme la différence entre le volume spécifique total ( $V_{ST}$ ) est le volume spécifique du squelette solide ( $V_{SS}$ ) [17].

$$V_{SP} = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \quad (6)$$

✓ **Porosité**

La porosité  $\varepsilon$  de l'aérogel est définie alors comme le rapport de volume spécifique poreux ( $V_{SP}$ ) sur le volume spécifique total ( $V_{ST}$ ) [17]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (7)$$

✓ **Surface spécifique**

La surface développée par les aérogels est généralement rapportée à un gramme de matière. Cette surface spécifique est de plusieurs centaines de mètres carrés. Elle varie suivant la nature du matériau ainsi que les conditions de préparation. La détermination de la surface spécifique s'effectue à partir du volume d'azote adsorbé en surface. Cette expérience est réalisée de manière isotherme à -195 °C en

fonction de la pression relative  $p/p_0$  en azote [18]. La surface spécifique des matériaux poreux s'obtient aussi par des techniques de diffusion centrale des rayonnements (X ou neutron). Dans ce cas, la surface spécifique est déduite de la surface par unité de volume ( $S_V$ ) et de la densité par [18] :

$$S_{SP} = \frac{S_V}{\rho_a} \quad (8)$$

Un exemple de comparaison des surfaces spécifiques de silice obtenues par diffusion centrale de rayons X et par adsorption d'azote est montré sur le **Tableau 1** [18] :

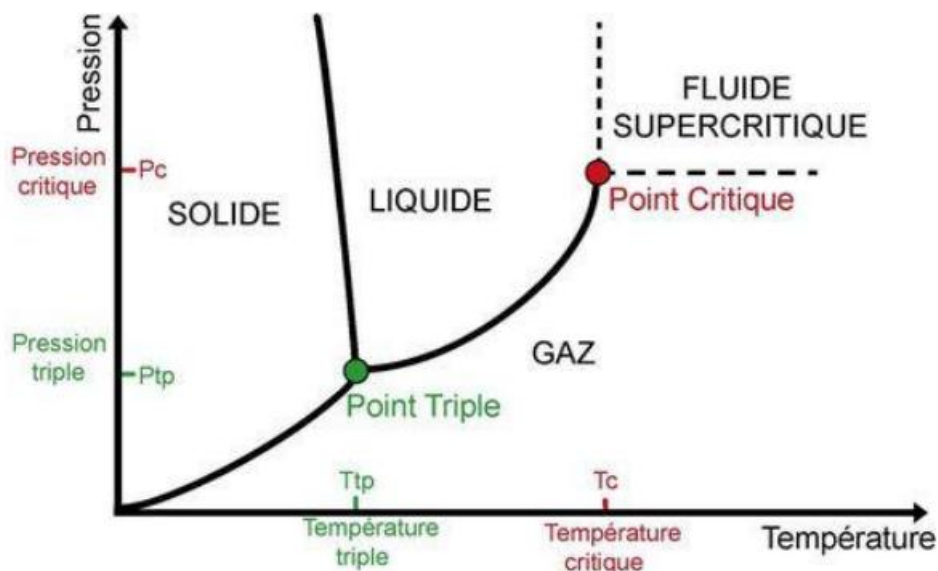
Aérogel de silice	densité	$S_{SP}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{SP}$ (m <sup>2</sup> /g)
diffusion centrale de rayons X	0.186	426	406
adsorption d'azote	0.24	411	380

**Tableau 1.** Comparaison des surfaces spécifiques obtenues par diffusion centrale de rayons X et par adsorption d'azote.

En tenant compte de l'erreur instrumentale (6% pour la méthode de diffusion centrale de rayons X et 10% pour celle d'adsorption d'azote), les valeurs trouvées sont considérées comme étant proches.

### 1.2.2.3.3. Principe du séchage supercritique

Le séchage supercritique est proposé pour la première fois en 1932 par S.S. Kistler [19]. Son principe consiste à faire subir au liquide, emprisonné dans le gel, une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine du fluide supercritique et ensuite à contourner le point critique pour transformer le fluide supercritique en vapeur. Le séchage supercritique s'effectue d'une manière précise, contrôlée et surtout sans endommager l'échantillon. La **Figure 6** montre une illustration schématique des étapes de séchage supercritique [20].



**Figure 6.** Diagramme de phase d'un composé pur [20].

Comme nous le montre la **Figure 6**, les trois états thermodynamiques qui peuvent exister dans un composé pur sont les suivantes : état solide, liquide et gazeux. Ces états changent progressivement

en fonction de la température et de la pression comme le montre le diagramme de phase (**Figure 6**). Tout corps pur possède un point d'équilibre nommé point triple correspondant à un couple de température et de pression donné ( $T_{tp}$ ;  $P_{tp}$ ). Dans ces conditions, les trois états (liquide, solide et gaz) coexistent. Pour ce même corps pur, il existe un couple de température et de pression ( $T_c$ ;  $P_c$ ) où les phases liquide et gazeuse ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point se situe le domaine supercritique SC de ce composé, où une seule phase existe est celle des fluides supercritiques. Ces fluides ont des propriétés physiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide.

	Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Viscosité $\mu$ (Pa.s)	Diffusivité $D$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Gaz (20°C, 1 bar)</b>	$0,1 < \rho < 2$	$10^{-5} < \mu < 3.10^{-5}$	$1.10^{-5} < D < 4.10^{-5}$
<b>Fluide supercritique</b>			
$T_c, P_c$	$200 < \rho < 500$	$10^{-5} < \mu < 3.10^{-5}$	$1.10^{-8} < D < 10.10^{-8}$
$T_c, 4P_c$	$400 < \rho < 900$	$3.10^{-5} < \mu < 9.10^{-5}$	$2.10^{-8}$
<b>Liquide</b>	$600 < \rho < 1600$	$2.10^{-4} < \mu < 3.10^{-3}$	$2.10^{-10} < D < 2.10^{-9}$

**Tableau 2.** Comparaison des propriétés d'un gaz, d'un fluide et d'un liquide (ordres de grandeur) [20].

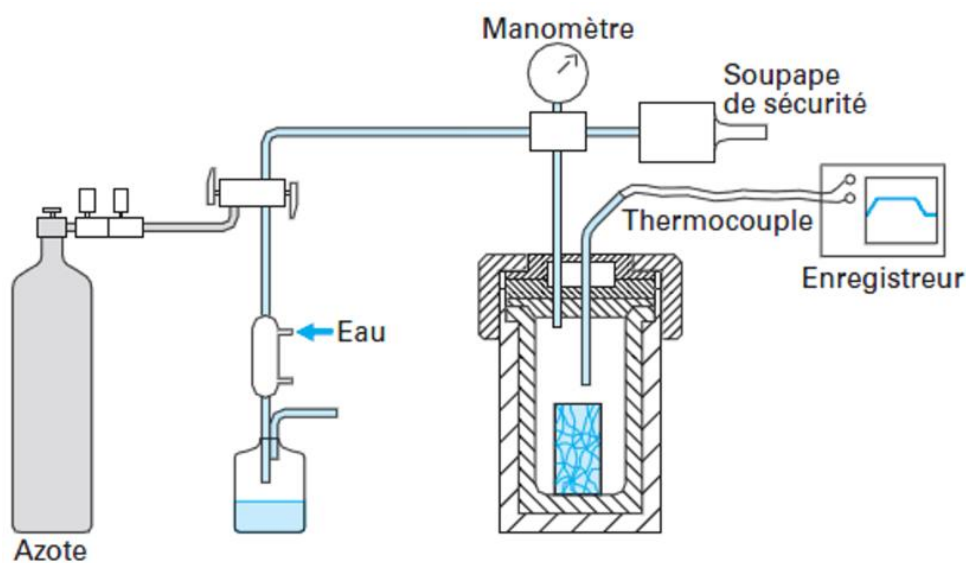
Le domaine SC et le fluide dans ces conditions de température et de pression sont caractérisés pour la première fois en 1822, suite aux travaux menés par le physicien Cagniard de Latour. Le fluide supercritique (FSC) possède plusieurs avantages par rapport au liquide et il est intéressant pour [20] :

- ✓ son grand coefficient de diffusion et son absence de tension de surface ;
- ✓ sa faible viscosité ;
- ✓ sa bonne capacité volumique ;
- ✓ sa bonne vitesse de dissolution ;
- ✓ sa solubilité variable par modification de la température ou de la pression, ce qui facilite la récupération de la substance dissoute ;
- ✓ ses propriétés physiques adaptables par « simple » changement de pression et/ou de température.

Le **Tableau 3** résume les paramètres critiques de quelques solvants utilisés pour le procédé sol gel [19].

Solvant	Pc (bar)	Tc (°C)
<b>Ether</b>	36,7	192,5
<b>Acétone</b>	46,9	235
<b>Butanol</b>	43,8	290
<b>Propanol</b>	52	265
<b>Ethanol</b>	64,3	240
<b>Méthanol</b>	80,6	240
<b>N<sub>2</sub>O</b>	73,5	36,5
<b>CO<sub>2</sub></b>	74,5	31,1
<b>H<sub>2</sub>O</b>	224	375

Le schéma de principe d'un séchage supercritique est représenté sur la **Figure 7**. Les différentes étapes produites dans ce protocole sont les suivantes : dans un premier temps le gel est introduit dans un autoclave équipé d'un manomètre et d'un thermocouple permettant un suivi en temps réel de la pression et de la température du gel. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmeur de température à vitesse variable. Avant de lancer le programme de chauffage, un balayage d'azote est nécessaire afin d'évacuer toute les impuretés qui peuvent exister dans l'enceinte de l'autoclave. Un programme de chauffage adéquat est lancé et dès que les conditions supercritiques en pression et température du solvant utilisé sont atteintes, une évacuation de la phase gazeuse s'effectue suivi juste après par un balayage d'azote pour assurer la bonne évacuation du solvant.



*Figure 7. Schéma de principe d'un équipement de séchage supercritique [16].*

### 1.2.3. Applications des nanoparticules

La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et les fonctions des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent leur donner une diversité d'applications dans de nombreux domaines : les matériaux, la médecine, la biotechnologie, l'environnement, la chimie, la physique, l'électronique, la photocatalyse, l'énergie, etc.

**1.2.3.1. Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs d'activité économique (Tableau 4) [4].**

Transport terrestre, aéronautique et spatial	Accroissement de : performance des moteurs, résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurité, confort, matériaux autonettoyants; réduction de : la corrosion et du poids des composantes, pollution, coûts, consommation de carburant; développement de détecteurs de glace et de fissures des structures.
Électronique et communication	Développement de : mémoires à haute densité, processeurs miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et à très haute définition, polymères et composites nanostructurés qui permet le développement de composants électroniques souples et de papier électronique.
Industrie chimique et matériaux	Développement de : céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels, fils plus légers et plus résistants, inhibiteurs de corrosion, couches fonctionnelles (isolation thermique, antiadhésif, antistatique), peintures, vitres et vêtements photoactifs et autonettoyants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement d'eau, dialyse), catalyseurs structurés, recouvrements ultra résistants et outils de coupe extrêmement durs.
Santé industries pharmaceutique, biomédicale, biotechnologique et des cosmétiques	Nouvelles approches pour : diagnostic médical plus précis (marqueurs fluorescents, contraste accru en imagerie, meilleure caractérisation de certains paramètres) et traitement mieux ciblé et plus efficace, micro-laboratoires à biopuces et minisenseurs sensibles En cosmétique, amélioration de propriétés optiques (protection contre l'UV), de la tenue (crèmes solaires résistantes à l'eau), de la brillance et de la transparence des produits et développement de nouveaux produits antirides, antievieillessement et antibactériens.
Agriculture	Développement des modes de solubilisation sur demande, meilleure absorption de pesticides, fertilisants et autres substances chimiques agricoles. Optimisation de la production animale par libération

	d'hormones de croissance et de vaccins sur demande, détection de pathogènes chez les animaux ou les plantes.
Énergie	Amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie; stockage de l'hydrogène; nouvelle génération de cellules photovoltaïques; production de batteries et cellules de combustion; optimisation de l'efficacité de l'énergie éolienne, fenêtres intelligentes, de barrières thermiques, matériaux isolants plus efficaces.
Secteur manufacturier	Conception d'équipements pour produire et incorporer les NP dans des produits à valeur ajoutée et assurer la caractérisation et la qualité; ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations d'instruments de mesure; nouveaux processus et nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique et développement d'appareils divers.
Environnement et écologie	Capteurs pour détection de multi-substances en temps réel; réduction des émissions de polluants, dépollution de sites contaminés, traitement des effluents, protection des organismes sensibles et diminution des émissions de CO <sub>2</sub> ; production d'eau ultrapure, récupération et recyclage des ressources existantes, amélioration de la décontamination et du recyclage des métaux, surveillance de l'environnement.
Sécurité des procédés et produits	Senseurs agissant en temps réel et de contrôle de qualité à l'échelle atomique; la protection contre les copies, papiers sécurisés antifraude; procédés de marquage pour la traçabilité
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques, explosifs plus puissants, systèmes furtifs, textiles légers et performants se réparant d'eux-mêmes, systèmes de surveillance miniaturisés et de systèmes de guidage plus précis
Caoutchouc et matières plastiques	Réduction du poids et augmentation de la performance des pneumatiques, durée de vie accrue et recyclage, réduction des émissions sonores. Élimination d'électricité statique
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de

	l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces; outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion, et amélioration des performances d'usinage.
--	--

### 1.2.3.2. Applications des nanotechnologies par type de nanoparticules

**Tableau 5** : Exemples d'applications de nanoparticules [4].

Type de nanoparticules	Nouvelles propriétés	Applications
C60 fullerènes	Haute affinité électronique	Propriétés magnétiques améliorées, catalyseurs, pyrolyse, lubrifiants, cellules solaires, membranes électrolytiques, membranes échangeuses d'ions, entreposage oxygène et méthane, vecteurs de médicaments.
TiO <sub>2</sub>	Propriétés optiques anti-UV et transparent au visible, effet photocatalytique	Cellules solaires, crèmes solaires anti-UV, peinture anti-UV, traitement environnemental, traitement transparent de surface de bois, matériel autonettoyant, agent antimicrobien.
Points quantiques	Propriétés colorimétriques et électroniques pouvant être ajustées avec précision	Colorants, nanoélectronique et ordinateur quantique, imagerie médicale, thérapie médicale, cellules solaires, catalyseurs.
NTC et nanotubes inorganiques ( <i>Ex.</i> disulfure de molybdène)	Bon conducteur électrique Grande force mécanique	Nanoélectronique et ordinateur quantique, matériaux ultra forts, dissipateur d'électricité statique, emmagasinage de l'hydrogène, biosenseurs, senseurs chimiques, blindage électromagnétique, super condensateurs, composites polymères renforcés, câbles super forts, textiles,

		pièces extrêmement légères pour véhicules terrestres, aériens et spatiaux, additifs.
Polymères/verres/nanocanaux	Miniaturisation des réactions chimiques	Laboratoire sur une puce.
Liposomes	Composants biodégradables	Médicaments délivrés au site d'action, usage vétérinaire.
Nano-capsules	Coquille creuse	Applications médicales, livraison ciblée de médicaments.
Matériaux photoniques	Transmission de lumière de façon ajustable	Télécommunications, ordinateurs optiques.
Matériaux nanomagnétiques	Propriétés magnétiques améliorées	Entreposage de données.
Oxydes métalliques (Zn, Fe, Ce, Zr)	Surface importante, propriétés optiques	Céramiques, recouvrement anti-égratignures pour les lentilles, certains cosmétiques et écrans solaires.
Nano-argiles	Catalyse, force, dureté, résistance à la chaleur et résistance au feu.	Raffinage du pétrole, modification des propriétés de composites et de matériaux, retardateur de flammes, renforcement mécanique, additif au caoutchouc.
Noir de carbone	Surface importante	Industries du caoutchouc, de la peinture, des encres.
Fumées de silice	Propriétés rhéologiques	Bétons spéciaux (durable, force élevée, auto-compactant, faible densité, faible perméabilité) et de qualité supérieure servant à la construction de ponts, routes, structures marines, stationnements, systèmes de purification et de distribution d'eau; industrie de la céramique, mortiers, additif au plastique et au caoutchouc.

Dendrimères	Hydrophiles/hydrophobes	Applications médicales et biomédicales.
-------------	-------------------------	---

### 1.3. Notions sur des matériaux en couches minces

#### 1.3.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette couche, déposée sur un substrat, entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet de l'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces.

#### 1.3.2. Mécanisme de croissance des couches minces

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite de phénomènes de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, ensuite une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme suit :

##### ✓ La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters qui sont appelés également nucléis. Ces derniers sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils rentrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir

atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. Les noyaux, aussi appelés îlots, croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Ces effets dépendent de nombreux paramètres tels que : l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

#### ✓ La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper pour former une couche continue. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et elle est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change. Elle passe d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [21].

### **1.3.3. Propriétés spécifiques des couches minces**

Les propriétés de la matière en couches minces peuvent être intrinsèquement différentes. Cela peut être lié à la microstructure du matériau, à des effets de surface ou d'interface ou à la géométrie elle-même du composé (effets de taille). Les fonctions des couches minces doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels bien déterminés, en lien avec des propriétés physiques. Ainsi, ces couches minces doivent répondre à certaines propriétés telles que [22]. :

- une ténacité élevée ;
- une parfaite adhésion sur le substrat ;
- une grande résistance à la formation et à la progression des fissures ;
- une dureté élevée ;
- une inertie chimique élevée ;
- une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- une haute résistance à l'oxydation ;
- une épaisseur adéquate ;
- une fonction de barrière de diffusion.

### **1.3.4. Applications des couches minces**

Les couches minces trouvent plusieurs applications qui peuvent être classées en deux groupes [23] :

- les Applications passives : Les couches minces sont conçues pour la passivation, la protection contre l'oxydation et l'usure de la surface, et elles sont aussi utilisées comme barrière de diffusion ainsi que pour la décoration.
- les applications actives : Les couches minces sont exploitées de plus en plus fortement dans le domaine de la mécanique (revêtements protecteurs contre la corrosion et l'usure), l'optique, l'optique avancé, verre antireflet, la biotechnologie, la microélectronique interconnexion, le contact Schottky, le contact ohmique, les couches minces semi-conductrices.

### **1.3.5. Procédés de dépôts des couches minces**

Les propriétés physiques d'une couche mince ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces, à savoir les dépôts par voie chimique ou les dépôts par voie physique. Les techniques les plus fréquentes, par voie chimiques, sont : la CVD, spray pyrolyse et le sol gel. Par contre, celles les plus utilisées par voie physique, on trouve : l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation cathodique "Sputtering".

Dans cette partie, nous présenterons d'abord brièvement le principe de quelques techniques de dépôt des couches minces en utilisant la voie chimique ou physique tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique, technique qui a été choisie pour notre travail.

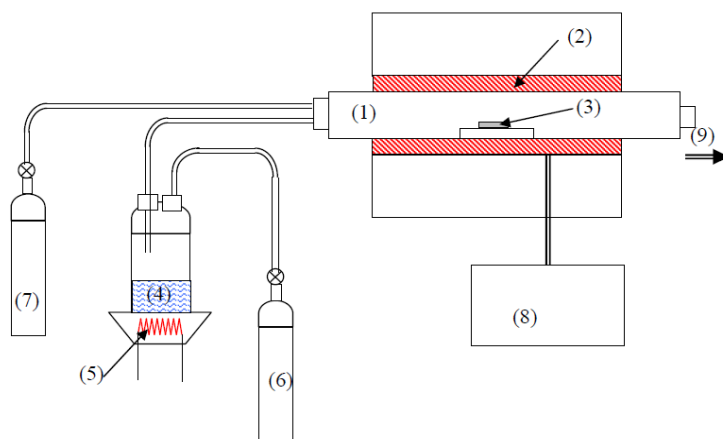
#### **1.3.5.1. Dépôts chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapour Deposition)**

##### **1.3.5.1.1. Dépôts chimiques par voie gazeuse**

Elle est considérée comme une méthode standard. Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [24]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les techniques CVD sont nombreuses, elles se distinguent selon la manière dont l'énergie nécessaire aux réactions de formation est fournie, les techniques les plus utilisées en pratique sont : la CVD à pression atmosphérique (APCVD), la CVD à basse pression (LPCVD), la CVD assistée par plasma (PECVD), Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD), etc.). Une représentation du système de dépôt par APCVD est illustrée sur la **Figure 8**.

Les principaux avantages de ce processus d'élaboration s'avèrent dans la bonne cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, la possibilité de contrôler la composition du dépôt, l'obtention des dépôts très uniformes avec une excellente adhérence aux substrats. Néanmoins la méthode metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) présente un inconvénient majeur qui réside dans la

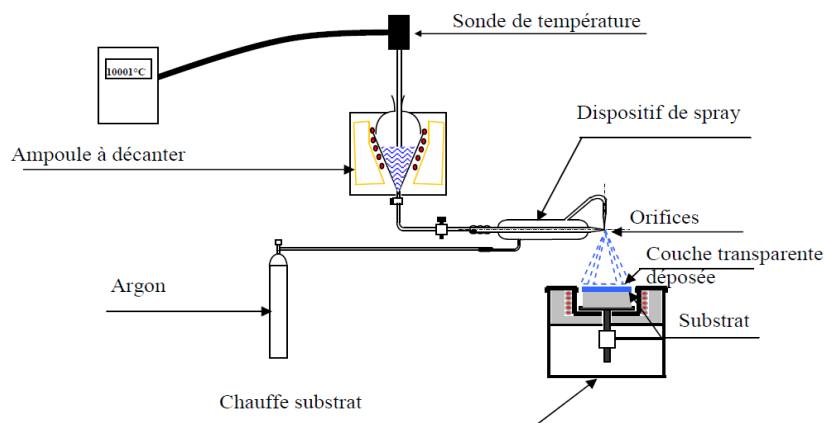
complexité de son installation auquel il faut ajouter tout le système de sécurité afin d'évacuer les gaz toxiques qui proviennent des précurseurs organo-métalliques. Le coût de cette installation n'est donc pas négligeable. De plus, la stabilité des précurseurs au cours du temps est difficile à maîtriser. Les majeurs inconvénients pour ce processus de dépôt sont : la contamination des films obtenus par les résidus des précurseurs ainsi que la température de réaction souvent élevée et supérieure ou égale à 400 °C.



**Figure 8.** Représentation schématique d'un système de dépôt par APCVD. (1) Réacteur de dépôt. (2) Élément chauffant. (3) Substrat. (4) Solution contenant les réactants. (5) Élément chauffant du vaporisateur. (6) Gaz d'oxygène. (7) Gaz porteur. (8) Mesure et contrôle de température. (9) Echappement des gaz dégagé par les réactions.

### 1.3.5.1.2. Dépôts chimiques par voie humide (procédé spray pyrolyse)

Le principe de cette technique repose sur la projection d'une solution chimique contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé. La solution arrive sur le substrat sous forme de gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche. Le spray pyrolyse est une technique qui permet le dépôt des couches minces conductrices et transparentes sur des substrats à larges surfaces. L'intérêt de cette technique et la simplicité de sa mise en œuvre et son faible coût en matériel. Une représentation illustrée du système est montrée sur la **Figure 9**.



*Figure 9. Schéma du dispositif spray.*

### 1.3.5.2. Dépôts physique en phase vapeur PVD (Physical Vapour Deposition)

Les procédés de dépôt par voie physique répertorient les systèmes de dépôt sous vide dont le matériau source, à déposer est transporté vers le substrat soit par évaporation, soit par pulvérisation ou par tous autres procédés non-chimiques. D'une manière générale, le transport du matériau s'effectue en lui communiquant la quantité d'énergie cinétique nécessaire à son cheminement vers le substrat. Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans l'élaboration d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la production de la phase vapeur, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules) ;
- le transfert de ces espèces vers le substrat ;
- le dépôt de ces espèces sur le substrat et la croissance de la couche.

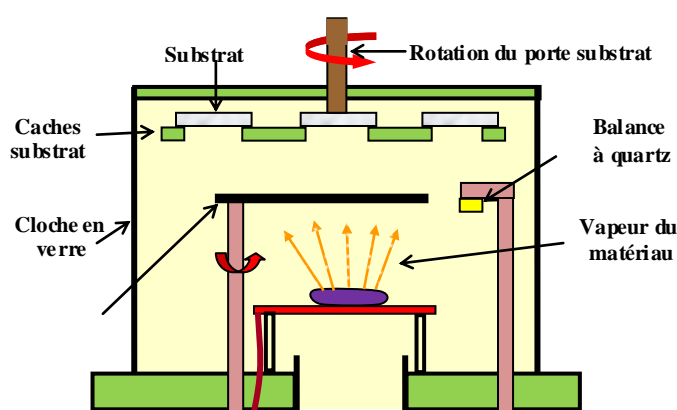
#### 1.3.5.2.1. Dépôts par évaporation

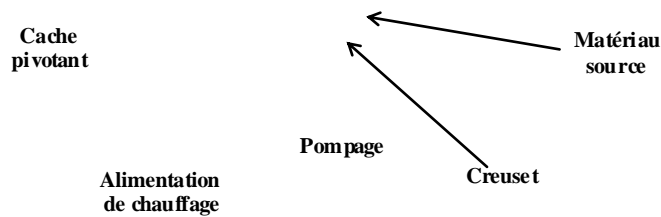
Le principe de base de cette méthode consiste à évaporer le matériau à déposer en chauffant celui-ci par différents moyens tels que l'effet Joule, l'induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), le canon à électrons etc. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Pa). Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Le porte substrat est généralement tournant. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. La **Figure 10** montre le principe de base de l'évaporation thermique.

Les principaux inconvénients rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la possibilité d'explosion des matériaux à évaporer ;
- la difficulté d'obtenir des matériaux ayant la même composition que ceux de la source ;
- la dissociation des oxydes lors de l'évaporation.

L'évaporation reste toutefois une méthode recommandée pour la synthèse des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible (cas du procédé d'épitaxie par jet moléculaire).



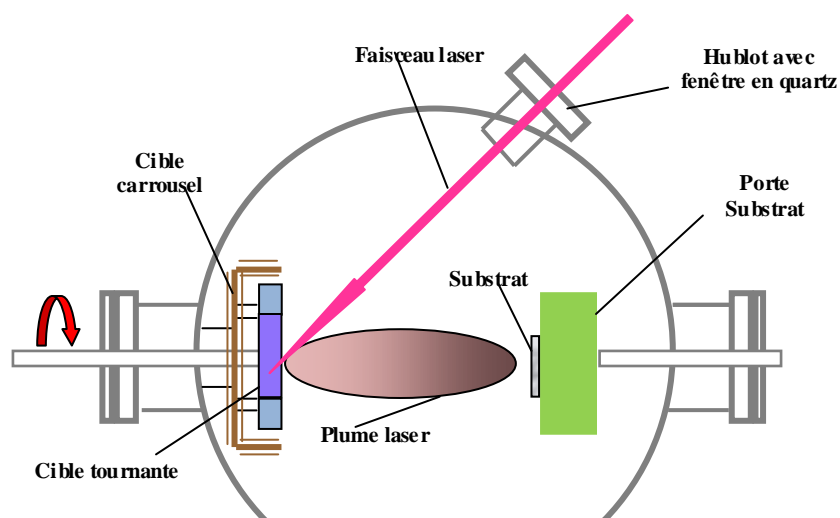


*Figure 10. Bâti de dépôt par évaporation thermique.*

### 1.3.5.2.2. Dépôts par ablation laser

L'ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un rayonnement laser très intense à travers une enceinte à vide sur la surface d'une cible du matériau à déposer pour permettre à ses constituants d'être ablatés sous forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma en forme d'une plume) et dirigés vers le substrat pour s'adsorber sur celui-ci. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm<sup>2</sup> pour les lasers de type ultraviolet [25]. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, et peut affecter les espèces vaporisées. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince. Le principe de base de la PLD est schématisé sur la **Figure 11**.

Différents matériaux solides peuvent s'ablater par cette technique. En fait les méthodes pulsées permettent de contrôler la vitesse de croissance du film; mais surtout la composition du matériau cible qui se retrouve dans le film mince dans des conditions de croissance optimales: la technique est congruente, ce qui permet de fabriquer des matériaux composés très complexes en couches minces. L'ablation laser a toutefois des limitations qui sont dues au manque de fiabilité des lasers. L'inconvénient majeur de cette technique se manifeste dans le fait qu'elle ne peut pas être applicable aux grandes surfaces puisque la zone de dépôt uniforme est très limitée et coûteuse en énergie.



*Figure 11. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.*

### **1.3.5.2.3. Dépôts par pulvérisation cathodique**

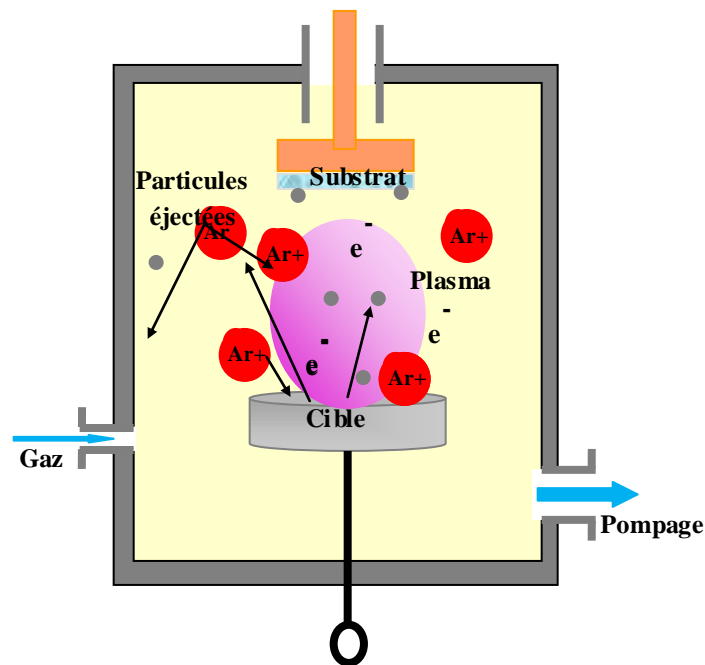
#### **1.3.5.2.3.1. Historique et avantages de la pulvérisation cathodique**

C'est en 1853 que Grove a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation cathodique, se manifestant lors de l'établissement d'une décharge électrique sous pression réduite de gaz inerte par la formation sur la surface de l'anode d'une fine couche du matériau constituant la cathode. Ce n'est en revanche qu'au cours des trente dernières années que les progrès réalisés, tant en matière de compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques mis en jeu qu'en matière d'avancées technologiques dans les appareils de contrôle et les générateurs, ont pu conduire au développement industriel de cette technique pour la synthèse de revêtements métalliques ou céramiques [26]. Grâce à un grand nombre d'avantages, la pulvérisation cathodique est très utilisée dans différents domaines d'applications en nanoscience, en optique et en physique des matériaux. A l'heure actuelle, la pulvérisation cathodique est la technique la plus prometteuse pour les dépôts de couches minces. Elle est très appréciée pour sa souplesse et sa rapidité de mise en œuvre et la possibilité de faire de dépôt à température ambiante. 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 tout en rapprochant de la stœchiométrie de la cible. A l'inverse des méthodes de dépôt par voie chimique où le dopage est compliqué pour le réussir, avec la méthode de pulvérisation cathodique, le dopage des matériaux peut se faire facilement [21].

#### **1.3.5.2.3.2. Mécanisme de base de la pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau ciblé, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules très énergétiques. Son principe est schématisé sur la **Figure 12**. Dans une enceinte portée à un vide primaire plus un vide secondaire (une pression d'environ  $10^{-5}$  mbar), on dispose de deux électrodes planes, l'une est une

cathode sur laquelle est fixée la cible et l'autre est une anode sur laquelle est placé le substrat, ce dernier peut être chauffé. Un gaz plasmagène argon (Ar) est introduit dans la chambre (pression remonte à  $10^{-3}$  mbar). L'ensemble cathode-anode est mis sous une haute tension (polarisation négative 1~3 kV). Les électrons libres sont accélérés par le champ électrique et des collisions entre ces électrons et les atomes d'argon ont lieu. Une décharge électrique (c-à-d ionisation de l'argon) provoque le plasma appelée aussi décharge lumineuse, ce plasma (gaz partiellement ionisé contenant des ions, des électrons, des particules neutres et des photons) est la base de la pulvérisation cathodique. Les particules pulvérisées sont électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont déposées sur le substrat pour former une couche mince.



*Figure 12. Principe de la pulvérisation cathodique simple.*

✓ Taux de pulvérisation Y

On définit le taux de pulvérisation cathodique comme étant le rapport d'atomes pulvérisés par ions incidents. Ce rapport dépend de la nature de l'ion incident, de la nature de la cible ainsi que de l'énergie des ions (c-à-d de la tension de polarisation appliquée à la cible). Plus la puissance de polarisation appliquée est grande, plus cette énergie est grande, plus la vitesse d'ions projectiles est grande et plus le nombre d'atomes éjectés de la cible est grand. Le rendement de pulvérisation peut être également défini par la relation suivante [27] :

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (8)$$

avec :

$\alpha$  : grandeur sans dimension dépendante du rapport  $m_1/m_2$ ,

$m_1$  : masse de l'ion incident ( $m_{Ar^+} = 39.95$  g/mol),

$m_2$  : masse de l'atome pulvérisé,

$E$  : énergie du bombardement ionique (eV),

$U_0$  : énergie de liaison des atomes à la surface du matériau à pulvériser (eV).

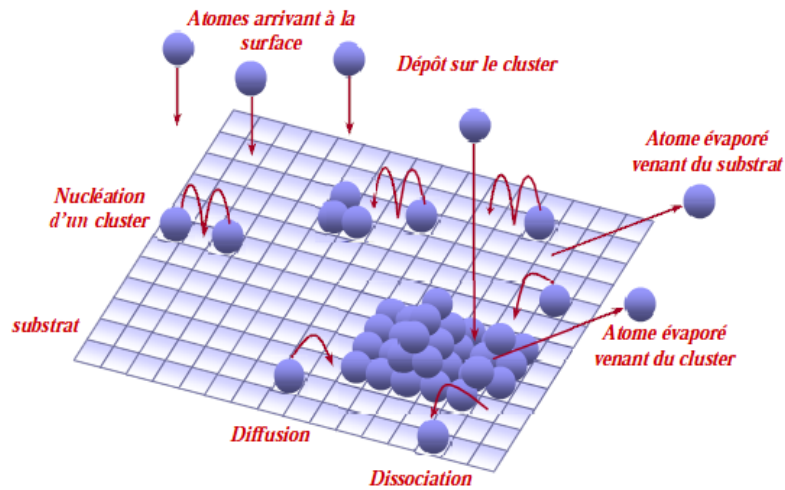
#### ✓ Vitesse de pulvérisation

Les paramètres électriques de la décharge ont une influence fondamentale sur la vitesse de pulvérisation ( $V_p$ ). Celle-ci dépend du débit d'ions incidents à la surface de la cible ( $D_{Ar^+}$ ) et de leur rendement de pulvérisation ( $y$ ) selon la relation suivante [27] :

$$V_p = (D_{Ar^+}) \cdot Y \quad (9)$$

#### ✓ Mécanisme de nucléation et de croissance du dépôt sur le substrat

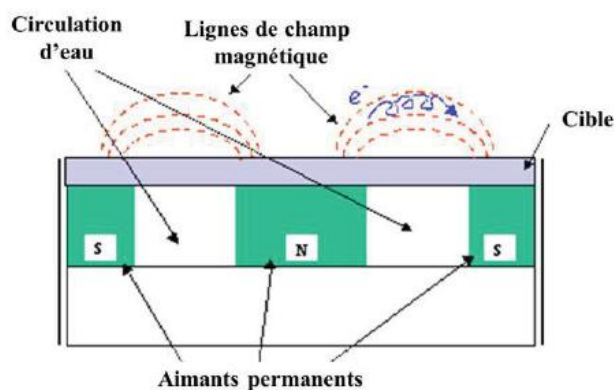
Lorsque les atomes ou (les adatoms) arrivent à la surface du substrat, différents processus élémentaires se mettent en place. La **Figure 13** montre les différents phénomènes conduisant à une croissance d'une couche mince [28]. Un flux d'atomes est en contact avec le substrat. Les atomes se déposent sur la surface. Certains sont réévaporés, d'autres, ayant perdu suffisamment d'énergie cinétique vont diffuser à la surface pour former des îlots. Les îlots vont ensuite croître petit à petit et coalescer jusqu'à couvrir toute la surface. La phase de nucléation se termine lorsque l'épaisseur atteint environ 100 nm. La surface du substrat est alors entièrement recouverte par le film et la croissance du dépôt proprement dit peut commencer. Ce point critique détermine la microstructure des dépôts et ainsi toutes leurs propriétés physico-chimiques. La microstructure d'un dépôt réalisé par pulvérisation cathodique est souvent formée de grains colonnaires. La forme de ces grains dépend de la température du substrat, de la pression partielle du gaz plasmagène, de l'énergie des ions bombardant la surface de dépôt et de l'épaisseur du dépôt.



**Figure 13.** Représentation des phénomènes conduisant à une croissance d'une couche mince.

### 1.3.5.2.3.3. Pulvérisation cathodique en mode radio fréquence à effet magnétron

La pulvérisation à effet magnétron est la plus utilisée au niveau industriel, car elle permet d'obtenir des vitesses de dépôt importantes, sans avoir recours aux gaz très volatiles puisqu'elle consiste à augmenter la densité du plasma par confinement électromagnétique [29]. La **Figure 14** montre ce confinement. On superpose au champ électrique  $\vec{E}$ , un champ magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, cela augmente considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.



**Figure 14.** Trajectoires électroniques dans le système magnétron [30].

### Bibliographie

[1] <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00598817>.

[2] W. Li, Elaboration par procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, spécialité : Génie de procédés et des produits, Université de Nancy, (2011).

[3] S. Horikoshi, N. Serpone, Introduction to Nanoparticles, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications* (eds S. Horikoshi and N. Serpone), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527648122.ch1. (2013)

[4] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B. Soucy, Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST, 2<sup>ème</sup> édition, Bibliothèque et Archives nationales, ISSN : 0820-8395. (2010).

[5] M. DIOUF, Synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide et étude de leurs propriétés optiques, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Doctorale Phast, 2012.

[6] S. OUATTARA, Nanobroyage d'actifs organiques en suspensions concentrées dans un broyeur à billes agité, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Discipline ou spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement, (2010).

[7] K. Djessas, I. Bouchama, J.L. Gauffier, Z. Ben Ayadi, Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, *Thin Solid Films* 555, (2014) 28-32.

- [8] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, S. Alaya, J.L. Gauffier, K. Djessas, 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) 60-67.
- [9] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7572-7574.
- [10] L. El Mir, F. Ghribi, M. Hajiri, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, M. Cubukcu, H.J. von Bardeleben, Multifunctional ZnO:V thin films deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5787-5791.
- [11] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas S. Alaya, Elaboration and Characterization of Ca Doped ZnO Films Prepared by rf-Magnetron Sputtering at Room Temperature, *Sensor Letters* 9 (2011) 2150-2153.
- [12] L. El Mir, Z. Ben Ayadi, M. Saadoun, K. Djessas, H.J. von Bardeleben, S. Alaya, Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Applied Surface Science* 254 (2007) 570-573.
- [13] J. Fenech, Nouvelle composition de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborée par voie sol gel: Application aux barrières thermiques multicouches, Thèse de Doctorat, discipline ou spécialité: Science et Génie des Matériaux, Université de Toulouse, (2010).
- [14] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, (2009).
- [15] V. Meiffren, Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Discipline ou Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux, (2011)
- [16] J. Phalippou, L. Kocon, 2004, Aérogels: Aspects fondamentaux, AF 3609, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [17] F. Fischer, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris Spécialité "Énergétique", (2006).
- [18] J. Phalippou, L. Kocon, , Aérogels: Aspects fondamentaux, AF 3609, Techniques de l'ingénieur, Paris, (2004).
- [19] J. Phalippou, T. Woignier, F. Despitis, S. Calas, Handbook sol-gel science and technology, Processing Characterization and Application, Editor Sumio Sakka, Chapter 25, Aerogel processing, Klumer academic publisher, (2005).

- [20] C. Mathie, Le CO<sub>2</sub> supercritique : un fluide prometteur dans la formulation pharmaceutique, Thèse de Doctorat, Faculté de Pharmacie, Université de Nancy, (2012).
- [21] A-Z. FARDEHEB-MAMMERI, Dépôt par pulvérisation magnétron des couches minces de nitrure d'aluminium à axe C incliné en vue de la réalisation des dispositifs à ondes acoustique vibrant en mode cisaillement, Thèse de Doctorat, Université de Henry Poincarre Nancy 1, (2009).
- [22] J. Thery, Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BiFeO<sub>3</sub>, Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble, Spécialité : Micro et Nanoélectronique, (2006).
- [23] Y. Taga, Recent progress of nanotechnologies of thin films for industrial applications, *Materials Science and Engineering C* 15 (2001) 231–235.
- [24] A. El amrani, Etude des comportements statiques et dynamique de dispositifs phototransistor et photocoupleur organiques, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Science Technologie -Santé, Faculté des Sciences et Technique de Limoges XLIM Département Minacom, (2008).
- [25] S. Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, Discipline/ Spécialité : Science des matériaux, (2008).
- [26] A. Billard, Pulvérisation cathodique magnétron, site techniques de l'Ingénieur. <https://books.google.fr/books?id=cutvRJQac58C>.
- [27] D. Horwat, Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome "tout céramique" à électrolyte NASICON, Thèse de Doctorat Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [28] [http://www.researchgate.net/publication/237739288\\_ETUDE\\_DES\\_COUCHES\\_MINCES](http://www.researchgate.net/publication/237739288_ETUDE_DES_COUCHES_MINCES).
- [29] D.G. Constantin et al., Magnetron sputtering technique used for coatings deposition; technologies and applications, 7th International Conference on Materials Science and Engineering – BRAMAT, (2011).
- [30] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAIN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat, ParisTech, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Spécialité: Mécanique et matériaux, (2011).

*Chapitre 2*

*Matériaux et technologies*  
*photovoltaïques (photopiles)*

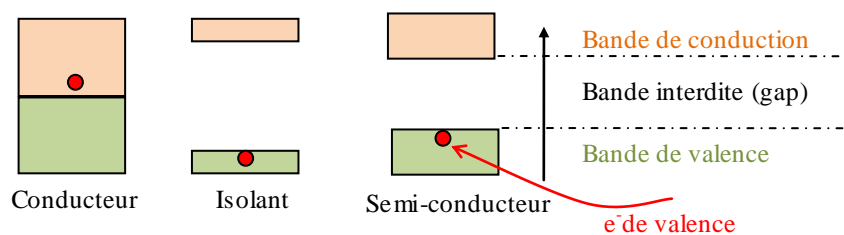
## 1.1. Introduction

Sur cette deuxième partie bibliographique nous présentons dans un premier temps, une partie introductive qui sera consacrée à la description du principe de fonctionnement d'une photopile ainsi que les différentes technologies photovoltaïques : première génération (Silicium monocristallin et polycristallin), la seconde génération (Si- amorphe, CdTe et CIGS) et la troisième génération organique (OPV). Par la suite, nous ferons un zoom sur la filière CIGS notamment sur les trois éléments de base constituant ce type de cellule (absorbeur, couche tampon et fenêtre optique à base des OTC). Une étude détaillée est faite sur les propriétés physiques de chaque élément. Les verrous rencontrés au niveau des éléments couche tampon et fenêtre optique sont soulevés et les solutions envisagées sont abordées aussi dans cette partie et c'est dans ce contexte que se positionne notre travail de thèse.

## 1.2. Effet photovoltaïque

La conductivité des matériaux solides varie considérablement. Prenant l'exemple des métaux, ils présentent une forte concentration en électrons libres, donc ils sont classés dans la catégorie des matériaux conducteurs. A l'inverse, les isolants sont des matériaux très résistifs donc leur conductivité est quasiment nulle. Concernant les semi conducteurs, ils ont une caractéristique intermédiaire entre ces deux cas. Leur concentration en électrons libres est faible, mais si on les excite par une énergie, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction, et générer un courant électrique dans le matériau. Si on les soumet à un rayonnement électromagnétique, ces matériaux ont le pouvoir de convertir cette énergie électromagnétique en énergie électrique continue directement utilisable ou convertie en une énergie alternative. Ce phénomène physique a été découvert pour la première fois en 1839 par un physicien français Alexandre Edemard Becquerel [1]. Il fut nommé « effet photovoltaïque ». Le terme « photovoltaïque » est composé de deux mots « photo » qui veut dire lumière en grec et « volta » le nom du physicien italien Alessandro Volta, qui inventa la pile électrochimique en 1800 [2].

Une présentation sous forme de diagrammes de bande d'énergie des matériaux isolants, métaux et semi conducteurs facilitera la compréhension de certains phénomènes physiques (voir **Figure 1**). On voit sur cette figure que la différence entre ces matériaux réside au niveau de l'éloignement de la bande de valence et de la bande de conduction. Dans le cas des métaux, cette distance est nulle i.e. les deux bandes se chevauchent ce qui facilite le déplacement des électrons, qui va induire un courant électrique, En ce qui concerne les isolants, elle est assez importante, de l'ordre d'une dizaine d'eV. Par contre dans le cas des semi-conducteurs, le passage de l'électron de la bande de valence à celle de conduction nécessite une énergie suffisante pour franchir la bande interdite.

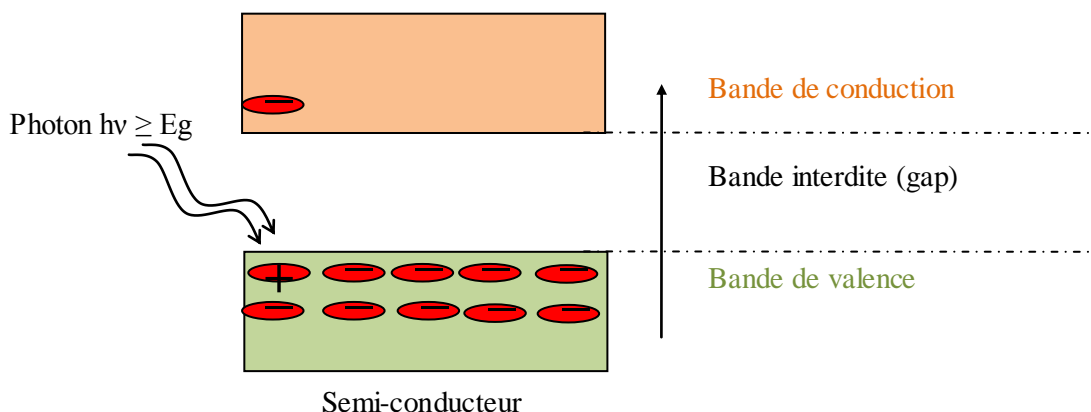


**Figure 1** : Diagramme des bandes d'énergie simplifié.

Les photons appartenant aux spectres solaires sont caractérisés par une énergie  $E = h\nu$ ,  $\nu = c/\lambda$  avec :  $E$  : énergie en J,  $h$  : constante de Planck soit  $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s,  $\nu$  : fréquence en Hz,  $c$  : célérité de la lumière dans le vide soit  $3,00 \cdot 10^8$  m/s,  $\lambda$  : longueur d'onde en m

Ces photons absorbés par des matériaux interagissent de manières différentes selon la nature du matériau soit un isolant, un métal ou un semi conducteur.

Comme l'énergie de gap des isolants se situe au delà du spectre solaire, le rayonnement n'aura aucun effet sur ce type de matériau. Par contre, les métaux qui présentent un gap nul ont la possibilité d'absorber tout le rayonnement qu'ils reçoivent. Cependant, les électrons excités reviennent immédiatement dans leurs états initiaux, l'énergie du photon sera alors cédée au réseau sous forme thermique. Quant aux semi conducteurs, leur gap est situé dans la gamme du rayonnement solaire. Ainsi, l'absorption de l'énergie du photon  $h\nu$  arrivant sur ces matériaux pourra créer une paire électron-trou de durée de vie un million de fois plus grande que celle créée dans les métaux. La **Figure 2** illustre le phénomène de création de paire électron-trou dans un semi conducteur.



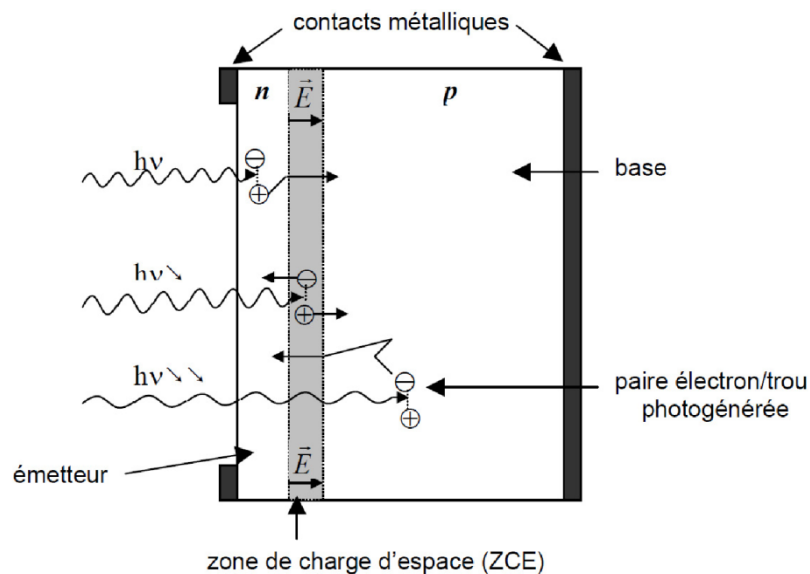
**Figure 2.** Création d'une paire électron trou dans un semi-conducteur.

## 1.2.1. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

### 1.2.1.1 Principe de fonctionnement

La mise en contact de deux semi-conducteurs, l'un dopé (p) et l'autre dopé (n) forme une jonction (pn) sur le plan électronique. Dans le cas où on l'excite par un rayonnement solaire elle aura un caractère d'une cellule photovoltaïque ou photopile. Généralement, les cellules photovoltaïques

sont constituées d'une couche absorbante de type (p) beaucoup plus épaisse que l'autre couche type (n) formant la jonction dans la cellule. La **Figure 3** montre le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque avec les principales régions (Emetteur, Zone de Charge d'Espèce et Base) dans lesquelles les photons incidents peuvent créer des porteurs libres. Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant la région de leur création. Dans les zones électriquement neutres (p) et (n), les porteurs minoritaires générés par les photons diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace (ZCE) sont propulsés par le champ électrique  $E$  vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photoporteurs contribuent donc au courant de la cellule photovoltaïque par leurs diffusions, ils induisent donc un photocourant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p, donnant naissance à un courant de génération [3-4].



**Figure 3.** Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Les trois phénomènes physiques intervenant simultanément dans la conversion de l'énergie solaire en électricité sont : l'absorption optique, la séparation et la collecte de porteurs photo générés.

### 1.2.1.2. Absorption optique

L'absorption optique est considérée la première étape nécessaire dans le processus de conversion photovoltaïque. La plus élémentaire est celle d'un photon d'énergie  $h\nu$  qui excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau d'énergie plus élevé. Ainsi, une des principales grandeurs physiques d'un matériau semi-conducteur photovoltaïque est son coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Ce coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de l'équation (1) [5]:

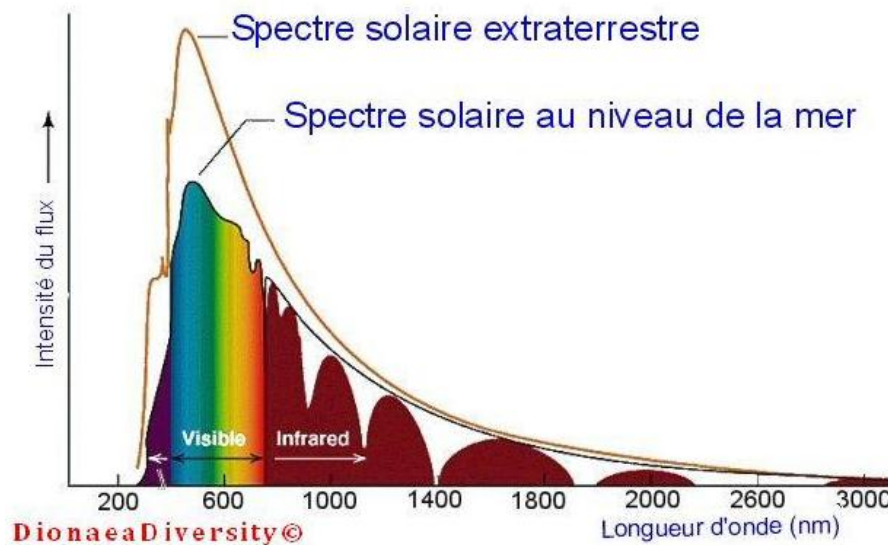
$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[ \frac{(1 - R^2)}{2T} + \left[ \frac{(1 - R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1)$$

L'énergie du gap et le coefficient d'absorption sont liés par l'équation (2) [6]:

$$\alpha = \left(\frac{K}{h\nu}\right) (h\nu - E_g)^B \quad (2)$$

Où  $K$  : une constante,  $d$  : l'épaisseur de la couche,  $R$  : le coefficient de réflexion,  $T$  : le coefficient de transmission,  $h$  : la constante de Planck,  $E_g$  : l'énergie de la bande interdite et  $B = 1/2, 3/2$  et  $2$ , respectivement pour une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise.

Pour absorber un maximum de photons, le domaine de sensibilité du matériau absorbeur doit se trouver dans la partie la plus intense du spectre solaire au niveau de la mer montré sur la **Figure 4**. Autrement dit, dans le domaine du visible et de l'infrarouge très proche.



**Figure 4.** Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer.

### 1.2.1.3. Séparation des porteurs

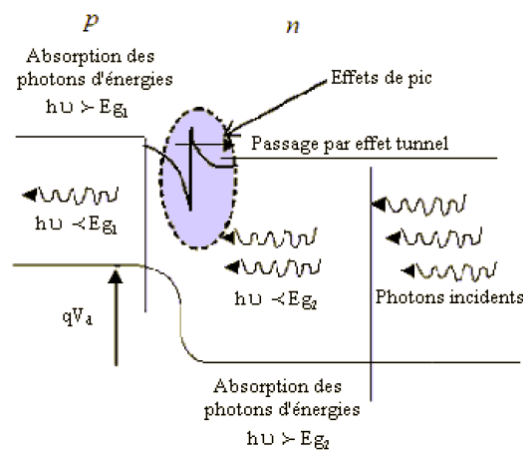
Le phénomène de séparation des porteurs résulte à partir d'un champ électrique permanent et indestructible. Le plus souvent, il est généré à l'interface de deux zones d'un même semiconducteur dont les concentrations en porteurs libres sont différentes (Homojonction) ou de deux semiconducteurs de nature et de type différents (Hétérojonction) [7].

### 1.2.1.3.1 Homojonction

Elle résulte de la juxtaposition de deux zones dans un même matériau semiconducteur. Une zone de type p (majoritaire en trous, minoritaire en électrons) et une de type n (majoritaire en électrons, minoritaire en trous) dont les concentrations en porteurs libres sont différentes.

### II.2.3.3.2 Hétérojonction

Une hétérojonction est réalisée entre deux semiconducteurs de nature et de type différents. Pour avoir une bonne hétérojonction, il est nécessaire que le désaccord des paramètres cristallins entre les deux semiconducteurs soit inférieur à 5 %. Généralement, les matériaux semiconducteurs utilisés ont des gaps différents tels que  $E_{g1}$  (gap du premier semiconducteur) soit inférieur à  $E_{g2}$  (gap du deuxième semiconducteur) (**Figure 5**). Les photons d'énergies inférieures à  $E_{g2}$  traversent le semiconducteur frontal sans être absorbés. On dit que celui-ci agit comme une fenêtre optique. Les discontinuités de bandes (effets de pics) gênent le passage des porteurs en créant une barrière de potentiel et un champ électrique antagoniste. Mais souvent, ces barrières très minces peuvent être franchies par effet tunnel.



*Figure 5. Diagramme de bandes d'énergie pour une hétérojonction.*

### 1.2.1.4. Collecte des porteurs

Les porteurs créés par les photons doivent être collectés et envoyés vers un circuit extérieur. Certains de ces porteurs risquent de se recombiner avant d'y arriver au circuit extérieur. Les principaux états de piégeages des porteurs à considérer sont les impuretés, les états d'interfaces et les courbures de bandes non appropriées. Le piégeage de ces porteurs libres se traduit par l'augmentation de la résistance série  $R_S$  et la diminution de la résistance shunt  $R_{SH}$ . La résistance série est formée par la résistance électrique du semi-conducteur dans la zone extérieure à la zone de charge d'espace et par la résistance de contact qui se forme entre le semi conducteur et le métal qui assure le contact électrique avec le circuit extérieur. La résistance shunt est due à des impuretés ou défauts qui court-circuitent le courant entre les deux électrodes.

### **1.3. Différentes technologies photovoltaïques**

#### **1.3.1. Technologies de 1<sup>ère</sup> génération (silicium mono et polycristallin)**

Malgré le faible coefficient d'absorption du silicium ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) dû à son gap indirect, les cellules photovoltaïques à base de ce matériau restent jusqu'à présent les plus utilisées en raison de sa technologie bien maîtrisée. Ce type de cellules est basé sur la structure homo-jonction. La principale 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 de 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% [8].

Le principe de base de fabrication d'une photopile à base de silicium de type mono ou polycristallin obtenu respectivement par le procédé Czochralsky et fusion de zone reste le même pour les deux types de matériaux. Généralement, les plaquettes de silicium obtenues sont de type p. Une attaque chimique de la surface des plaquettes est effectuée afin de minimiser la réflexion de cette dernière. Pour créer la jonction, une diffusion d'atomes de phosphore sur une profondeur de l'ordre du micromètre est nécessaire. Un dépôt anti réflexion est ensuite effectué. A la fin, des contacts métalliques en aluminium en face avant et arrière servent à collecter le courant photo généré sont déposés par sérigraphie.

#### **1.3.2. Technologies de 2<sup>ème</sup> génération**

La fiabilité des cellules photovoltaïques de première génération a été démontrée sur le très long terme (30 ans) grâce à l'abondance du silicium sur la croûte terrestre et aux meilleurs rendements qu'elles affichent sur le marché des produits actuellement disponibles [9]. Néanmoins, la technologie de fabrication de ces filières demande une énergie plus importante notamment pour le silicium monocristallin. Ce verrou a poussé les chercheurs à développer des technologies alternatives, nécessitant peu ou pas de silicium. Ces technologies photovoltaïques dites de 2<sup>ème</sup> génération ont débuté en 1970 lors de l'apparition sur le marché des calculatrices solaires alimentées par une petite bande de silicium amorphe. 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. Le point clé, réside alors, dans des matériaux possédant un fort coefficient d'absorption. 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/Gallium/Sélénium (CIGS).

##### **1.3.2.1. Filière Silicium amorphe**

Cette filière marque une transition importante entre les structures de première génération et de deuxième génération en passant de 300  $\mu\text{m}$  en épaisseur pour le silicium cristallin à 1  $\mu\text{m}$  seulement pour le silicium amorphe.

Deux types de configuration de la structure d'une cellule solaire à base de silicium amorphe peuvent exister: soit de type PIN ie le dépôt des couches est suivant l'ordre de la structure a-Si (type "p"), a-Si (intrinsèque) et a-Si (type "n"). Dans ce cas, la structure est dite superstrate. Dans le cas ou les couches sont déposés dans l'ordre de a-Si (type "n"), a-Si (intrinsèque), a-Si (type "p"), la structure NIP est dite substrate. La structure NIP est la plus populaire. Son avantage réside dans la possibilité de texturisation des deux électrodes: contact arrière (métal) et la couche transparente conductrice (face avant). La texturisation de ces couches améliore les performances du dispositif photovoltaïque à travers le maximum de photons qui peuvent être piégés à l'intérieur de la cellule [10]. Une autre voie d'amélioration du rendement des cellules solaire à silicium amorphe est d'utiliser la structure de type PIN dans une configuration tandem ou multijonction [11]. Ce type de cellule est en progression continue depuis 1970 jusqu'à aujourd'hui en raison de son rapport qualité/ prix. Le dernier rendement enregistré au niveau du laboratoire pour cette filière est de 13.4 % [12].

La méthode de dépôt la plus répandue pour l'élaboration des couches minces de silicium amorphe est la PECVD " Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition". Le principe de dépôt de ces couches avec la méthode PECVD consiste à introduire un substrat dans une enceinte à vide et le chauffé à une température (150-300 °C), une fois que le vide poussé est instauré, un gaz de silane ( $\text{SiH}_4$ ) est injecté dans l'enceinte, un champ électrique est nécessaire pour ioniser les molécules du gaz et les faire déposées sur le substrat pour former une couches minces.

Le silicium amorphe peut être aussi élaboré par pulvérisation cathodique mais leurs rendement obtenus sont faibles ils varient entre 5 à 7%.

Malgré le fort coefficient d'absorption de ce matériau ( $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un gap indirect d'énergie de 1.7 eV) mais le rendement des modules reste faible entre 6 et 8%. Hormis leur faible rendement, les performances des cellules aussi diminuent de 10 à 20% de leur puissance durant les trois à six premiers mois d'exploitations [13].

### **1.3.2.2. Filière CdTe-CdS**

L'intérêt porté pour cette technologie est un peu en déclin, d'autant plus qu'il existe des verrous technologiques liés à l'utilisation importante de cadmium qui est un élément présentant des risques de toxicité et la rareté de l'élément de tellure. Cependant elle demeure assez présente sur le marché économique grâce à toute une série d'avantage, dont une énergie de gap du CdTe de 1.5 eV (gap direct) associée à un fort pouvoir absorbant, qui est supérieur à  $5.10^5 \text{ cm}^{-1}$  [8]. Une bonne stabilité chimique de ces matériaux obtenue par différents procédé de dépôts (physique ou chimique) à été prouvé. Comme la filière de cellule solaire à silicium amorphe, les cellules solaires à base de CdTe-CdS peuvent être configurées selon deux types de structure : substrate et superstrate. Le rendement record de cette filière obtenu au niveau du laboratoire et de 21% et entre 10-11% en module [14]

### 1.3.2.3. Filière CIGS

Les cellules CIGS utilisent, comme les technologies au silicium et au tellure de cadmium, le principe de la jonction pn, elles se démarquent des autres pour deux raisons : elles ne possèdent ni silicium, ni élément toxique comme le cadmium (ou en faible quantité) [13]. Comme les deux autres filières qu'on a citées précédemment, la filière CIGS utilise des composés  $\text{Cu(In, Ga)(Se,S)}_2$  qui ont un fort coefficient d'absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ce qui réduit l'épaisseur de la cellule à 2-4  $\mu\text{m}$ . Le gap de ce composé est direct et il est ajustable entre 1,05 et 1,68 eV [15-16]. Mise à part le composé CIGS qui est de type p, ces composés montrent un autre avantage qui réside dans la possibilité d'obtenir un type p ou n par un simple traitement thermique. La filière CIGS nommée aussi chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Le meilleur rendement enregistré récemment en laboratoire atteint les 21,7% [14,17].

La quantité de matière première nécessaire pour fabriquer un module photovoltaïque conventionnel de silicium est l'équivalent de 0,5 à 1 kg par  $\text{m}^2$ , alors que pour le  $\text{CuInSe}_2$ , la somme de 1,5 à 4 g de cuivre, 3 à 9 g d'indium et 7 à 20 g de sélénium est suffisante pour réaliser l'équivalent du silicium. Cette quantité est inférieure à la quantité de matière nécessaire pour la métallisation dans le cas des modules de silicium [18].

Nous consacrons une étude plus détaillée pour cette filière dans la prochaine partie.

### 1.3.2.4. Technologies de 3<sup>ème</sup> génération (OPV)

La robustesse, la stabilité ainsi que la durabilité sont les caractéristiques des cellules photovoltaïques précédemment présentées dans le cas de première et deuxième génération. Ceci est dû au fait qu'elles sont composées d'éléments inorganiques. Des technologies de troisième génération de cellules organiques n'ayant pas les mêmes caractéristiques mais leur avantage particulier est leur souplesse car elles sont partiellement ou parfaitement faites de plastique. Ce type de cellules est en phase de recherche et de développement dans les laboratoires. Hormis le rendement qui est relativement faible pour l'instant (11.1% pour une cellule organique simple) [14], leur durée de vie aussi n'est pas importante, rien n'empêche qu'elles peuvent trouver des applications dans des objets jetables [13]. Les cellules organiques peuvent être issues de l'industrie de la microélectronique, afin de fabriquer des cellules à différentes structures. Le plus souvent, il existe la structure monocouche (jonction Schottky) et la structure bicouche (hétérojonction pn). Les structures monocouches sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) tandis que la structure bicouche est composée de deux matériaux de nature différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (métal et ITO) [18].

La **Figure 6** montre un récapitulatif des meilleurs rendements obtenus des différentes technologies photovoltaïques existantes au niveau de laboratoire ou industrialisé depuis 1975 jusqu'à aujourd'hui.

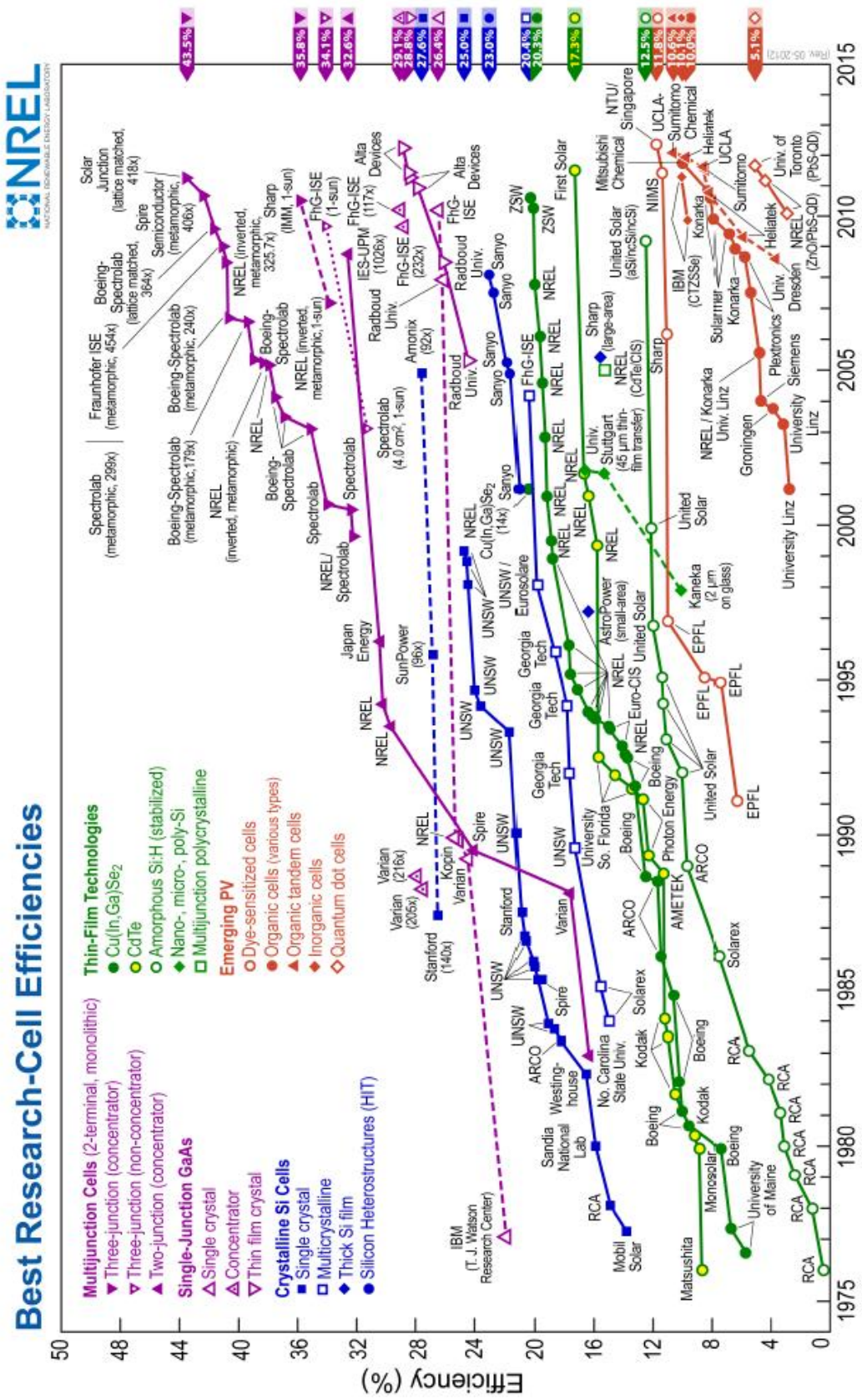


Figure 6. Récapitulatif des meilleures performances obtenues des différentes technologies photovoltaïques existantes au niveau de laboratoire ou industrialisé depuis 1975 jusqu'à aujourd'hui [11,19].

## 1.4. Zoom sur la cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS

La bonne stabilité du matériau CIGS, sa tolérance aux impuretés, son fort coefficient d'absorption son gap direct ainsi que son faible coût sont les points clés de l'émergence de cette filière.

### 1.4.1. Configurations substrate et superstrate

Comme toutes les filière de cellules en couches minces citées précédemment, les cellules solaires à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) peuvent être aussi élaborées dans les deux configurations substrate et superstrate [20]. La **Figure 7** montre les deux types de configurations de ces cellules. Les deux structures sont composées des éléments suivant :

- ✓ un substrat : le plus utilisé est souvent le verre sodé;
- ✓ une fenêtre optique ou électrode transparente conductrice (OTC) (pulvérisation cathodique): elle doit combiner les deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transmission optique (ITO ou ZnO dopé n);
- ✓ une couche tampon (Chemical Bath Deposition CBD): couche isolante intermédiaire entre la fenêtre optique et la couches absorbante, doit être de type n pour assurer la jonction avec l'absorbant (ordre d'épaisseur 50 à 100 nm) (matériau standard utilisé CdS);
- ✓ une couche absorbante (CIGS) (co- évaporation): l'épaisseur peut varier de 1 à 3  $\mu\text{m}$ ;
- ✓ un contact métallique arrière souvent avec le molybdène (Mo) (pulvérisation cathodique);
- ✓ une grille métallique avant : pour une bonne collecte de courant souvent avec un alliage de (aluminium-nickel) (Al-Ni) (pulvérisation cathodique).

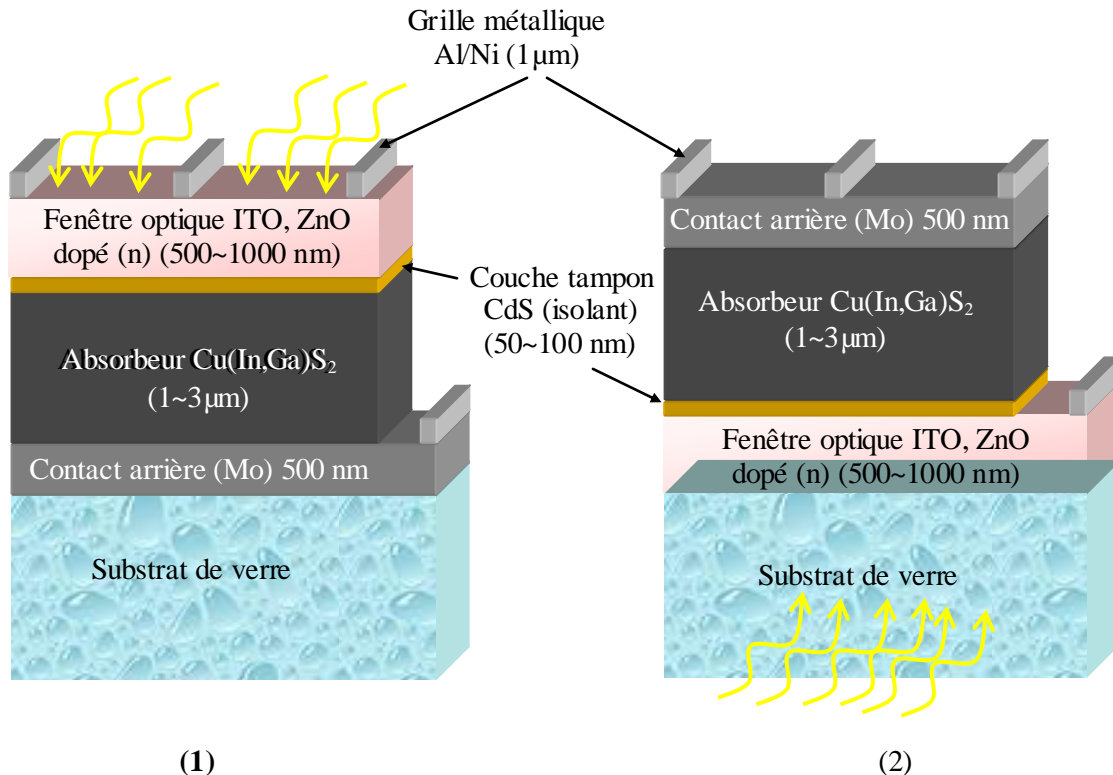
Les propriétés des couches absorbantes CIGS, de la couche tampon CdS ainsi que les couches fenêtres optique seront abordées en détail dans la suite de cette étude.

### 1.4.2. Couche Absorbante

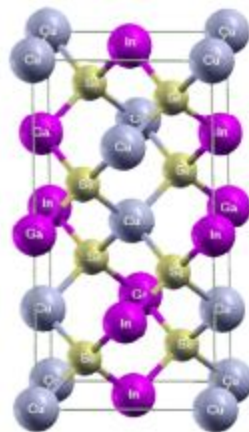
#### 1.4.2.1. Propriétés physiques de l'absorbant CIGS

Les composés ternaires I-III-VI<sub>2</sub> sont des semi conducteur qui se cristallisent suivant deux formes allotropiques bien connues, la sphalérite et la chalcopyrite. Cette dernière est la plus stable thermodynamiquement et donc la plus souhaitable pour les applications photovoltaïques [21]. La structure tétragonale chalcopyrite est formée de deux structures zinc blende dans le quel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de groupe VI (Se, S) (anions) et chaque atome du groupe VI est lié tétraédriquement à deux atomes du groupe I (Cu) et deux atome du groupe III (In,Ga) (cations).

Dans le cas du CIGS, le site des atomes de groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. La **Figure 8** présente la structure chalcopyrite du CIGS [22].



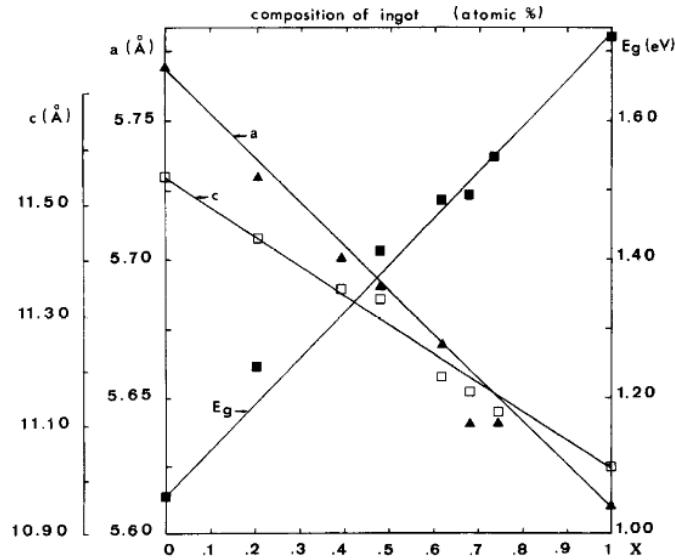
**Figure 7.** Schéma de principe d'une photopile a base de CIGS, (1) configuration « substrate » et (2) configuration « superstrate ».



**Figure 8.** Structure chalcopyrite du matériau CIGS [23].

La **Figure 9** montre l'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que l'énergie de gap  $E_g$  du composé  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  en fonction de la composition  $x$  de Ga. L'évolution de ces trois paramètres est quasi linéaire. Ce qui veut dire que l'élément de Ga s'incorpore avec succès dans la matrice du

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , on dit donc que la loi de Vegard est respectée et par conséquent ces composés  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  peuvent être assimilés à des solutions solides.



**Figure 9.** Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que l'énergie  $E_g$  du CIGS en fonction de la composition  $x$  de Ga [24].

Le ration  $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de  $x$  entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la loi empirique suivante [22] :

$$E_g = 1,035 + 0,65x - 0,264(1 - x) \quad (3)$$

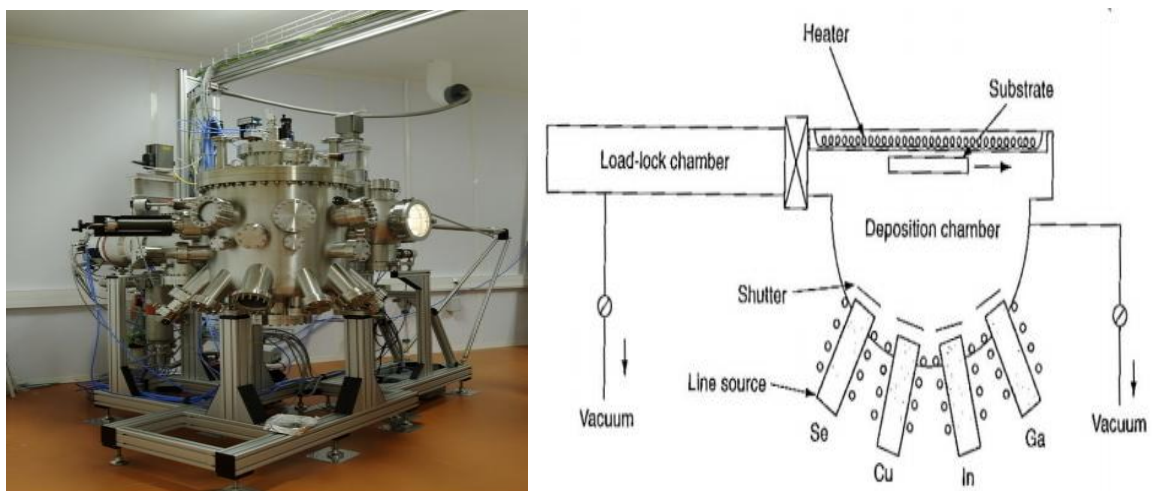
Le CIGS est donc un matériau dont son énergie de gap direct  $E_g$  peut être ajustée entre 1.035 eV et 1.86 eV en fonction du taux de gallium. La valeur de l'énergie de gap de CIGS influe d'une manière très significative sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS, du point de vue de l'absorption, il est préférable d'avoir une valeur de  $E_g$  réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueur d'onde). Il en résulte un courant ( $J_{sc}$ ) plus important délivré pour la cellule solaire. Cependant, c'est la valeur de  $E_g$  qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire de trouver un compromis idéal entre le courant et la tension. Les différents travaux expérimentaux publiés dans le domaine de cellules solaires à base de CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1,2 eV, ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30% [22,25].

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est de type p avec des concentrations de trous majoritaires comprises entre  $10^{16}$ - $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [25,26]. Ce type de dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs (dopage intrinsèque). Ces niveaux accepteurs sont

principalement dus aux lacunes de cuivre ( $V_{Cu}$ ) et d'indium ( $V_{In}$ ), ainsi qu'aux substitutions d'indium par le cuivre ( $Cu_{In}$ ). Cependant le dopage p du CIGS est essentiellement lié au ( $V_{Cu}$ ) vu que leur niveau (0,03 eV) est très proche du maximum de la bande conduction [22].

Parmi les différentes méthodes d'élaborations des couches absorbantes de CIGS, la Co-évaporation sous vide par le procédé three-stage (méthode déjà industrialisée) est considérée la plus prometteuse (utilisée) pour l'élaboration des dispositifs photovoltaïques les plus performants. Comme on l'a déjà cité précédemment, le meilleur rendement enregistré récemment en laboratoire qui atteint les 21,7% est obtenu avec cette technique [17]. Son principe de base consiste à évaporer sous un vide poussé, les trois éléments purs et solides (cuivre, indium et gallium) sous un flux de sélénium et à condenser les flux moléculaires obtenus sur un substrat chauffé.

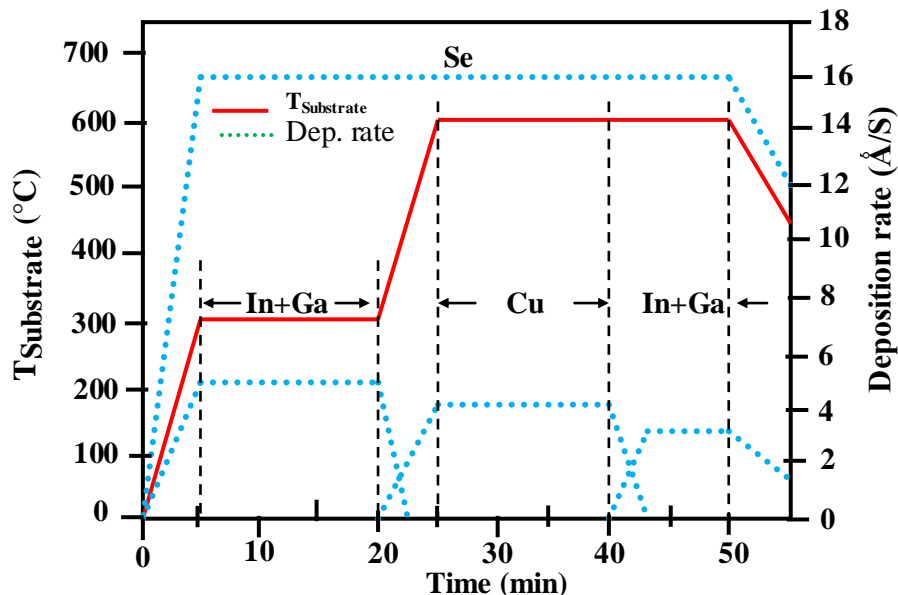
La **Figure 10** montre un schéma du procédé de co-évaporation des couches minces de  $CuInGaSe_2$  à partir de sources élémentaires de Cu, In, Ga et Se. Les matériaux purs à déposer sont placés sous forme solide dans des creusets portés à haute température. La température des creusets conditionne les flux de vapeur de chaque élément et donc la composition du dépôt. Un vide poussé est nécessaire pour permettre aux flux de vapeur d'atteindre le substrat et pour éviter les impuretés. Le substrat est porté à une température permettant la diffusion des éléments et le contrôle de la croissance cristalline du matériau au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives.



**Figure 10.** Dispositif de co-évaporation et son schéma de principe pour l'élaboration des couches minces de  $CuInGaSe_2$  [27].

Afin d'assurer la bonne stœchiométrie et cristallisation du composé CIGS, le processus de dépôt est divisé en trois étapes présentées en **Figure 11** [27]. Lors de la première étape, un dépôt de  $(In,Ga)_2Se_3$  est obtenu sur un substrat recouvert de molybdène à 300-350 °C. Une deuxième étape de dépôt de Cu et Se permet d'obtenir une couche riche en cuivre et d'initier la croissance de gros grains, alors que le procédé se termine par un dépôt riche en indium et gallium pour assurer les bonnes propriétés électroniques de la couche. Les dernières étapes sont effectuées avec une température de

substrat de 550 à 600 °C. Le refroidissement se fait sous vapeur de Se. L'avantage de cette technique est de pouvoir ajuster facilement la composition, et d'obtenir des films de haute cristallinité avec peu d'impuretés. Mais le changement d'échelle pour obtenir de grands panneaux reste difficile, et la technique est coûteuse en énergie à cause du vide poussé (de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar). De plus, elle ne permet qu'une utilisation partielle des matériaux utilisés dans les creusets d'évaporation puisque le matériau se dépose aussi sur les parois de l'évaporateur.



**Figure 11.** Flux des métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation.

### 1.4.3. Couches tampon dans l'empilement photovoltaïque CIGS

Une couche tampon (CT) est constituée d'un matériau en film très mince dont l'épaisseur est comprise entre 50 à 100 nm. Dans une photopile, elle est située entre la couche absorbante et la fenêtre optique. Sans la présence de CT, dans une structure photovoltaïque, une jonction pn peut se former entre l'absorbant et la fenêtre optique, cependant son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, pour la réalisation d'une photopile, il est nécessaire d'introduire une couche tampon intermédiaire entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule.

#### 1.4.3.1. Rôle des couches tampon dans les cellules solaires à base de CIGS

Les effets bénéfiques du point de vue, électronique, technologique, chimique et physique de la couche tampon dans la cellule solaire à base de CIGS sont respectivement les suivants :

- ✓ diminuer l'influence néfaste des courants de court circuit entre l'absorbant et la fenêtre optique OTC (couche tampon résistive) ;
- ✓ protéger la surface de l'absorbant durant le dépôt de la fenêtre optique par rf-sputtering ;
- ✓ passiver la surface du CIGS ou même la doper ;

✓ affecter la structure de bandes (alignement des bandes de couche tampon/ absorbeur) et améliorer le rendement de la photopile à base de CIGS.

### 1.4.3.2. Critères de sélection d'une couche tampon

Une couche tampon doit répondre à certains critères de sélection afin de réaliser une bonne jonction avec l'absorbeur. Elle doit satisfaire les propriétés électriques, optiques et structurales suivantes [28] :

- ✓ une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de type p ;
- ✓ une conductivité plus faible que celle de la couche absorbante de l'ordre de  $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$  (souhaitable pour éviter les effets de fuites de courant) ;
- ✓ une très bonne morphologie de surface, très homogène et compacte pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante ;
- ✓ un bon accord de paramètre de maille entre la couche tampon et l'absorbeur afin d'éviter les états d'interface qui provoquent la recombinaison des porteurs ;
- ✓ une large bande interdite permettant de transmettre et d'alimenter un maximum de photons à l'absorbeur CIGS.

### 1.4.3.3. Différents type de couches tampons utilisés dans les cellules solaires à base de CIGS

#### 1.4.3.3.1. Couche tampon CdS standard

Le sulfure de cadmium (CdS) est un semi-conducteur qui se forme suivant deux types de structures, la cubique zinc blende (sphalérite) avec un paramètre de maille  $a = 5\text{Å}$  et la structure hexagonale (wurtzite) avec ses deux paramètres de maille  $a = 4,135\text{Å}$  et  $c = 6,74\text{Å}$ . Ce matériau est considéré comme un matériau standard utilisé jusqu'à présent comme couche tampon dans des cellules photovoltaïques à base du CIGS. Philip Jackson et al. [17] n'ont pas cessé l'optimisation du rendement de cellules à base du CIGS et en utilisant toujours la couche tampon CdS élaborée par la méthode de dépôt de bain chimique (CBD). Cette méthode consiste à immerger l'échantillon dans une solution chauffée à  $80\text{°C}$  pendant 11 min sous agitation. La solution utilisée contient les composants suivants (voir récapitulatif sur **Tableau 1**) [22]:

composé	Formule	Rôle	Concentration
Acétate de cadmium	$Cd(CH_3CO_2)_2$	Précurseur de Cd (sel)	1,094 g/l
Thiorée	$SC(NH_2)_2$	Précurseur de S	1,54 g/l
Ammoniaque	$NH_4^+$	Agent complexant	40 ml/l

**Tableau 1. Composés du bain chimique d'élaboration du CdS.**

Les couches minces de CdS d'épaisseur de 50 nm obtenues par ce procédé sont de type n. Elles permettent un bon recouvrement de la surface du CIGS et la diffusion du cadmium dans le

volume de l'absorbeur permet la formation de la jonction enterrée. Les molécules d'ammoniaque  $\text{NH}_4^+$  qui intervienne dans la solution de bain chimique permettent la gravure des oxydes natifs présents en surface de CIGS.

Cependant, ce matériau présente certains inconvénients notamment du point de vue de ses propriétés optiques (il a un faible gap  $\sim 2.4$  eV [29]) et parmi les critères de sélection d'une couche tampon qu'on a cité précédemment, il serait intéressant d'avoir une large bande interdite pour pouvoir récupérer le maximum de photons dans l'absorbeur. Malgré les meilleurs rendements des cellules photovoltaïques obtenus avec des couches tampon CBD-CdS, il semble que dans le cas de la configuration superstrate, le rendement de la photopile décroît en raison des phases secondaires indésirables telles que  $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$  qui prennent naissance à l'interface CdS/CIGS pendant le dépôt de la couche absorbante CIGS à  $450^\circ\text{C}$  [30,31]. Ces phases secondaires qui apparaissent à l'interface CdS/CIGS peuvent avoir des forts gaps comparés au gap du volume de l'absorbeur CIGS. Ce qui peut limiter l'absorption optique de l'absorbeur et donc réduire la réponse spectrale de la photopile à base de CIGS [28].

Etant donné que le cadmium est un matériau très toxique pour l'environnement, trouver des matériaux alternatifs pour la couche tampon CdS est l'objectif de plusieurs recherches scientifiques lancées dans ce domaine depuis 1992 [28]. Les efforts fournis pour le développement des couches tampons sans cadmium n'ont pas cessé de s'intensifier de plus en plus ces dernières années, les raisons sont multiples et elles sont résumées comme suit [32]:

- ✓ les risques environnementaux escomptés découlant de la mise en œuvre d'un processus CBD-CdS dans une ligne de production de modules photovoltaïques CIGS ;
- ✓ des problèmes technologiques attendus causés par l'intégration de la technique Chemical Bath Deposition (CBD) dans la chaîne de fabrication des photopiles sous vide (plus d'états d'interface) (CBD technique de dépôt incompatible avec la chaîne de fabrication des modules CIGS sous vide) ;
- ✓ la possibilité d'augmenter le courant photo généré dans la région spectrale 350-550 nm, d'où l'augmentation des rendements de photopiles à base du CIGS ;
- ✓ la prohibition du cadmium dans les équipements électriques ou électroniques par la loi réglementaire dans certains pays qui peut influencer sur la commercialisation des modules photovoltaïques à base de CIGS contenant le cadmium.

#### **1.4.3.3.2. Couches tampon alternative**

- ✓ **In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Le sulfure d'indium existe sous trois phases cristallographiques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . La phase la plus stable est celle de  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ . Elle se cristallise suivant une structure tétragonale pour des températures de dépôts inférieures à 693K [33]. Sa bande interdite peut varier de 2.0 à 3.9 eV en fonction de méthodes

d'élaboration [34]. Un meilleur rendement de 16.4% est obtenu pour des photopiles à base Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> élaborées par ALCVD avec une couche tampon de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée par Atomic Layer Deposition (ALD) [35].

Le maximum de rendement d'une cellule solaire à base de CIGS rapporté avec une couche tampon de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est de l'ordre de 13.3 % avec un faible photocourant qui est due à la faible bande interdite du In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> qui est de l'ordre de 1.8 eV [36].

Malgré les bons rendements affichés avec les couches tampons de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mais malheureusement dans ce type de structure le coût d'indium reste un handicap pour leurs synthèse. De ce fait, la recherche s'est orientée vers d'autres candidats intéressants et prometteurs : les matériaux chalcogénures à base de zinc.

#### ✓ ZnS, ZnS (O,OH), ZnSe

La largeur de la bande interdite ( $E_g = 3.8$  eV) du ZnS fait de lui un très bon matériau alternatif pour la couche tampon CdS. Des rendements des cellules solaires de même ordre de grandeurs que ceux des cellules solaires à base de CIGS avec les couches tampon de CdS ont été démontrés par plusieurs études. Les différentes techniques d'élaboration des couches tampon de ZnS rapportées dans la littérature sont : Chemical Bath Deposition (CBD), Atomic Layer Deposition (ALD), Ion Layer Gas Reaction (ILGAR) et l'évaporation. Par exemple, avec le processus Showa Shell, en utilisant la technique CBD, des rendements des cellules solaires de l'ordre de 14-15 % ont été démontrés avec des couches tampon de ZnS d'épaisseurs inférieures à 50 nm avec une couche de ZnO dessus. Par contre, avec le processus Nakada, les rendements obtenus sont entre 17 et 19 % pour des épaisseurs de la couche tampon de ZnS allons 100-120 nm. En effet, cette différence de rendement revient à la méthode d'élaboration de l'absorbeur. Le processus Showa Shell prépare l'absorbeur CIGS par sélénsation et sulfurisation par sputtering à partir des précurseurs métalliques. Par contre, pour le processus Nakada, ils les préparent par « three stage process » [32]. Des rendements de 16 et 18.6% sont aussi respectivement obtenus pour des cellules solaires à base de CIGS avec des couches tampons de Zn(O,S), ZnS(O,OH) élaborées par (CBD) [37].

Des rendement des cellules solaires de 14.2 % ont été obtenu pour des absorbeurs de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> de seimes/ Shell solar avec des couches tampons de ZnS réalisées avec une nouvelle méthode de dépôt Ion Layer Gas Reaction (ILGAR) [32].

#### ✓ ZnO et ZnMgO

D'après les recherches effectuées précédemment, nous constatons que la majorité des couches tampons alternatives répondant aux meilleurs rendements de cellules solaires sont obtenues par la technique CBD. Cependant l'approche de la recherche scientifique ne se base pas seulement sur la réalisation des cellules solaires exemptent de cadmium mais aussi sur l'élaboration des couches tampon avec un procédé plus adéquat (c.a.d d'une manière à ne pas casser le vide durant les étapes

d'élaboration de la structure du dispositif photovoltaïque à base de CIGS). Dans cette direction, des nouveaux composés à base de ZnO ou ZnMgO obtenus avec des méthodes d'élaborations sèches MOCVD et pulvérisation cathodique peuvent être considérés comme alternatifs aux couches tampons CBD-CdS. Les meilleurs rendements des cellules solaires à base de CIGS obtenus avec les couches tampon ZnO et ZnMgO élaborées par pulvérisation cathodique sont respectivement de 15 % et 16.2 % [32]. Un rendement similaire est obtenu avec la même couche tampon de ZnMgO élaborée à partir d'une technique d'élaboration plus coûteuse ALD (Atomic Layer Deposition) [38].

Un faible rendement de 3.9 % est obtenu pour une structure de type verre/Mo/CIGS/ZnMgO/ZnO:Ga dont l'absorbeur, la couche tampon et la fenêtre optique sont élaborés à partir de la même technique de dépôt moins coûteuse et sous air (spray pyrolyse). L'incorporation des impuretés ainsi que la création des états d'interfaces aux jonctions suivantes : l'absorbeur/la couche tampon et la couche tampon / la fenêtre optique induisent des faibles valeurs de tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  et de courant de court circuit  $J_{SC}$  de cette structure [39].

Malgré les bonnes propriétés des différents matériaux alternatifs avec une large bande interdite tels que ( $In_2S_3$ ,  $In_2Se_3$ , ZnS, ZnS (O,OH), ZnSe, ZnO et ZnMgO ) qui sont proposés, la couche tampon CdS, reste jusqu'à présent le matériau le plus répondant aux meilleures performances des cellules solaires à base des chalcopyrites. Cela ne veut pas dire que les couches tampon alternatives proposées ne sont pas pratiques, mais elles ne sont pas encore optimisées pour prendre leurs pleins potentiels.

#### **1.4.4. Fenêtre optique (Transparent Conductive Oxyde TCO)**

Une fenêtre optique est une couche mince qui combine simultanément une bonne conductivité électrique avec une haute transparence dans le domaine du visible et proche infrarouge. De telles propriétés peuvent être conférées aux Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou (TCO) découvert pour la première fois par K. Bakeder au début du 21<sup>ème</sup> siècle (1907) [40]. Les différents matériaux les plus usuels pour cette application sont les oxydes binaires comme: l'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ), l'oxyde d'étain dopé fluor ( $SnO_2:F$ ), l'oxyde d'indium ( $In_2O_3$ ), l'oxyde d'indium dopé étain ( $In_2O_3:Sn$ ) (ITO) ainsi que ZnO non dopé et dopé. La transparence de ces matériaux est liée à la largeur de leur bande interdite qui est de l'ordre de 3 à 4 eV [41], tandis que leur conductivité électrique dépend de la composition des couches (écart ou non à la stœchiométrie) et d'un éventuel dopage.

En plus de l'application de ces matériaux en tant que fenêtres optiques dans les cellules solaires, il faut souligner aussi que le bon compromis entre la transparence optique et la conductivité électrique de ces matériaux leur a attribué une large variété d'applications telles que les écrans plats, les fenêtres antigèle, les fenêtres réfléchissant la chaleur, les miroirs et fenêtres électrochromiques, les écrans de contrôle tactile, protection électromagnétique et dissipation de charges électrostatique, les capteurs de gaz et toutes autres applications optoélectroniques [42].

L'ITO (élaboré par sputtering) est devenu un matériau de premier choix pour la majorité des applications optoélectroniques. Récemment, son utilisation massive comme électrode transparente conductrice dans les cellules solaires à base de CIGS ainsi que dans les écrans plats LCD a provoqué une augmentation considérable du prix de l'indium (80 €/kg à 800 €/kg entre 2001 et 2005) qui reste par ailleurs un élément relativement rare dans l'écorce terrestre et dont les réserves sont non renouvelables [43]. Pour ces raisons, des composés à base d'oxyde de zinc tel que ZnO:Al, Ga, B, V, F, Ge, Zr, Hf, Ti... [42,44] ont été apparus comme candidats pour l'ITO. Les études intensives menées jusqu'à présent sur les films minces de ZnO:Al ont montré une conductivité élevée de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm et une grande transparence (supérieure à 85 %) dans le domaine du visible, comparables à celles des films minces d'ITO. Ces résultats sont obtenus par la méthode sputtering. Cet oxyde transparent conducteur est apparu comme un alternatif prometteur pour l'ITO du fait de sa principale méthode de synthèse (sputtering), de sa non toxicité, son faible coût et son abondance.

Toutefois, ZnO:Al présente une faible stabilité thermique et se détériore lors d'expositions prolongées à l'air ambiant du fait de la démixtion de  $Al_2O_3$  [43,45]. T.Minami et al. [46] et S. Suzuki et al. [47] ont aussi soulevé le verrou de l'instabilité chimique du ZnO:Al et ils ont traité ce problème dans leur étude en co-dopant le ZnO:Al avec le chrome, le cobalt et le vanadium et ils ont trouvé que ces éléments améliorent les propriétés chimiques du ZnO:Al sans altérer ses propriétés électriques et optiques.

Nous avons présenté dans le **Tableau 2** un état d'art des différentes configurations des cellules solaires à base de CIGS avec les principaux matériaux utilisés comme couches absorbantes, tampon et OTC. Nous observons que sur la majorité des configurations rapportées, la recherche s'est basée sur la substitution de la couche tampon CdS en raison de la toxicité du cadmium comme on l'a déjà signalé, mais jusqu'à présent, elle n'a pas donné beaucoup d'importance à la substitution de l'électrode transparente conductrice ZnO:Al par d'autres OTC alternatifs (réalisés par sputtering).

Structure	Eléments des structures solaires à base de CIGS			Résultats des cellules solaires				Réf.
	Absorbeur ( $\mu\text{m}$ )	Couche tampon (nm)	Couche fenêtre optique (OTC) (nm)	$\eta$ (%)	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{\text{OC}}$ (mV)	FF (%)	
Substrate	CuInGaSe <sub>2</sub> (2.5– 3.0) (co-evaporation)	CdS (30-50) (CBD)	ZnO/ZnO:Al 100/(150-200) (Sputtering)	21.7	36.6	746	79.3	17
Substrate	CuInGaSe <sub>2</sub> (2.5– 3.0)	CdS (50) (ALCVD)	ZnO/ZnO:Al (Sputtering)	12.9	46.8	276	71.5	48
Substrate	CuInGaSe <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (50) (ALCVD)	ZnO/ZnO:Al (Sputtering)	12.9	45.7	278	72.6	48
Substrate	CuInGaSe <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (15 mn/200 °C) (Spray)	ZnO/ZnO:Al (Sputtering)	12.4	34.7	502	71	49
Superstrate	CuInS <sub>2</sub> (0.6) (Spray)	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (85) (Spray)	ITO (150) (Sputtering)	9.5	48.2	588	33.5	50
Substrate	CuInGaSe <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (40) (ALCVD)	ZnO/ZnO:Al (Sputtering)	10.8	29.5	592	62	51
Substrate	CuInGaSe <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (120) (electro-deposition)	ZnO/ZnO:Al (Sputtering)	7.1	22.9	614	51	52
-	CuInGaSe <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (30) (ALD)	-	16.4	-	665	-	35
Superstrate	CuIn(Se,S) <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> (Se,S) <sub>3</sub> (electro-deposition)	FTO	2.9	20.8	348	-	53
Superstrate	CuInS <sub>2</sub> (Spray)	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Spray)	SnO <sub>2</sub> :F/TiO <sub>2</sub> (Spray)	1.7	11.2	370	35	54
Superstrate	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> (CSVT)	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (CSS)	SnO <sub>2</sub>	9	30	650	~ 50	55
Substrate	CIS (MOCVD)	Zn(S,O) (MOCVD)	ZnO:B (MOCVD)	10.45	35.7	487	63.3	56
Substrate	CIGSSe	CBD-ZnS	i-ZnO/n-ZnO	13.6	34.4	554.1	73	57
Substrate	CIGSSe	CBD-ZnSe	i-ZnO/n-ZnO	14.4	34.2	577.6	72.7	57
Substrate	CIGS	ZnS (CBD)	ZnO:Al	18.1	34.9	671	77.6	58
-	CIGS (NERL)	ZnS(O-OH) (CBD)	-	17.7	34.05	668	77.73	59
Substrate	CIGS	ZnMgO (150) (ALD)	ZnO:Al	16.2	33.7	640	75.1	38
Substrate	Cu(In <sub>0.80</sub> Ga <sub>0.20</sub> )S <sub>2</sub> (800) (Spray)	Zn <sub>0.76</sub> Mg <sub>0.24</sub> O (100) (Spray)	ZnO:Ga (400) (Spray)	3.9	23	319	53	39
Substrate	CIGSSe	ZnMgO (MOCVD)	i-ZnO/n-ZnO	10.24	32.74	492.5	63.53	60

**Tableau 2.** Différentes configurations des cellules solaires à base de CIGS.

Généralement les cibles industrielles de ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisées pour l'élaboration des électrodes transparentes conductrices pour le photovoltaïque sont de 2% en composition massique de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette composition n'assure pas une bonne mobilité de Hall pour ces électrodes transparentes conductrices [61]. Les chercheurs du laboratoire NERL ont proposé le vanadium comme un dopant alternatif à l'aluminium. Cet élément a été délaissé jusqu'à présent malgré qu'il peut offrir des avantages plus que l'aluminium [61].

T.A. Gessert et al. [62] ont rapporté dans leurs travaux breveté sur « la haute qualité des couches minces de ZnO dopé » des meilleures mobilités ( $42 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) des couches minces de ZnVO de type n, tout en maintenant la concentration en porteurs des électrons à ( $4,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Les résistivités obtenues sont de l'ordre de ( $3,4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) pour une épaisseur de dépôt de ( $\sim 500 \text{ nm}$ ). Les dépôts en été effectué par pulvérisation cathodique rf- magnetron à une température de dépôt de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'hydrogène. Les cibles utilisées est une mixture de poudres de ZnO et de V avec une ration bien précis (1 wt.% en vanadium). Ils ont montré aussi que ces couches de ZnVO présentent une forte stabilité chimique par rapport à celle de ZnO.

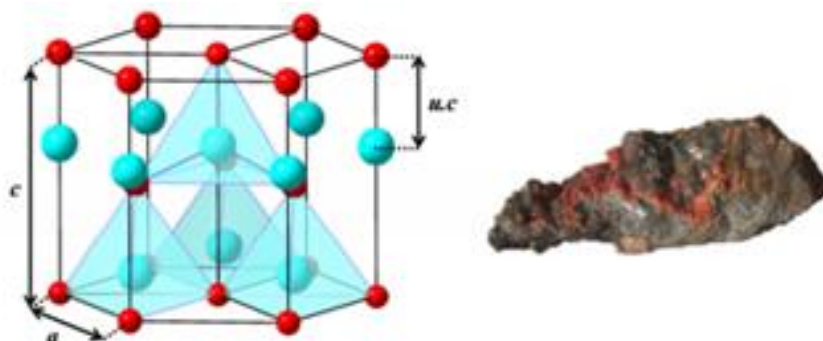
L'optimisation des propriétés optiques du ZnO:V est nécessaire pour qu'elles soient utilisées dans les dispositifs photovoltaïques et actuellement peu de travaux sont effectués sur ce matériau. Dans cette optique on s'est intéressé à l'étude de ce matériau sur une large gamme de concentration allons de 0% jusqu'à 50% en vanadium.

Avant d'entamer notre étude expérimentale dans le chapitre 3, un état d'art sur l'étude de phénomènes physiques intervenant dans les matériaux ZnO et ZnO dopé est nécessaire.

#### 1.4.1.1 Etat de l'art sur ZnO et ZnO dopé

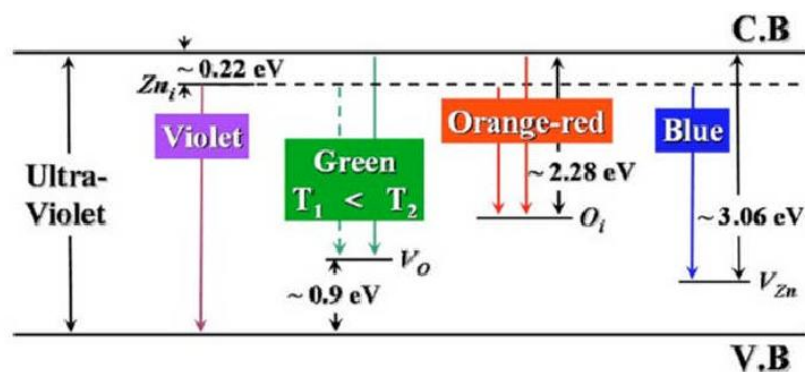
##### 1.4.1.1.1. Propriétés physique du semi conducteur ZnO

L'oxyde de zinc, nommé zincite sous sa forme naturelle, est un semiconducteur binaire II-VI. Il se cristallise suivant une structure hexagonal wurtzite ( $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  et  $c = 5,20 \text{ \AA}$ ) [63-64]. Cette structure est stable thermo-dynamiquement est principalement la plus utilisée dans l'industrie des films minces comme TCO. Elle présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène. Le zinc se situe au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes (voir **Figure 12**) [65]. Deux autres structures du ZnO peuvent être obtenues: la cubique zinc blende (croissance épitaxiale sur un substrat cubique) et la cubique rocksalt (structure NaCl) est plus connue par les géologues est stabilisée à haute pression.



**Figure 12:** Maille conventionnelle de ZnO (atomes de zinc en blue et atome d'oxygène en rouge) et photo d'un cristaux de zincite (natural history museum, London) [65].

La structure de bande électronique du ZnO a été largement étudié par plusieurs approches théoriques et expérimentales [64]. Les résultats obtenus par ces approches ont montré que ce matériau est un semiconducteur à large gap direct ( $\sim 3,4$  eV) [61] à température ambiante. Cette valeur correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultra violet d'environ 380 nm. Il est à noter que la bande de valence du ZnO est essentiellement conférée aux orbitales 2p de l'oxygène et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale 4s de zinc. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales 4s de Zn [66]. La conductivité du ZnO à l'état intrinsèque est de type n. L'origine de cette propriété conductrice s'explique par les défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène ou les atomes de zinc interstitiels qui peuvent apparaître dans le gap de ce matériau. La concentration des porteurs en électrons du ZnO varié entre ( $10^{15}$ - $10^{17}$ .  $\text{cm}^{-3}$ ) [67]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées sont très loin de celles des cristaux simples de ZnO ( $\sim 200\text{cm}^2/\text{V.s}$ ). Le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV) et une très haute transmittance  $T_r \geq 90\%$  avec un indice de réfraction qui varie entre 1,8- 1,9 [63]. L'existence de défauts intrinsèques ou extrinsèques dans un matériau semi-conducteur affecte ses propriétés optiques. Pour remonter la nature des défauts présents dans le matériau du ZnO et montrer sa qualité de cristallisation, des mesures par la photoluminescence (PL) ou la cathodoluminescence (CL) doivent être effectuées [67,68]. L'oxyde de zinc peut montrer deux luminescences distinctes: la première est une émission excitonique appelée également (NBE) near bande emission. Elle est due à la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'un quantum d'énergie supérieure au gap. L'énergie libérée sous forme de photon UV correspond à l'énergie du gap diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton estimée à 60 meV dans ZnO. La longueur d'onde mesurée se situe donc environ à 380 nm à température ambiante. Son apparition va également confirmer la bonne qualité cristalline du matériau. La deuxième luminescence est quant à elle corrélée à la présence de défauts intrinsèques (cette émission appelé aussi DLE (deep level emission) apparaît dans le visible entre 400 et 800 nm. La **Figure 13** montre un schéma de diagramme des positions des énergies de certains défauts intrinsèques (DLE) qui sont émit dans le visible.



**Figure 13.** Diagramme des positions des énergies de certains défauts intrinsèques (DLE) qui émettent dans le visible [67].

#### 1.4.1.1.2. Dépôt de couches minces du ZnO pure

Les couches minces du ZnO peuvent être élaborées par une variété de techniques d'élaboration telles que les méthodes par voies chimique et physique qu'on a déjà détaillées dans le premier chapitre. Cependant, la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique reste la meilleure technique pour le dépôt des couches minces de ZnO essentiellement pour les applications telles que les fenêtres optiques (surface de dépôt supérieur à  $1 \text{ m}^2$ ) [69].

#### 1.4.1.1.3. Dopage du ZnO

L'insertion des atomes d'un élément métalliques dopant M : Al, Ga, B, V, F, Ge, Hf, Ti... dans la matrice du ZnO conduit à un dopage de type n. la substitution partielle des ions de Zn Par les ions M dans la matrice de ZnO permet la création de niveaux donneurs supplémentaires au sein du gap en plus de ceux formés par les défauts intrinsèques. Certains niveaux peuvent même se générer au sein de la bande de condition. Dans ce cas, le matériau se trouve dans un état de dégénérescence (ie le matériau possède un caractère conducteur). La transition vers cet état est conditionnée théoriquement par la concentration en porteurs libre (électrons) selon le critère de Mott [70].

$$n \cdot a_0^* = 0,26 \mp 0,05 \quad (4)$$

$$a_0^* = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{\pi \cdot q^2 \cdot m^*} \quad (5)$$

$n$  représente la concentration en électrons libres (en  $\text{cm}^{-3}$ ),  $a_0^*$  est le rayon de Bohr effectif du matériau, dont la définition est donnée par l'équation (5). Dans cette expression,  $h$  est la constante de Plank (en J.s),  $q$  est la charge de l'électron (en C),  $m^*$  désigne la masse effective de l'électron dans le matériau (en Kg), tandis que  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  désignent respectivement les permittivités du vide et relative du matériau. En règle générale, les concentrations en porteurs libres des oxydes transparents conducteurs sont de l'ordre de  $10^{19}$  -  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Les propriétés électriques des TCO sont définies et mesurées à partir de la théorie de la physique des semi-conducteurs comme suit :

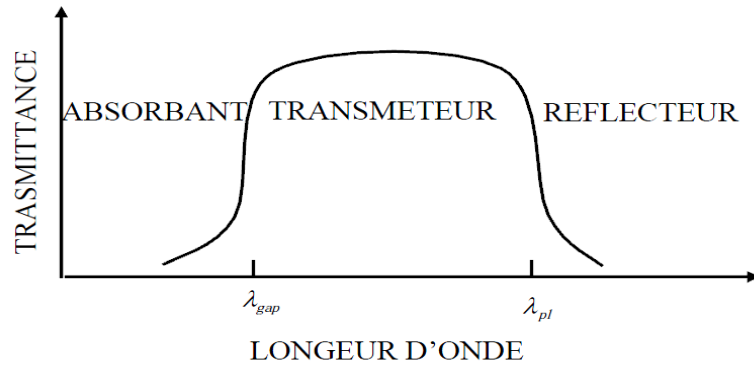
La conductivité  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est définie comme le produit de la densité de porteurs de charges  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), de la mobilité  $\mu$  de ces charges ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $e$ . La résistivité  $\rho$  est définie comme l'inverse de la conductivité et s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

$$\sigma = n\mu e = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

Pour les TCO, souvent on exprime la conduction électrique des échantillons à partir de la résistance surfacique  $R_s$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) qui est définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche  $e$  (nm) suivant la relation suivante :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (7)$$

Par définition, la transmission est un rapport d'intensité de photon incident arrivant sur une surface et ceux qui sont transmis à travers cette surface. Une illustration d'un spectre de transmission d'un OTC est présentée sur la **Figure 14** [71-72]



**Figure 14.** Illustration d'un spectre de transmission d'un OTC:  $\lambda_{gap}$  indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et  $\lambda_{pl}$  longueur d'onde de plasma d'électron libre [71].

Comme le montre la **Figure 14**, la fenêtre optique de l'OTC est limitée par deux longueurs d'onde ( $\lambda_g$  et  $\lambda_{pl}$ ).  $\lambda_g$  est la longueur d'onde correspondante au gap de l'OTC, les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ( $\lambda \leq \lambda_g$ ) seront absorbés par des électrons de la bande de valence pour passer par la suite à la bande de conduction, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). À de fortes longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_{pl}$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_{pl}$  est appelée longueur d'onde de plasma. À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'OTC. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude. Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma  $\omega_{pl}$  suivant la relation suivante [73]:

$$\omega_{pl} = \frac{2\pi c}{\lambda_{pl}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (8)$$

Avec,  $\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8,85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ).

$\epsilon_r$  : permittivité relative du matériau.

$m^*$  : masse effective de l'électron dans le matériau (0,27).

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des OTC. En augmentant la densité de porteurs de charges ( $n$ ), la fréquence de résonance augmente, ce qui implique la diminution de la largeur de la fenêtre optique. Dans ce cas, un bon compromis entre la transparence à la lumière visible et une bonne conductivité électrique est toujours nécessaire dans l'élaboration des OTC. La longueur d'onde plasma de l'ITO peut varier entre 1,7 et 4  $\mu\text{m}$  [74] et celle de ZnO:Al est de l'ordre de 1.6  $\mu\text{m}$  [75].

Il faut souligner aussi que l'augmentation de la concentration des porteurs de charges ( $n$ ) dans les OTC jusqu'à un état de dégénérescence entrainera inévitablement la diminution de la longueur d'onde  $\lambda_g$  d'où l'élargissement de leur gap. Ce phénomène est appelé effet de Burstein –Moss et est schématisé sur la **Figure 15**. La valeur de ce décalage est traduite par l'expression suivante [71] :

$$\Delta E_g = E_g^d - E_g^0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (9)$$

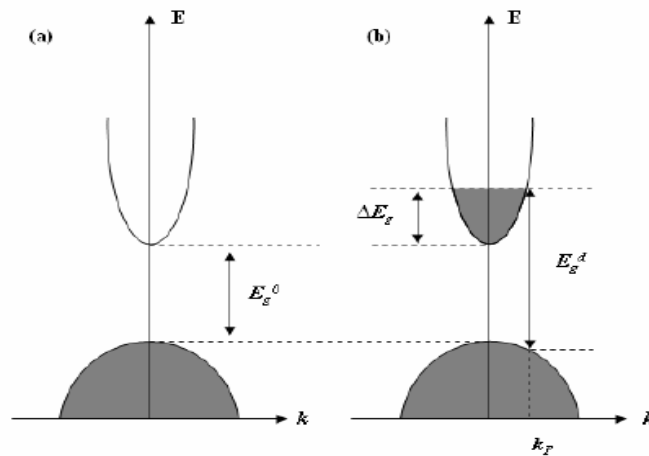


Figure 1.5 : Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés [71].

La mobilité de porteurs est un autre paramètre électrique sur lequel on peut intervenir pour améliorer la conductivité des OTC sans détériorer leurs transparence (ie sans décaler la longueur d'onde de plasma  $\lambda_{pl}$  vers les visible [76]. Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre et d'analyser les différents mécanismes de diffusions intervenant dans la mobilité des porteurs libres des OTC. L'ensemble de ces mécanismes sont exprimés par la formule suivante [77] :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_n} \quad (10)$$

avec,  $\mu$ : mobilité globale des porteurs libres ;

$\mu_g$ : mobilité mis en jeu la diffusion aux joint de grain ;

$\mu_i$ : mobilité due à la diffusion par des impuretés ionisées ;

$\mu_l$ : mobilité due à la diffusion par des phonon induit dans le réseau cristallin ;

$\mu_n$ : mobilité due à la diffusion par des impuretés neutres.

Chaque mécanisme possède son propre modèle, Dans le cas où les mobilités individuelles, induites par les différents mécanismes de diffusion, sont similaires, alors la mobilité globale va être la plus faible que les mobilités individuelles. Par contre, dans le cas où un mécanisme de diffusion cause une plus faible mobilité, il est considéré comme un mécanisme prépondérant et la mobilité globale tend donc vers la faible valeur de mobilité.

Les deux mécanismes de diffusion aux joints de grains et celui par des impuretés ionisées sont respectivement prépondérant pour des concentrations en porteurs libres  $n_e > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [70] et  $n < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [77]. Leurs modèles mathématiques sont respectivement exprimés par les expressions suivantes:

$$\mu_g = \frac{|Q|D}{\sqrt{2\pi m^* k_B T}} \exp\left(-\frac{E_b}{K_B T}\right) \quad (11)$$

avec:

$D(\text{cm})$ : le diamètre du grain ;

$Q(\text{C})$ : la charge du piège à porteurs libres ;

$k_B (\text{J K}^{-1})$ : la constante de Boltzmann ;

$T(\text{K})$ : la température ;

$E_b(\text{J})$ : la barrière énergétique handicapant la circulation des porteurs libres ;

Le mécanisme de diffusion des joints de grains pourrait influencer fortement la mobilité globale du matériau dans le cas où la taille de grains d'un matériau considéré est comparable au libre parcours moyen des porteurs libres  $l$  (en cm) [77]. Ce libre parcours moyen des électrons libres dans les couches minces semi-conductrices est calculé suivant la formule suivante [77] :

$$l = \left(\frac{h}{e}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \mu \quad (12)$$

avec:

$l$ : le libre parcours moyen des électrons libres (cm) ;

$h$ : la constante de Plank ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) ;

$e$  : charge électrique (  $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$  ) ;

$n$  : la concentrations des porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ ) ;

$\mu$ : la mobilité des porteurs ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ).

$$\mu_i = \left( \frac{2}{m_c^*} \right)^{1/2} \frac{\varepsilon^{1/2} E_F^{3/2}}{\pi e^3 N_i Z^2} \left[ \ln \left( 1 + \frac{\varepsilon E_F}{Z e^2 N_i^{1/3}} \right) \right]^2 \quad (13)$$

avec:

$m_c^* = 0.38m_0$  : masse effective de l'électron dans la bande de conduction ;

$E_F$ : énergie de fermi ;

$\varepsilon$  : constante diélectrique statique ;

$e$  : charge électrique ;

$Z$  : la valence des ions ;

$N_i$  : concentration des centres de diffusion ionique, équivalente à la concentrations des porteurs libre  $n_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

## 2.1. Conclusion partielle

Dans ce chapitre nous avons présenté, dans en premier temps, un aperçu sur l'historique de l'énergie photovoltaïque, le principe de fonctionnement d'une photopile ainsi que les différentes filières de cellules solaires commercialisées et celles qui sont en cours de recherche au niveau des laboratoires. Nous avons montré aussi leurs différents rendements affichés au laboratoire. Dans un second temps, nous avons fait un zoom sur la filière CIGS en développant les différents éléments (absorbeur, couche tampon et fenêtre optique) de sa structure. Nous avons étudié les propriétés physiques de chaque élément. Cette étude bibliographique nous permis d'une part de soulever les verrous rencontrés au niveau de la couche tampon CdS et la fenêtre optique à base de L'ITO ou ZnO:Al qui demeurent jusqu'à présent les plus utilisées dans cette filière. Et d'autre part de poser la question sur la nature et la qualité du matériau qui peut remplacer ces deux matériaux qui cause de problèmes au niveau de la structure de la cellule solaire à base de CIGS. Les solutions proposées pour résoudre ces deux points feront l'objet de notre étude.

## Bibliographie

- [1] P Wolfe, Solar Photovoltaic Projects in the Mainstream Power Market, Ed. Routledge, newyork (2013).
- [2] G.W.A. Drummer, Electronic Inventions and Discoveries: Electronics from its earliest beginnings to the present day, Ed. London (1997).
- [3] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Edition. Masson, Paris (1987).
- [4] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques, Edition Dunod, Paris (2009).
- [5] W. Hörig, A. Frieser, Exper. Techn. Phys. 19 (1971) 337.
- [6] J.I. Pankov, Prentice-Hall Inc. Englewood N.J. (1971) 36.
- [7] A. Bouloufa, Etude et Caractérisation des Semi-conducteurs Ternaires et Quaternaires  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  par Spectroscopie Photo acoustique, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département d'Electronique, Option : Electronique, Université de Sétif, (2007).
- [8] V. Froget, Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Spécialité Génie Energétique, Institut des Sciences et technologies , Paris Tec, (2012).
- [9] [http://srcae.rhonealpes.fr/static/cms\\_page\\_media/24/Rapport\\_Phase\\_1.pdf](http://srcae.rhonealpes.fr/static/cms_page_media/24/Rapport_Phase_1.pdf).
- [10] S.M. Iftiqar, J. Jung, H. Park, J. Cho, C. Shin, J. Park, J. Jung, S. Bong, S. Kim, J. Yi, Effect of light trapping in an amorphous silicon solar cell, Thin Solid Films 587 (2015) 117-125.
- [11] J. Fang, Z. Chen, N. Wang, L. Bai, G. Houn , X. Chen, C. Wei, G.Wang, J. Sun, Y. Zhao, X. Zhang, Improvement in performance of hydrogenated amorphous silicon solar cells with hydrogenated intrinsic amorphous silicon oxide p/i buffer layers, Solar Energy Materials & Solar Cells 128 (2014) 394–398.
- [12] S. Kim, J.W. Chung, H. Lee, J. Park, Y. Heo, H. M. Lee, Remarkable progress in thin-film silicon solar cells using high-efficiency triple-junction technology, Solar Energy Materials & Solar Cells 119 (2013) 26–35.
- [13]<http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpement-durable-cellules>.
- [14] A. Slaoui, Matériaux et technologies pour le photovoltaïque, état de l'art et perspective, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur, de l'Informa.

- [15] M. A. Contreras, M. J. Romero, R. Noufi, Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> materials used in record performance solar cells, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 51–54.
- [16] Z. H. Li, E. S. Cho, S. J. Kwon, Properties of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers deposited by electron-beam evaporation method for solar cells, *Current Applied Physics* 11 (2011) 28-33.
- [17] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *Phys. Status Solidi RRL* (2014) 1–4.
- [18] I. Bouchama, Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2011).
- [19] <http://www.nrel.gov>.
- [20] C. S. Solanki, *Solar Photovoltaics : Fundamentals Technologies and applications*, PHI learning private limited, New Delhi, (2009).
- [21] M. Yamagushi, Radiation resistance of compound semiconductor solar cells, *j.appl.phy.*78 (1995) 1476-1480.
- [22] C. Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS substrats métalliques, Thèse de Doctorat, Spécialité, Matériau, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, Université de Grenoble, (2013).
- [23] M. D. Gerngro, J. Revery, CIS/CIGS Based thin-film solar cells, Faculty of Engineering University of Kiel, : reference lien internet:file:///C:/Users/HACENE/Downloads/CIS-CIGS%20based%20thin film%20solar%20cells%20(2).pdf.
- [24] G. Masse, K. Djessas, Study of CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> and CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Te compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 52, (1991) 999-1004.
- [25] A. O. Pudov, Impact of secondary barriers on CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells operation, These de Doctorat, Departement de physique, Univeristé de Colorado, (2005).
- [26] S. S. Schmidt, Microscopic properties of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> thin film solar cells studies by transmission electron microscopy, Thèse de Doctorat, Faculté d'Électronique et d'Informatique, Université Berlin, (2011).
- [27] L. Ribeaucourt, Electrodeposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Spécialité Electrochimie et Matière Condensée, (2011).
- [28] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bucheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Bjorkman, S. Spiering, A.N. Tiwari and T. Törndahl, Buffer layers and transparent conducting oxides

for chalcopyrite  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  based thin film photovoltaics: present status and current developments, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, (2010) 411–433.

[29] T. Nakada, T. Kume, T. Mise, A. Kunioka, Superstrate-Type  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  Thin Film Solar Cells with  $\text{ZnO}$  Buffer Layers, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998), 499-501.

[30] T. Minemoto, S. Harada, H. Takakura,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  superstrate-type solar cells with  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  buffer layers, *Current Applied Physics* 12 (2012) 171-173.

[31] Y.E. Romanyuk, K.M. Yu, W. Walukiewicz, Z.V. Lavrynyuk, V.I. Pekhnyo, O.V. Parasyuk, Single crystal growth and properties of  $\gamma$ -phase in the  $\text{CuInSe}_2+2\text{CdS}\Leftrightarrow\text{CuInS}_2+2\text{CdSe}$  reciprocal system, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1495–1499.

[32] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Buffer layers in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells and modules, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 99–109.

[33] R. Ranjith, T.T. John, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumara, T. Abeb, Y. Kashiwaba, Post-deposition annealing effect on  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films deposited using SILAR technique, *Materials Science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 49–55.

[34] K. Otto, A. Katerski, A. Mere, O. Volobujeva, M. Krunks, Spray pyrolysis deposition of indium sulphide thin films, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3055–3060.

[35] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003) 437–443.

[36] A. O. Pudov, impact of secondary barriers on  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solar cell operation, dissertation, for the Degree of Doctor of philosophy, colorado state University, Fort Collins, Colorado, (2005).

[37] S. Spiering, D. Hariskos, S. Schrfder, M. Powalla, Stability behaviour of Cd-free  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar modules with  $\text{In}_2\text{S}_3$  buffer layer prepared by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 195–198.

[38] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, A. Hultqvist, J. Kessler, M. Edoff, Optimization of ALD- $(\text{Zn,Mg})\text{O}$  buffer layers and  $(\text{Zn,Mg})\text{O}/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  interfaces for thin film solar cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6024–6027.

[39] P. Prathap, A. Suryanarayana Reddy, G. Ramachandra Reddy, R.W. Miles, K.T. Ramakrishna Reddy, Characterization of novel sprayed  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  films for photovoltaic application, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 1434–1436.

[40] R G. Gordon et al., Application and processing of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25 (2000) 53.

- [41] F. Sylvie, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [42] D. S. GINLEY, Handbook of Transparent Conductors, Edition. Springer, New York, (2010).
- [43] M. Lalanne, Etude de phases delafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ : vers de nouveau TCO de type p, Thèse de Doctorat, Spécialité Science et Génie des Matériaux, Université de Toulouse, (2010).
- [44] I. Trenque, Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR, Thèse de Doctorat, Spécialité : physico-chimie de la matière condensée, Université Bordeaux 1, (2013).
- [45] Y. Igasaki, H. Saito, The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f. reactive sputtering, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 223-230.
- [46] T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata, Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 398–399 (2001) 53-58.
- [47] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, T. Minami, Transparent conducting V- co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 434 (2003) 14-19.
- [48] S. Spiering , A. Eicke , D. Hariskos , M. Powalla , N. Naghavi , D. Lincot, Large-area Cd-free CIGS solar modules with  $\text{In}_2\text{S}_3$  buffer layer deposited by ALCVD, *Thin Solid Films* 451– 452 (2004) 562–566.
- [49] S. Buecheler , D. Corica , D. Guettler , A. Chirila , R. Verma , U. Müller , T.P. Niesen, J. Palm, A.N. Tiwari, Ultrasonically sprayed indium sulfide buffer layers for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2312–2315.
- [50] T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abeb, Y. Kashiwa,  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5 % efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 27–36.
- [51] S. Spiering, D. Hariskos , M. Powalla , N. Naghavi , D. Lincot, Cd-free  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar modules with  $\text{In}_2\text{S}_3$  buffer layer by ALCVD, *Thin Solid Films* 431– 432 (2003) 359–363.
- [52] T. Todorova, J. Carda, P. Escribano, A. Grimm, J. Klaer , R. Klenk, Electro deposited  $\text{In}_2\text{S}_3$  buffer layers for  $\text{CuInS}_2$  solar cells, *Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1274–1278.
- [53] S. Ikedan , R. Kamai, S. M. Lee, T. Yagi, T. Harada, M. Matsumura, A superstrate solar cell based on  $\text{In}_2(\text{Se,S})_3$  and  $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$  thin films fabricated by electrodeposition combined with annealing, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1446–1451.

- [54] T. Ryo, D. C. Nguyen, M. Nakagiri, N. Toyoda, H. Matsuyoshi, S. Ito, Characterization of superstrate type CuInS<sub>2</sub> solar cells deposited by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7184–7188.
- [55] K. Djessas, A. Abatchou, G. Massé, Diffusions in (In,Se)–Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin film structures, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5710-5715.
- [56] I. H. Choi, The preparation of a CuInSe<sub>2</sub> solar cell by metal organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 525 (2012) 137–140.
- [57] A. Ennaoui, W. Eisele, M. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg, Highly efficient Cu(Ga,In)(S,Se)<sub>2</sub> thin film solar cells with zinc-compound buffer layers, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 335–339.
- [58] T. Nakada, M. Mizutani, 18 % efficiency Cd-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells Fabricated using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers, *Jpn.J.Appl.Phys.*41 (2002) 165-167.
- [59] R. N. Bhattacharya, K. Ramanathan, L. Gedvilas, B. Keyes, Cu(Ga,In)(S,Se)<sub>2</sub> thin film solar cells with ZnS(O,OH), Zn-Cd-S(O,OH) and CdS buffer layers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1862-1864.
- [60] F.Y. Meng, Y. Chiba, A. Yamada, M. Konagai, Growth of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films with single wurtzite structure by MOCVD process and their application to Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub> solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1887–1891.
- [61] S.J.C. Irvine, *Materials Challenges: Inorganic Photovoltaic Solar Energy*, ISSN: 2044-0774, Royal Society of Chemistry 2015, book RSC Energy and Environments Serie N° 12.
- [62] T.A. Gessert, J.N. Duenow, T. Barnes, T.J. Goutts, High quality doped ZnO thin films, Patent Application Publication (2001)10F4 US 2010/017/082A1.
- [63] C.F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Edition : Springer Heidelberg Dordrecht, London, New york, (2010).
- [64] [http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527408134\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527408134_c01.pdf).
- [65] T. LE Bahers, Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Ecole Doctorale Chimie Physique et Analytique de Paris VI (ED388), (2011).
- [66] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Spécialité "Énergétique, Génie des Procédés", Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers), (2009).

- [67] D. Weng, Fabrication and characterization of ZnO related materials thin films for optical device application, Thèse de Doctorat, Departement of Electronic and Photonic System and Engineering, Université Kochi, Japan, (2012).
- [68] D. Hapiuk, ZnO nanostructuré: étude expérimentale de l'autoorganisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées, Thèse de Doctorat, Spécialité : Physique de la Matière Condensée, Université Claude Bernard Lyon 1, (2006).
- [69] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film, ISBN 978-3-54073611-0. Edition : Springer Berlin heidelberg, New york, USA, (2008).
- [70] V. Froget, Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Spécialité Génie Energétique, Institut des Sciences et Technologies , ParisTec, (2012).
- [71] J.M. Dekkers, Transparent conducting oxides on polymeric substrates by Pulsed Laser Deposition, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands (2007).
- [72] A. el Hadj, Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques, Thèse de Doctorat, Discipline Electronique de Haute Fréquence, Photonique et Système, Université de Limoges, (2013).
- [73] P. Drude, Annalen Der physik 306, 566 (1900).
- [74] P. K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakrabort, K. Ortner, V. Hock, S. Korder, Effects of tin on IR reflectivity, thermal emissivity, Hall mobility and plasma wavelength of sol-gel indium tin oxide films on glass, Materials Letters 57 (2003) 2326 –2332.
- [75] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwit, H. Murat, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, Thin Solid Films 377-378 (2000) 798-802.
- [76] L. W. Rieth, Sputter deposition of ZnO thin films, Dissertation , University of Florida, (2001).
- [77] M. Wua, S. Yu, G. Chen, L. He, L. Yang, W. Zhang, Structural, optical, and electrical properties of Mo-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, Applied Surface Science 324 (2015) 791–796.

*Chapitre 3*

*Procédures Expérimentales & Techniques*  
*de Caractérisation*

## 1.1. Introduction

Dans un premier temps, nous allons développer dans ce chapitre les procédés de synthèse de notre matière première  $Zn_{1-x}V_xO$  et d'élaboration des couches minces OTC et des couches tampon par une seule technique de dépôt à partir de ce seul composé  $Zn_{1-x}V_xO$  en jouant juste sur la teneur en vanadium ainsi que les conditions d'élaboration. Il sera intéressant de noter que dans la bibliographie, le peu de travaux rapporté sur ce matériau ont montré qu'il a été élaboré à partir de deux cibles séparées, celle de  $ZnO$  plus quelques pièces de vanadium [1,2] ou par une autre cible de poudres de  $V_2O_5$  [3]. A notre connaissance, le développement des couches de  $Zn_{1-x}V_xO$  à partir d'une seule cible pour les fortes teneurs en vanadium n'a jamais été abordé dans la littérature. L. El Mir et al. [4] sont les premiers auteurs qui ont entamé cette recherche sur les faibles teneurs en vanadium pour des applications OTC mais les propriétés optoélectroniques de ce dernier nécessitent encore des améliorations.

Dans un second temps, nous présenterons les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser les propriétés physico chimiques des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  synthétisées et des couches minces élaborées à partir de ces nanoparticules.

## 1.2. Choix de l'association du procédé sol gel avec la méthode (PVD- RF magnétron sputtering)

Nous avons choisi de synthétiser notre matière première de  $Zn_{1-x}V_xO$  comme poudre nanométrique par le procédé sol gel dans le but de maîtriser la teneur de vanadium dans nos poudres dès le départ en travaillant sur une gamme de teneur en vanadium plus large ( $0 \leq x \leq 0.50$ ). Le choix de ce procédé est justifié aussi pour des raisons de coût et du respect de l'environnement. Ce procédé de synthèse nous permettra de surmonter la barrière des coûts élevés des cibles industrielles. Un travail minutieux est à considérer en associant le procédé sol gel et la méthode de pulvérisation cathodique rf-magnétron pour définir les meilleures conditions d'élaboration de nos couches de  $Zn_{1-x}V_xO$  afin qu'elles répondent aux critères d'un OTC et d'une couche tampon pour une double application photovoltaïque.

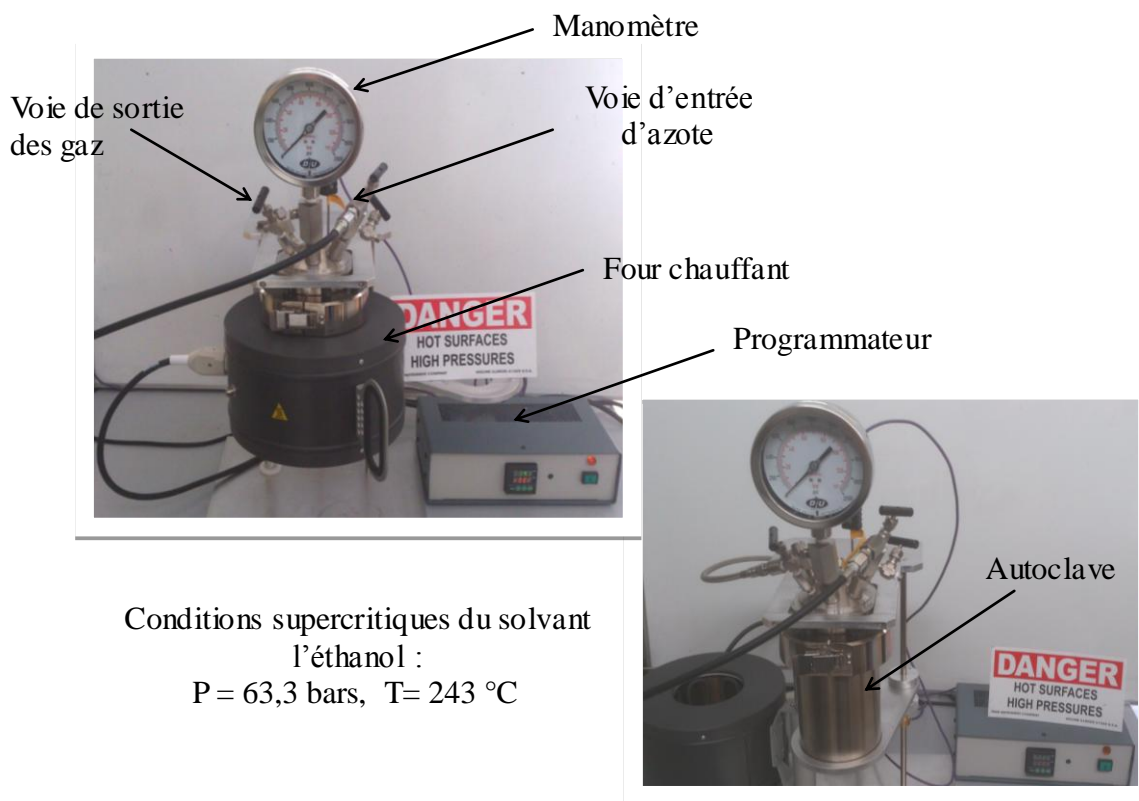
### 1.2.1 Synthèse des nanoparticules de $Zn_{1-x}V_xO$ (Laboratoire LaPhyMNE Gabès Tunisie)

### 1.2.2. Protocole expérimental

Pour synthétiser les nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  qui vont servir de la matière source pour nos cibles de pulvérisations, nous avons utilisé le procédé sol-gel. Les précurseurs utilisés, pour la synthèse de ces nanoparticules, sont l'acétate de zinc dihydraté [ $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ]:98%] et l'ammonium métavanadate ( $NH_4VO_3$ ); les solvants adéquats pour ces précurseurs sont le méthanol ( $CH_3OH$ ) et l'éthanol ( $CH_3-CH_2-OH$ ). Les solutions préparées nous permis d'obtenir des aérogels de  $Zn_{1-x}V_xO$  qui vont subir un séchage supercritique dans un autoclave.

### 1.2.3. Techniques expérimentales

L'autoclave utilisé peut supporter une pression de 140 bars à une température voisine de 300 °C, sa capacité est d'un litre. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmeur de température à vitesse variable. Le dispositif expérimental pour le séchage aux conditions supercritiques est présenté sur la **Figure 1**.



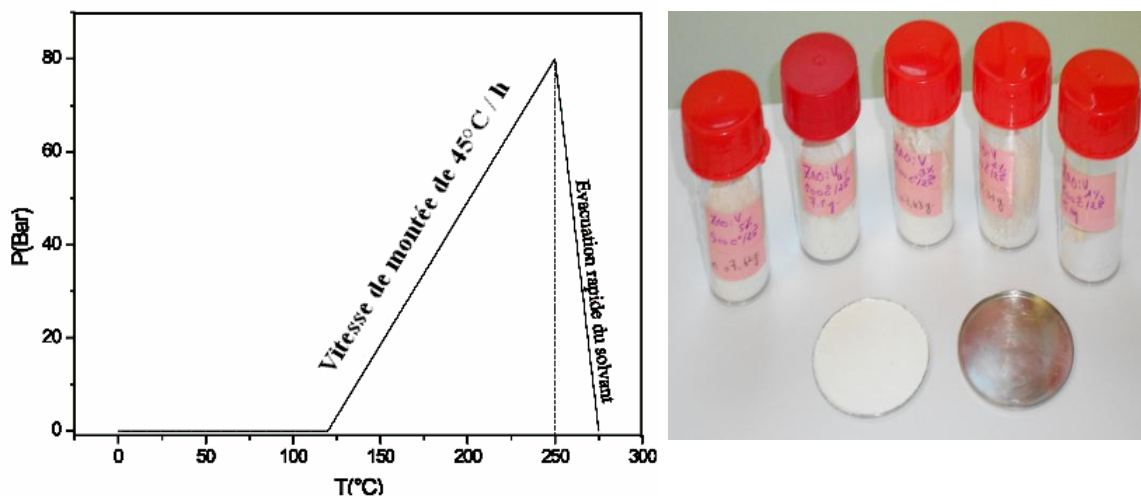
**Figure 1.** L'autoclave pour le séchage aux conditions supercritiques.

#### 1.2.4. Conditions d'élaboration des nanoparticules de $Zn_{1-x}V_xO$

Les nanoparticules du  $Zn_{1-x}V_xO$  ont été obtenues en dissolvant 15g d'acétate de zinc dihydraté  $[Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O]$  avec 105 ml de méthanol et 228 ml d'éthanol. Après 10 minutes sous agitation magnétique à température ambiante, une quantité adéquate d'ammonium métavanadate ( $NH_4VO_3$ ) avec des proportions en V/Zn de 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 sont ajoutées chacune à part. Les masses des précurseurs utilisées sont résumées dans le **Tableau 1**. Après 15 minutes, sous agitation magnétique, une solution homogène et transparente a été obtenue et placée dans l'autoclave qui permet d'atteindre les conditions de température et de pression supercritiques de l'éthanol soit ( $T_c = 243$  °C,  $P_c = 63.6$  bars) avec une vitesse de chauffage de 45 °C/h. Une fois le point critique est atteint, les solvants s'évacuent très rapidement. Le modèle de séchage pour l'élaboration des nanoparticules d'aérogels de  $Zn_{1-x}V_xO$  ainsi que les poudres obtenues sont montrés sur la **Figure 2**. Pour améliorer la cristallinité de nos poudres nanométriques ainsi que pour évacuer le reste des solvants, nous avons effectué un traitement thermique sous air à 500 °C pendant 2 heures dans un four à moufle.

proportions en V/Zn	Masse : m (g) Zn (OOCCH <sub>3</sub> ,2H <sub>2</sub> O)	Masse :m (g) (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )
0	15	0
0.01	15	0.0807
0.03	15	0.2472
0.05	15	0.4207
0.10	15	0.8882
0.20	15	1.9985
0.30	15	3.4260
0.40	15	5.3293
0.50	15	7.9940

*Tableau 1. Différentes proportions en V/Zn avec les masses des précurseurs.*



*Figure 2. Modèle de séchage pour l'élaboration des nanoparticules d'aérogels de Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O ainsi que les poudres obtenues.*

### 1.3. Dispositif de dépôt des couches minces de $Zn_{1-x}V_xO$ (Laboratoire PROMES-CNRS)

Le système de pulvérisation cathodique rf-magnétron que nous avons utilisé pour le dépôt de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  est doté des éléments suivants (voir **Figure 3**) :



*Figure 3. Dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique du laboratoire CNRS-PROMES de Perpignan.*

1. enceinte à vide ;
2. système du vide (pompes primaire et secondaire) ;
3. système de chauffage (HC3500) ;
4. générateur de courant RF (modèle ACG-10) ;
5. système d'introduction de gaz et débitmètre de référence 5876 ;
6. système de refroidissement ;
7. adaptateur d'impédance.

#### 1.3.1. Description du rôle des éléments du dispositif expérimental

##### 1.3.1.1. Enceinte à vide de dépôt

L'enceinte est en acier inoxydable de forme cylindrique, de diamètre de 90 centimètres, elle dispose de deux passages sur les cotés de diamètre de 20 mm qui permettent le passage de la jauge de pression et l'entrée des gaz d'argon et d'oxygène.

Sur le couvercle de l'enceinte, on trouve :

- deux passages qui permettent l'arrivée des éléments tels que le chauffage du substrat ou le contrôle de sa température et l'eau de refroidissement ;
- un système de régulation de la distance cible substrat ;

A l'intérieur de la chambre de pulvérisation on a :

- deux type de portes substrats sans et avec chauffage ;
- un cache substrat déplaçable situé entre le porte substrat et la cathode (permet de faire une pré-pulvérisation de la cible afin d'en nettoyer la surface, avant le dépôt sur les substrats.
- une cible (matériau à pulvériser) monté sur la cathode ;
- le magnétron ;
- un oscillateur à quartz qui nous permet la mesure d'épaisseur de dépôt ;
- le thermocouple qui nous permet la mesure de la température du dépôt.

#### **1.3.1.2. Système de pompage**

Ce système comporte deux pompes à vide :

- une pompe primaire à palette de type ALCATEL qui nous permet d'atteindre un vide limite proche de  $10^{-3}$  mbar ;
- une pompe secondaire turbo moléculaire nous assure un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar.

Durant le pompage du vide primaire et le vide secondaire à l'intérieur de l'enceinte la pression est mesurée à l'aide d'une jauge « GRANVILLE PHILIPS ».

#### **1.3.1.3. Système de chauffage**

On dispose d'un système de chauffage de marque TEC TRA HC3500, il est idéal en raison de :

- sa compatibilité avec le vide ;
- sa température plus élevée
- sa rampe de chauffage réglable

#### **1.3.1.4. Générateur de courant**

Un générateur RF a servi à déposer les couches minces d'oxyde transparent. Il est de type MODEL ACG-10 et il est fabriqué par « Eni-power System ». Sa puissance maximale est de 1 kW, sa fréquence est de 13.56 MHz, il est couplé à un adaptateur d'impédance de 50 ohms.

### 1.3.1.5. Système d'introduction de gaz

Ce système est constitué de deux branchements amenant soit un gaz inerte, non polluant et pur (l'Argon) soit un mélange gazeux (l'Argon et l'Oxygène) qui converge vers une entrée unique de l'enceinte. Le débit du gaz introduit est régulé par un débitmètre « BROSSE MODEL 5867 ».

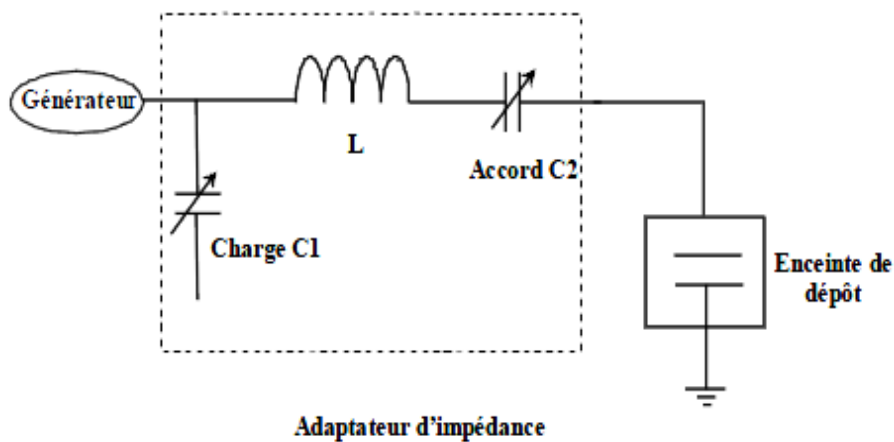
### 1.3.1.6. Système de refroidissement à eau

Afin d'éviter l'échauffement du système de pulvérisation, un circuit de refroidissement à eau est assuré pour le magnétron, la cible, la pompe turbo moléculaire, la microbalance ainsi que le porte substrat.

### 1.3.1.7. Adaptateur d'impédance

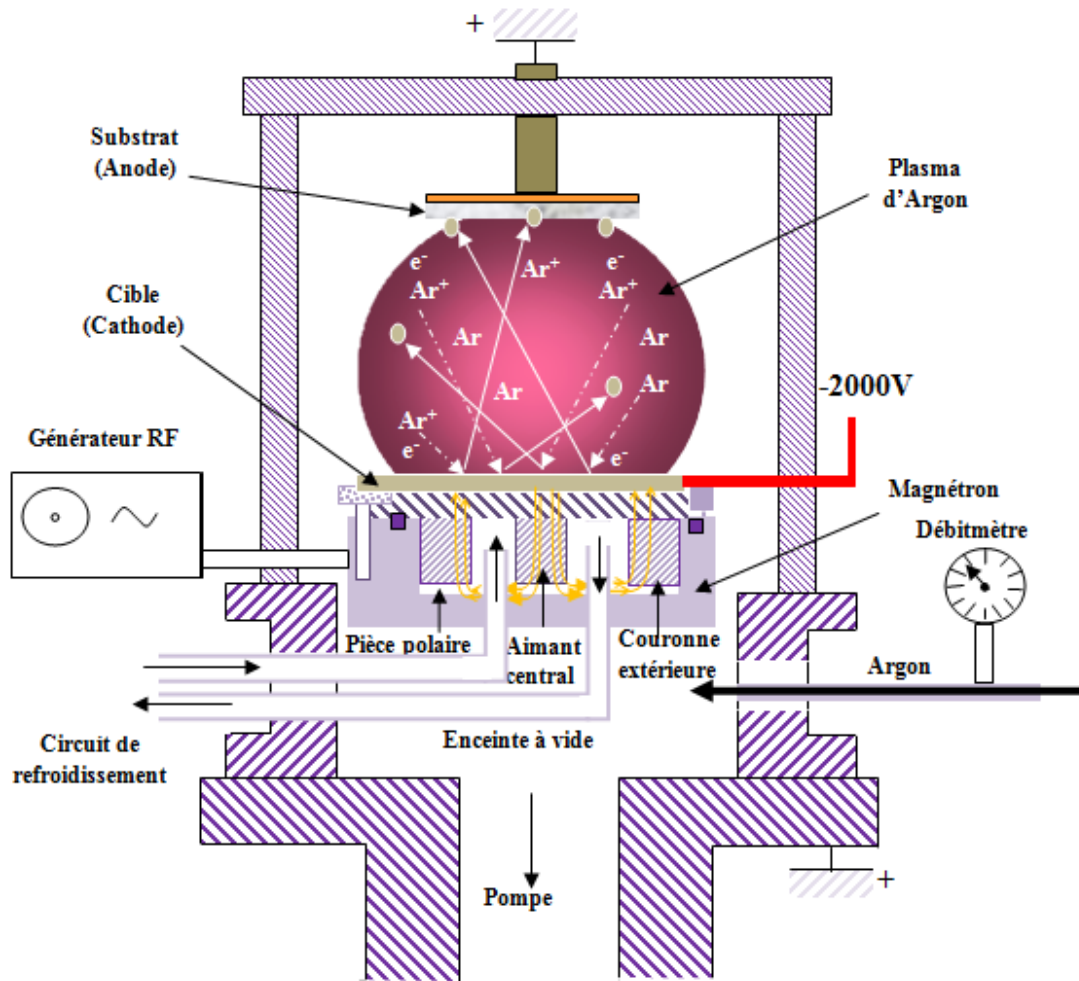
Le but de l'adaptateur d'impédance est de filtrer le signal réfléchi au niveau du générateur radio fréquence. Ce système permet de corriger les dérives d'impédance au cours de la mise en œuvre de pulvérisation cathodique.

La **Figure 4** montre une description de l'adaptateur d'impédance, c'est un filtre en L constitué d'une self inductance fixe L et de deux condensateurs cylindriques variables  $C_1$  et  $C_2$ .



*Figure 4. Description de l'adaptateur d'impédance.*

Le schéma de principe de notre dispositif de pulvérisation cathodique rf- magnétron que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  est représenté sur la **Figure 5**.



*Figure 4. Schéma de principe du dispositif de pulvérisation cathodique rf-magnétron.*

### 1.3.2. Elaboration de couches minces $Zn_{1-x}V_xO$

#### 1.3.2.1. Choix du substrat de dépôt

Pour le dépôt de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ , nous avons choisi deux types de substrats:

- des lames de verre de surface carrée de  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1 mm ;
- des wafers de silicium monocristallin Si(100) type p.

Le substrat de verre a une très bonne transparence dans le domaine (UV-Vis-PIR). Ceci nous permettra d'effectuer une bonne caractérisation optique de nos films de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

Par contre, les substrats de silicium sont plus adéquats pour effectuer les mesures de compositions chimiques ainsi que la structuration de nos couches.

### 1.3.2.2. Préparation des substrats

La qualité de dépôt ne dépend pas uniquement des conditions d'élaboration choisis mais aussi de l'état de propreté de nos substrats. Le nettoyage des substrats est donc une étape très indispensable pour éliminer toutes les impuretés qui peuvent générer des défauts dans les dépôts à réaliser. Deux protocoles de nettoyage de nos substrats sont mis au point à savoir celui de verre et du silicium. Afin d'augmenter l'efficacité du nettoyage de nos substrats de verre et de silicium, un bain ultrasonique à été utilisé.

➤ procédé de nettoyage des substrats de verre:

- les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- les premières impuretés vues à l'œil nue sont essuyées avec l'éthanol et du papier ;
- un rinçage à l'eau désionisée est effectué ;
- un dégraissage est fait dans un bain d'acide chlorhydrique pendant 15min ;
- un rinçage répété trois fois à l'eau désionisée pendant 5 min ;
- un lavage dans l'éthanol à température ambiante pendant 15min ;
- un rinçage répété trois fois à l'eau désionisée pendant 5 min ;
- un séchage à l'azote.

➤ procédé de nettoyage des wafers de silicium:

- pour enlever la couche native de  $\text{SiO}_2$  sur le wafer de silicium ainsi que toutes les graisses et les résidus collés sur sa surface, le substrat doit être immergé dans un bain d' $\text{HF:H}_2\text{O}$  dilué 1:95 pendant 3 min ;
- un rinçage du wafer est effectué à l'eau désionisée par cascade pendant 1 min ;
- un séchage à l'azote.

### 1.3.2.3. Conditions de dépôts des couches minces $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$

Pour réaliser nos différentes couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ , nous avons utilisé les différentes cibles à base des poudres nanométriques de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  que nous avons synthétisées à partir du procédé sol-gel que nous avons décrit dans la première partie de ce chapitre. Les substrats utilisés sont bien nettoyés. Des études antérieures sur d'autres composés à base de ZnO au sein de notre laboratoire nous ont permis de fixer la distance de travail entre la cible et le substrat ainsi que le débit d'argon. La puissance appliquée à la cible ainsi que la température de dépôt font l'objet d'une étude paramétrique avec pour objectif l'obtention de meilleures qualités de couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  pour les

applications envisagées. Le **Tableau 2** répertorie les différents paramètres de dépôts utilisés pour la pulvérisation cathodique rf-magnétron.

<b>Cible</b>	<b>Poudres nanométriques de <math>Zn_{1-x}V_xO</math> (<math>0 \leq x \leq 0.50</math>)</b>
Substrats	Verre (épaisseur 1mm), Silicium type p (100) ( $0.02 \Omega.cm$ )
Distance (cible-substrat)	75 mm
Température	Ambiante – 200°C
Pression	$10^{-5}$ mbar
Débit d'argon	20% (11 sccm), haute pureté 99.9999%
<b>Puissance</b>	60, 80, 100 W
<b>Durée de dépôt</b>	dépend de l'épaisseur souhaitée

**Tableau 2.** Paramètres de dépôts utilisés pour la pulvérisation cathodique rf- magnétron.

## 1.4. Techniques de caractérisation

Pour analyser les propriétés structurales, compositionnels et morphologiques de nos poudres nanométriques ainsi que nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ), nous avons utilisé respectivement les techniques de caractérisation de Diffraction par Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique en Transmission (MET), le Raman, la Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Nous avons utilisé aussi la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour la caractérisation morphologique des couches en section ainsi que la Microscopie à Force Atomique pour analyser la morphologie de surface de nos couches minces. Concernant les analyses optiques de nos couches, nous avons utilisé respectivement les deux techniques de caractérisation la spectrophotométrie, la cathodoluminescence. La méthode de quatre pointes ainsi que l'Effet Hall sont utilisées pour les mesures des propriétés électriques des couches minces. L'ensemble de ces analyses sont effectuées aux Laboratoires CNRS- PROMES à Perpignan, l'INSA de Toulouse, Charles Coulomb UMR 5221 CNRS-UM2 (L2C) et l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier.

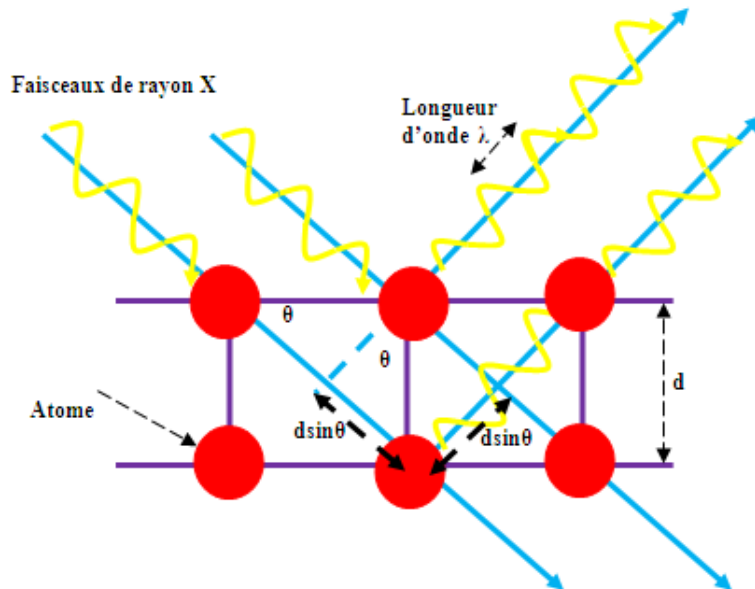
### 1.4.1. Caractérisation structurale par Diffraction des Rayon X (DRX)

#### 1.4.1.1. Principe de Diffraction par Rayon X (DRX)

Les rayons X sont découverts par hasard par Wilhelm Rontgen en 1895 [5]. Ils sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale. Le principe de DRX est fondé sur la diffraction des rayons X sur la matière qu'on veut analyser. Ces Rayons X sont créés à partir d'un bombardement de la surface d'un solide comme le cuivre (le plus utilisé vu sa forte fluorescence) par un faisceau d'électrons de hautes tentions ( $\sim 10^3$  à  $10^6$  Volts) généré par un filament. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelque Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. La condition de diffraction est satisfaite que dans le cas ou ces interférences sont constructives, les directions dans le cas de ces interférences sont appelée pics de diffraction. Elles peuvent être déterminées facilement par l'intermédiaire de la loi de bragg voir formule (1) [5].

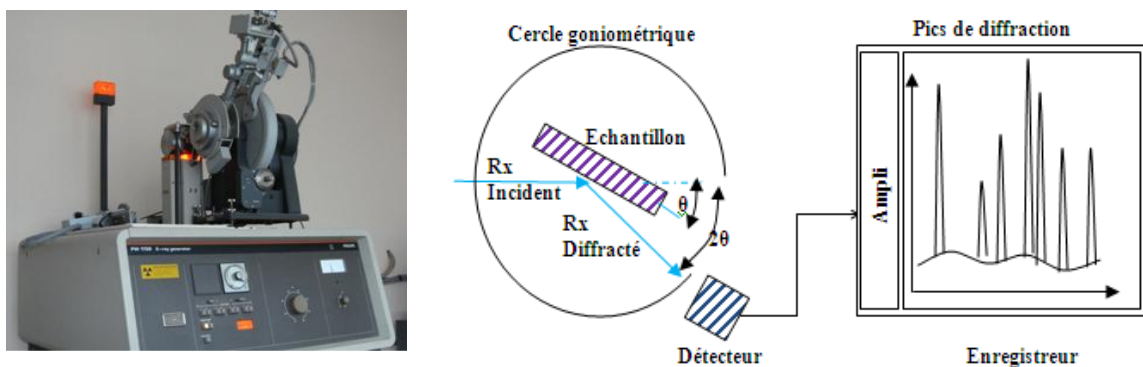
$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (en  $\text{\AA}$ ) qui correspond à la raie  $K\alpha$  dans le cas du cuivre ( $1.5406 \text{ \AA}$ ).  $\theta$  représente le demi-angle de déviation (en rad) et  $d_{hkl}$  correspond à la distance inter-réticulaire (en  $\text{\AA}$ ) entre deux plans cristallographiques successifs aux indices  $h, k, l$  de Miller.



**Figure 5.** Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips PW 1729 (**Figure 6**) à géométrie horizontale dans une configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $CuK\alpha$ , ayant une longueur d'onde moyenne de  $1.5406 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40 KV et un courant de 40 mA. L'enregistrement du spectre de diffraction va ne permettre l'identification du matériau étudié et la détermination des différents paramètres de maille de sa structure cristalline



**Figure 6.** Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université de Perpignan) et illustration de la technique de mesure  $\theta/2\theta$ .

### 1.4.1.2. Détermination des paramètres de maille et la taille des cristallites

Dans notre cas, nous étudions le matériau de ZnO qui se cristallise suivant une structure hexagonale wurtzite. Pour ce type de structure, la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont relié via les indices de Miller  $hkl$  suivant la formule (2)

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

A partir des formules (1 et 2), nous pouvons calculer les valeurs de paramètres de mailles  $a$  et  $c$  du ZnO.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (4)$$

La taille des cristallites peut être aussi déterminée à partir des spectres de diffraction enregistrés en utilisant la formule de scherrer (5) [5].

$$G_{cristallite} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Où:  $G$  (nm) est la taille des cristallites de notre matériau,  $\lambda$  (nm) est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et ( $\beta$  en rad) est la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions enregistrés.

### 1.4.2. Caractérisation structurales par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (ou spectrométrie Raman) et la microspectroscopie Raman à été découverte en 1928 [6] par les deux physiciens Raman et Krishnan. C'est une technique non destructive. Elle permet de caractériser la composition moléculaire ainsi que la détermination de la structure et l'identification de phases d'un matériau amorphe ou cristallin; elle est complémentaire à la diffraction des rayons X. En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh: la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe ( ou cède ) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) (**Figure 7**). En effet, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes et elle est donc beaucoup plus utilisée (**Figure 8**).

La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée [7].

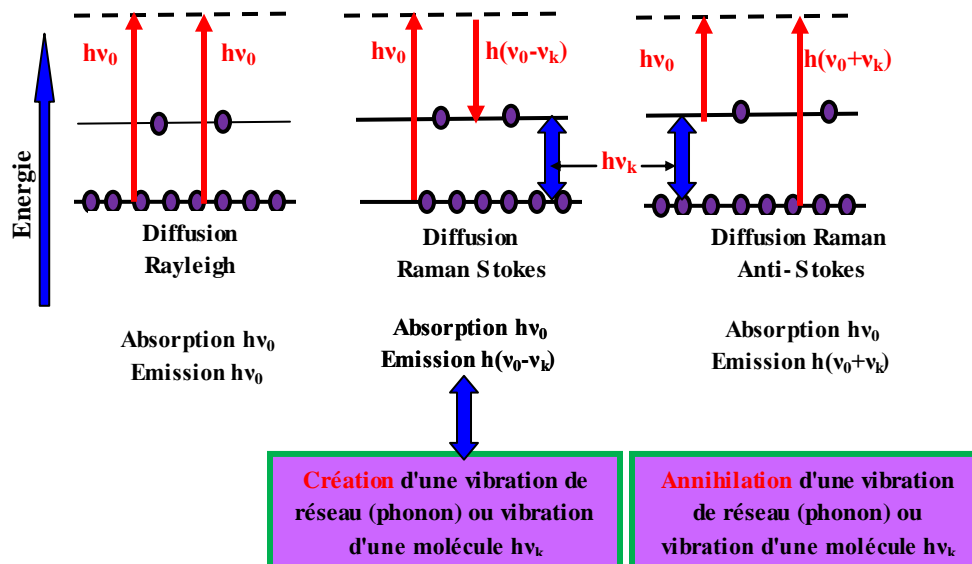


Figure 7. Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration.

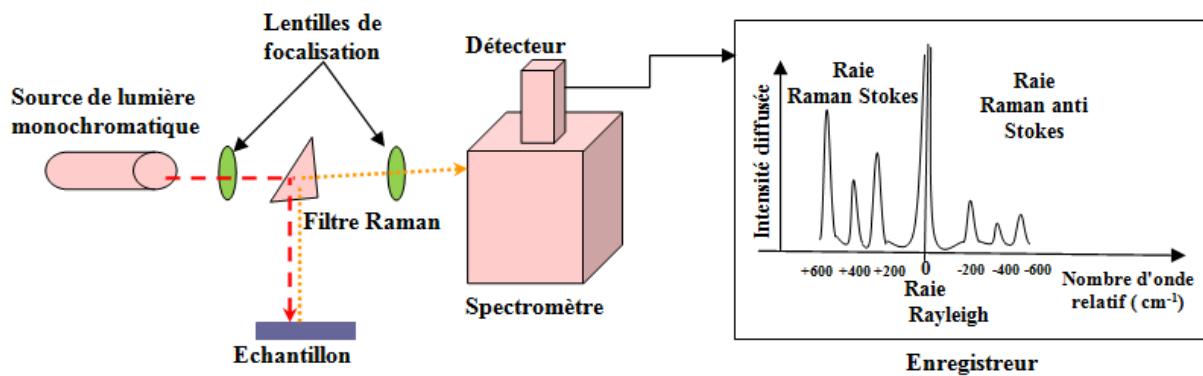
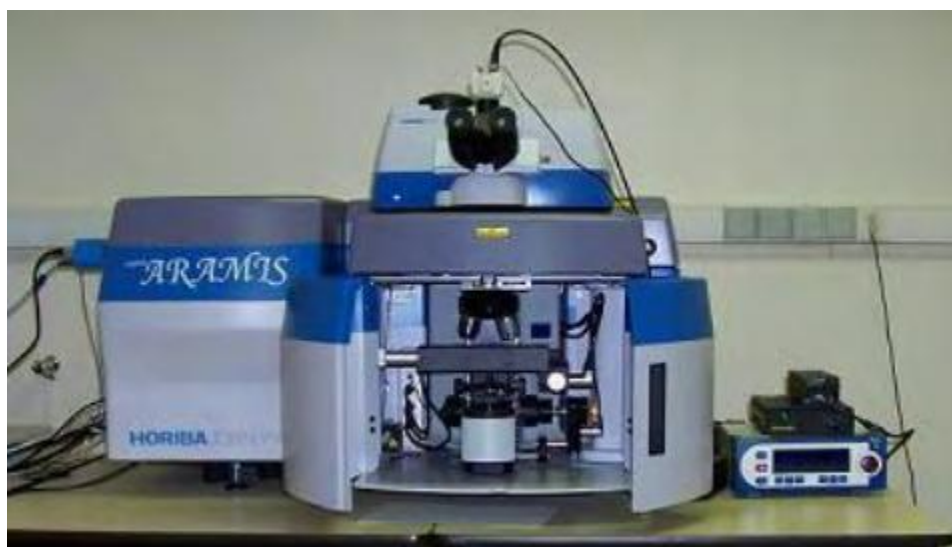


Figure 8. Dispositif du spectromètre Raman utilisé (Université de Montpellier) et illustration de la technique de mesure.

Nos mesures ont été effectuées sur un spectromètre Raman de type LabRAMARAMIS IR2 de marque HORIBA JOBIN YVON (**Figure 8**). Les photons ont été produits à partir d'une source de laser en Hélium Néon HeNe ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) avec une puissance de 1,1 mWatt. L'enregistrement du spectre de Raman va nous permettre l'identification des modes de vibrations des molécules du matériau analysé ainsi on peut remonter à la nature de celui-ci et aux phases qui peuvent le constituer.

### 1.4.3. Caractérisations morphologiques et compositionnels MEB et EDS

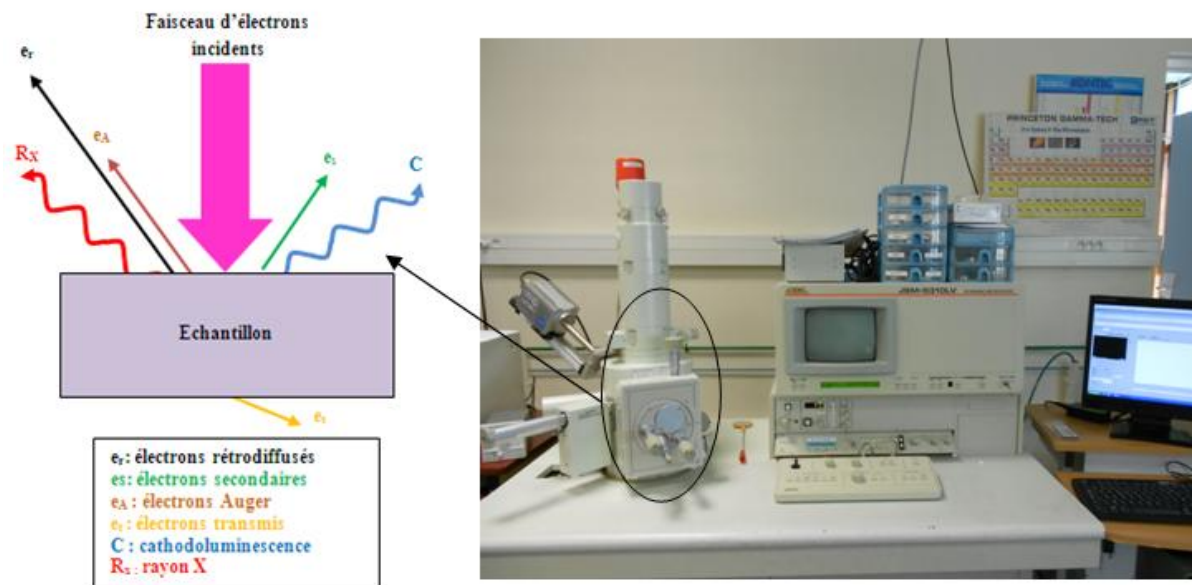
Afin d'étudier la stœchiométrie et la morphologie de nos poudres nanométriques et de nos couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ , des analyses ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) à faisceau d'électrons très performant. Cette technique est très populaire pour son balayage non destructive, sa polyvalence des modes d'imagerie qu'elle assure, son excellente résolution et pour la diversité des informations qu'elle fournit.

Pour cette étude, nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayages : le premier MEB est utilisé pour l'analyse élémentaire. Il est de type JEOL JSM 5310 LV installé au laboratoire INSA de Toulouse. Le deuxième est utilisé pour analyser la morphologie des couches, de type Hitachi S-4500 Scanning Electron Microscope-Field Emission Gun (SEM-FEG) installé au laboratoire CNRS-PROMES de l'Université de Perpignan. Sa résolution peut aller jusqu'à 1.5 nm à 15 kV.

Par ailleurs, le principe de ces analyses est basé sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau monocinétique d'électrons balayant sa surface, c'est-à-dire lorsque la surface de l'échantillon est bombardée avec un faisceau d'électron de (15-20 keV) finement localisé, une série de signaux secondaires (les électrons secondaires, Auger, rétrodiffusés et les rayons X caractéristiques et Auger) est produite et c'est la détection de ces signaux qui produit une image ou qui donne une composition élémentaire de l'échantillon (voir illustration sur la **Figure 7**).

Dans le cas de l'analyse dispersive en énergie, nous exploitons les rayons X caractéristiques émis par l'échantillon, en effet sous l'effet du bombardement électronique, certains électrons du cœur des éléments chimiques constituant le matériau peuvent être extraits de la sous-couche électronique qu'ils occupent. Par relaxation énergétique, les électrons situés sur les sous-couches supérieures peuvent venir occuper ces états moins énergétiques que ceux qu'ils occupent. Cette relaxation s'accompagne par une dissipation énergétique sous forme de rayons X caractéristiques propres à chaque élément. Le signal détecté permet alors de rendre compte des raies d'émission propres à chaque transition de couches (raies K, L ou M) pour chaque élément. L'identification de ces raies nous a permis de remonter à la composition chimique du matériau étudié.

Dans le cas de l'analyse morphologique, nous exploitons les électrons secondaires éjectés par l'échantillon par un transfère d'une partie d'énergie des électrons incidents. Leurs nombre est fonction du relief, ce qui nous permet de construire l'image en contraste topographique. Pour éviter l'accumulation des électrons sur la surface de notre échantillon qui rends l'observation moins claire, nous devant faire des contacts métalliques on or ou en carbone entre la surface de l'échantillon et le pote-échantillon.

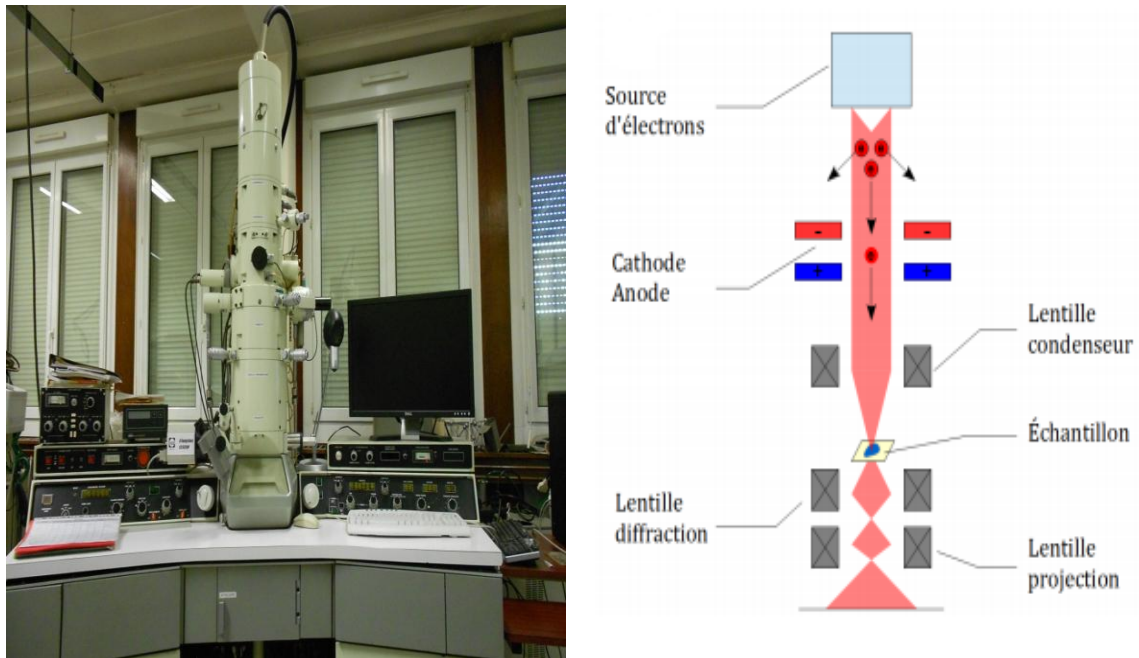


*Figure 7. Photographie du dispositif MEB qu'on a utilisé pour EDS (INSA de Toulouse) et illustration sur les repenses résultantes de l'interaction des électrons incidents sur la surface de l'échantillon.*

#### 1.4.4. Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été mise au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska [8]. Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Les effets d'interaction de ce faisceau d'électrons avec l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Cette excellente résolution de même ordre de grandeur de la distance interatomiques dans la matière nécessite un bon vide dans le microscope. La forte interaction électron-matière fait du MET une technique destructive. l'épaisseur de l'échantillon à observer doit être inférieure à 100 nm pour pouvoir être traversé par le faisceau d'électrons d'énergie primaire de 100 ou 200 keV. Pour préparer l'échantillons à observer en (MET) un protocole bien précis doit être suivi d'une manière à conserver sa structure et à laisser passer le faisceau d'électron aussi.

Afin de caractériser nos poudres nanométriques de  $Zn_{1-x}V_xO$  nous avons utilisé l'appareil JEM-200CX à faisceau d'électrons d'énergie primaire de 100 keV (voir **Figure 8**). Dans notre cas nous avons utilisé des grilles en cuivre recouvertes d'un film de carbone, comme portes échantillons. le protocole de préparation de nos échantillons est simple : nous dispersons les nanoparticules dans un solvant d'éthanol puis on prends avec une pipette un volume de cette solution. On dépose une goutte sur la grille puis on l'a laissé sécher un moment et on la monte sur le porte substrat qu'on introduit dans le MET pour effectuer l'analyse morphologique.

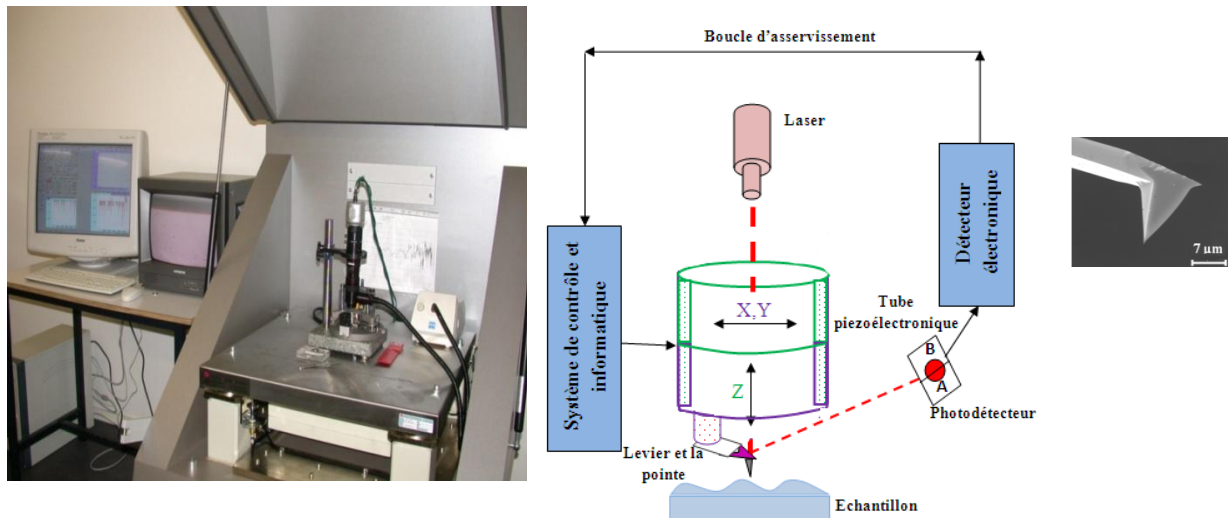


**Figure 8.** Photographie du dispositif MET qu'on a utilisé (INSA de Toulouse) et illustration de la technique de mesure.

#### 1.4.5. Caractérisations morphologiques par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Dans le but d'étudier la morphologie de surface de nos couches minces à l'échelle atomique, nous avons également utilisé la Microscopie à Force Atomique (AFM). Cette technique a été inventée en 1986 par G.Binnig, CF.Quate, et C.Gerber [9]. Son principe est basé sur la mesure des différentes forces d'interactions entre la surface de l'échantillon à étudier et une pointe sonde pyramidale fixée sur un levier triangulaire. Le dispositif qu'on a utilisé est de type NT-MDT (SMENA) et dans notre cas, on a travaillé avec le mode contact intermittent « tapping » c'est est un mode dans lequel la pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence d'une façon à ne pas modifier sa structure. La pointe choisie est de type silicium avec un rayon de courbure de  $R < 10$  nm, solidaire d'un levier qui possède une raideur de flexion de 46 N/m et qui peut être excitée dans ce mode à une fréquence  $f = 325$  KHz, il s'approche et s'éloigne périodiquement de la surface. Au cours du balayage horizontal de la pointe, l'amplitude des vibrations est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle de contre-réaction, en ajustant l'amplitude Z. Les déplacements latéraux et verticaux effectués

par le support piézoélectrique sont enregistrés et traités par la suite par l'intermédiaire du logiciel WsXm afin de générer une image 3D du relief de l'échantillon.



**Figure 9.** Photographie du dispositif AFM qu'on a utilisé (CNRS-PROMES) et illustration du principe de la microscopie à Force Atomique.

#### 1.4.6. Caractérisations optiques par spectrométrie UV-Vis-IR

La spectrométrie UV-Vis-IR est une technique de caractérisation utilisée pour analyser les propriétés optiques d'un matériau. Son principe de base repose sur l'émission d'un rayonnement dans le domaine de longueur d'onde UV-Vis-PIR, qui induit l'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents.

Les caractérisations optiques de nos couches minces ont été réalisées en utilisant un spectromètre de type VARIAN Cary 5000 (UV-Vis-PIR) (voir **Figure 10**). Ce dispositif dispose de deux types de source de lumière : source de lumière UV générée par une lampe au Deutérium et source de lumière Visible et Infrarouge fournie par une lampe halogène. Ces lampes génèrent un signal incident  $I_0$  en faisant varier la longueur d'onde. La détection du signal  $I$  transmis à travers l'échantillon dans les domaines UV-Vis (200–800 nm) et PIR (800–3300 nm) est assurée respectivement par les deux détecteurs de type R928 PMT et Cooled PbS.

Le rapport  $I/I_0$  nous permet de remonter à la transmission  $T$  (en %) de nos couches minces pour chaque longueur d'onde explorée et l'acquisition du spectre de transmission nous permet aussi l'extrapolation de la valeur du coefficient d'absorption  $\alpha$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert [10] :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[ \frac{(1 - R^2)}{2T} + \left[ \frac{(1 - R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right] \quad (6)$$

Avec :

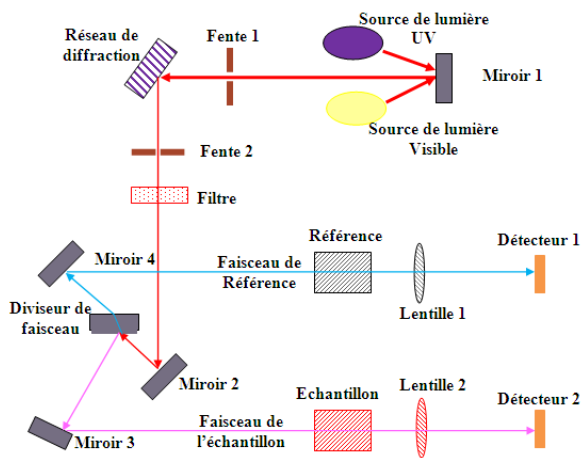
$d$  : épaisseur de la couche ;

$T$  : transmission de la couche ;

$R$  : la réflexion.

Etant donné que dans notre cas, nous élaborons des couches minces à base de ZnO et nous rappelons que ce matériau est un semiconducteur à gap direc, donc son coefficient d'absorption  $\alpha$  dans la gamme de l'ultraviolet suit la formule (7) [11].

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$



**Figure 10.** Photographie du spectrophotomètre qu'on a utilisé (INSA-TOULOUSE) et illustration du principe de la Spectrophotométrie.

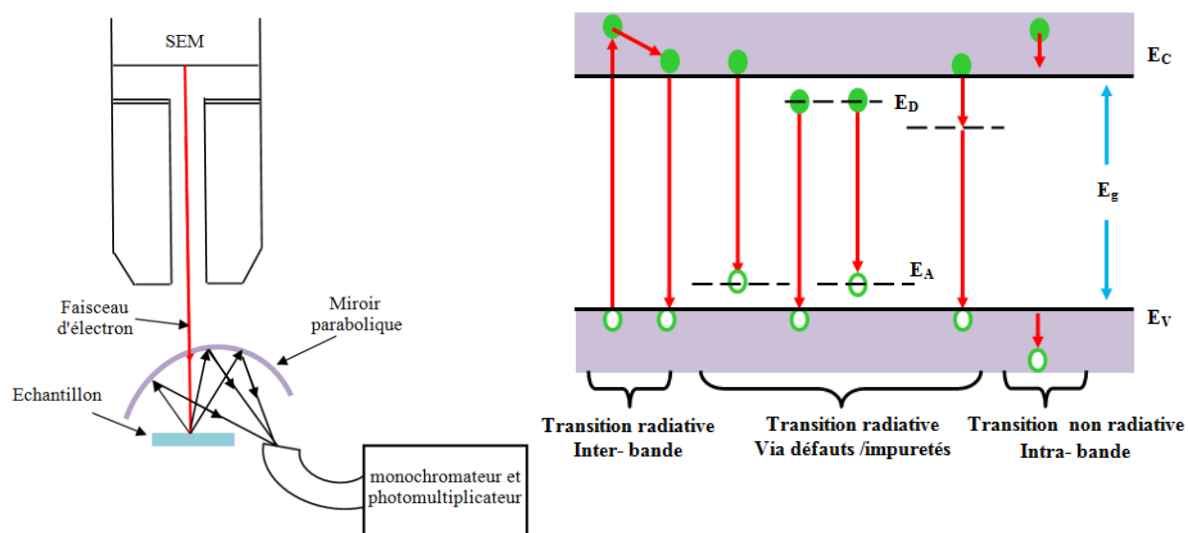
#### 1.4.7. Caractérisations optiques par Cathodoluminescence (CL)

La luminescence est une des techniques les plus efficaces pour étudier les niveaux de défauts ou d'impuretés dans les semiconducteurs. Les matériaux semi-conducteur sont généralement susceptibles d'émettre de la lumière quant ils sont soumis à une excitation extérieure. Parmi les moyens d'excitation utilisés, on trouve celui de bombardement par faisceau d'électron, dans ce cas on parlera de la cathodoluminescence, et dans le cas où l'excitation est produite par un faisceau optique on a à faire à la photoluminescence.

Dans notre cas, pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé la cathodoluminescence. Une technique lourde, mais très puissante pour l'analyse des défauts dans les semi-conducteurs. Elle permet d'étudier les propriétés physiques et électronique des semi-conducteurs en plus de ça elle peut qualifier la qualité des couches étudiées.

La cathodoluminescence (CL) est le phénomène d'émission de lumière (dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge) par un échantillon soumis à un bombardement électronique. L'origine de ces émissions, dans le cas des semi-conducteurs provient des recombinaisons radiatives des paires électron-trou générées lors de l'excitation de l'échantillon. Les mesures de CL permettent de remonter à la nature des matériaux semi-conducteurs étudiés et des transitions mises en jeu ainsi qu'à la localisation des éventuels défauts et d'impuretés dans le matériau.

Nos mesures de cathodoluminescence ont été réalisées à partir d'un dispositif constitué d'un système d'imagerie et d'excitation électronique de haute résolution (microscope électronique à balayage) MEB de type (JEOL JSM-840A) fonctionnant à une tension d'accélération de 30 kV, d'un système de collection de lumière miroir parabolique, d'une détection à haute résolution spectrale (monochromateur de type Oriel cornerstone 130 suivi d'un photomultiplicateur de type PM: 180). Les émissions de luminescence ont été détectées par le détecteur Hamamatsu monobloc dans la plage de 180 à 900 nm.



**Figure 11.** Photographie du système de la cathodoluminescence qu'on a utilisé (INSA-TOULOUSE) et illustration de son principe.

#### 1.4.8. Caractérisations électriques par la méthode de quatre pointes

Pour analyser la résistivité électrique de nos couches minces, nous avons utilisé le dispositif à quatre pointes de type LUCAS LABS-302 SYSTEM. Le principe de cette technique de caractérisation est basé sur l'application d'une sonde composée de quatre pointes métalliques en tungstène, alignées et équidistantes ( $s = 1 \text{ mm}$ ) sur la surface de l'échantillon. Les deux électrodes extérieures emmènent le courant  $I$  généré par une source de courant dans la couche à analyser, et les deux électrodes intérieures servent à la collecte de potentiel  $U$  induit par la résistance de la couche. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieur à l'épaisseur du film mince ( $e \ll a$ ), les dimensions latérales peuvent être considérées infinies et la résistivité de la couche à analyser peut être déduite par la formule (8):

$$\rho = R_{\square} \cdot d \quad (8)$$

Où  $R_{\square}$  est la résistance par carrée donnée par  $U/I$  multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon, sa formule est la suivante (9) :

$$R_{\square} = \frac{\pi U}{\ln 2 I} \quad (9)$$

La concentration ( $n$ ) et la mobilité ( $\mu$ ) des porteurs de charges (les électrons dans notre cas car notre matériau ZnO est de type n), exprimées respectivement en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , sont liées à la résistivité ( $\rho$ ) par la formule suivante (10) :

$$\rho = \frac{1}{e \cdot n \cdot \mu} \quad (10)$$

$e$ : charge de l'électron  $1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ c}$

#### La mesure de la fréquence plasma

Cette méthode de mesure permet d'évaluer la concentration des porteurs libres ( $n$ ) par une méthode optique et d'en déduire  $\mu$  à travers la formule (10).

En mesurant le spectre de la réflexion  $R$  par spectrométrie de nos couches minces et en déterminant la fréquence pour laquelle  $R$  atteint son minimum, on pourra déduire la concentration des porteurs ( $n$ ) à partir de la formule (11) [12]:

$$\omega_{\min} = \left( \frac{Ne^2}{\varepsilon(\varepsilon_{\infty} - 1)m^*} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Où :

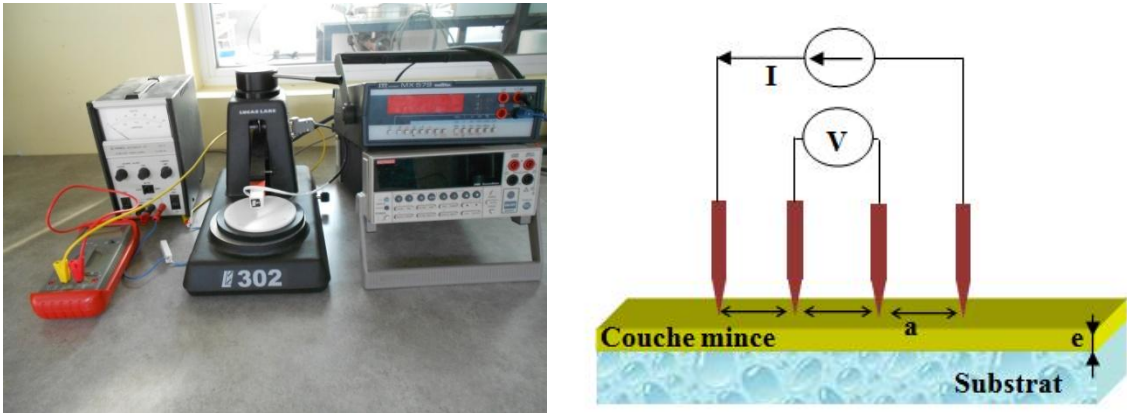
$\omega_{\min} \sim \omega_p$  : la fréquence de résonance des électrons libres qui se situe dans le domaine du proche IR ;

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide ;

$\varepsilon_{\infty}$  : constante diélectrique du ZnO (4,5) ;

$m^*$  : masse effective de l'électron dans la couche de ZnO ( $0.35m_e$ ) ;

$e$  : charge de l'électron.



**Figure 11.** Photographie du système de quatre pointes qu'on a utilisé (CNRS-PROMES) et illustration de son principe.

#### 1.4.9. Caractérisations électriques par effet Hall (méthode de Van der Pauw)

##### 1.4.9.1. Mesure de la résistivité

La détermination des paramètres électroniques a été effectuée par l'intermédiaire d'un appareil de mesure par effet Hall en se basant sur le théorème de Van der Pauw. L'exploitation de ce théorème nécessite la satisfaction des conditions suivantes :

1. échantillon plat et uniforme ;
2. contacts ponctuels, ohmique et situées à la périphérie de l'échantillon avec un espacement très grand par rapport à la dimension de ces contacts ;
3. échantillon connexe c-a-d sans trous isolés.

Un schéma illustratif est montré sur la **Figure 12** pour une forme simple connexe d'un échantillon, d'épaisseur  $d$  (cm) constante et de résistivité homogène  $\rho$  ( $\Omega.cm$ ) avec quatre contacts métalliques sur les points A, B, C et D. Lorsqu'un courant  $I_{AB}$  est appliqué entre A et B, une tension  $V_{DC}$  apparaît entre D et C (voir **Figure 12**). De même, lorsqu'un courant  $I_{BC}$  est appliqué entre B et C, une tension  $V_{AD}$  apparaît entre A et D. Deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  peuvent être défini par les formules (12) [13].

$$R_1 = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} ; R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (12)$$

Van Der Pauw a démontré que sous les conditions précitées, la résistivité ( $\rho$ ) est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \left( \frac{R_1 + R_2}{2} \right) \cdot F \quad (13)$$

Où  $F$  est une fonction de  $\left(\frac{R_1}{R_2} = Q\right)$ , facteur de correction dans le cas des échantillons de forme quelconques.

Par contre, dans le cas où l'échantillon est de forme carré, on aura  $R_1 \approx R_2 \approx R_m(\Omega)$ , alors on aura la formule(14) [14]:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d \cdot R_m}{\ln 2} \quad (14)$$

#### 1.4.9.2. Mesure d'effet Hall

Sous l'influence d'un champ magnétique, les porteurs de charge en mouvement subissent une force  $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ , ce qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit. Cette réponse à un champ magnétique appliqué est appelée effet Hall. Il est possible d'effectuer des mesures par effet Hall sur des couches en utilisant la méthode de Van der Paw (**Figure 12**). Lorsqu'un champ magnétique d'intensité  $\vec{B}$  est appliqué perpendiculairement à la couche, le coefficient de Hall  $R_H$  est donné par la formule (15) [13]:

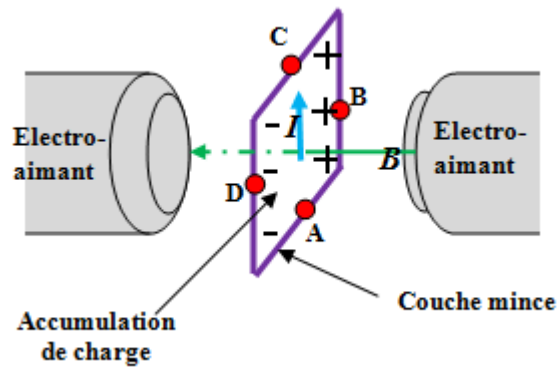
$$R_H = \frac{d}{\vec{B}} \Delta R_3 \quad (15)$$

Comme pour les mesures de résistivités,  $d$  est l'épaisseur de la couche mince et  $R_3$  est défini par  $R_3 = V_{BD}/I_{AC}$ , avec le courant  $I_{AC}$  appliqué entre A et C et  $V_{BD}$  la tension mesurée entre B et D.  $\Delta R_3$  est la variation de  $R_3$  lorsque le champ magnétique est appliqué.

Connaissant la résistivité  $\rho$  et la constante de Hall  $R_H$ , la concentration  $n$  et la mobilité de Hall peuvent être calculé par les formules (16 et 17) [13] :

$$n = \left| \frac{1}{qR_H} \right| \quad (16)$$

$$\mu_H = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (17)$$



**Figure 12.** Géométrie pour les mesures d'effet Hall.

### 1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux procédures expérimentales associées (sol-gel) et la pulvérisation cathodique rf-magnétron pour développer respectivement la synthèse de nos poudres de  $Zn_{1-x}V_xO$  nanostructurés et leur mise en forme en couches minces pour les applications envisagées. Le choix ces deux procédés nous permettra de maîtriser la taille des nanoparticules envisagées et la stœchiométrie des films à réaliser. Par la suite, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques optiques et électriques ont été détaillées.

## Bibliographie

- [1] K. Lovchinov, H. Nicher, O. Agelou, M. Sendova-Vassileva, V. Mikg, D. Dimova-Malinovska, Structural, optical and electrical properties of V doped ZnO thin films deposited by rf-magnetron sputtering, *J. Phys: Conf. Ser.* 253 (2010) 012030.
- [2] K. Lovchinov, O. Angelov, H. Nivhev, V. Mikli, D. Dimova-Malinovska, Transparent and conductive ZnO thin films doped with V, *Energy Proc.* 10 (2011) 282–286.
- [3] T. Miyata, S. Suzuki, M. Ishii, T. Minami, New transparent conducting thin films using multicomponent oxides composed of ZnO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 411 (2002) 76–81.
- [4] L. El Mir, F. Ghribi, M. Hajiri, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, M. Cubukan, H.J. Bardeleben, Multifunctional ZnO:V thin films deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5787–5791.
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X Ray Diffraction*, Publisher Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Osmania University (1956).
- [6] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2005).
- [7] Axe " Génie des Procédés", centre Spin, Ecole des Mines de Saint-Etienne, <http://spin.mines-stetienne.fr/sites/default/files/raman.pdf>.
- [8] M. De Graef, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press, (2003).
- [9] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber., Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930-933.
- [10] W. Hörig, A. Frieser, *Exper. Techn. Phys.* 19 (1971), 337.
- [11] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1976).
- [12] S. FAÏ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [13] A. BOULOUBA, Etude et caractérisation des semi-conducteur ternaires et quaternaires CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> par spectroscopie photo- acoustique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif (UFAS), Algérie (2007).

[14] T. BAGHDADELI, Etude de propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique, Thèse de Doctorat, spécialité Physique Energétique et Matériaux, Université Abo Baker Belkaid, Tlemcen, (2009).

## *Chapitre 4 : Résultats et Discussion*

***Partie 1 : Analyses des poudres  
nanostructurées  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ )  
obtenues par procédé sol-gel***

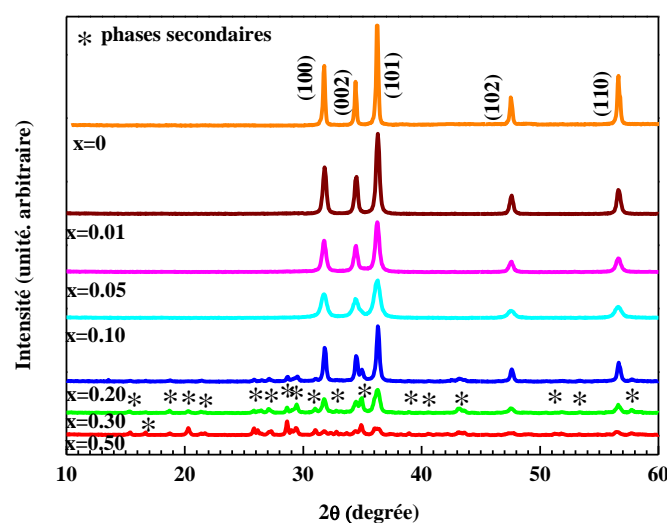
## 1.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous comptons étudier l'effet de la concentration en vanadium sur les propriétés physico-chimiques du ZnO. À cet effet, à partir du procédé sol-gel décrit précédemment dans le chapitre 3, nous avons synthétisé des poudres nanostructurées  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) en vue de leur utilisation comme cibles pour déposer des couches minces nanostructurées  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) par la suite par la pulvérisation cathodique rf-magnétron. La deuxième et la troisième parties seront respectivement consacrées à l'analyse des couches minces nanostructurées  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) faibles teneurs en vanadium  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0, 0.10 \leq x \leq 0.50$ ) fortes teneurs en vanadium pour les différentes conditions d'élaborations des températures de dépôt et des puissances de pulvérisations. enfin dans la dernière partie, nous évaluons la potentialité des couches minces élaborées dans une nouvelle structure de cellule solaire originale à base de CIGS en configuration superstrate.

## 1.2. Caractérisations des poudres nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$

### 1.2.1. Caractérisation structurale

L'évolution des spectres de diffractions des rayons X de nos nanoparticules structurées  $Zn_{1-x}V_xO$  synthétisées pour différentes teneurs en vanadium est représentée sur la **Figure 1**. L'identification des phases existantes dans ces nanoparticules est faite en comparant ses spectres expérimentaux aux données de références qui constituent le fichier JCPDS avec le numéro de la Table 36-1451. Sur les quatre premiers spectres, i.e. pour des  $x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ , seuls les pics de la structure hexagonale wurtzite de la phase de ZnO qui apparaissent et ils sont indexés comme étant des réflexions des plans (100), (002), (101), (102) et (110). Pour des valeurs de  $x = 0.20, 0.30, 0.50$ , en plus de la phase de ZnO, on observe la naissance des autres phases secondaires qui peuvent être attribuées aux composés suivants :  $V_2O_5$  et  $Zn_3(VO_4)$  [1-2]. L'apparition de ces phases est probablement due à la limite de la solubilité des atomes de vanadium qui substituent les sites de zinc dans la matrice de ZnO.



**Figure 1.** Spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

En exploitants les spectres de diffraction DRX de nos poudres nanométriques et en se servant de formules citées précédemment (Cf- chapitre 3. Formules 1-5), nous pouvons extrapoler les différentes informations à savoir la distance inter-réticulaire  $d_{(hkl)}$ , les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  et la taille des cristallites  $G$ . Les résultats principaux obtenus sont résumés sur le **Tableau.1**.

Nanopoudres $Zn_{1-x}V_xO$	$2\theta_{(100)}$ (Deg)	$d_{(100)}$ (nm)	$2\theta_{(002)}$ (Deg)	$d_{(002)}$ (nm)	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$G$ (nm)
<b>0</b>	31.76	0.2815	34.42	0.2604	3.2502	5.2080	46
<b>0.01</b>	31.80	0.2811	34.47	0.2599	3.2467	5.1952	30
<b>0.05</b>	31.76	0.2815	34.44	0.2602	3.2508	5.2004	25
<b>0.10</b>	31.74	0.2816	34.40	0.2604	3.2536	5.2098	20
<b>0.20</b>	31.80	0.2811	34.45	0.2601	3.2467	5.2024	40
<b>0.30</b>	31.75	0.2816	34.49	0.2598	3.2516	5.1968	18
<b>0.50</b>	31.77	0.2813	34.42	0.2603	3.2502	5.2007	25

**Tableau 1.** Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des Nanopoudres de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

Les valeurs des paramètres de mailles « $a$ » et « $c$ » des nanopoudres  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) qu'on a synthétisées sont proches des valeurs de paramètres de maille de ZnO ( $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  et  $c = 5,20 \text{ \AA}$ ) rapportées dans la littérature [3-4]. Ceci est probablement dû à la similarité du rayon ionique de Zn et de V :  $r(Zn^{+2}) = r(V^{+3}) = 0,074 \text{ nm}$ . On observe aussi un faible chift des pics vers les grands angles de diffraction. Un résultat similaire est observé pour  $Zn_{1-x}Al_xO$  pour  $0 < x < 0,25$  [5]. La valeur moyenne de la taille des cristallites de nos nanoparticules, calculées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) du ZnO, en utilisant la formule de Scherrer (Cf-chapitre 3 Eq 5) variée entre 20 et 46 nm. Ristic et al. [6] ont trouvé des tailles similaires de leurs nanopoudres de ZnO élaborées par sol gel.

### 1.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman de nos nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  va nous permettre de confirmer clairement les phases secondaires qui ont pris naissance dans le matériau de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

Le ZnO appartient au groupe d'espace P63mc. La théorie pour ce groupe prédit que les phonons optiques au point de la zone de Brillouin  $\Gamma$  appartiennent à la représentation irréductible suivante [7]:

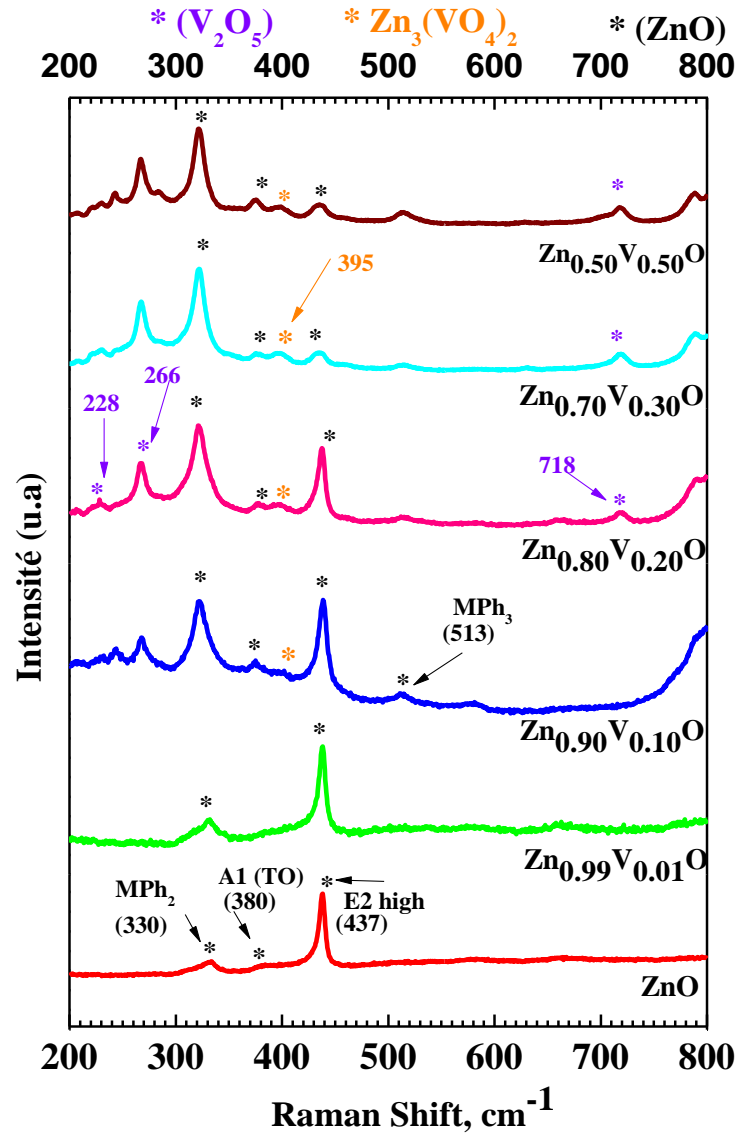
$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

Les deux modes  $A_1$  et  $E_1$  sont polaires et chacun est divisé en deux types de vibrations de fréquences différentes: phonon optique transversal (TO) et phonons optiques longitudinaux (LO). Les deux modes de  $E_2$  (low),  $E_2$  (high) non-polaires sont considérés des vibrations Raman actifs. Les modes  $B_1$  sont des modes silencieux (Raman inactif).

Les spectres de diffusion Raman des nanopoudres de  $Zn_{1-x}V_xO$  avec les différents teneurs en vanadium ( $x = 0; 0.01; 0.10; 0.20; 0.30$  et  $0.50$ ) enregistrés entre  $200-800\text{ cm}^{-1}$  sont présentés sur la **Figure 2**. Nous avons répertorié sur le spectre Raman des poudres de ZnO pure trois modes vibrationnels qui correspondent à  $MPh_2$  ( $330\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_1$  (TO) ( $380\text{ cm}^{-1}$ ) et  $E_2$  (High) ( $438\text{ cm}^{-1}$ ). Le  $MPh_2$  est la différence entre les deux modes  $E_2$  (High) et  $E_2$  (Low) [8].

Le mode de vibration  $E_2$  (High) correspond à la caractéristique wurtzite du ZnO [9-10]. Des investigations précédentes ont montré une relation entre le stress de la matrice du ZnO et ce mode de vibration. Dans le cas où ce mode ne montre aucun shift par rapport à la position de son mode vibratoire ( $438\text{ cm}^{-1}$ ), cela signifie que la matrice de ZnO est quasiment libre de stress [10]. R.K.Sendi et al. [11] et L.N. Wang et al. [12] ont rapporté aussi dans leurs travaux que lorsque la matrice de ZnO est sous l'effet d'une contrainte de compression, le mode  $E_2$  (High) se décale vers les plus forts nombres d'onde, alors que dans le cas d'une contrainte de traction, elle mènera à sa rétrogradation.

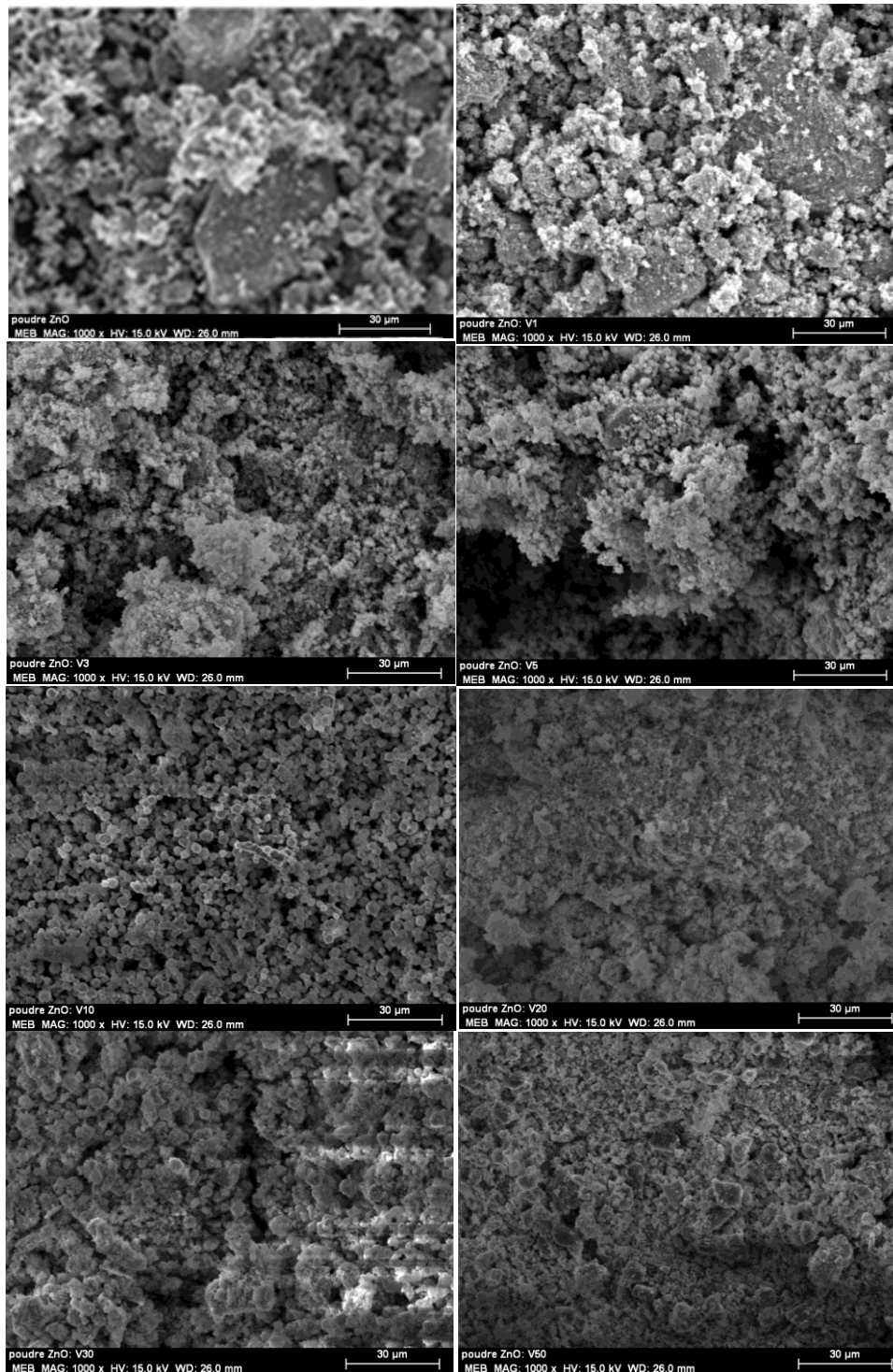
Dans notre cas, notre matériau ZnO montre une vibration du mode  $E_2$  (High) à  $437\text{ cm}^{-1}$ , cela peut nous confirmer que la matrice de ZnO subit une légère contrainte de déformation (qui peut être attribuée au protocole et conditions de synthèse de nos nanoparticules). De plus, on observe un faible shift de ce mode vers les faibles nombres d'ondes lors de l'insertion de l'atome de vanadium dans la matrice de ZnO. Une diminution progressive de l'intensité du mode  $E_2$  (High) est aussi observée à partir de 30 % en vanadium dans les poudres de  $Zn_{1-x}V_xO$ . Cela confirme que la cristallinité du matériau de ZnVO commence à se dégrader. D'un autre côté, on observe la naissance d'autres phases à partir de 10 % en vanadium. Les vibrations montrées sur les trois positions ( $228, 266, 217\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux modes vibratoires du  $V_2O_5$  [13], et le mode vibration montré sur ( $395\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la phase de  $Zn_3(VO_4)_2$  [14].



*Figure 2. Spectres de diffusion Raman des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$ .*

### 1.2.3. Caractérisation morphologique en (MEB) et en (MET)

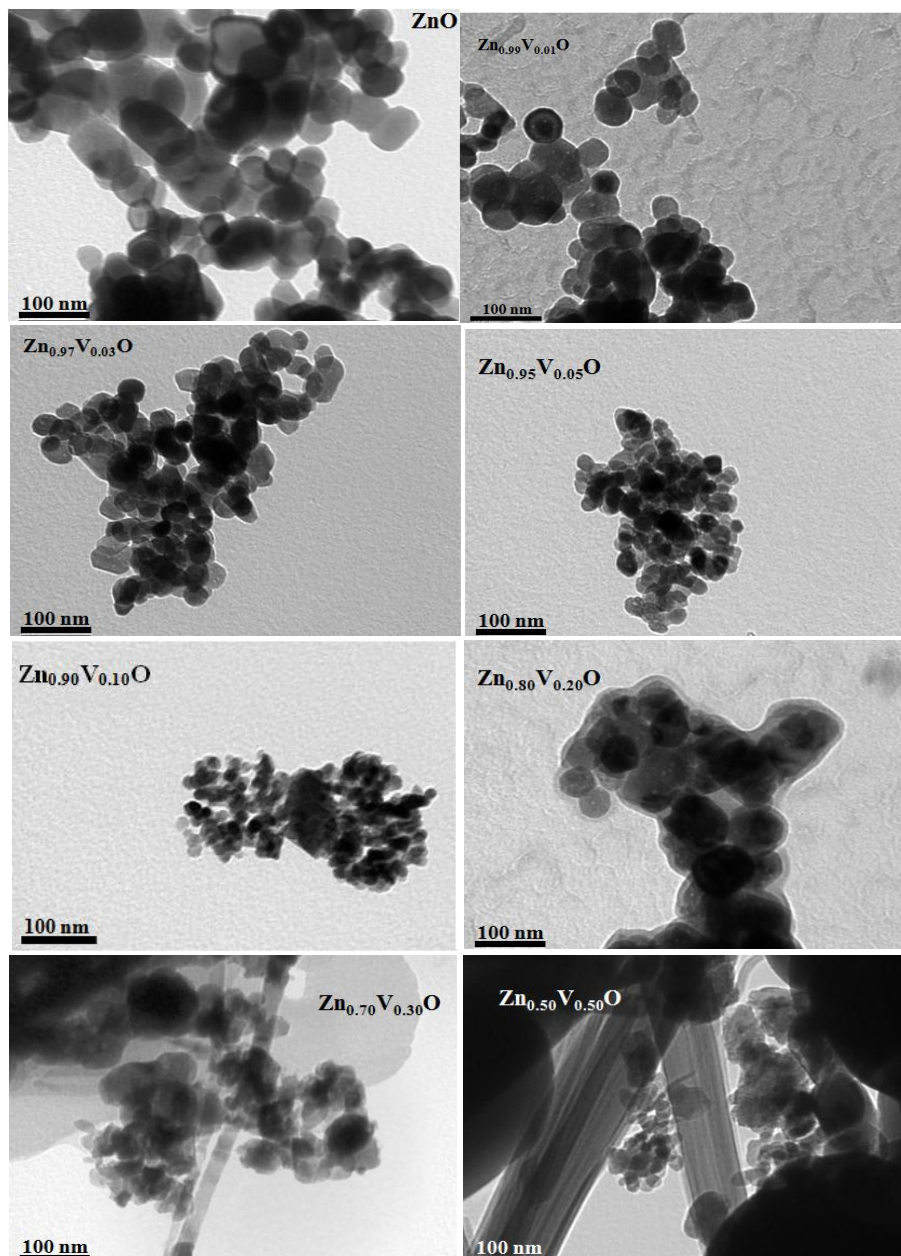
L'observation au (MEB) de nos nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  recuite à 500 °C sous air dans un four à moufle nous permet de préciser leur morphologie. L'imagerie MEB (**Figure 3**) nous montre clairement l'agglomération de nos nanoparticules sous formes des cristallites sphériques. La taille de ces cristallites agglomérées augmente considérablement avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Leur ordre de grandeur varié entre 5 à 10  $\mu m$ . Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur la taille et la forme des ces nanoparticules, des caractérisations supplémentaires en microscopie électronique en transmission sont nécessaires.



**Figure 3.** Observation par MEB la morphologie des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

L'analyse par MET de nos nanoparticules de  $Zn_xV_{1-x}O$  est faite avec une très haute résolution. Les images présentées sur la **Figure.4**, montrent la forme hexagonale sphérique de nos nanoparticules avec une taille moyenne de 20-45 nm. Ces résultats sont approximativement comparables à ceux obtenus par caractérisation de DRX en utilisant l'équation de Scherrer. À partir de 30 % en teneur de

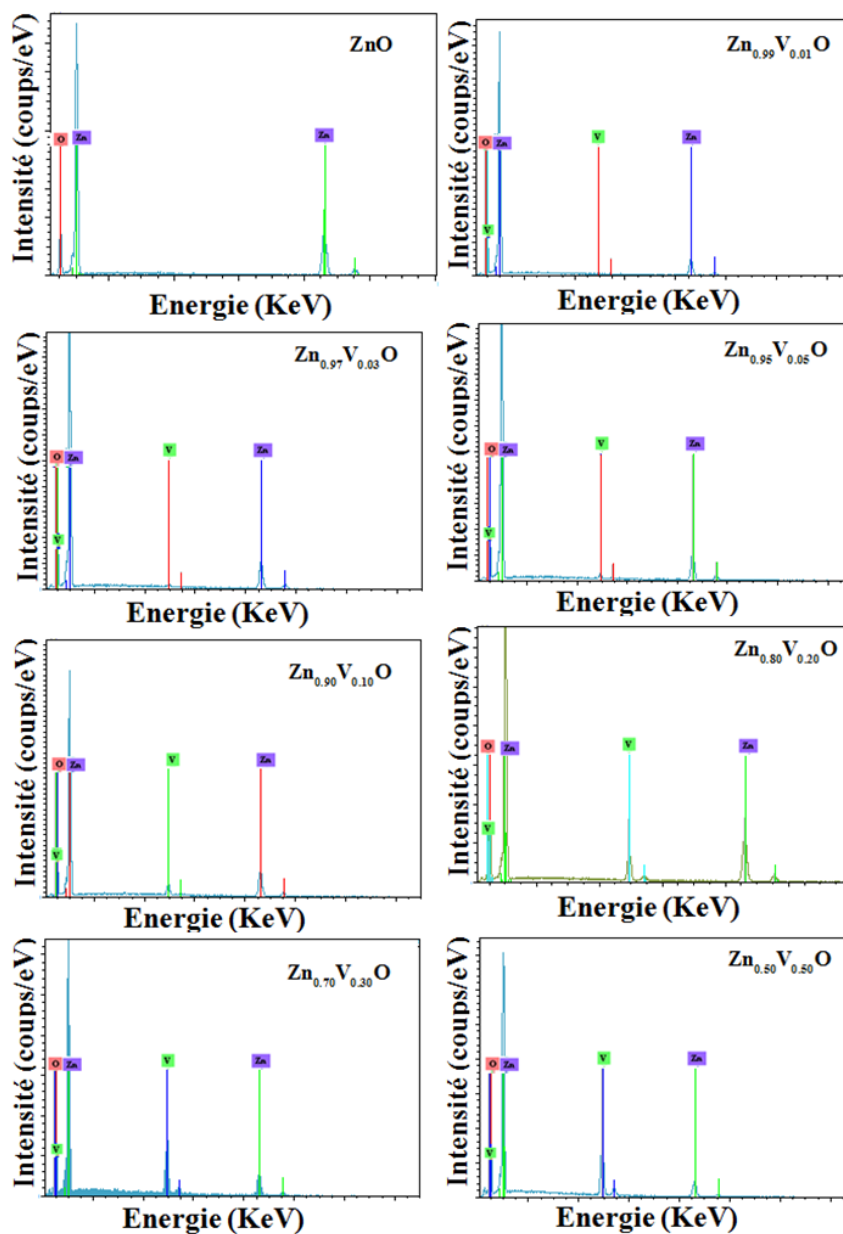
vanadium, on observe un début de dégradation de la cristallisation des nos nanoparticules et l'apparition de phases secondaires sous forme de bâtonnets. Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX.



*Figure 4. Observation par MET de la morphologie des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$ .*

Les compositions chimiques de nos nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  ont été déterminées à partir de l'analyse EDS. Les différents spectres d'EDS (*Figure 5*) montrent clairement la présence de vanadium dans la matrice de ZnO et l'absence des autres impuretés dans nos nanoparticules. On observe aussi l'augmentation de l'intensité de l'élément de vanadium en augmentant sa teneur de 1 % à 50 %. Le pourcentage atomique des éléments de vanadium, du zinc et de l'oxygène sont résumés sur le

**Tableau 2.** En tenant compte de l'ordre de l'erreur instrumentale qui est de  $\pm 2\%$ , d'après les valeurs des compositions élémentaires montrées dans le **Tableau 2**, Les nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  peuvent être considérées quasi-stœchiométriques pour des teneurs en vanadium  $x < 0.20$ . Pour des fortes valeurs de  $x$ , la stœchiométrie n'est plus respectée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de DRX montrés précédemment.



*Figure 5. Analyse EDS des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$ .*

$Zn_{1-x}V_xO$	Pourcentages Atomiques (%)		
	Zn	V	O
<b>ZnO</b>	49.32	0	50.68
<b>Zn<sub>0.99</sub>V<sub>0.01</sub>O</b>	52.00	0.50	47.50
<b>Zn<sub>0.97</sub>V<sub>0.03</sub>O</b>	56.52	1.24	42.24
<b>Zn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O</b>	55.48	2.47	42.05
<b>Zn<sub>0.90</sub>V<sub>0.10</sub>O</b>	45.40	5.50	49.10
<b>Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O</b>	41.20	12.60	46.20
<b>Zn<sub>0.70</sub>V<sub>0.30</sub>O</b>	38.25	19.70	42.05
<b>Zn<sub>0.50</sub>V<sub>0.50</sub>O</b>	28.02	32.82	39.16

**Tableau 2.** Résultats de la composition chimique des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

### 1.3. Conclusion partielle

Récapitulant les résultats marquants pour cette partie de résultats expérimentaux : Les nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) synthétisées par voie sol- gel qui est une technique chimie douce (i.e. pour des températures modérées) présentent une bonne qualité cristalline avec la phase unique celle du ZnO pour des teneurs en vanadium inférieur ou égale à 10 %. A partir de 20% en teneur de vanadium, la qualité cristalline dégrade et des phases secondaires de  $V_2O_5$  et  $Zn_3(VO_4)_2$  prennent naissance. La forme des nanoparticules sans phases secondaires est hexagonale sphérique et leurs compositions chimique et quasi-stœchiométrique. Dans le cas où la phase secondaire est présente elle apparaît sous forme de bâtonnet et la stœchiométrie du matériau n'est plus respectée.

***Partie 2: Evolution des propriétés physico-chimiques des couches minces nanostructurées du  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) en faibles teneurs en vanadium et en fonction des conditions d'élaboration.***

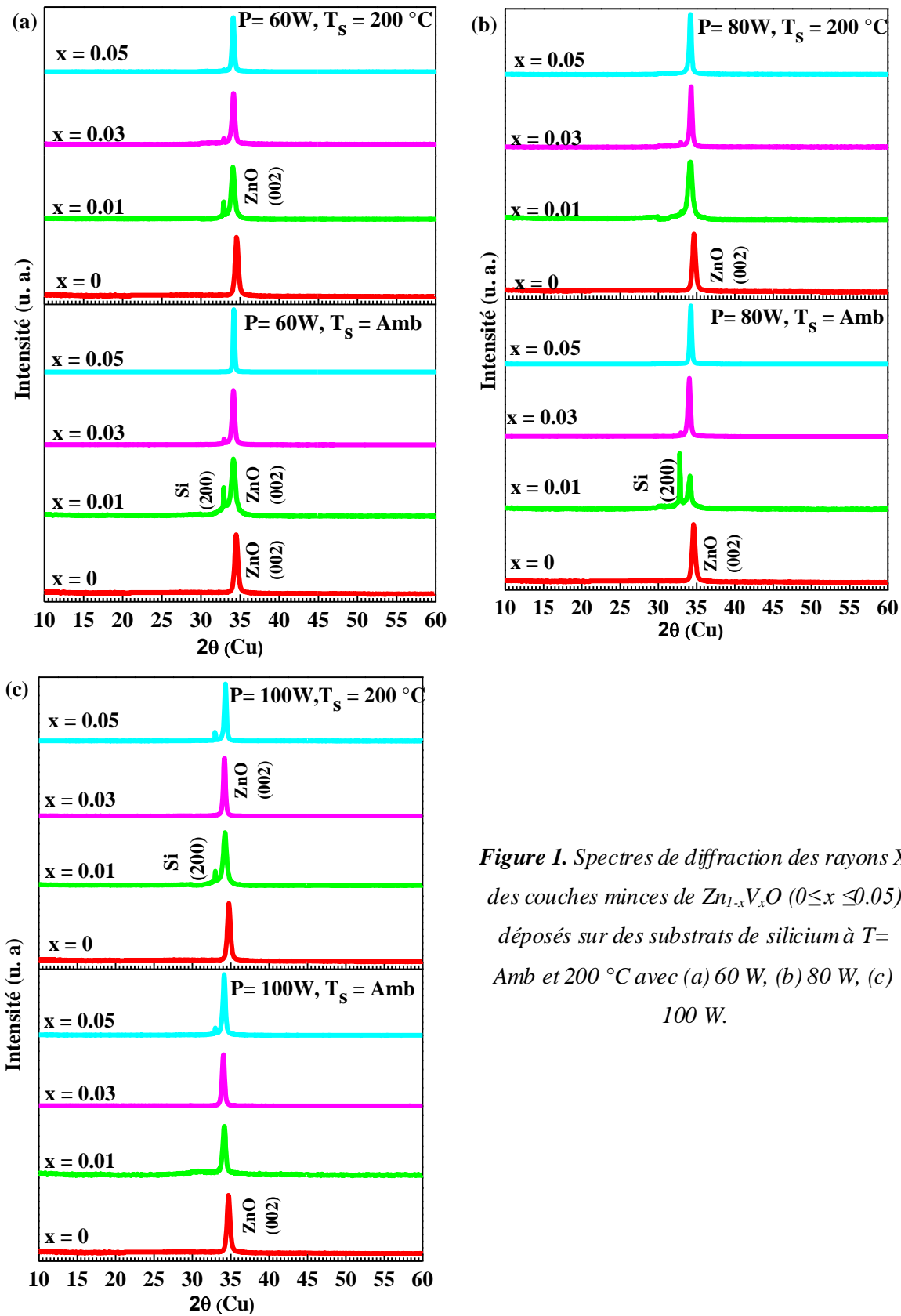
## 2.1. Introduction

L'étude des couches minces nanostructurées de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) par rf-sputtering a été déjà entamé par mon directeur de thèse K. Djessas et ses collaborateurs tunisiens et le travail réalisé a été publié. Dans la suite de ce travail nous avons optimisé les différentes conditions expérimentales dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ce matériau. Pour ce faire, nous avons élaboré le matériau sous différentes températures d'élaboration et différentes puissances de pulvérisations.

## 2.2. Caractérisations des Couches minces nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$ ( $0 \leq x \leq 0.05$ )

### 2.2.1. Caractérisations structurales

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) déposés par pulvérisation cathodique rf-magnétron sur des substrats de silicium à température ambiante et 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W sont représentés dans la **Figure 1 (a, b, c)**. Les pics des spectres DRX révèlent une très haute cristallisation de toutes les couches minces suivant une structure hexagonale wurtzite. La seule orientation préférentielle observée par rapport aux spectres de diffraction des poudres nanométriques de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) est selon le plan (002) dans la direction perpendiculaire au substrat suivant l'axe c. Cela confirme la efficacité d'association des deux procédés "sol gel" et "pulvérisation cathodique rf-magnétron" en comparaison avec les dépôts des couches minces de ZnO rapportés dans la littérature [15-16] qui ne donnent pas une seule orientation cristallographique. L'évolution des caractéristiques du pic (002) (position, largeur à mi-hauteur...) peut nous révéler l'effet de la teneur en vanadium, la température et la puissance sur la qualité cristalline de nos couches minces.



*Figure 1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) déposés sur des substrats de silicium à  $T = \text{Amb}$  et  $200^\circ\text{C}$  avec (a) 60 W, (b) 80 W, (c) 100 W.*

Les **Tableaux (1, 2, 3)** ainsi que les **Figure 2 (a, b, c, d)** résument les principales informations extrapolées des spectres de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) pour des différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W et à des températures de substrats à l'ambiante et à 200 °C. En comparant les différents spectres de diffraction des couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) élaborés dans les différentes conditions, nous constatons que l'inclusion des atomes de vanadium dans la matrice de ZnO décale le pic (002) vers les plus faibles angles avec une valeur ( $\sim 0.3^\circ$ ) (Cf. **Tableaux (1,2,3)**).

A l'exception des couches minces de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  où le pic (002) est superposé avec celui du substrat de silicium et donc on ne peut pas confirmer exactement la valeur de la largeur à mi- hauteur (FWHM) du pic (002), dans le cas des autres couches minces élaborées dans les différentes conditions que nous avons cité, globalement, la largeur à mi- hauteur (FWHM) décroît quant on augmente la teneur en vanadium, un même phénomène a été observé dans les travaux rapportés par J.G.Lu [17]. Nous pouvons observer aussi que l'augmentation de la puissance de pulvérisation et la température de dépôts de nos couches ont un très faible effet sur la position du pic (002). L'affinement du pic (002) et son déplacement vers les faibles angles engendre une augmentation de la distance inter-réticulaire comme le montrent les deux **Figure 2 (a,b)**. Les deux **Figure 2 (c,d)** montrent l'évolution du paramètre de maille hexagonal "c" et de la tailles des cristallites G des couches de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ). En augmentant la puissance de pulvérisation, dans le cas des couches minces de ZnO pur, de 60 à 100 W, on observe une très légère diminution du paramètre de maille c de 5.20 à 5.17 Å. L'incorporation de la teneur en vanadium dans la matrice de ZnO induit l'augmentation du paramètre de maille « c » jusqu'à 5.26 Å et l'augmentation de la taille des cristallites G jusqu'à 25.18 nm. Mis à part le cas des couches de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$ , la température de dépôts et la puissance de pulvérisation des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  n'ont quasiment pas d'effet sur le paramètre de maille c et la taille des cristallites G.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$ (60W)	(002), 2 $\theta$ (°)		FWHM (°)		d (002) (nm)		c (Å)		G (nm)	
	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C
<b>ZnO</b>	34.50	34.55	0.5172	0.52	0.2598	0.2595	5.2000	5.1900	16.13	16.00
<b>Zn<sub>0.99</sub>V<sub>0.01</sub>O</b>	34,14	34,10	0.70	0.50	0.2697	0.2627	5.2490	5.2444	11.88	16.61
<b>Zn<sub>0.97</sub>V<sub>0.03</sub>O</b>	34,15	34,15	0.34	0.33	0.2623	0.2623	5.2472	5.2472	24.44	25.18
<b>Zn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O</b>	34,20	34,15	0.33	0.33	0.2620	0.2623	5.2401	5.2472	25.18	25.18

**Tableau 1.** Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$ (80W)	(002), 2 $\theta$ ( $^\circ$ )		FWHM ( $^\circ$ )		d (002) (nm)		c ( $\text{\AA}$ )		G (nm)	
	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$
ZnO	34.60	34.65	0.52	0.52	0.2590	0.2587	5.1800	5.1800	16.01	16.02
$Zn_{0.99}V_{0.01}O$	34.15	34.20	0.50	0.68	0.2623	0.2620	5.2472	5.2401	16.63	12.23
$Zn_{0.97}V_{0.03}O$	34.05	34.30	0.34	0.34	0.2631	0.2612	5.2634	5.2259	24.43	24.47
$Zn_{0.95}V_{0.05}O$	34.25	34.20	0.34	0.34	0.2616	0.2620	5.2330	5.2401	24.45	24.44

Tableau 2. Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$ (100W)	(002), 2 $\theta$ ( $^\circ$ )		FWHM ( $^\circ$ )		d (002) (nm)		c ( $\text{\AA}$ )		G (nm)	
	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$	Amb	200 $^\circ\text{C}$
ZnO	34.70	34.75	0.52	0.53	0.2583	0.2580	5.17	5.16	16.01	15.70
$Zn_{0.99}V_{0.01}O$	34.15	34.25	0.34	0.68	0.2623	0.2616	5.2475	5.2330	24.44	12.22
$Zn_{0.97}V_{0.03}O$	34.05	34.20	0.34	0.33	0.2631	0.2620	5.2634	5.2401	24.43	25.18
$Zn_{0.95}V_{0.05}O$	34.15	34.30	0.34	0.34	0.2623	0.2612	5.2472	5.2259	24.44	24.45

Tableau 3. Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ .

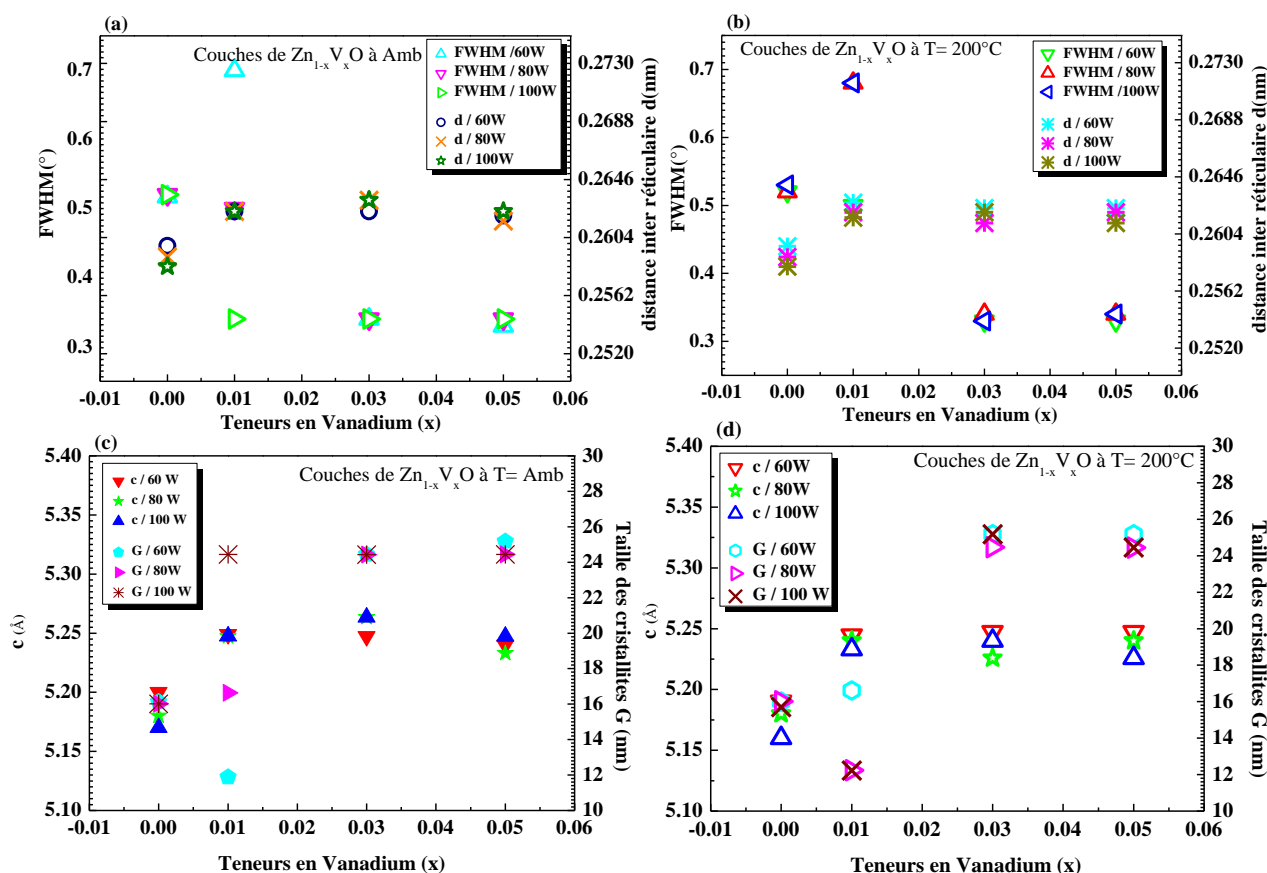
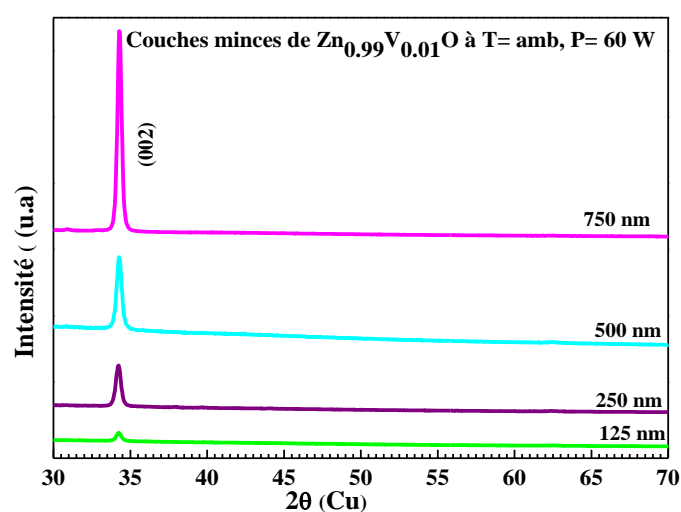


Figure 2. Evolution de la FWHM, la distance inter-réticulaire d, le paramètre de maille c et de la taille des cristallites G des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  (0 ≤ x ≤ 0.05).

Pour vérifier la vraie valeur de la largeur à mi-hauteur des couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  nous avons effectué des dépôts sur verre à différentes épaisseurs (125, 250, 500 et 750 nm) à l'ambiante et à 60 W. Les spectres de DRX enregistrés montrés sur la **Figure 3** révèlent une bonne cristallisation des couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$ . L'analyse de données cristallines extraites des spectres de DRX de ces couches montrées sur le **Tableau 4** nous ont permis de confirmer que le paramètre de maille "c" est quasiment similaire à celui obtenu dans le cas des dépôts sur le substrat de silicium mais avec une taille de cristallite un peu plus importante. Ainsi, d'après le bilan de cette étude cristallographique nous pouvons déduire que nos couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  obtenues à température ambiante et avec une puissance de pulvérisation de 60 W répondent à de très bonnes propriétés cristallines.



**Figure 3.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  déposées sur des substrats de verre à  $T= Amb$ ,  $P = 60 W$  et à différentes épaisseurs, 125, 250, 500 et 750 nm.

Épaisseur des couches $E_p$ (nm) $T= Amb$ , $P = 60 W$	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	FWHM (°)	$c$ (Å)	G (nm)
125	34.20	0.2620	0.4358	5.24	19.09
250	34.22	0.2618	0.4054	5.23	21.03
500	34.27	0.2614	0.4239	5.22	19.34
750	34.29	0.2613	0.3385	5.22	24.59

**Tableau 4.** Récapitulatif des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$ .

## 2.2.2. Analyses compositionnelles et morphologiques

Afin d'évaluer la quantité réelle de vanadium introduite dans nos *couches minces vis-à-vis de nos cibles* de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ), des analyses de compositions chimiques de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de silicium type p (100), à des températures ambiante et 200 °C pour une puissance de pulvérisation 60 W ont été effectuées (Cf. **Tableau 5** et **Figure 4**). Nos mesures EDS ont été effectuées sur les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur silicium afin d'éviter tout recouvrement des pics des éléments correspondant à ceux de la couche par ceux correspondant aux éléments du substrat. En estimant l'erreur instrumentale de l'ordre de  $\pm 2\%$ , les analyses d'EDS nous révèlent la quasi stœchiométrie de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ). La température de dépôt n'a pratiquement pas d'effet sur la stœchiométrie de nos couches minces.

Sur les spectres EDS qui correspondent aux couches minces de ZnO pur obtenues à des températures de substrats ambiantes et 200 °C, nous n'observons que l'apparition des pics de zinc et d'oxygène et l'absence totale des autres impuretés. Cependant, sur les spectres EDS des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ), nous observons l'apparition graduelle du pic de vanadium et l'absence des autres impuretés.

Il est à noter que l'apparition du pic de silicium sur les spectres EDS est due à la profondeur de pénétration des électrons qui est d'environ de deux microns et nos couches minces synthétisées ont une épaisseur inférieure au micromètre, ce qui veut dire que le faisceau incident interagit même avec notre substrat de silicium.

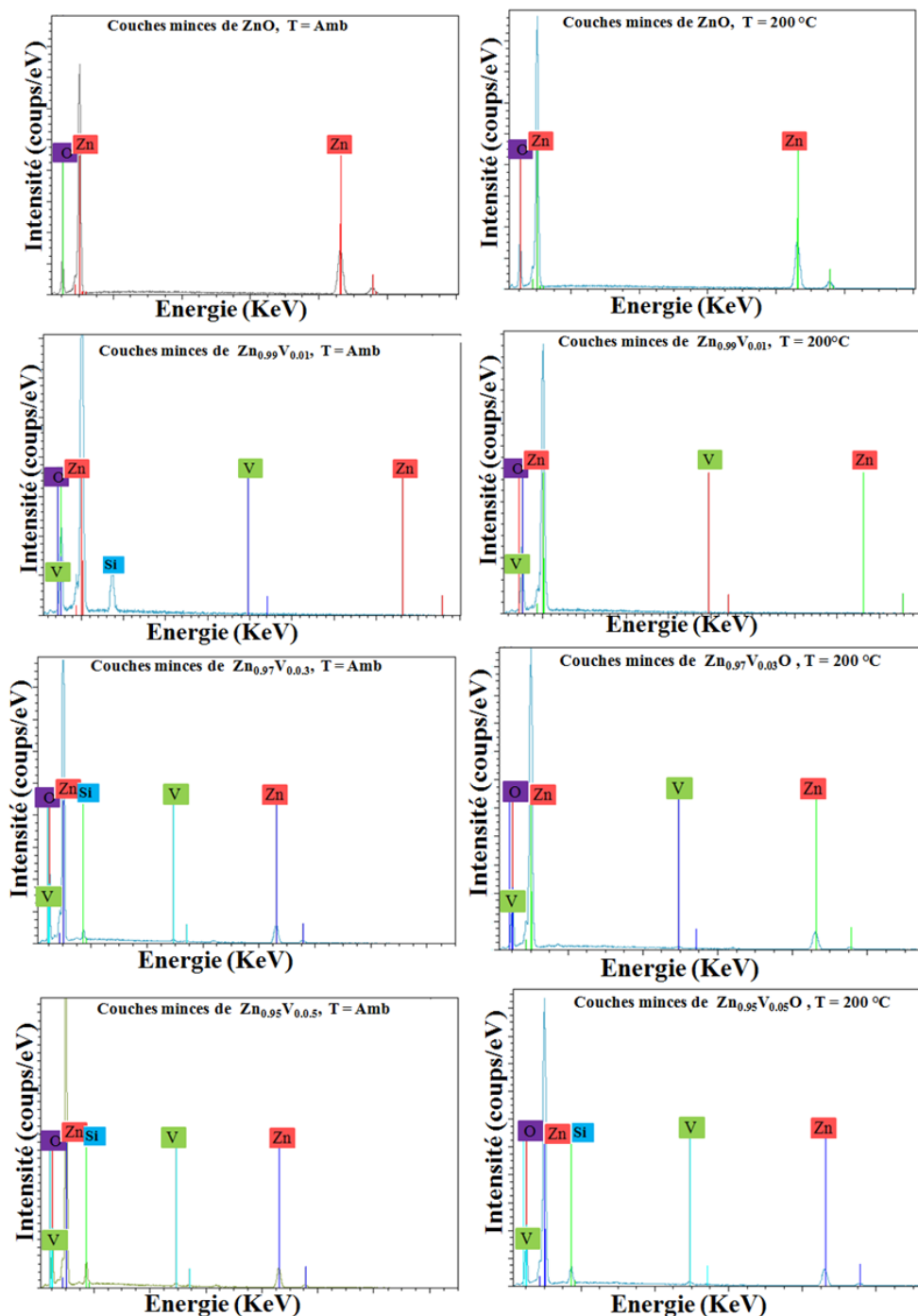
Le résultat de l'EDS est nettement meilleur pour le dépôt de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  par comparaison avec ceux  $Zn_{0.97}V_{0.03}O$  et  $Zn_{0.95}V_{0.05}O$ . Cette variation peut avoir effet un sur les propriétés électriques et optiques du matériau.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$	Pourcentages Atomiques (%) (60W, T = Amb)			Pourcentages Atomiques (%) (60W, T = 200°)		
	Zn	V	O	Zn	V	O
<b>ZnO</b>	50,80	0	49,20	49,30	0	50,70
<b><math>Zn_{0.99}V_{0.01}O</math></b>	49,10	0,4	50,50	49,50	0,4	50,10
<b><math>Zn_{0.97}V_{0.03}O</math></b>	46,59	0,99	52,42	48,76	0,92	50,32
<b><math>Zn_{0.95}V_{0.05}O</math></b>	46,00	1,50	52,50	48,41	1,91	49,68

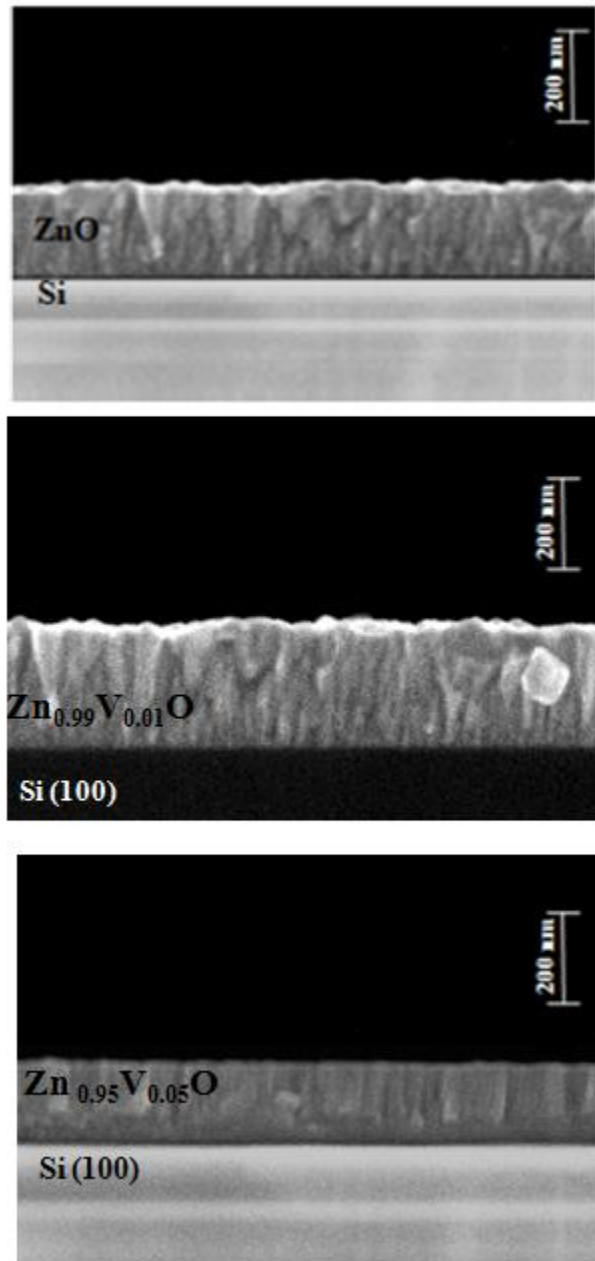
**Tableau 5.** Résultats des compositions chimiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ).

Les morphologies de sections, obtenues par une analyse MEB, de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ) déposées à température ambiante du substrat et pour une puissance de pulvérisation de 60 W sont représentées sur la **Figure 5**. Les images montrent clairement que les grains s'étendent sur toute l'épaisseur de la couche quelque soit la nature de notre dépôt ZnO pur ou ZnVO. Ce qui veut dire que nos dépôts croissent suivant une structure colonnaire. Ces résultats

confirment ceux de DRX qui ont montré l'orientation préférentielle (002) de nos couches minces perpendiculairement au substrat suivant l'axe c. Les tailles des grains colonnaires observées sont aussi semblables à celles des cristallites déduites des spectres de DRX. A partir des analyses de DRX et de MEB nous pouvons déduire que nos couches minces de ZnO et de ZnVO présentent de très bonnes propriétés structurales.



**Figure 4.** Spectres EDS des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de silicium à  $T = \text{Amb}$  et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une puissance de pulvérisation de 60 W.



**Figure 5.** Morphologies de sections de couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ) déposées sur des substrats de silicium à  $T = \text{Amb}$  pour une puissance de pulvérisation de 60 W.

### 2.2.3. Caractérisations des surfaces par microscopie AFM

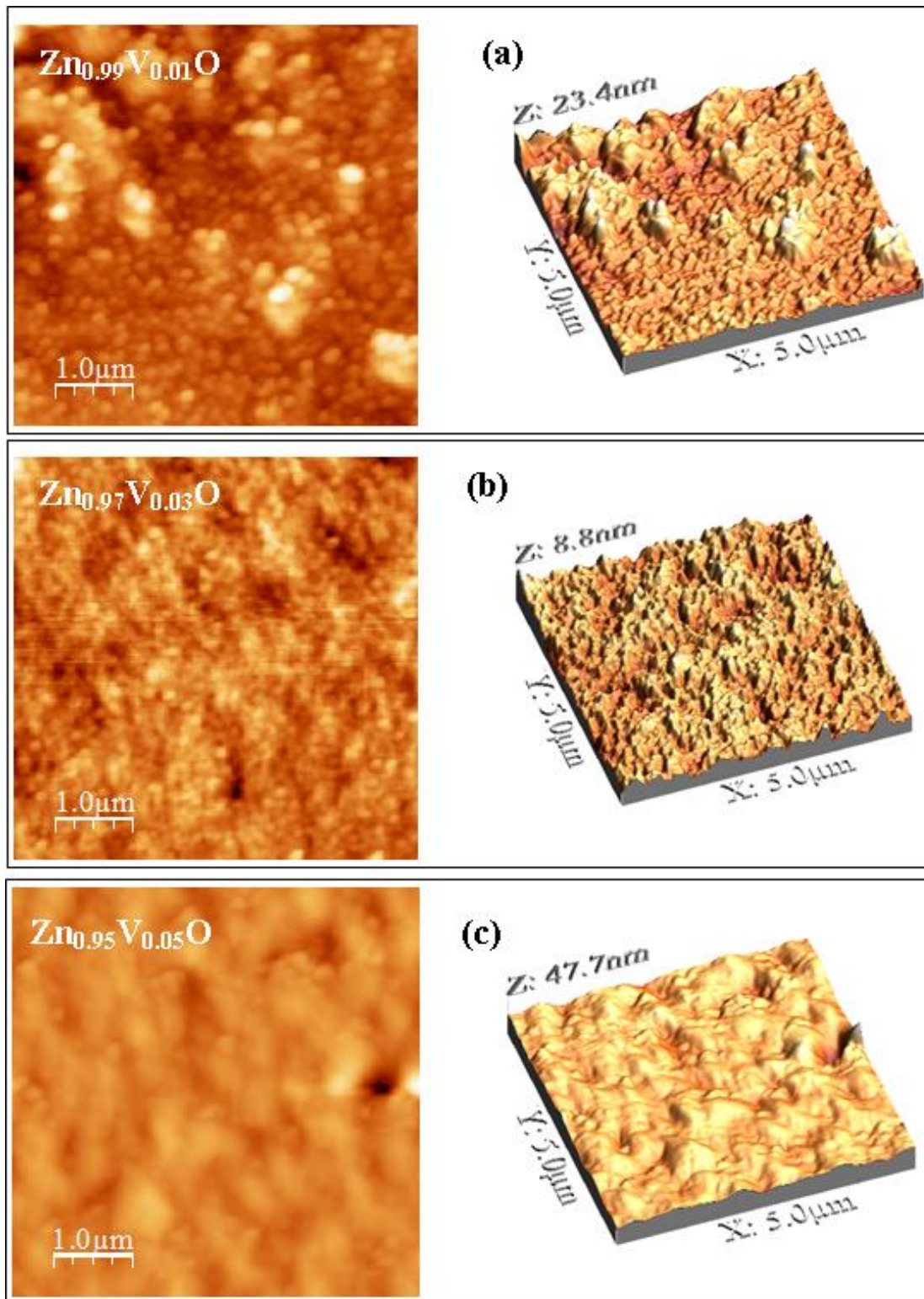
Afin d'analyser la topographie de la surface de nos échantillons et de vérifier leurs homogénéité, des mesures AFM ont été menées. Les morphologies de surface de nos couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur substrats de silicium à des températures ambiante et à 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W sont représentées respectivement sur les **Figures (6-11)**. Les images AFM en 2D et 3D de nos couches minces montrent une structure très

homogène, de grains assez denses avec une surface lisse. Nous observons sur les images une faible évolution de la taille des grains quant on augmente la teneur en vanadium de 1 à 5 %. Le même phénomène est rapporté dans les travaux de Liwei Wang et al. [18]. Le **Tableau 6** présente les rugosités moyennes RMS de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ). En tenant compte de l'incertitude des mesures de l'appareil AFM, les rugosités de surface de l'ensemble de nos échantillons sont très faibles de l'ordre de 0.5 nm RMS ( $Zn_{0.97}V_{0.03}O$ ) jusqu'à 7 nm RMS ( $Zn_{0.99}V_{0.01}O$ ) à température ambiante et 80 W. Cette faible rugosité est due à la coalescence de grains des couches minces. Nos résultats sont en bon accord avec ceux qui ont été publiés dans les travaux de K.Lovchinov et al. sur les couches minces de ZnO:V [19].

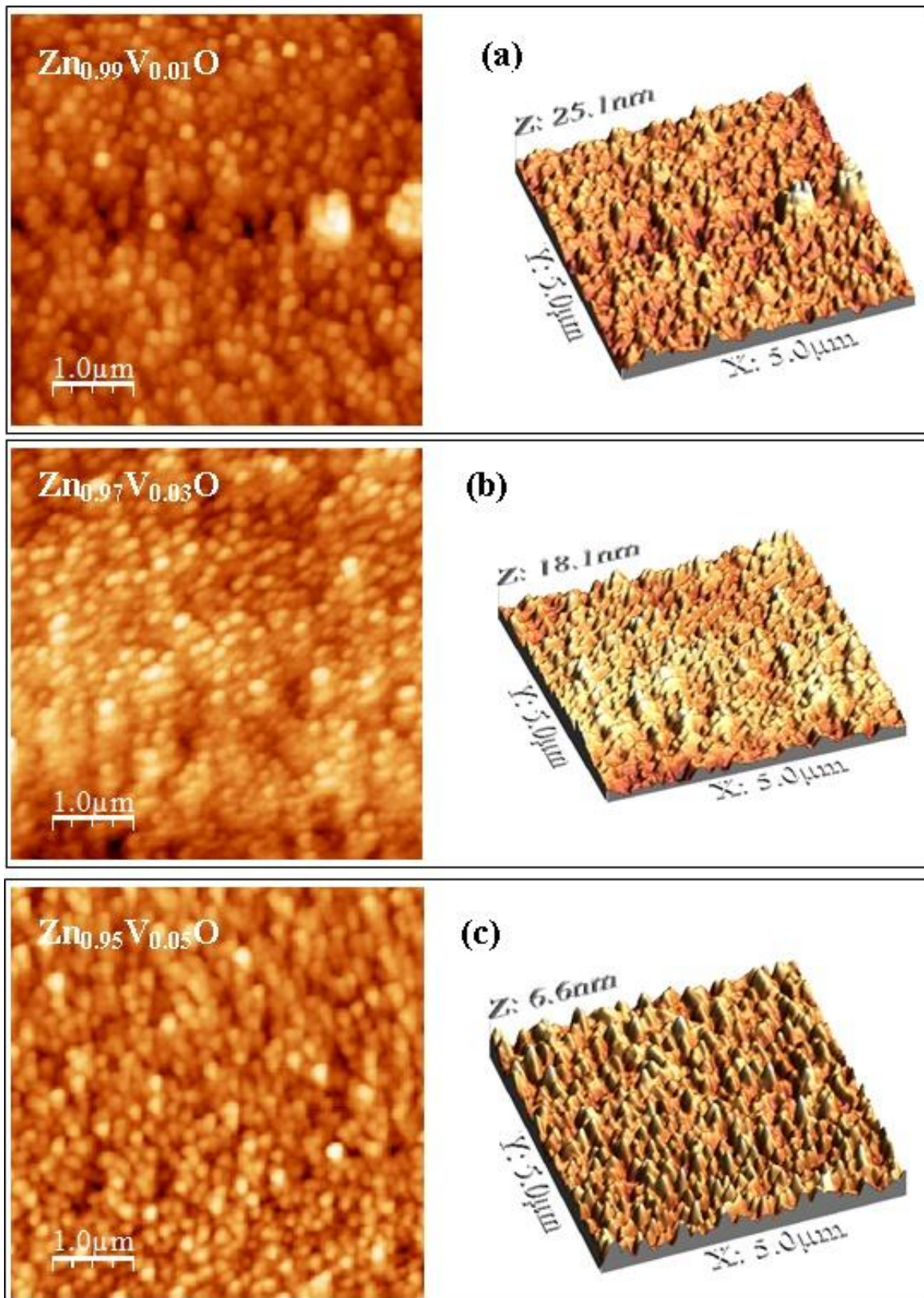
Nous constatons aussi que la taille de grains de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) n'est pratiquement pas influencée par l'augmentation de la puissance de pulvérisation et la température de substrat. Ces résultats sont en accord avec ceux de DRX.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$	Rugosité moyen des échantillons RMS (nm), (T = Amb)			Rugosité moyen des échantillons, RMS (nm), (T = 200 °C)		
	60W	80W	100W	60W	80W	100W
$Zn_{0.99}V_{0.01}O$	2.14	6.50	0.90	1.99	2.22	3.64
$Zn_{0.97}V_{0.03}O$	0.94	0.49	1.32	2.36	1.62	0.51
$Zn_{0.95}V_{0.05}O$	2.95	3.01	0.68	0.83	2.15	0.79

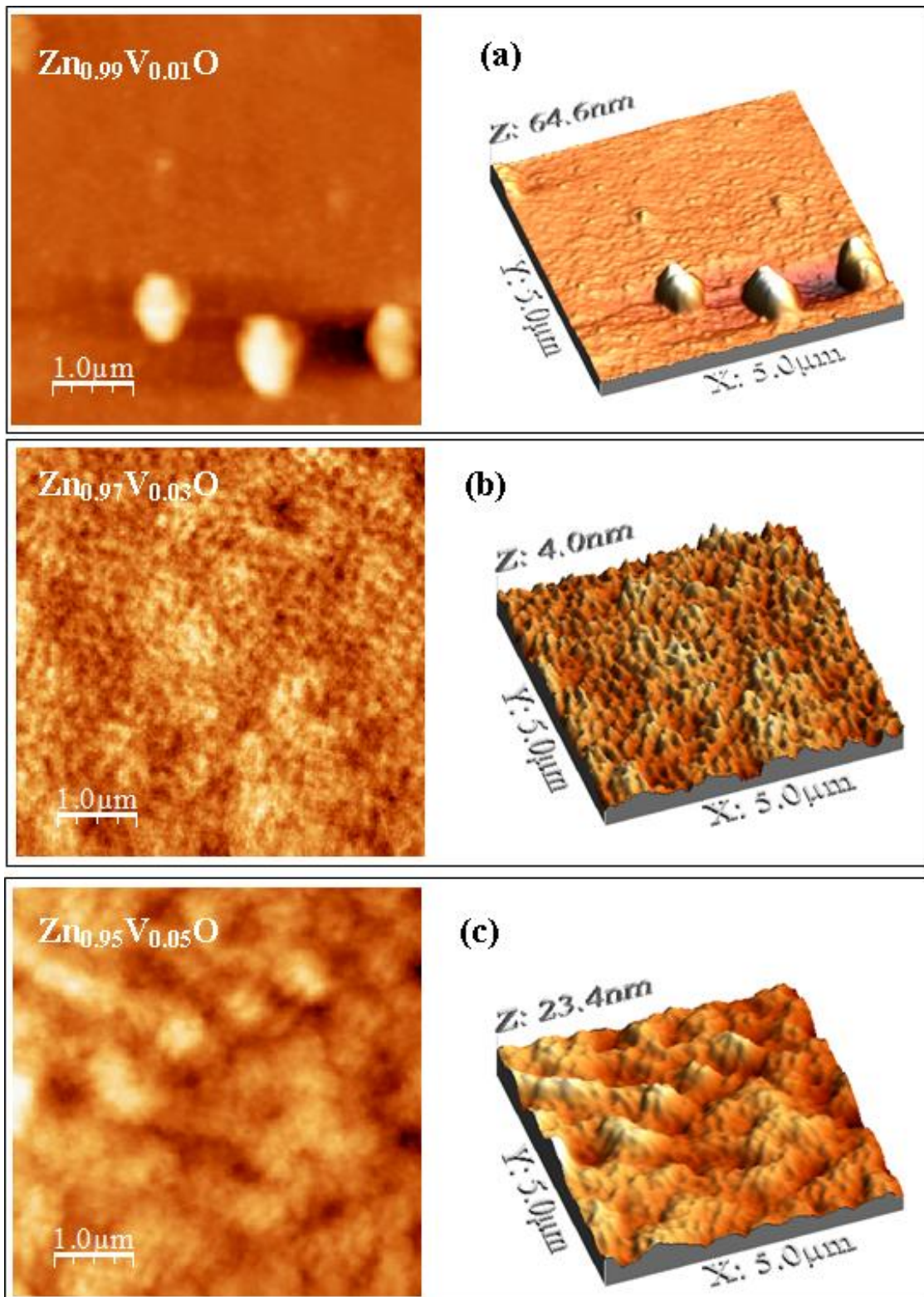
**Tableau 6.** Résultats des rugosités moyens RMS des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ).



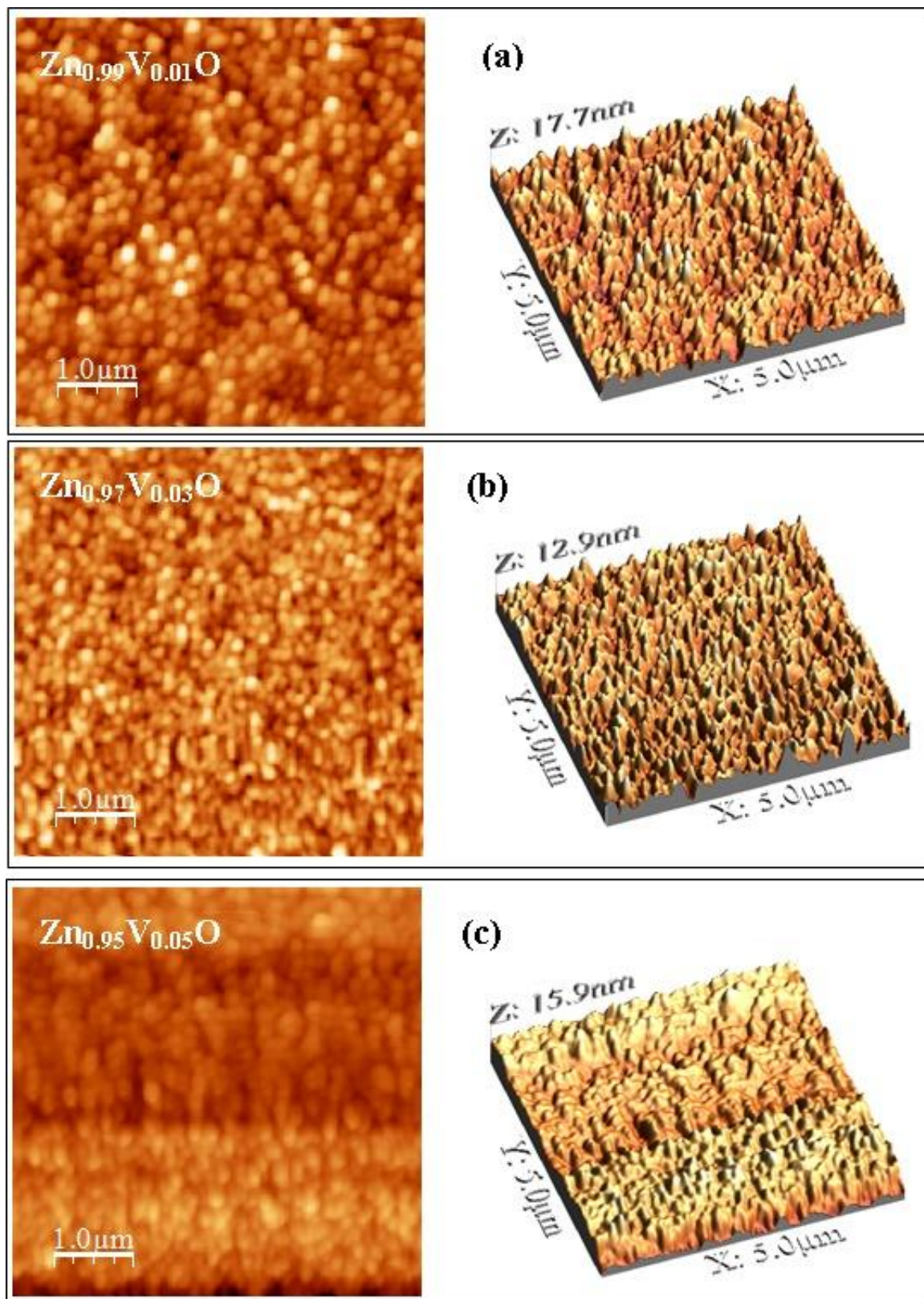
**Figure 6.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = Amb$  et  $60\ W$ . (a)  $x = 0,01$ ; (b)  $x = 0,03$ ; (c)  $x = 0,05$ .



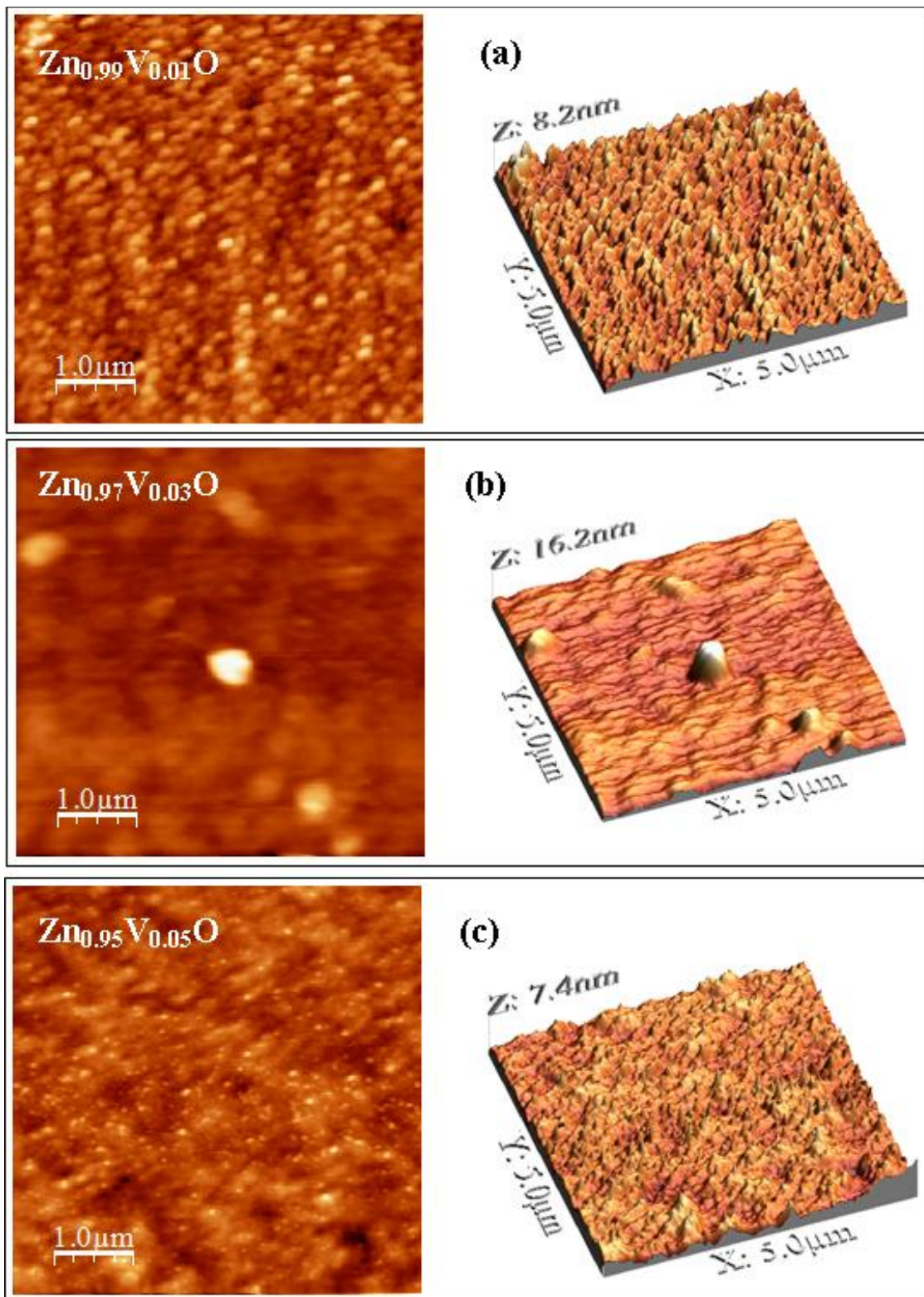
**Figure 7.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  et 60 W. (a)  $x = 0,01$ ; (b)  $x = 0,03$ ; (c)  $x = 0,05$ .



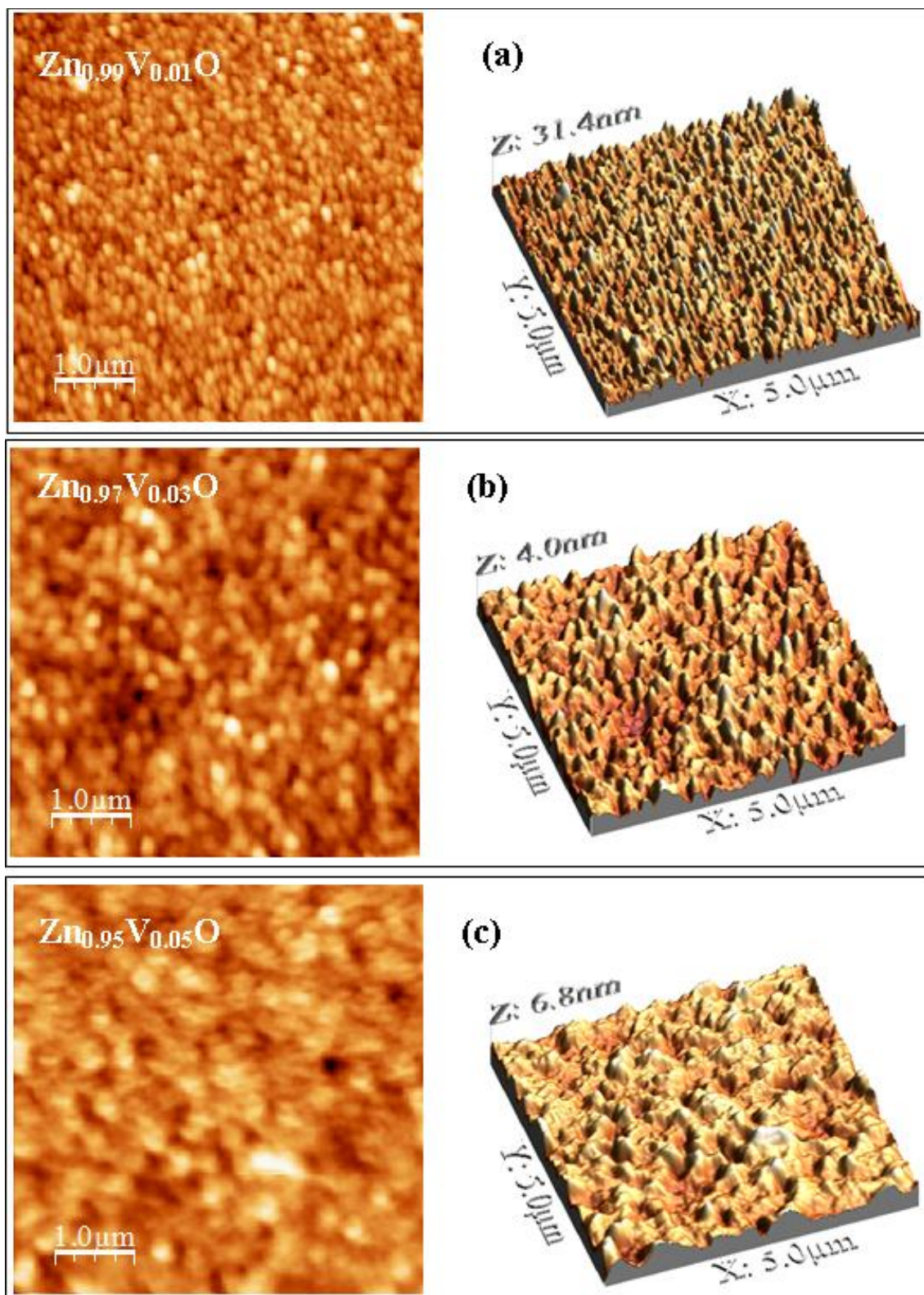
**Figure 8.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = \text{Amb}$  et  $80\ \text{W}$ . (a)  $x = 0,01$ ; (b)  $x = 0,03$ ; (c)  $x = 0,05$ .



**Figure 9.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T= 200\text{ }^\circ\text{C}$  et 80 W. (a)  $x = 0,01$ ; (b)  $x = 0,03$ ; (c)  $x = 0,05$ .



**Figure 10.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = Amb$  et 100 W. (a)  $x = 0,01$ ; (b)  $x = 0,03$ ; (c)  $x = 0,05$ .



**Figure 11.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = 200^\circ C$  et 100 W. (a)  $x = 0,01$ ; (b)  $x = 0,03$ ; (c)  $x = 0,05$ .

#### 2.2.4. Caractérisations électriques

Les propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats en verre à  $T = \text{Amb}$  et  $200^\circ\text{C}$  pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W ont été étudiées à partir des mesures par effet Hall effectuées à température ambiante (300 K). Les valeurs de résistivités  $\rho$ , mobilité de Hall  $\mu$  et la concentration des porteurs libres  $n$  obtenues pour les différents échantillons sont récapitulées dans les **Tableaux (7-12)** et les **Figures (12-17)**. Les mesures d'effet Hall ont montré que tous les dépôts  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) élaborés dans les différentes conditions citées précédemment sont de type n. Comme ont l'a déjà vu dans le chapitre 2, pour le ZnO pur, sa conductivité est principalement due aux lacunes d'oxygènes et aux atomes interstitiels de zinc. Nous observons que l'augmentation de la température de dépôt des couches minces de ZnO pur de l'ambiante à  $200^\circ\text{C}$  pour les trois cas de puissance de pulvérisation 60, 80 et 100 W, n'influent pas d'une manière significative sur les résistivités électriques. Leurs valeurs se situent entre 600 et 1000  $\Omega\cdot\text{cm}$ . L'augmentation de la température de dépôt des couches de ZnO de l'ambiante à  $200^\circ\text{C}$  dans le cas de la puissance de pulvérisation de 60 W induit à une augmentation de leurs mobilités de Hall et de leurs concentrations  $n$  respectivement de 14 à 23  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  et  $10^{14}$  à  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ . A l'inverse, dans le cas de puissances de pulvérisation de 80 et 100 W, l'augmentation de la température de dépôt diminue légèrement les mobilités (voir **Tableau 12-15**) mais leurs concentrations  $n$  restent quasiment constantes ( $\sim 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ).

Ayadi et al. [20] ont réussi à montrer de meilleures mobilités de l'ordre de  $44 \text{cm}^2/\text{Vs}$  avec de très faibles résistivités de  $1.56 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$  et de concentration en porteurs  $n = 27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  pour leurs couches minces de ZnO:Al (3%) d'épaisseur de 900 nm élaborées à la température ambiante et à la puissance de pulvérisation de 40 W. Néanmoins, leurs transmissions optiques chutent brutalement à partir de 900 nm en longueur d'onde, ceci va forcément influencer le rendement des cellules solaires à base de CIGS, du moment que le gap de l'absorbeur CIGS assure une absorption jusqu'à la longueur d'onde de 1100 nm. A 60 W, la résistivité et la concentration des porteurs libres des couches minces de ZnO:Al augmente respectivement jusqu'à  $7.93 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$  et  $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  et la mobilité de Hall chute jusqu'à  $2.96 \text{cm}^2/\text{Vs}$ . Ainsi leur transmission aussi chute brutalement à partir de 1100 nm en longueur d'onde.

L. El Mir et al. [21] ont aussi travaillé dans les mêmes conditions d'élaboration ( $T = \text{Amb}$ ,  $P = 40 \text{ W}$ ) pour élaborer des couches minces de ZnVO d'épaisseur de 400 nm en faisant varier la teneur en vanadium de 1 à 5%. Ils ont obtenus des très bonnes transmissions maintenues à 90% (dans la gamme du visible et même jusqu'à la longueur d'onde de 1100 nm), mais les propriétés électriques nécessitent encore des améliorations. Les meilleurs propriétés électriques  $\mu$  ( $6.8 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ),  $n$  ( $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ),  $\rho$  ( $3 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ) sont obtenus pour une concentration de 4 % en vanadium. Par contre, dans le cas de 1% et 5% en vanadium, les propriétés électriques  $\mu$ ,  $n$ ,  $\rho$  sont respectivement ( $5.6 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ), ( $1.7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), ( $6 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ) et ( $5.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ), ( $2.25 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), ( $5 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ).

Dans le but de trouver un bon compromis entre les propriétés optiques et électriques de ces couches minces de ZnVO, nous avons élaboré des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) d'épaisseur de l'ordre de 200 nm à des températures de dépôt ambiante et 200 °C en élargissant les gamme de puissance de pulvérisation de 60-100 W avec un pas de 20 W. Le récapitulatif des différentes mesures de propriétés électriques obtenues pour ces couches minces sous ces différentes conditions d'élaboration est dressé sur les **Tableaux (7-12)** et les résultats sont aussi représentés sur la **Figures (12-17)**. D'après le bilan de ces résultats, du point de vue globale, toutes les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0,05$ ) analysées par effet Hall sont de type n, cela veut dire que les ions de vanadium ( $V^{+3}$ ) substituent ceux du zinc ( $Zn^{+2}$ ). Indépendamment des conditions d'élaborations, les résistivités des différentes couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) élaborées, sont de très faibles valeurs ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$   $\Omega.cm$ ) devant celles de ZnO. Inversement à la résistivité, la concentration des porteurs augmente jusqu'à  $10^{22}$   $cm^{-3}$ . Les mobilités variées entre 4- 44  $cm^2/Vs$ .

En faisant une analyse détaillée du bilan, nous observons que les conditions d'élaboration optimales pour des meilleures propriétés électriques sont obtenues à la température de dépôt ambiante et avec une puissance de pulvérisation de 60 W pour les différentes couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0,05$ ). La faible résistivité obtenue dans toute cette série de couches minces est de  $5 \times 10^{-4}$   $\Omega.cm$ . Elle correspond aux couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$ . Elles ont une haute mobilité de Hall (21  $cm^2/Vs$ ) et une forte concentration de porteurs libres ( $2 \times 10^{21}$   $cm^{-3}$ ). A coté de ce meilleur résultat, on rajoute celui des couches minces de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  obtenu à 60 W et à 200 °C, pratiquement elles montrent les mêmes résistivité et concentrations en porteurs libres mais leur mobilité de Hall a été améliorée d'une manière très significative (doublée).

Tableau 7: propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ , T= Amb, P = 60W.

x (%)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	n ( $cm^{-3}$ )
0	1000.09	14	$4 \times 10^{14}$
1	0.000 5	21	$2 \times 10^{21}$
3	$6.72 \times 10^{-4}$	20	$1.94 \times 10^{22}$
5	$7.45 \times 10^{-4}$	13	$7.15 \times 10^{22}$

Tableau 8: propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ , T= 200°C, P = 60W.

x (%)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	n ( $cm^{-3}$ )
0	755	23	$3.52 \times 10^{15}$
1	0.0004	44	$1 \times 10^{21}$
3	0.0018	7.93	$4.018 \times 10^{21}$
5	0.00234	6.62	$4.36 \times 10^{21}$

Tableau 9: propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ , T= Amb, P = 80W.

x (%)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	n ( $cm^{-3}$ )
0	880	25	$2.81 \times 10^{13}$
1	0.00111	10	$1.03 \times 10^{20}$
3	0.00213	8.88	$3.29 \times 10^{21}$
5	0.0054	8.23	$6.18 \times 10^{21}$

Tableau 10: propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ ,  $T= 200^{\circ}C$ ,  $P = 80W$ .

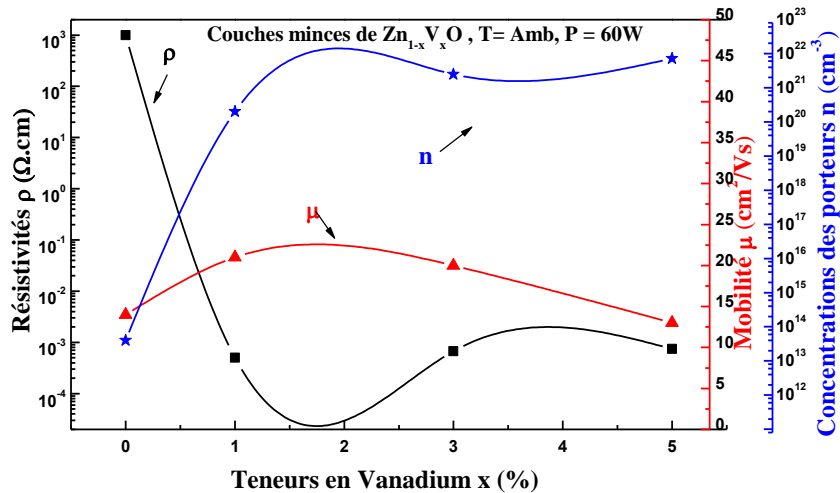
x (%)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	n ( $cm^{-3}$ )
0	632	22	$4.64 \times 10^{13}$
1	0.00122	12	$1.9 \times 10^{20}$
3	0.00286	8.85	$4.42 \times 10^{21}$
5	0.0035	4.34	$5.023 \times 10^{21}$

Tableau 11: propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ ,  $T= Amb$ ,  $P = 100W$ .

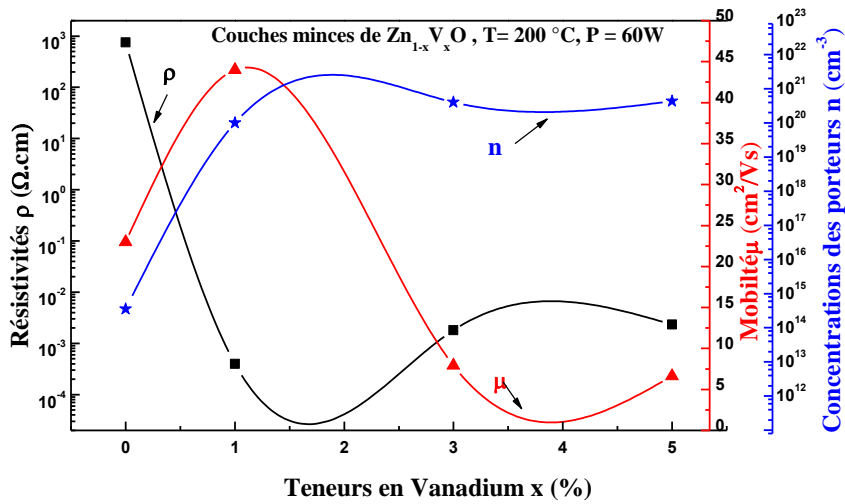
x (%)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	n ( $cm^{-3}$ )
0	788	24	$3.28 \times 10^{13}$
1	0.000820	12	$1.34 \times 10^{20}$
3	0.00182	11	$8.82 \times 10^{21}$
5	0.0056	8.3	$9.11 \times 10^{21}$

Tableau 12: propriétés électriques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ ,  $T= 200^{\circ}C$ ,  $P = 100W$ .

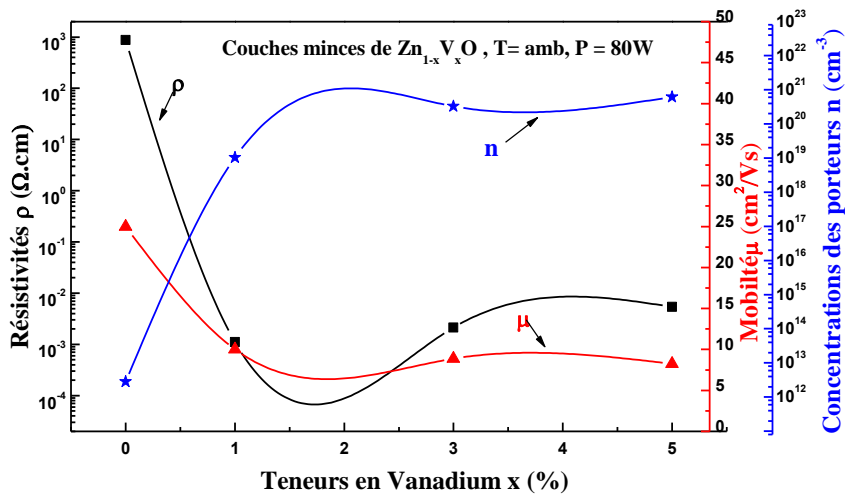
x (%)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	n ( $cm^{-3}$ )
0	624	20	$5.28 \times 10^{13}$
1	0.000714	13	$1.16 \times 10^{20}$
3	0.00180	9.23	$3.75 \times 10^{20}$
5	0.0057	9.10	$6.57 \times 10^{20}$



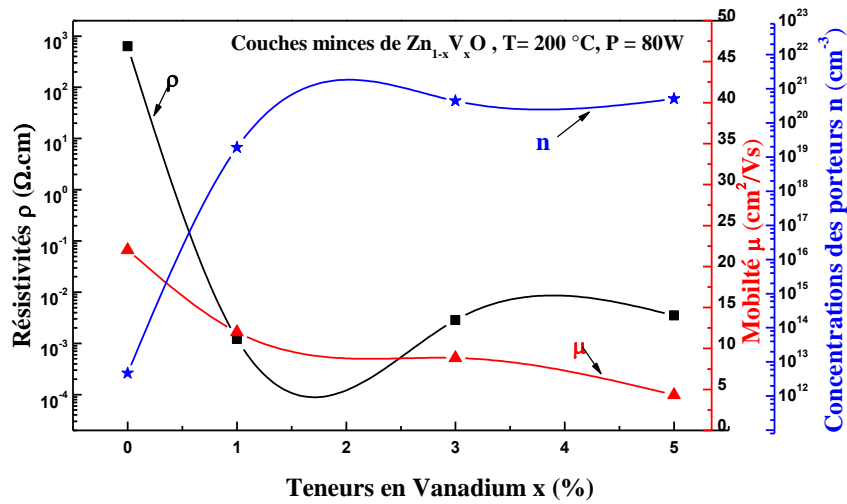
**Figure 12.** Variations de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = Amb$  et  $P = 60 W$ .



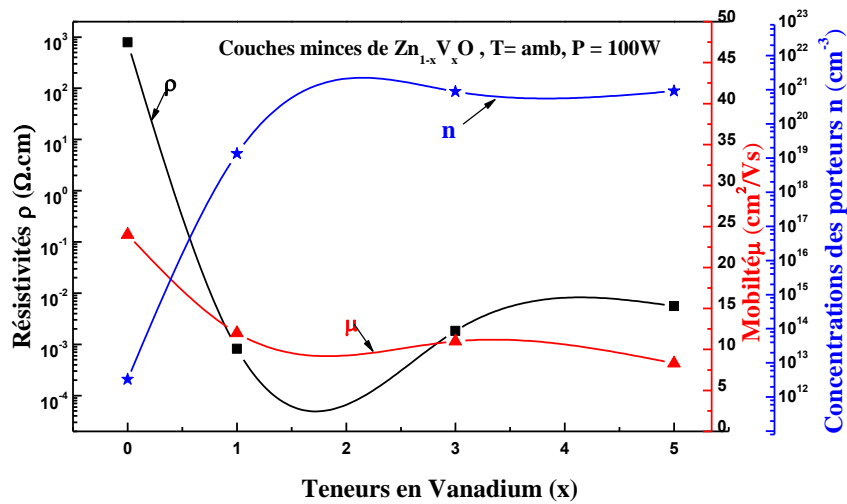
**Figure 13.** Variations de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = 200^\circ C$  et  $P = 60 W$ .



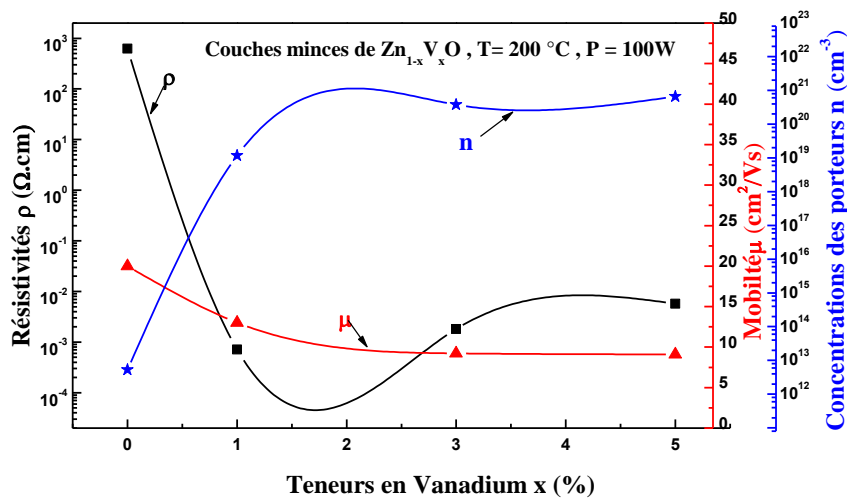
**Figure 14.** Variations de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = Amb$  et  $P = 80 W$ .



**Figure 15.** Variations de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 80\text{ W}$ .



**Figure 16.** Variations de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = \text{Amb}$  et  $P = 100\text{ W}$ .

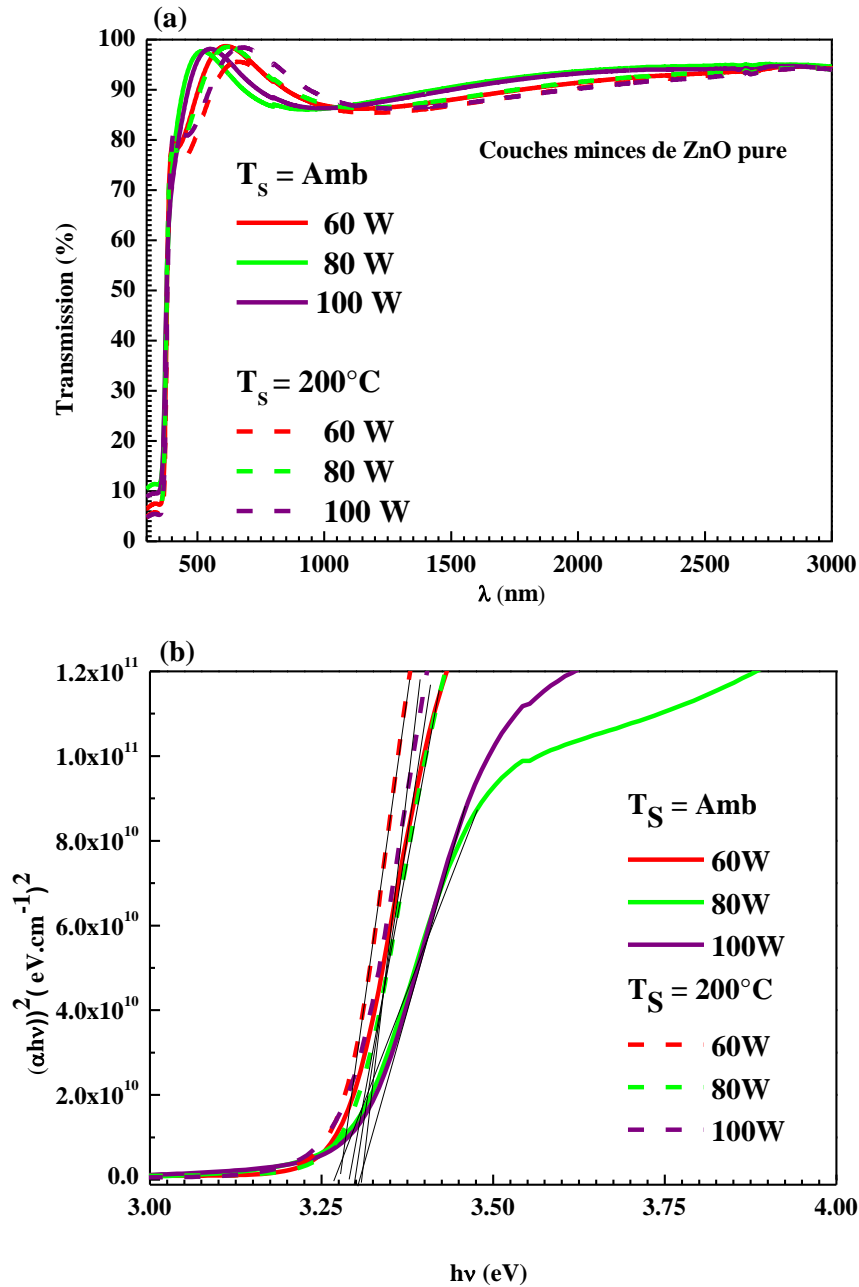


**Figure 17.** Variations de la résistivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = 200\text{ }^{\circ}C$  et  $P = 100 W$ .

### 2.2.5. Caractérisations optiques

La transmission optique est une propriété très importante pour les couches minces destinées pour des applications électrodes transparentes conductrices dans des cellules photovoltaïques. Afin d'étudier les effets des conditions d'élaboration notamment la teneur en vanadium, la température de dépôt ainsi que la puissance de pulvérisation sur les propriétés optiques de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0$  ;  $0.01 \leq x \leq 0.05$ ), des analyses par spectrométrie dans la gamme de UV-Vis- PIR ont été menées.

Les spectres de transmissions et la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $h\nu$  des couches minces de ZnO pur déposées à des températures de substrats à l'ambiante et  $200\text{ }^{\circ}C$  pour les différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W sont représentés sur la **Figure 18(a,b)**. Nous observons que les spectres de couches minces de ZnO dans les différentes conditions qu'on a cité précédemment, montrent une excellente transparence dans le domaine du visible avec une transmission moyenne de l'ordre de 95 % maintenue dans le domaine du PIR. Les gap optiques de ces couches minces peuvent être extrapolés à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $h\nu$ , comme le montre la **Figure 18(b)**. Les valeurs des gaps optiques des couches minces de ZnO déposées à l'ambiante et  $200\text{ }^{\circ}C$  pour la puissance de pulvérisations 60, 80 et 100 W se situent entre 3.25 et 3.30 eV (Cf **Tableau 13**). Elles sont en parfait accord avec les valeurs rapportées dans les travaux de Dapent Wang sur les couches minces de ZnO [22].



**Figure 18.** (a) Spectres de transmission et (b) Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $h\nu$  des couches minces de ZnO pure déposées sur des substrats de verre à  $T = \text{Amb}$  et  $200^\circ\text{C}$  pour différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W.

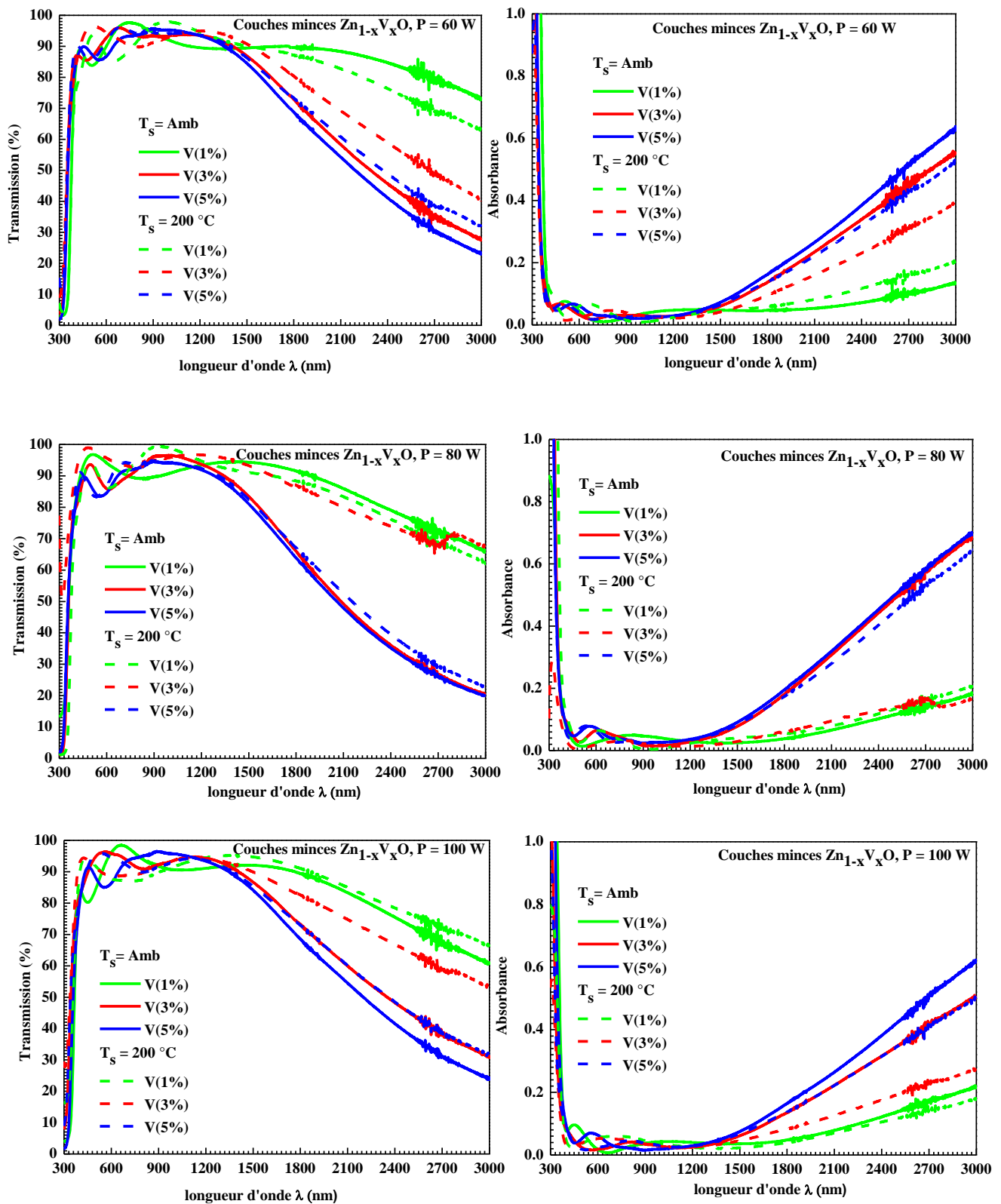
La **Figure 19** représente les différents spectres de transmission et d'absorption optique de couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) obtenues par pulvérisation cathodique rf-magnétron à partir de nos poudres nanométrique  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) synthétisées par le procédé sol-gel. Ces couches sont déposées sur des substrats en verre à  $T = \text{Amb}$  et  $200^\circ\text{C}$  pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W. Nous observons que, indépendamment de la teneur en vanadium et des conditions d'élaboration, tous les spectres démontrent une grande transmission dans le domaine du

visible avec une très bonne transparence de l'ordre de 95 % pour chaque couche, valeur convenable à la transmission de la presque totalité du spectre solaire. Nos résultats obtenus pour les transmissions de nos couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) dans le visible sont plus intéressants que ceux rapportés par plusieurs auteurs [19,23-27] et ils sont similaires à ceux rapportés par [28].

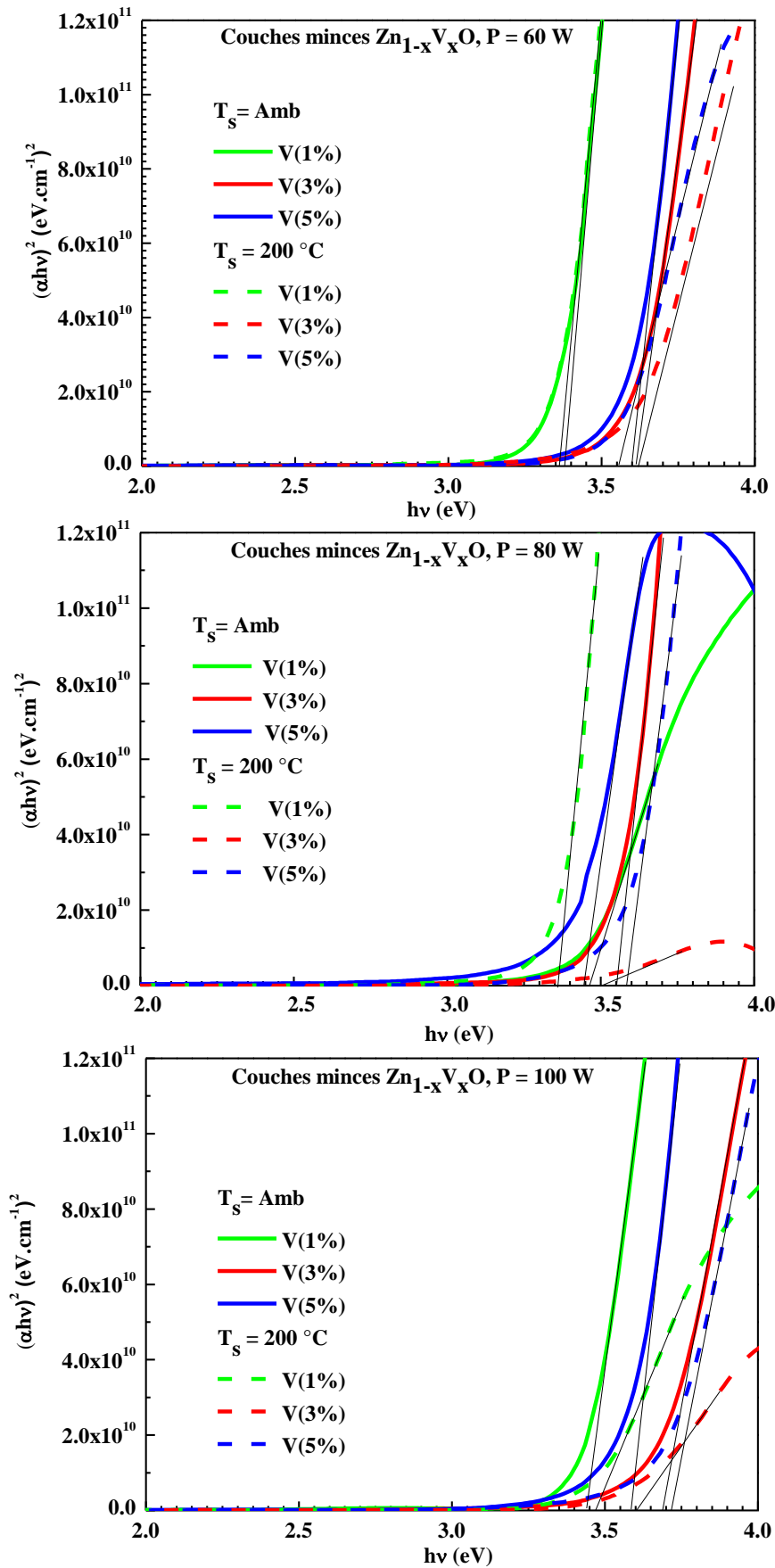
Par ailleurs, une très faible absorptivité de l'ordre de 5% est observée dans cette gamme de longueurs d'ondes pour toutes nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ). Ces meilleures propriétés optiques offrent à nos films transparents la possibilité d'être utilisées comme électrodes transparents pour récolter un maximum de photon dans les cellules photovoltaïques.

En revanche, les propriétés optiques de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) dans la gamme du Proche Infra-Rouge (PIR) sont significativement modulables en fonction de la teneur en vanadium et les conditions d'élaboration (Cf. **Figure 19**). En comparant les spectres de transmissions de nos couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) à ceux de nos couches minces de ZnO qui ont montrées une excellente transparence dans la gamme du PIR (Cf. **Figure 18. (a)**), nous pouvons déduire que les couches minces de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  obtenues à température ambiante et pour une puissance de pulvérisation de 60 W prouvent une meilleure transparence (~ 85 % pour des longueur d'ondes allons jusqu'a 2500 nm) avec une faible absorptivité (~ 8% pour des longueur d'ondes allons jusqu'a 2500 nm). Toutefois, L'augmentation de la teneur en vanadium dans nos couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0.03$  et  $0.05$ ) obtenues à des températures de dépôts de l'ambiante et à 200 °C et pour des puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W conduit à une décroissance en transmissions et une augmentation de ceux d'absorption dans la gamme du PIR. Si l'on réfère aux résultats ramenés dans la littérature [25, 27] et [29,30], c'est le phénomène (résonance de plasma) corrélé à l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans nos couches minces qui prend-place.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  est due aussi à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette région est exploitée pour déterminer l'énergie du gap optique. Nous observons que la limite d'absorption de nos couches minces décale vers les faibles longueurs d'ondes. Ce phénomène indique que les énergies de gaps de nos couches minces croissent avec l'augmentation de la teneur en vanadium dans nos couches minces. L'extrapolation linéaire à partir des courbes de la **Figure 20** permet de déterminer l'énergie du gap optique des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  élaborées dans les différentes conditions. elle se situe entre 3.39 et 3.71 eV. Les valeurs obtenues sont résumées dans le **Tableau 13**.



**Figure 19.** Spectres de transmission et d'absorption des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = Amb$  et  $200\text{ °C}$  pour différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100W.



**Figure 20.** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $hv$  des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = \text{Amb}$  et  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pour différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100W.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$	Energies de gap optiques des échantillons Eg (eV), (T = Amb)			Energies de gap optiques des échantillons Eg (eV), (T = 200 °C)		
	60 W	80 W	100 W	60 W	80 W	100 W
ZnO	3.29	3.26	3.30	3.27	3.29	3.30
$Zn_{0.99}V_{0.01}O$	3.39	3.46	3.43	3.39	3.39	3.47
$Zn_{0.97}V_{0.03}O$	3.62	3.55	3.69	3.61	3.51	3.60
$Zn_{0.95}V_{0.05}O$	3.56	3.44	3.58	3.60	3.59	3.71

**Tableau 13.** Résumé des énergies de gaps optiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) déposées à l'ambiante et à 200 °C pour différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W.

Un large shift de l'énergie de gap est obtenu pour nos couches minces de  $Zn_{0.97}V_{0.03}O$  et  $Zn_{0.95}V_{0.05}O$  élaborées à température ambiante et 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W. Ces valeurs de gap optique sont dues à l'augmentation de la concentration des porteurs libres de ces couches minces comme on l'a déjà signalé dans les résultats d'effet Hall. Ce phénomène est attribué à l'effet de Burstein-Moss. Par ailleurs, dans le cas de nos couches minces de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  obtenues à température ambiante et 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation, les gaps optiques varient légèrement entre 3.39 et 3.47 eV. (Cf. **Figure 20** et **Tableau 13**).

### 2.3. Conclusion partielle

A travers l'étude des propriétés physico- chimiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) élaborées sur des substrats de verre et de Si(100) par pulvérisation cathodiques rf-magnétron via des conditions de températures de dépôt ambiante et 200 °C et des puissances de pulvérisation cathodiques 60, 80 et 100 W, nous avons pu repérer que les couches minces de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  élaborées à température ambiante avec une puissance de pulvérisation de 60 W sont de bons candidats pour les OTC souhaités usuellement dans les applications photovoltaïques. En effet elles montrent une très haute cristallisation suivant une structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant le plan (002) dans la direction perpendiculaire au substrat suivant l'axe c. leurs compositions chimiques sont identiques à celles de la cible. Elles présentent un bon état de surface avec une structure colonnaire. Concernant ces propriétés optoélectronique, elles montrent un bon compromis entre la transmission et la conductivité pour des épaisseurs de l'ordre (250 nm) : une transmission de l'ordre de 95 % dans le visible avec une belle ouverture (en transmission) maintenue vers le proche infra rouge et une résistivité électrique très faible de l'ordre de  $5 \times 10^{-4} \Omega.cm$ . Elles ont montrées aussi une haute mobilité de Hall ( $21 \text{ cm}^2/Vs$ ) et une forte concentration de porteur libres ( $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

***Partie 3: Evolution des propriétés physico-chimiques des couches minces nanostructurées de  $Zn_{1-x}V_xO$  (fortes teneurs en vanadium) ( $x = 0$  ;  $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) et en fonction des conditions d'élaboration.***

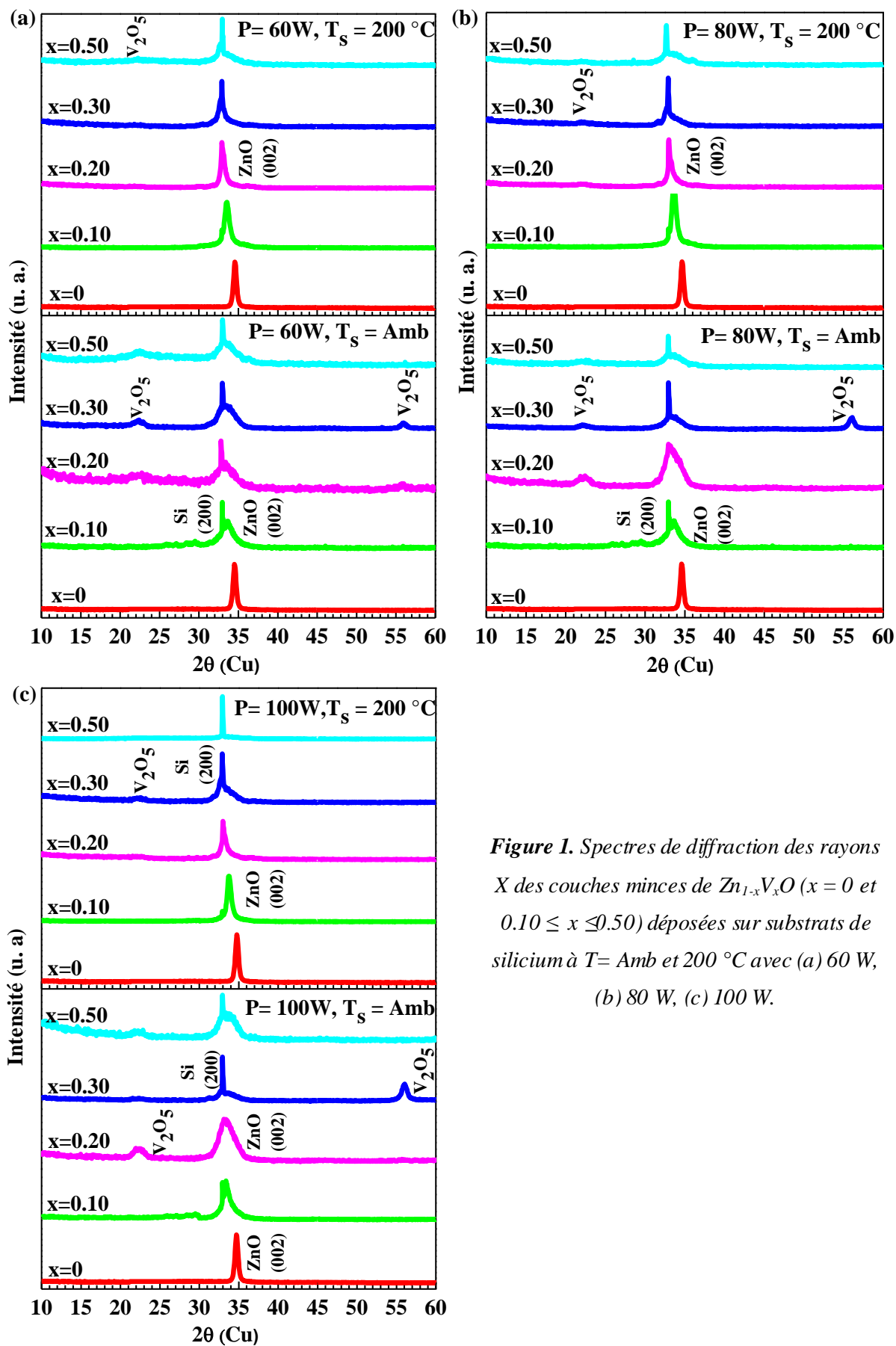
### 3.1. Introduction

A travers cette partie, nous allons utiliser les nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) avec de fortes teneurs en vanadium, préparées préalablement par le procédé sol gel, comme cibles de pulvérisation afin d'élaborer des couches minces nanostructurées. A notre connaissance, cette approche, n'a jamais été abordé dans la littérature. Pour se faire, une étude détaillée des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrique sera effectuée en fonction des conditions d'élaboration de températures de dépôt ambiante et 200 °C et les puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W.

### 3.2. Caractérisations des couches nanostructurées de $Zn_{1-x}V_xO$ ( $x = 0 ; 0.10 \leq x \leq 0.50$ )

#### 3.2.1. Caractérisations structurales

Les spectres de DRX des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées par pulvérisation cathodique rf-magnétron sur des substrats de Si de type p (100) à des températures de dépôt ambiante et 200 °C et pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W sont présentés dans la **Figure 1. (a, b, c)**. Les résultats obtenus montrent que tous les films présentent une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c. Il est à noter que nos résultats sont plus intéressants que ceux rapportés par Liwei Wang et al. [26], dans leurs cas, les couches minces de ZnVO commencent à avoir la structure amorphe à partir de 10 % en teneur de vanadium. Dans le cas de nos couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  et  $Zn_{0.70}V_{0.30}O$  déposées à température ambiante, en plus de leur structure hexagonale wurtzite, nous observons aussi l'apparition de deux autres pics d'une autre phase secondaire qui peut être attribué au matériau  $V_2O_5$  qui se cristallise suivant une structure orthorhombique. Ces deux pics (101) ( $22,4^\circ$ ) et (121) ( $55,85^\circ$ ), sont indexés à partir des données cristallographiques JCPDS 41,1426. L'intensité du pic (121) augmente avec l'augmentation de la puissance de pulvérisation dans le cas des échantillons de 30 % en vanadium. On constate que cette orientation disparaît complètement pour la températures de dépôt de 200 °C avec toutes les puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W. À l'inverse, l'orientation (101) apparaît toujours mais à une faible intensité pour les couches minces de teneur  $x \geq 0.20$  obtenues à 200 °C et pour des puissances de pulvérisations de 80 et 100 W. Par contre, dans le cas des couches minces obtenues pour des teneurs en vanadium ( $x \leq 0.30$ ) à 200 °C et 60 W, nous ne trouvons aucune trace de la phase secondaire de  $V_2O_5$ . Nous pouvons conclure que ces conditions d'élaboration sont considérées les plus optimales pour avoir des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  possédant une meilleure cristallisation.



*Figure 1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0$  et  $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées sur substrats de silicium à  $T = \text{Amb}$  et  $200\text{ }^\circ\text{C}$  avec (a)  $60\text{ W}$ , (b)  $80\text{ W}$ , (c)  $100\text{ W}$ .*

En comparant les courbes montrées sur les **Figures 2. (a, b)**, on constate que la FWHM du pic (002) des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  préparées à 200 °C est plus étroite que celle des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  obtenues à température ambiante (Cf. **Tableaux 1, 2, 3**). Nous pouvons conclure que la cristallinité des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  peut être contrôlée avec précision, en travaillant à des températures de dépôt de 200 °C. Il a été également révélé qu'en augmentant la teneur en vanadium, le pic (002) du ZnO décale légèrement vers les faibles angles de diffractions, ce déplacement est accompagné par l'élargissement de la distance inter-réticulaire. Le même phénomène a été rapporté par Hiromasa Saeki et al. et Liwei Wang et al. [16,24] dans leurs travaux sur ZnVO.

Les deux **Figures 2(c, d)** montrent l'évolution du paramètre de maille hexagonal "c" et de la taille des cristallites G des couches de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0 ; 0.10 \leq x \leq 0.50$ ). En comparant les courbes d'évolution du paramètre de maille hexagonale « c » en fonction de la teneur en vanadium des couches minces obtenues à l'ambiante et à 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W, nous pouvons déduire qu'une meilleure évolution linéaire de ce paramètre pouvant atteindre jusqu'à 30 % en teneur de vanadium est obtenue dans le cas des couches minces élaborées à la température 200 °C pour une puissance de pulvérisation de 60 W. Nous pouvons dire que la loi de Vegard est clairement respectée jusqu'à  $x = 0.30$  en teneur de vanadium (résultats concordant avec l'absence de la phase secondaire de  $V_2O_5$ ). Ceci indique que les ions de vanadium remplacent systématiquement les ions de zinc sans modifier sa structure wurtzite. À l'inverse, pour les films déposés à la température ambiante, l'évolution du paramètre de maille « c » s'écarte de la linéarité à partir de 20 % en teneur de vanadium, ce qui prouve l'apparition de la phase secondaire observé sur les spectres de DRX.

D'après la comparaison des résultats de la taille des cristallites G des films déposés à l'ambiante et à 200 °C à différentes puissances de pulvérisation, nous pouvons déduire que, mise à part le cas de  $Zn_{0.90}V_{0.10}O$ , l'augmentation de la puissance de pulvérisation n'a quasiment pas d'effet sur l'évolution de la taille des cristallites des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ . Par contre, la température de dépôts influe d'une manière significative sur la taille des cristallites des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  jusqu'à  $x = 0.30$  en teneur de vanadium. (Cf. **Tableaux (1, 2, 3)** et **Figures 2 (c, d)**). Ces résultats confirment l'amélioration de la cristallinité des films élaborés à 200 °C.

A partir des résultats de DRX obtenus, on conclut que les propriétés cristallographiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  sont fortement dépendantes de la teneur en vanadium, les puissances de pulvérisation et la température du substrat. D'après le bilan de cette étude, on constate que la meilleure qualité cristalline obtenue peut être attribuée en particulier aux couches de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  déposées à température de substrats de 200 °C pour une puissance de pulvérisation de 60 W.

Couches minces	(002), 2θ(°)		FWHM (°)		d (002) (nm)		c (Å)		G (nm)	
	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C
<b>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O (60W)</b>										
<b>ZnO</b>	34.50	34.55	0.5172	0.52	0.2598	0.2595	5.2000	5.1900	16.13	16.00
<b>Zn<sub>0.90</sub>V<sub>0.10</sub>O</b>	33.50	33.34	1.5200	0.84	0.2673	0.2885	5.3474	5.3698	5.45	9.91
<b>Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O</b>	33.40	33.02	1.6900	0.50	0.2681	0.2710	5.3622	5.4196	4.90	16.62
<b>Zn<sub>0.70</sub>V<sub>0.30</sub>O</b>	33.50	32.71	2.2000	0.67	0.2673	0.2735	5.3460	5.4695	3.77	12.36
<b>Zn<sub>0.50</sub>V<sub>0.50</sub>O</b>	33.25	32.59	2.0300	0.68	0.2692	0.2745	5.3840	5.4894	4.08	12.18

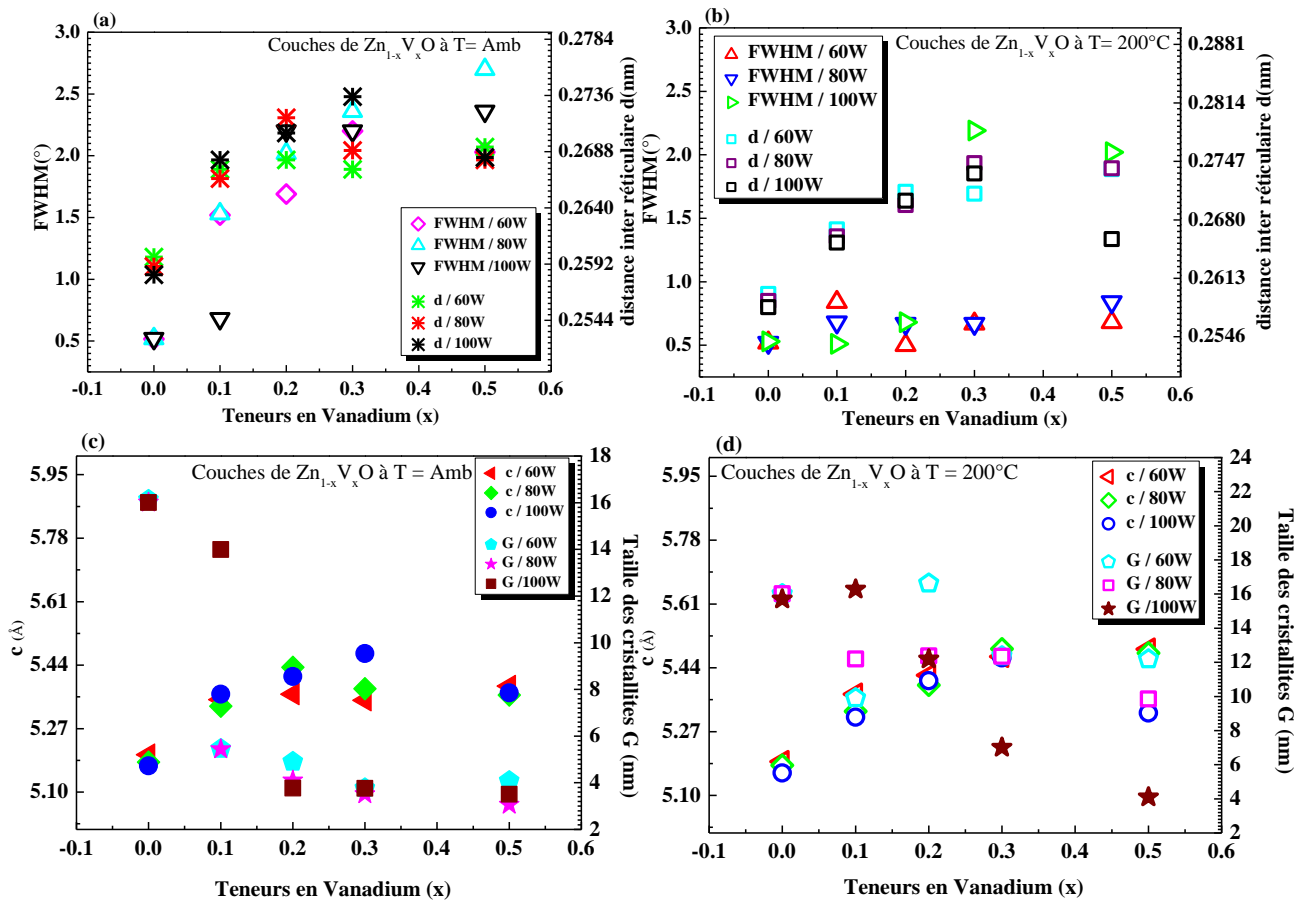
**Tableau 1.** Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O, pour une puissance de pulvérisation de 60 W

Couches minces	(002), 2θ(°)		FWHM (°)		d (002) (nm)		c (Å)		G (nm)	
	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C
<b>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O (80W)</b>										
<b>ZnO</b>	34.60	34.65	0.52	0.52	0.2590	0.2587	5.1800	5.1800	16.01	16.02
<b>Zn<sub>0.90</sub>V<sub>0.10</sub>O</b>	33,6	33.65	1.53	0.68	0.2665	0.2661	5.3300	5.3240	5.44	12.20
<b>Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O</b>	32.95	33.20	2.02	0.67	0.2717	0.2697	5.4340	5.3940	4.10	12.37
<b>Zn<sub>0.70</sub>V<sub>0.30</sub>O</b>	33.29	32.60	2.36	0.67	0.2689	0.2745	5.3770	5.49030	3.51	12.35
<b>Zn<sub>0.50</sub>V<sub>0.50</sub>O</b>	33.04	32.67	2.70	0.84	0.2681	0.2739	5.3600	5.47920	3.06	9.85

**Tableau 2.** Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O, pour une puissance de pulvérisation de 80 W

Couches minces	(002), 2θ(°)		FWHM (°)		d (002) (nm)		c (Å)		G (nm)	
	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C
<b>Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O (100W)</b>										
<b>ZnO</b>	34.70	34.75	0.52	0.53	0.2583	0.2580	5.1700	5.1600	16.01	15.70
<b>Zn<sub>0.90</sub>V<sub>0.10</sub>O</b>	33.40	33.75	0.68	0.51	0.2681	0.2654	5.3623	5.3086	13.99	16.27
<b>Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O</b>	33.10	33.12	2.20	0.68	0.2704	0.2702	5.4094	5.4056	3.767	12.18
<b>Zn<sub>0.70</sub>V<sub>0.30</sub>O</b>	32.72	32.75	2.20	2.19	0.2735	0.2733	5.4708	5.4662	3.763	7.01
<b>Zn<sub>0.50</sub>V<sub>0.50</sub>O</b>	33.37	33.68	2.36	2.02	0.2683	0.2658	5.3660	5.3179	3.510	4.10

**Tableau 3.** Récapitulatifs des données cristallines extraites des spectres de DRX des couches minces de Zn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O, pour une puissance de pulvérisation de 100 W



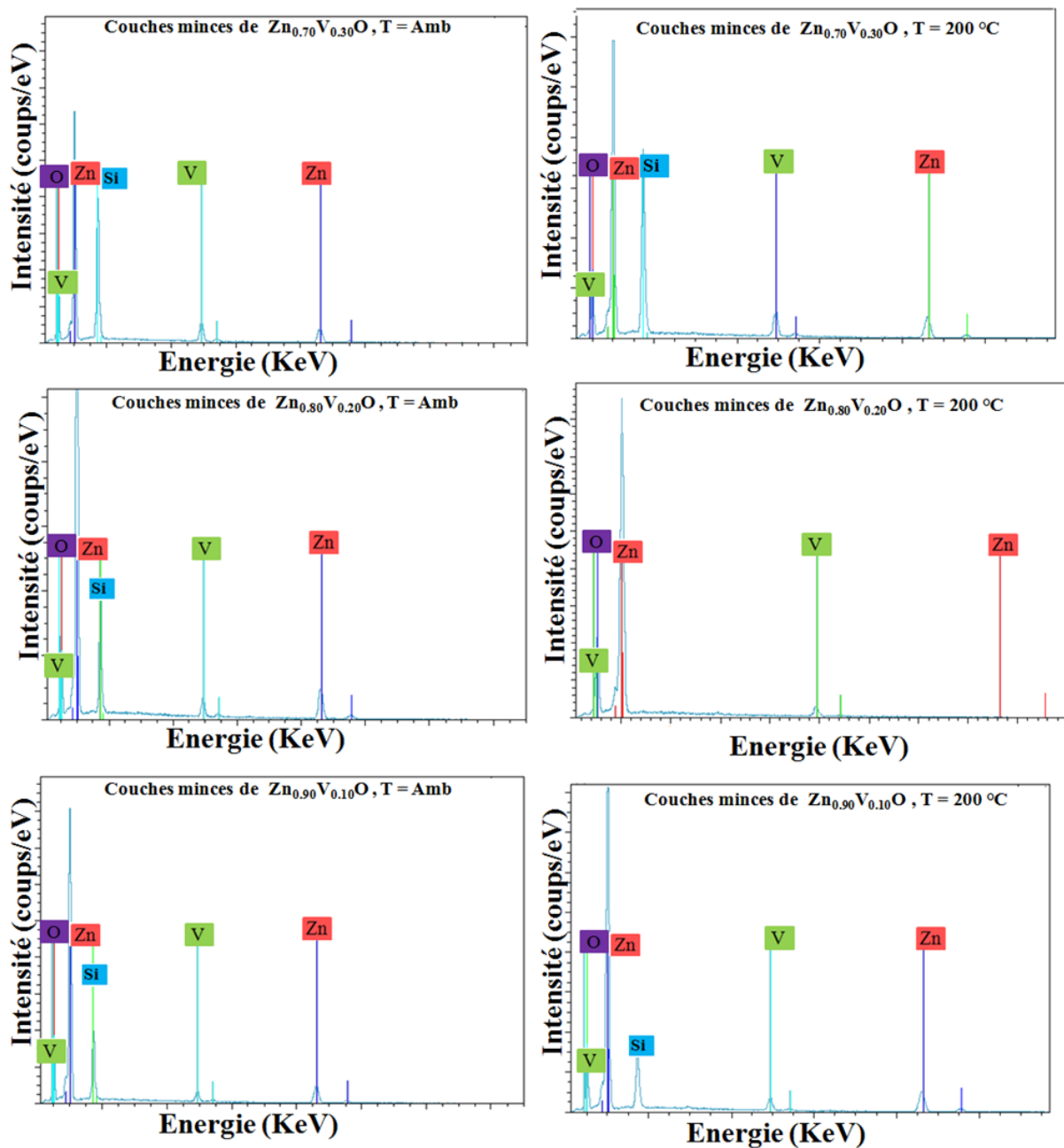
**Figure 2.** Evolution de la FWHM, la distance inter-réticulaire d, le paramètre de maille c et de la taille des cristallites G des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0$  et  $0.1 \leq x \leq 0.5$ ).

### 3.2.2. Analyses compositionnelles et morphologiques

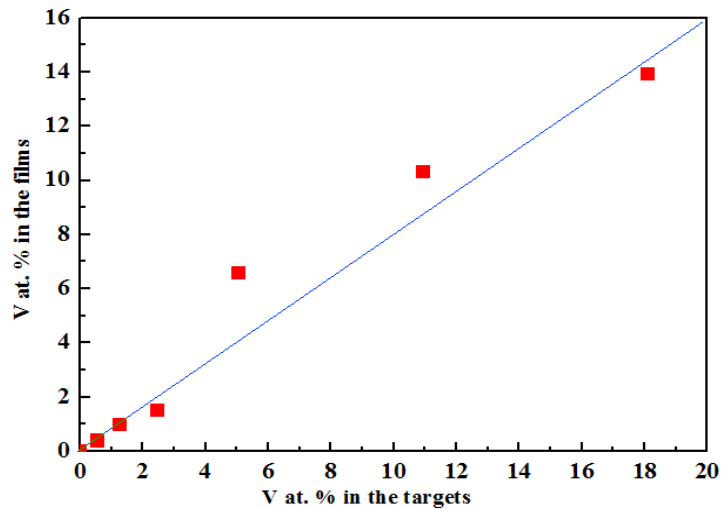
La **Figure 3** et le **Tableau 4** montrent respectivement les différents spectres EDS et les valeurs de compositions atomiques de nos couches minces de ZnO et ZnVO à fortes teneurs en vanadium élaborées sur des substrats en silicium à des températures de dépôts ambiante et 200 °C, pour une puissance de pulvérisation de 60 W. Comme nous le révèle les valeurs indiquées dans le **Tableau 4**, et en tenant compte toujours de la marge d'erreur instrumentale qui est de  $\pm 2\%$ , la quasi stœchiométrie est respectée seulement pour les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  obtenues à ( $T = \text{Amb}$ ,  $x < 0.20$ ) et ( $T = 200\text{ °C}$ ,  $x \leq 0.30$ ). Ces résultats d'EDS sont en très bonne corrélation avec ceux de DRX montrés précédemment. En peut conclure aussi que les valeurs de composition de l'élément de V dans les couches de ZnVO sont assez semblables à celles des sources « nos cibles de nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.50$ ) » (voir **Figure 4**). Ces résultats révèlent la potentialité de l'association du procédé sol-gel avec la technique de pulvérisation cathodique rf- magnétron pour la synthèse de nos couches minces nanostructurées ZnVO.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$	Pourcentages Atomiques (%) (60W, T = Amb)			Pourcentages Atomiques (%) (60W, T = 200°)		
	Zn	V	O	Zn	V	O
<b>ZnO</b>	50.80	0	49.20	49.30	0	50.70
<b>Zn<sub>0,90</sub>V<sub>0,10</sub>O</b>	44.50	6.10	49.40	44.20	6.20	49.60
<b>Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O</b>	44.80	11.06	44.14	39.60	10.10	50.30
<b>Zn<sub>0,70</sub>V<sub>0,30</sub>O</b>	43.24	13.26	43.50	35.62	15.08	49.30
<b>Zn<sub>0,50</sub>V<sub>0,50</sub>O</b>	34.02	26.08	39.90	33.10	26.85	40.05

**Tableau 4.** Résultats des compositions chimiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0, 0.10 \leq x \leq 0.50$ ).

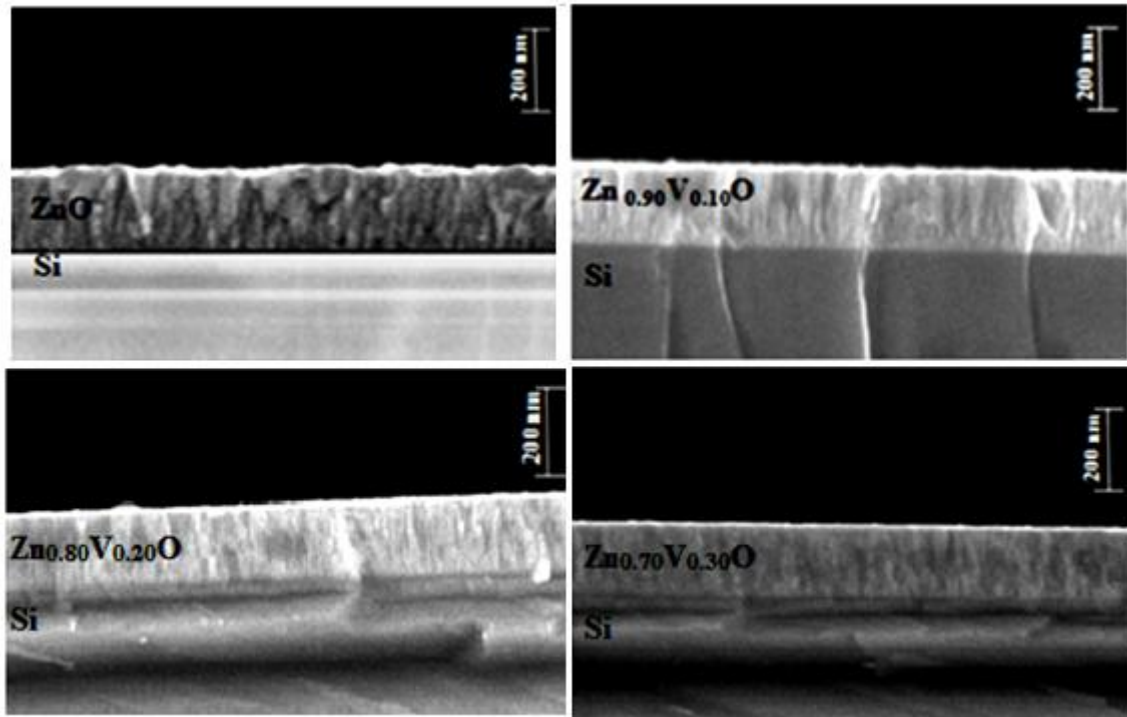


**Figure 3.** Spectres EDS des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0$  et  $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées sur des substrats de silicium à T= Amb et 200 °C pour une puissance de pulvérisation de 60 W.



**Figure 4.** Comparaison des compositions de vanadium dans les couches par rapport à celles dans les cibles).

Les morphologies des sections obtenues, par une analyse MEB, de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0 ; 0.10 ; 0.20$  et  $0.30$ ) déposées à température de substrat de  $200\text{ °C}$  et pour une puissance de pulvérisation de  $60\text{ W}$  sont représentées sur la **Figure 5**. Les images en sections montrent toujours la même forme de croissance que celles des couches de ZnVO obtenues à faibles teneurs en vanadium, ie la structure de croissance de nos films minces de ZnVO à fortes teneurs en vanadium reste colonnaire. Ces résultats confirment la bonne cristallisation de notre matériau de ZnVO obtenu à  $200\text{ °C}$  sans aucune autre phase secondaire, malgré l'augmentation de la teneur en vanadium. Les résultats sont en très bon accord aussi avec ceux de DRX qui ont montrés l'orientation préférentielle (002) de nos couches minces perpendiculaire au substrat suivant l'axe c. Nous observons sur les images en sections que l'augmentation de la teneur en vanadium dans la matrice de ZnO induit la diminution de la taille des grains colonnaires. Ces résultats sont déjà confirmés par DRX.



**Figure 5.** Morphologies de sections de couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0 ; 0.10 \leq x \leq 0.30$ ) déposées à 200 °C et à 60 W.

### 3.2.3. Caractérisations de surfaces par microscopie AFM

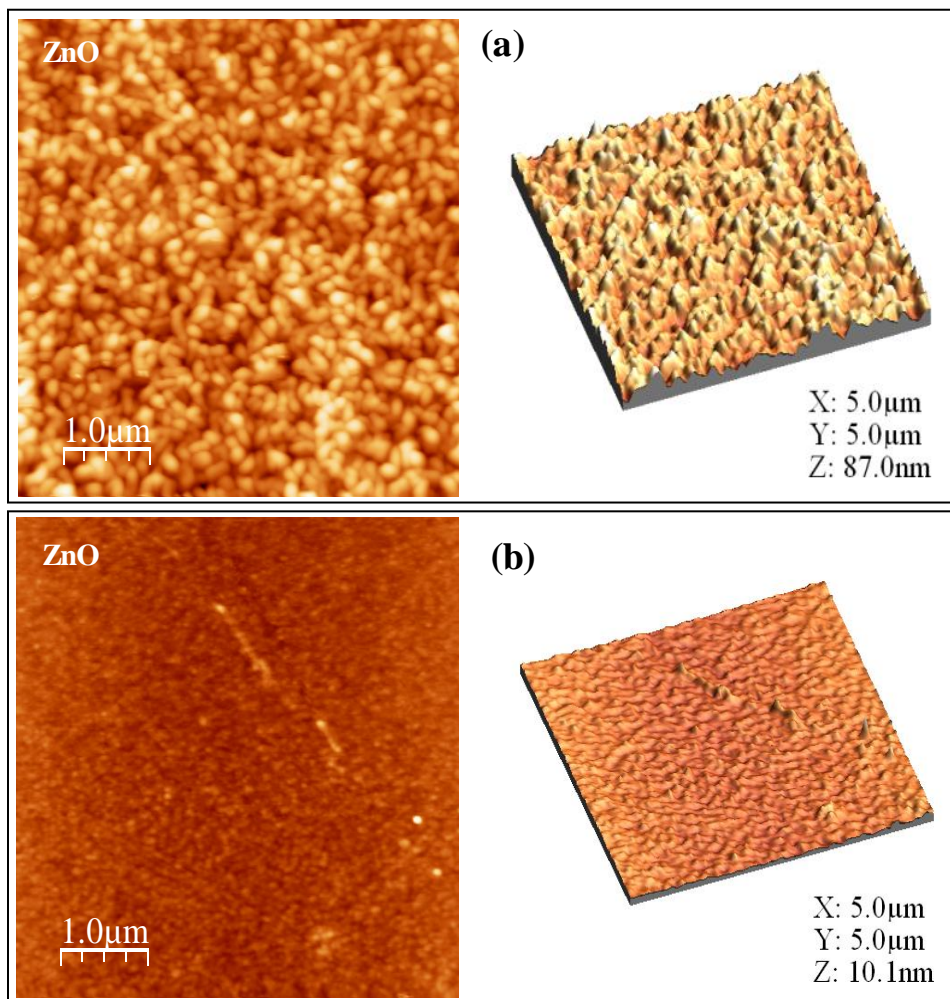
Nous rappelons que dans nos caractérisations de DRX sur les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) obtenues à température de substrats ambiante et en augmentant la puissance de pulvérisation de 60 à 100 W, nous avons observé l'apparition de la phase secondaire de  $V_2O_5$  suivant les deux orientations (101) et (121). Dans ce cas, les images AFM en 2D et en 3D, montrées sur les **Figures (7-9-11)**, nous révèlent la formation de grains de contraste blanc sous forme d'agrégats ou d'îlots de hauteur plus élevée sur la microstructure homogène de la phase de ZnO. Nous observons aussi que la taille de ces îlots augmente en augmentant la teneur en vanadium de 20 à 30 % et en augmentant la puissance de pulvérisation de 60 à 100 W. Ces îlots se regroupent sous forme de barrettes dans le cas de 30 % en vanadium. Ces résultats confirment bien l'apparition de la phase secondaire de  $V_2O_5$  dans nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  obtenues à températures ambiante et pour les différentes puissances de pulvérisations.

En revanche, nous retrouvons sur les images AFM en 2D et en 3D obtenues pour les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) à température de dépôts de 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisations (Cf. **Figures 8,10,12**) une morphologie similaire à celles de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) (surfaces très denses, compacte et homogène) bien évidemment avec des tailles de cristallites plus faibles que ces dernières. Ces résultats confirment bien la disparition de la phase secondaire de  $V_2O_5$  dans nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) obtenues à 200 °C. Ainsi nous pouvons conclure que la température de substrats influe d'une manière

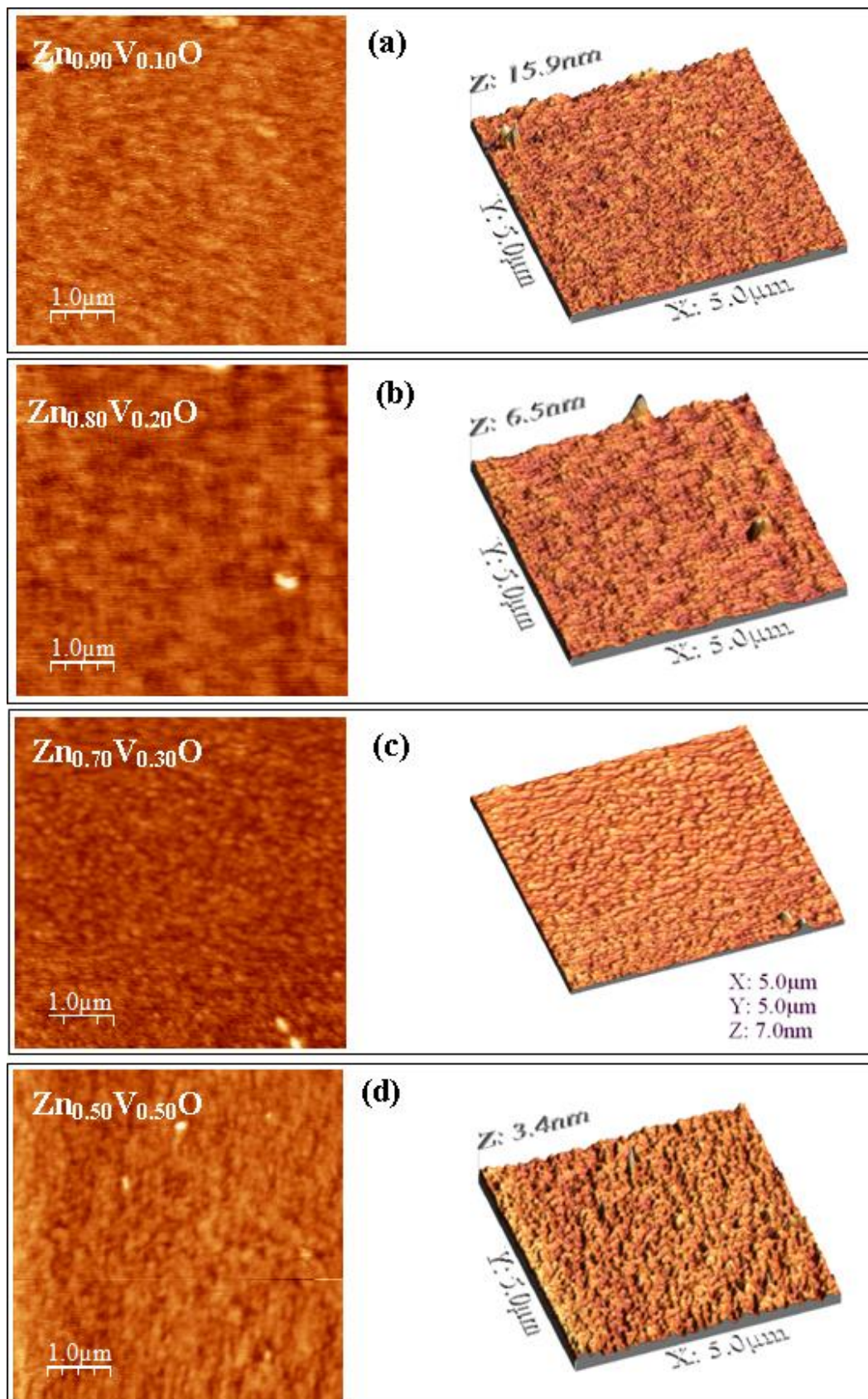
très significative sur la cristallinité de nos couches. Les rugosités moyennes RMS de nos couches minces sont résumées sur le **Tableau 5**. Mis à part le cas des couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  obtenues à 200 °C et 80 W où on observe un ilot très élevé sur l'image AFM qui doit être dû probablement à un mauvais nettoyage du substrat de silicium ou à la phase secondaire  $V_2O_5$  à une faible intensité observé déjà par DRX, On peut effectivement constater que nos couches minces élaborées à 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation, présente une faible rugosité moyenne des surfaces RMS. Cette caractéristique est très souhaitable dans le cas des couches tampon déposées sur les absorbeurs à base de CIGS car elle améliore l'interfaçage entre les matériaux i.e. elle permet un bon accord de paramètres de mailles et elle limite les probabilités de recombinaisons dans les hétérostructures [31-32].

En comparant les images AFM enregistrées pour nos couches minces de ZnO pure (Cf. **Figure 6b**) avec celles de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  (Cf. **Figure 8b**) obtenues dans les mêmes conditions d'élaboration : température de dépôt 200 °C et la puissance de pulvérisation 60 W, nous observons la similarité de la morphologie de surface.

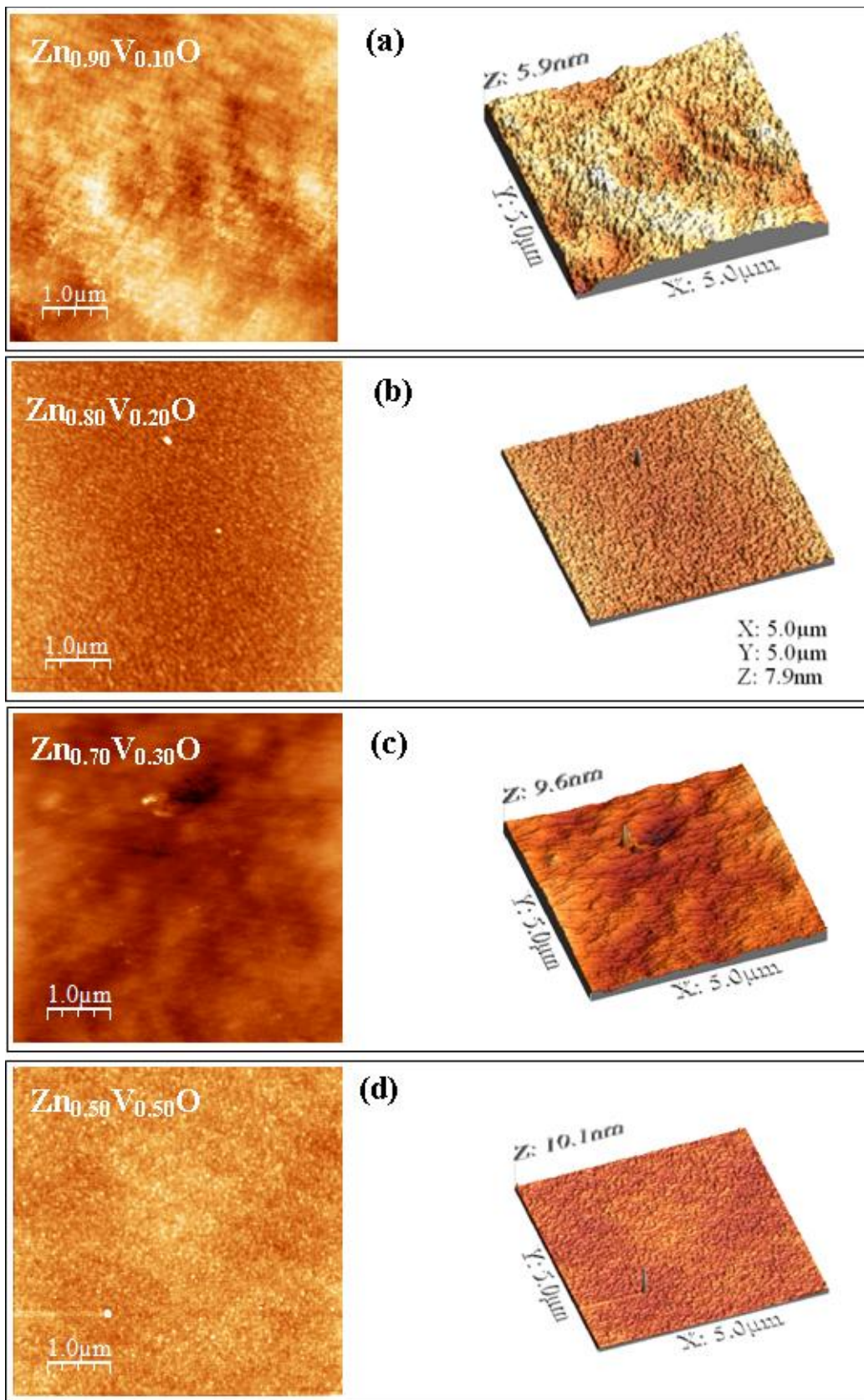
D'après les analyses structurales et morphologiques effectuées sur nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) nous pouvons conclure que les couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  obtenues à température de dépôt de 200 °C et à 60 W présentent les meilleures propriétés cristallines et morphologiques.



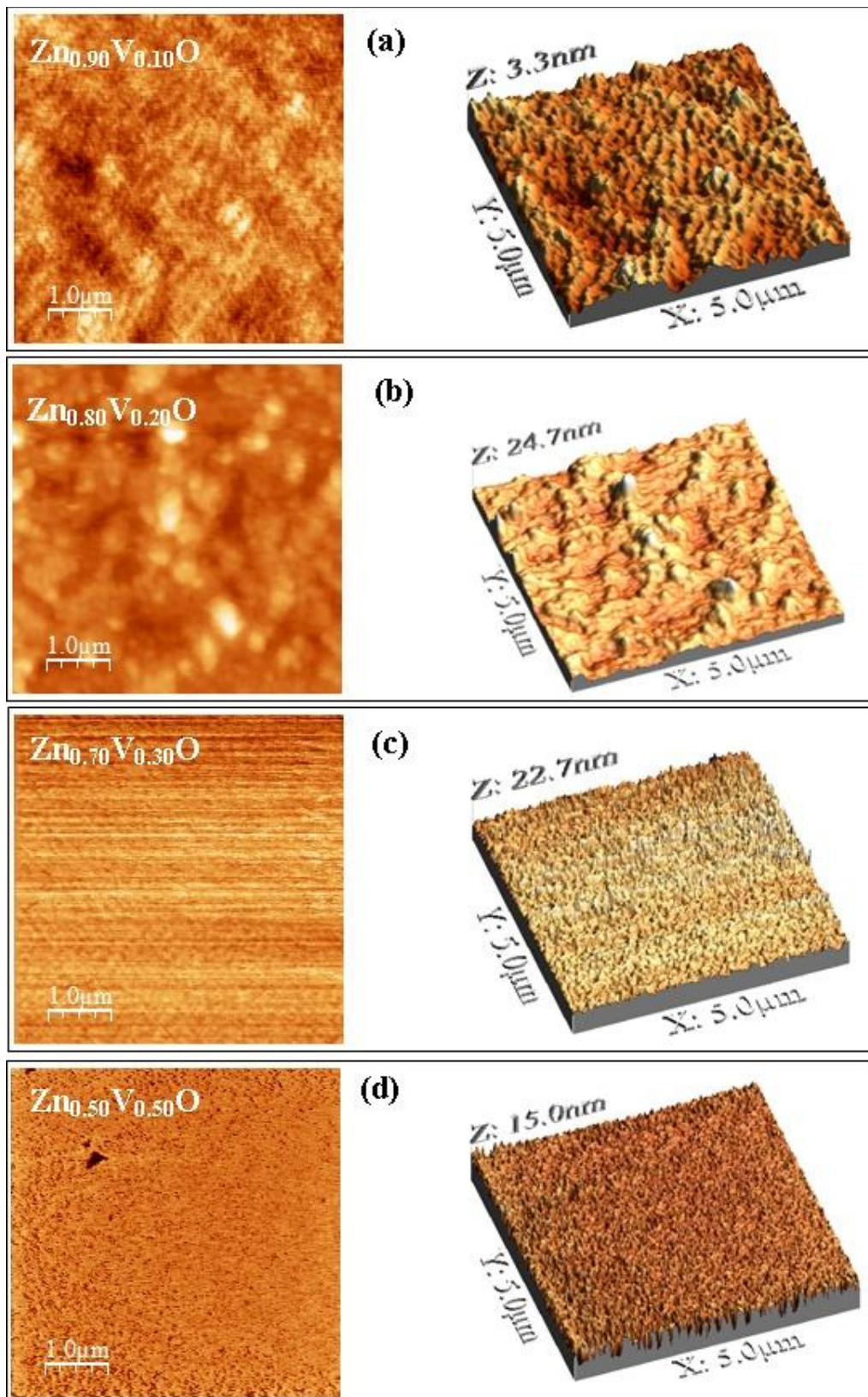
**Figure 6.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de silicium à  $T = \text{Amb}$  et  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour une puissance de pulvérisation de 60 W.



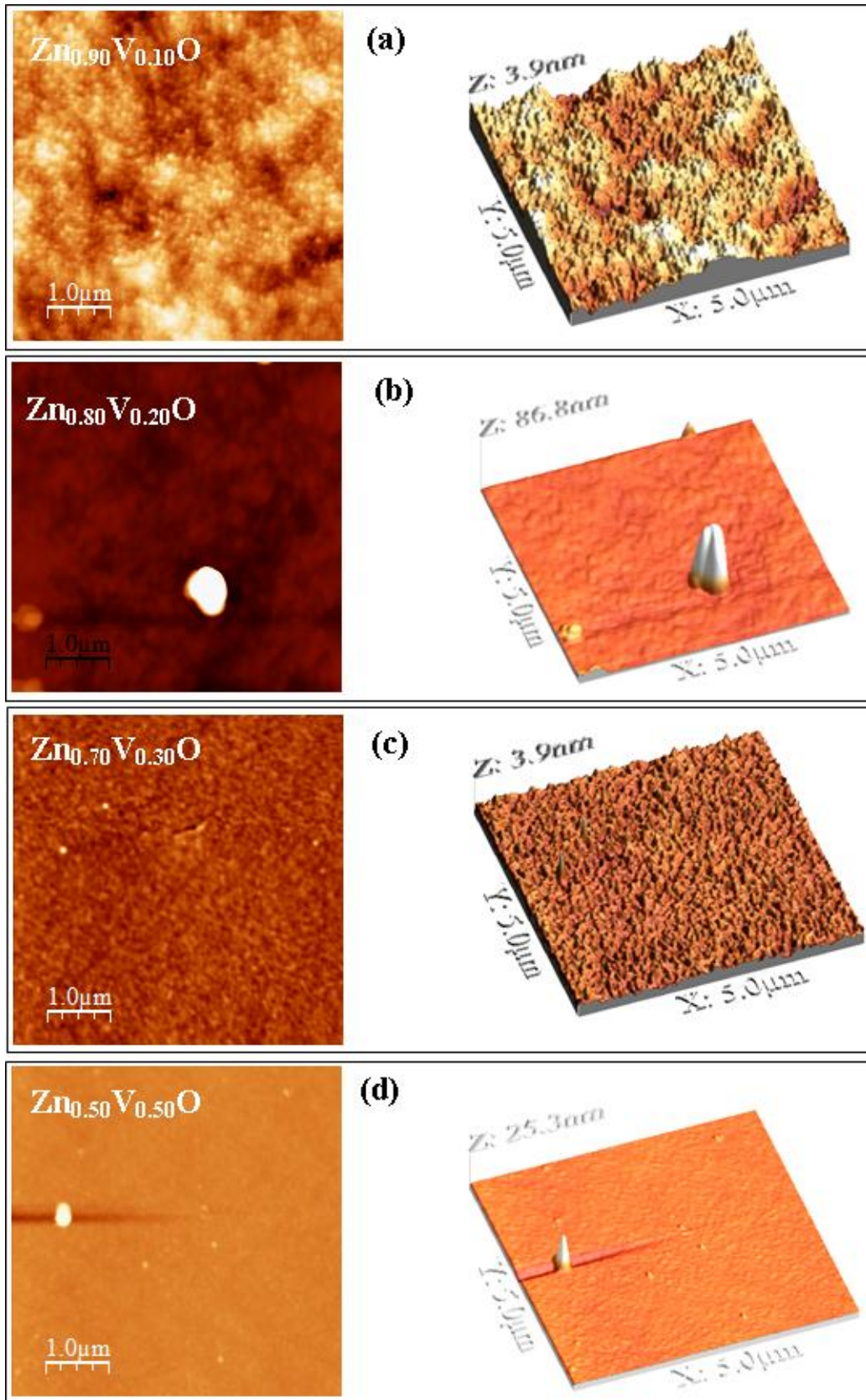
**Figure 7.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = Amb$  et 60 W. (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.20$ ; (c)  $x = 0.30$ ; (c)  $x = 0.50$ .



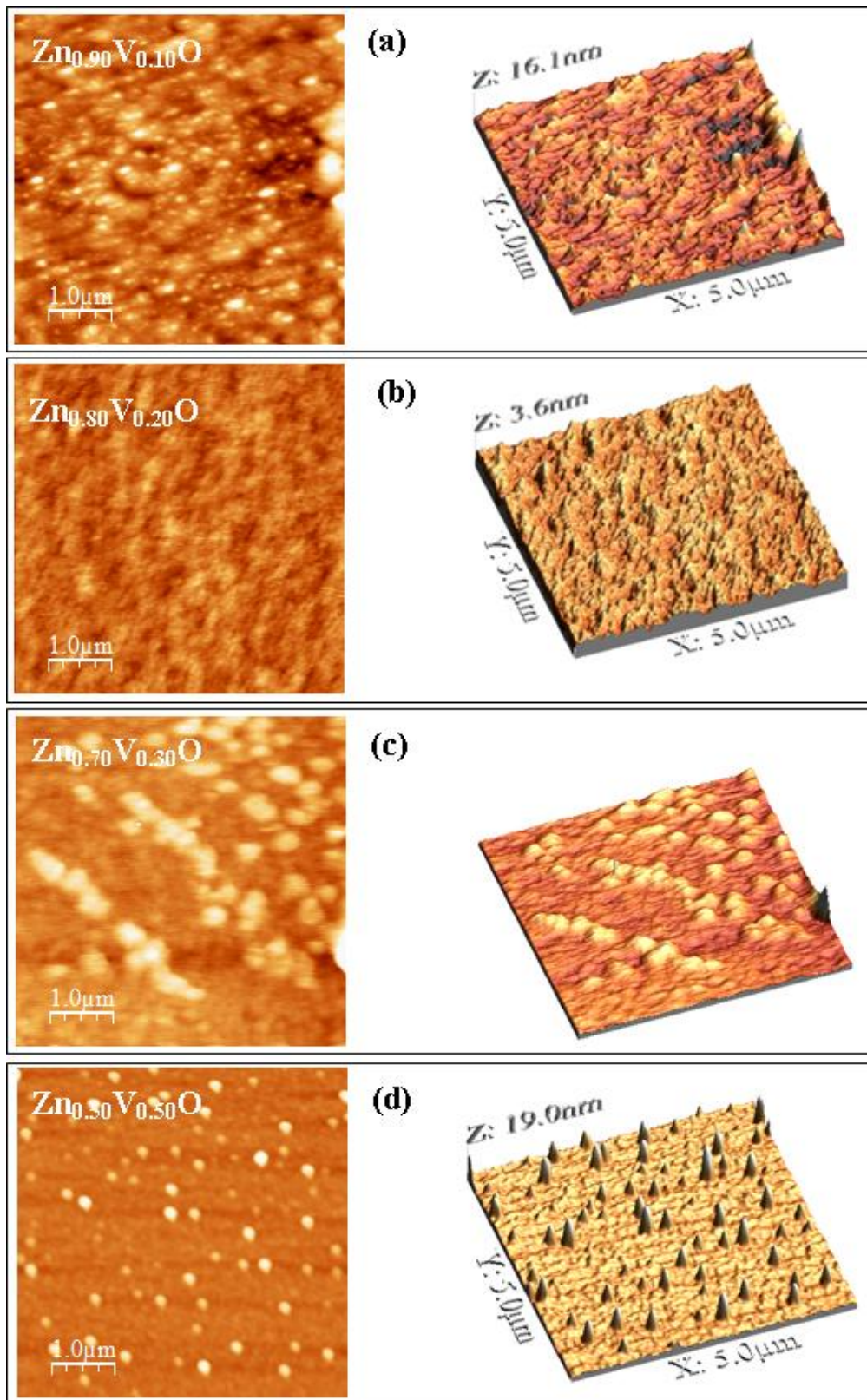
**Figure 8.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = 200\text{ °C}$  et  $60\text{ W}$ . (a)  $x = 0.10$  ; (b)  $x = 0.20$  ; (c)  $x = 0.30$  ; (d)  $x = 0.50$ .



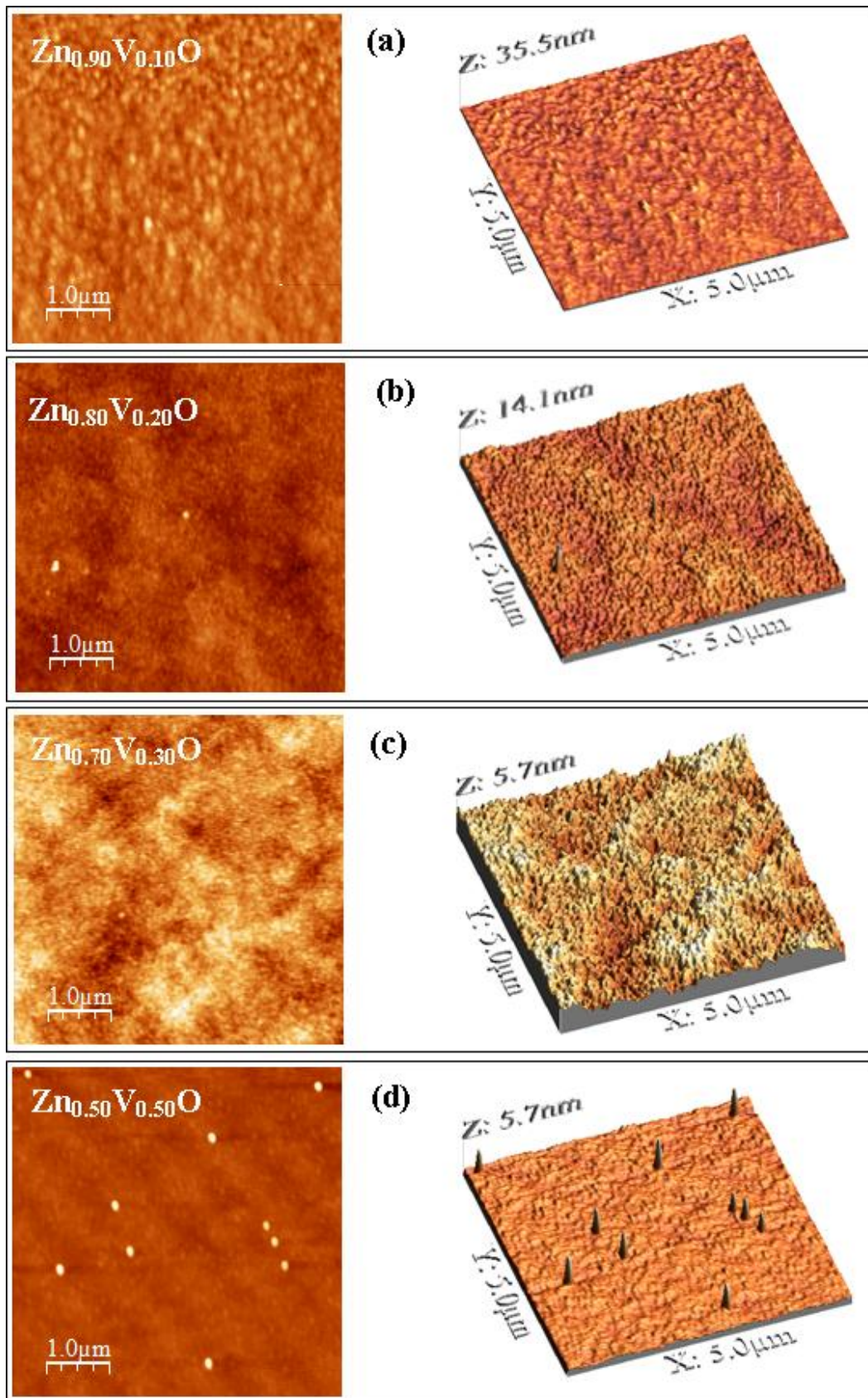
**Figure 9.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = Amb$  et 80 W. (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.20$ ; (c)  $x = 0.30$ ; (d)  $x = 0.50$ .



**Figure 10.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = 200^\circ C$  et 80 W. (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.20$ ; (c)  $x = 0.30$ ; (d)  $x = 0.50$ .



**Figure 11.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = Amb$  et 100 W. (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.20$ ; (c)  $x = 0.30$ ; (d)  $x = 0.50$ .



**Figure 12.** Images en 2D et en 3D-AFM des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  déposées sur des substrats de silicium à  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  et  $100\text{ W}$ . (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.20$ ; (c)  $x = 0.30$ ; (d)  $x = 0.50$ .

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$	Rugosité moyen des échantillons RMS (nm), (T = Amb)			Rugosité moyen des échantillons, RMS (nm), (T = 200 °C)		
	60W	80W	100W	60W	80W	100W
$Zn_{0,90}V_{0,10}O$	0.74	0.39	1.21	0.69	0.58	0.50
$Zn_{0,80}V_{0,20}O$	0.27	2.30	0.30	0.61	7.06	0.86
$Zn_{0,70}V_{0,30}O$	0.41	2.25	1.37	0.78	0.23	0.71
$Zn_{0,50}V_{0,50}O$	0.21	1.36	1.57	0.20	0.25	0.25

*Tableau 5. Résultats des rugosités moyennes RMS des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ )*

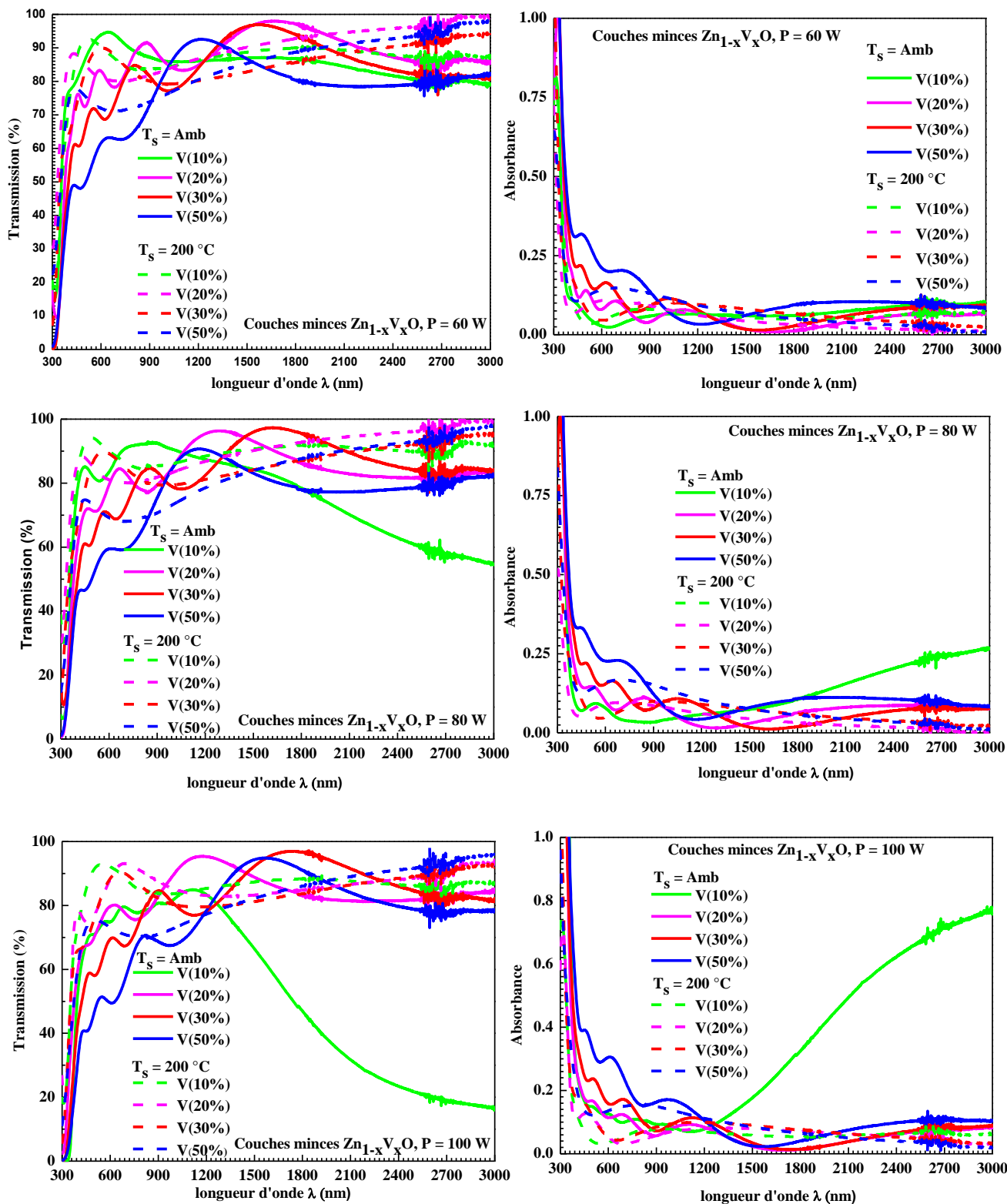
### 3.2.4. Caractérisations optiques

Comme on l'a déjà vu précédemment (Cf. partie bibliographique sur les couches tampon), la transparence des couches tampon qui est déterminée par la largeur de sa bande interdite est l'un des critères principaux à considérer dans la recherche de composés alternatifs au matériau CdS. Dans notre cas, les spectres de transmission et d'absorption résultant de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées par pulvérisation cathodique à des températures de substrats ambiant et 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W sont représentés sur la **Figure 13**. Les franges d'interférences observées sur les spectres de transmissions nous renseignent sur le bon état de surface de nos couches minces. Nous observons que la transmittance moyenne de tous les films dans la gamme de longueurs d'ondes UV-Vis-PIR varié entre 70 à 90 %. Comme nous le révèle les spectres de transmission de nos couches minces  $Zn_{1-x}V_xO$  obtenues à température ambiante de dépôt pour une puissance de pulvérisation de 60 W, en augmentant la teneur en vanadium dans la matrice de ZnO de 10 à 50 %, les transmissions baissent de 90 % ( $x = 0.10$ ) jusqu'à 50 % ( $x = 0.50$ ) dans la gamme du visible et en augmentant aussi les puissances de pulvérisation de 60 à 100 W, ces transmissions baissent encore avec un pourcentage de 10 %. En revanche, par compensation l'absorptivité de nos couches minces dans ces mêmes conditions augmente (Cf. **Figure 13**). Ce phénomène peut être dû à la phase secondaire  $V_2O_5$  observée déjà dans les caractérisations structurales de nos couches minces obtenues pour les différentes puissances de pulvérisation à température de dépôt ambiante. En d'autre partie, nous apercevons que, mis à part le cas des couches minces de  $Zn_{0,90}V_{0,10}O$  où sa transmission chute d'une manière significative quant on augmente la puissance de pulvérisation jusqu'à 100 W, toutes les autres couches présentent une très bonne transmission de l'ordre de 80 à 90 % dans le PIR.

Concernant les spectres de transmission obtenus pour nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) élaborées à la température de dépôt de 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W, nous montrent clairement une excellente transmission de l'ordre de 75-95% sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis-PIR. Ces résultats indiquent que la cristallinité des films est non seulement acquise à la température de dépôt de 200 °C mais leur transparence est aussi améliorée d'une manière significative.

Nous observons également une évolution progressive de la limite d'absorption des films vers les faibles longueurs d'onde lorsque la température du substrat augmente de l'ambiante à 200 °C. Nous apercevons que les longueurs d'ondes de coupures des couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  élaborées à 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W sont les plus décalées vers les ultraviolets. La **Figure 14** montre clairement cette évolution et l'encart de cette figure nous permet de sélectionner les couches de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  élaborées à 200 °C pour les puissances de pulvérisation de 60 et 80 W comme meilleurs couches possédant une minime absorbance et une très bonne transparence. Comme on l'a déjà mis en évidence dans les résultats de la diffraction des rayons X, la meilleure cristallinité des films  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  a été obtenue surtout à 60 W et 200 °C.

La **Figure 15** nous montre la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $h\nu$  des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées sur substrats de verre à  $T = \text{Amb}$  et 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W. L'extrapolation linéaire à partir des courbes montrées sur la **Figure 15** nous permet de déterminer les énergies de gap de ces couches. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 6**. On constate que les énergies de gap des couches minces de ZnO pur ne sont pas influencées significativement par l'augmentation de la température de dépôts et de la puissance de pulvérisations. Leurs valeurs sont pratiquement situées entre 3.26-3.30 eV. Par contre, l'introduction de l'élément du vanadium dans la matrice de ZnO influe d'une manière significative leur gap. Les valeurs de gaps des couches minces de ZnVO obtenues à température ambiante pour des teneurs en vanadium 10, 20, 30 et 50 % varient entre 3.34–3.54 eV pour les différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W. En augmentant la température d'élaboration jusqu'à 200 °C, nous observons une augmentation significative des valeurs de ces gaps (entre 3.45-3.74 eV). Cela veut dire que la température de dépôts joue un rôle primordial non seulement sur les propriétés cristallographiques mais aussi sur les propriétés optiques. Les faibles valeurs de gap des couches minces obtenues à température ambiante par rapport à celle obtenues à 200 °C sont probablement attribuées à l'apparition de la phase de l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  sous sa forme cristalline et sa co-existence avec la phase d'oxyde de zinc ZnO. On peut conclure que les gaps des couches minces de ZnVO sont modulables avec l'augmentation de la teneur en vanadium, la puissance de pulvérisation et de la température de dépôt. Le gap le plus large (3.74 eV) obtenu dans cette série d'analyse est attribué aux couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  élaborées à 200 °C pour les puissances de pulvérisation de 60 W.



**Figure 13.** Spectres de transmission et d'absorption des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = Amb$  et  $200\text{ }^\circ C$  pour différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100W.

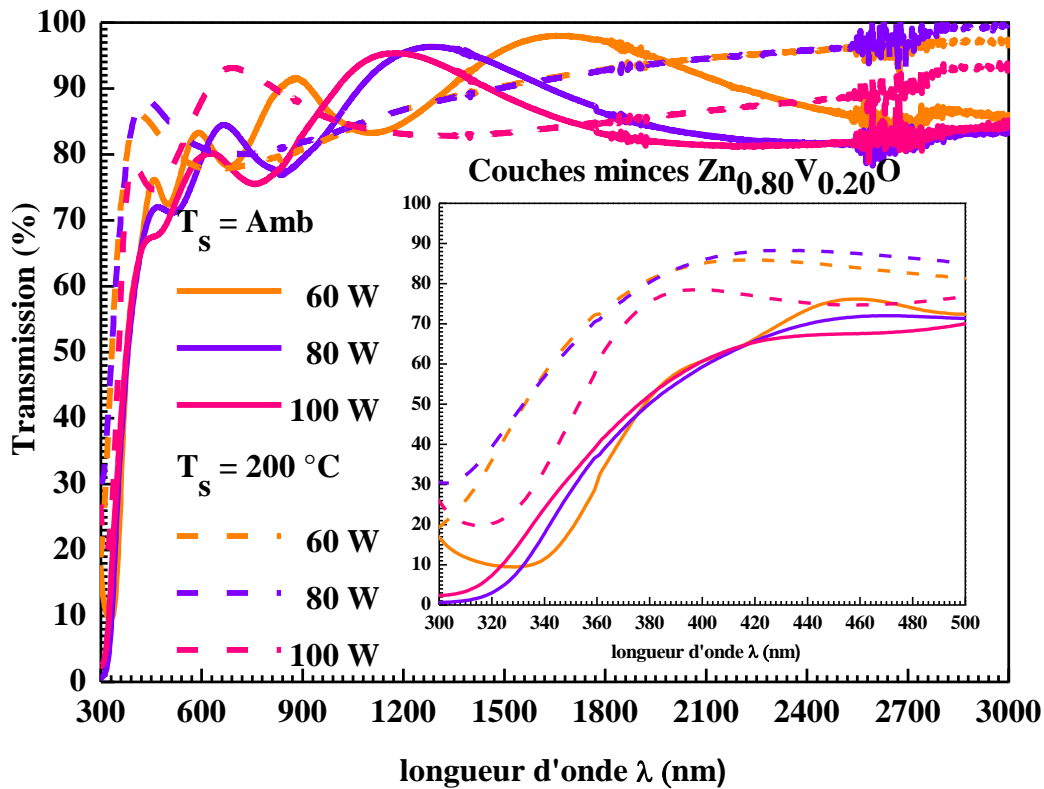
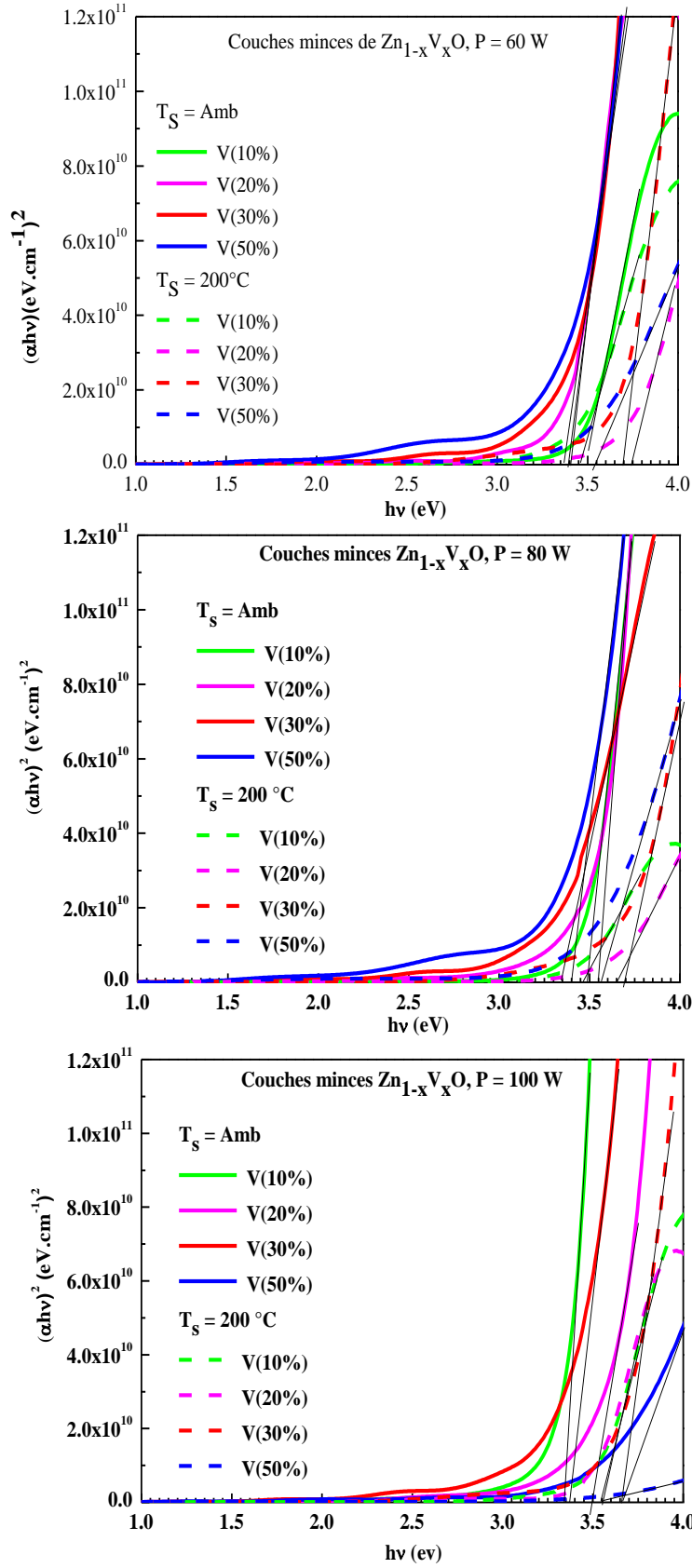


Figure 14. Spectres de transmission des couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  déposées sur des substrats de verre à  $T = Amb$  et  $200\text{ }^{\circ}C$  pour différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$	Energies de gap optiques des échantillons $E_g$ (eV), ( $T = Amb$ )			Energies de gap optiques des échantillons $E_g$ (eV), ( $T = 200\text{ }^{\circ}C$ )		
	60W	80W	100W	60W	80W	100W
ZnO	3.29	3.26	3.30	3.27	3.29	3.30
$Zn_{0.90}V_{0.10}O$	3.44	3.50	3.34	3.50	3.46	3.54
$Zn_{0.80}V_{0.20}O$	3.42	3.54	3.50	3.74	3.66	3.55
$Zn_{0.70}V_{0.30}O$	3.40	3.34	3.37	3.71	3.69	3.66
$Zn_{0.50}V_{0.50}O$	3.39	3.39	3.52	3.54	3.57	3.56

Tableau 6. Energies de gap optiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées à l'ambiante et  $200\text{ }^{\circ}C$  pour différentes puissances de pulvérisations 60, 80 et 100 W.



**Figure 15.** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $hv$  des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) déposées sur des substrats de verre à  $T = \text{Amb}$  et  $200^\circ\text{C}$  pour différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W.

Les analyses par cathodoluminescence reflètent des informations précieuses sur la qualité et la pureté d'un matériau semi-conducteur. Elle nous renseigne aussi sur ses propriétés intrinsèques et les défauts donnant lieu à des niveaux d'énergie dans son gap. Comme on l'a déjà cité dans la partie bibliographie du chapitre 2, habituellement, les principales bandes d'émissions qui peuvent apparaître dans les spectres de cathodoluminescence ou de photoluminescence de l'oxyde de zinc sont: L'émission excitonique (NBE) Near Bande Emission (due à la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'un quantum d'énergie supérieure au gap) et l'émission DLE (Deep Level Emission) corrélée au défaut intrinsèque ou extrinsèque dans le ZnO. Les deux émissions (NBE) et la (DLE) apparaissent respectivement dans l'ultraviolet (UV) autour de 380 nm et dans la région visible (400-800 nm) exemple: le bleu-vert (520 nm) et rouge (650 nm) [33-34].

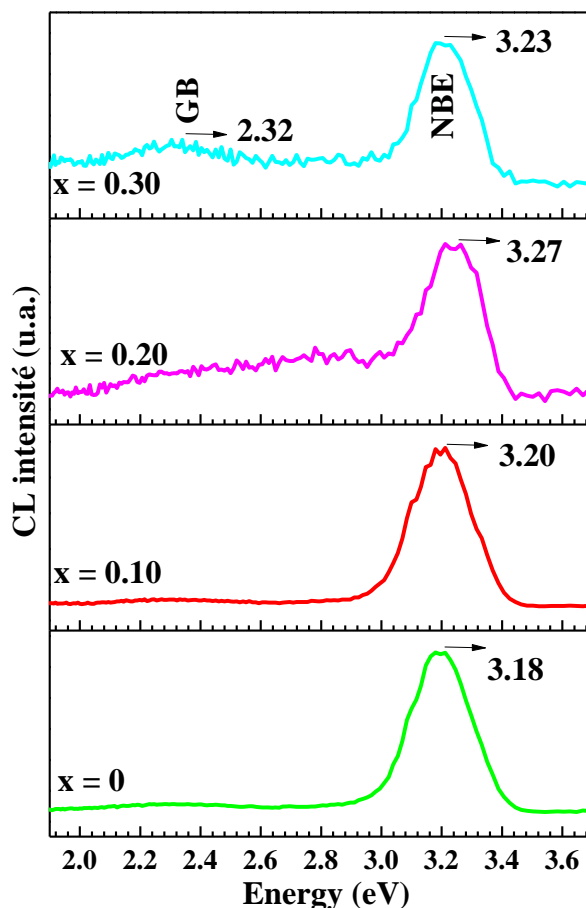
Les différents défauts intrinsèques que montre l'émission (DLE) peuvent être attribués aux lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), lacune de zinc ( $V_{Zn}$ ), les interstitielles d'oxygène ( $O_i$ ) et de zinc ( $Zn_i$ ) [35-39]. A. Singh et al. ont montré dans leurs travaux une émission dans le vert pour les films minces ZnMgO recuits entre 300 °C et 500 °C, leur intensité est négligeable, mais pour des températures de recuit plus importantes, elle augmente. Ils ont attribué ce phénomène aux lacunes d'oxygène [40].

L'évaluation de la qualité cristalline d'un matériau semi conducteur est basée sur le rapport d'intensité de l'émission (NBE) et celle de la (DLE). Plus ce rapport est important plus on démontre une très bonne qualité cristalline de notre matériau [41].

D'après le bilan ressorti de notre étude sur les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) déposées sur substrats de verre et de Si (100) à  $T = Amb$  et 200 °C pour les différentes puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W, les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0; 0.10; 0.20; 0.30$ ) obtenues à 200 °C et 60 W possédant les meilleures propriétés structurales, morphologiques et optiques, ont été sélectionnées pour les étudier par la cathodoluminescence dans le but de confirmer leur qualité cristalline. Les spectres de cathodoluminescence de ces couches ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde de 300-700 nm et les résultats obtenus sont montrés sur la **Figure (16)**. Nous constatons que toutes les couches minces montrent une forte bande d'émission dans la gamme d'onde ultraviolet, elle correspond à la (NBE) et considéré comme l'émission la plus dominante dans chaque spectre de chacune des couches. Nous observons également une faible bande d'émission dans le vert dans le cas des couches minces de  $Zn_{0.70}V_{0.30}O$  à 2.32 eV. Cette émission est probablement attribuée d'après la littérature aux lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), ou bien aux interstitielles de zinc ( $Zn_i$ ) [35].

En comparant l'émission (DLE) à celle de la (NBE), la (DLE) est à peine observée dans nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ . Ceci est probablement dû au fait qu'il y a moins de défauts natifs dans les couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$ , comme l'interprète la littérature [33]. La faible intensité d'émission (DLE) peut être aussi interprétée en termes des atomes de V incorporés dans la matrice de ZnO par substitution des sites de Zn tout en respectant la loi de Vegard comme on l'a déjà observé dans les

résultats de DRX (Cf. **Figure 2d**). Cela confirme bien la bonne qualité de cristallisation de nos couches minces. Nous observons également que le déplacement des spectres de cathodoluminescence notamment l'émission (NBE) traduit le décalage des énergies de gap observé précédemment par les spectres de transmissions.



**Figure 16.** Spectres de cathodoluminescence des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0 ; 0.10 ; 0.20 ; 0.30$ ) obtenues pour une température de dépôt de 200 °C et une puissance de pulvérisation de 60 W.

### 3.2.5. Propriétés électriques

Le **Tableau 7** résume les mesures d'effet Hall de nos couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) obtenues à des températures de substrats ambiante et 200 °C et la puissance de pulvérisation de 60 W. On constate que la résistivité des couches de ZnO pure et celle de 20% en teneur de vanadium obtenue à l'ambiante et 200 °C sont du même ordre de grandeurs et elles sont importantes. A partir de 30 % en teneurs de vanadium, les couches deviennent très isolantes.

Couches minces $Zn_{1-x}V_xO$ (60W)	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )		$\mu$ ( $cm^2/Vs$ )		$n$ ( $cm^{-3}$ )	
	Amb	200 °C	Amb	200 °C	Amb	200 °C
ZnO	1000.09	755	14	23	$4 \times 10^{14}$	$3.52 \times 10^{15}$
$Zn_{0.90}V_{0.10}O$	$50 \times 10^{-2}$	5	11	5	$1.54 \times 10^{20}$	$7.8 \times 10^{19}$
$Zn_{0.80}V_{0.20}O$	110	5000	15	10	$1 \times 10^{18}$	$5 \times 10^{17}$
$Zn_{0.70}V_{0.30}O$	-	-	-	-	-	-
$Zn_{0.50}V_{0.50}O$	-	-	-	-	-	-

**Tableau 7.** Mesures d'effet Hall des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ) obtenues à des températures de substrats ambiante et 200 °C et avec une puissance de pulvérisation de 60 W.

### 3.3. Conclusion partielle

Le bilan d'étude concernant la réalisation des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0 ; 0.10 \leq x \leq 0.50$ ) par pulvérisation cathodiques rf-magnétron en utilisant les nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $x = 0 ; 0.10 \leq x \leq 0.50$ ) synthétisées préalablement par le procédé sol gel dans les conditions de croissance des températures de substrats ambiante et 200 °C pour des puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W, a montré que dans toute cette série des échantillons élaborés, ceux obtenus à la température de dépôt 200 °C et pour une puissance de pulvérisation de 60 W avec des teneurs de vanadium  $x \leq 0.30$  ont montré une phase de cristallisation unique celle du ZnO orientée préférentiellement suivant le plan (002). Les analyses EDS ont montré la quasi stœchiométrie de ces couches ce qui concorde bien avec l'absence de la phase secondaires de  $V_2O_5$ . Leurs état de surface est très lisse et elles croissent suivant une structure colonnaire suivant l'axe c. Les valeurs moyennes des transmissions de ces couches dans la gamme de l'UV-Vis-PIR sont de l'ordre de 75-90 %. Leur énergie de gap varie entre 3.39- 3.74 eV. Les analyses de la cathodoluminescence ont confirmé aussi la bonne cristallisation de ces couches. Le déplacement des spectres de cathodoluminescence (i.e. l'émission NBE) vers les fortes énergies traduit le décalage des énergies de gap observé précédemment par les spectres de transmissions.

D'après ces résultats encourageants obtenus, les couches minces de  $Zn_{0.80}V_{0.20}O$  élaborées pour une température de dépôt de 200 °C, une puissance de pulvérisation de 60 W et une faible épaisseur (~ 200 nm) ont montré des meilleurs propriétés physico-chimique répondant bien aux critères d'une couche tampon. Les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques obtenues montrent respectivement : une très bonne cristallinité du matériau, une quasi-stœchiométrie, un bon état de surface (RMS ~ 0,8 nm), une valeur de résistivité électrique adaptée ( $\sim 10^{+3} \Omega.cm$ ) et une importante transmission ~ 90 % sur la gamme (UV-Vis-PIR) avec une large bande interdite ( $E_g = 3.74$  eV). Ces transmissions sont très bien adaptées à celles de la couche OTC  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  déjà sélectionnée précédemment comme meilleure électrode transparente.

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

L'objectif de cette thèse a porté sur l'étude et l'optimisation de nanomatériaux semi conducteurs transparents, d'alliages  $Zn_xV_{1-x}O$  en couches minces nanostructurées destinés à la conception d'une nouvelle architecture de cellules PV à hétérojonction innovante à base de CIGS. Deux approches principales ont été menées dans cette étude, la première consiste en la mise en œuvre des couches tampons/couches fenêtres à base de matériaux sans Cd et Al comme le  $Zn_xV_{1-x}O$  à forte et à faible concentration de vanadium respectivement à partir du même procédé de dépôt PVD (rf-magnétron sputtering) dont les cibles de pulvérisation sont constituées de poudres nanocristallines préalablement synthétisées par voie sol-gel. Les deux protocoles d'élaboration utilisés sont originaux et engendrent une diminution conséquente du coût de production et un impact environnemental minime. La deuxième approche concerne la modélisation numérique d'une nouvelle architecture de cellules PV à hétérojonction innovante à base de CIGS.

La réalisation de la première partie du travail expérimental concerne la synthèse des nanoparticules aérogels de ZnO pure ( $x = 0$ ),  $Zn_{1-x}V_xO$  à faibles teneurs ( $x = 0.01; 0.03; 0.05$ ) et à fortes teneurs ( $x = 0.10; 0.20; 0.30; 0.50$ ) en vanadium par voie chimique douce (technique sol gel). Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules synthétisées ont une bonne qualité cristalline avec une phase unique (celle du ZnO) jusqu'à 10 % en teneur de vanadium. A partir de 20 %, d'autres phases secondaires attribuées aux composés  $V_2O_5$  et  $Zn_3(VO_4)$  ont pris naissance et une dégradation de la cristallinité du matériau a été observée. La forme de ces nanoparticules sans phases secondaires est hexagonale sphérique avec une taille moyenne de 20-45 nm. Les phases secondaires sont visualisées sous forme de bâtonnets. Les compositions chimiques des nanoparticules de  $Zn_{1-x}V_xO$  sont quasi-stœchiométriques pour des teneurs en V < 0,20. Pour de fortes valeurs de x, la stœchiométrie n'est plus respectée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX.

A travers l'étude des propriétés physico-chimiques des couches minces de  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) à faibles teneurs en vanadium déposées sur des substrats rigides (verre et Si(100)) par pulvérisation cathodiques rf-magnétron, aux températures de dépôt ambiante et 200 °C et aux puissances de pulvérisation cathodiques 60, 80 et 100 W, nous avons réussi à montrer que les couches minces de  $Zn_{0.99}V_{0.01}O$  élaborées à température ambiante avec une puissance de pulvérisation de 60 W sont de bons candidats pour les OTC utilisés usuellement dans les applications photovoltaïques. En effet, elles montrent une très haute cristallisation suivant une structure hexagonale wurtzite, avec une orientation préférentielle suivant le plan (002) dans la direction perpendiculaire au substrat suivant l'axe c. Leurs compositions chimiques sont identiques à celles de la cible, elles présentent un bon état de surface avec une belle structure colonnaire. Concernant leurs propriétés optoélectronique, elles

montrent un bon compromis entre la transmission optique et la conductivité électrique pour des épaisseurs de l'ordre de 250 nm. La transmission est de l'ordre de 95% dans le visible avec une excellente ouverture vers le proche infrarouge et la résistivité électrique est très faible de l'ordre de  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Par ailleurs, elles sont caractérisées par une haute mobilité de Hall ( $21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) et une forte concentration de porteur libres ( $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

Le bilan d'étude concernant la réalisation des couches minces de  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  ( $x = 0 ; 0.10 \leq x \leq 0.50$ ) à fortes teneurs en vanadium, obtenues par pulvérisation cathodiques rf-magnétron à températures de substrats ambiante et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des puissances de pulvérisation 60, 80 et 100 W, montre que dans toute la série des échantillons élaborés, ceux obtenus à une température de dépôt de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  et à une puissance de pulvérisation de 60 W avec des teneurs de vanadium  $x \leq 0,30$  possèdent une phase de cristallisation unique qui est celle du ZnO orientée préférentiellement suivant le plan (002). Les analyses EDS ont montré la quasi stœchiométrie de ces couches qui est en parfaite accord avec l'absence de la phase secondaires de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Leur état de surface est très lisse, elles croissent suivant une structure colonnaire. Les valeurs moyennes des transmissions optiques de ces couches dans la gamme de l'UV-Vis-PIR sont de l'ordre de 75- 90 %. Leur énergie de gap varie entre 3.39- 3.74 eV. Les analyses de cathodoluminescence ont confirmé aussi la bonne cristallisation de ces couches. Le déplacement des spectres de cathodoluminescence (i.e. l'émission NBE) vers les fortes énergies traduit le décalage des énergies de gap observé par les spectres de transmission.

D'après ces résultats encourageants obtenus, les couches minces de  $\text{Zn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}$  élaborées pour une température de dépôt de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , une puissance de pulvérisation de 60 W et une faible épaisseur ( $\sim 100\text{-}200 \text{ nm}$ ) ont montré des meilleurs propriétés physico-chimique répondant bien aux critères d'une couche tampon. Les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques obtenues montrent respectivement : une très bonne cristallinité du matériau, une quasi-stœchiométrie, un bon état de surface ( $R_a = 0.6 \text{ nm}$ ), une valeur de résistivité électrique adaptée ( $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et une importante transmission  $\sim 90\%$  sur la gamme (UV-Vis-PIR) avec une large bande interdite ( $E_g = 3.74 \text{ eV}$ ). Ces transmissions sont très bien adaptées à celles de la couche OTC  $\text{Zn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}$  déjà sélectionnée précédemment comme meilleure électrode transparente.

En se basant sur les résultats des deux études précédentes, on peut conclure que les deux couches de  $\text{Zn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}$  peuvent être élaborées avec une seule technique de dépôt, simultanément sur un même substrat CIGS, de façon que le rayonnement incident arrivant sur la face éclairée de la cellule soit transmis pratiquement dans son ensemble à l'absorbeur CIGS, à travers l'OTC ( $\text{Zn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}$ ) et la couche tampon ( $\text{Zn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}$ ).

Pour mener à bien cette étude, nous avons évalué la potentialité de l'association de ces deux couches OTC ( $\text{Zn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}$ ) et tampon ( $\text{Zn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}$ ) à l'aide d'une modélisation numérique sur une cellule solaire originale en couches minces dans la configuration superstrate de type :

Verre/(n+)Zn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O/(n)Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O/(p)Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo. A partir de l'analyse de simulation adoptée par le logiciel AMPS-1D, nous avons pu démontrer l'influence des paramètres physiques et géométriques de la couche absorbante CIGS sur les performances photovoltaïques. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration en accepteurs N<sub>A</sub>(CIGS) sur les paramètres photovoltaïques et nous avons déduit qu'un dopage de l'ordre de 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> est suffisant pour obtenir un meilleur rendement de conversion. Dans un second temps, nous avons varié l'épaisseur de l'absorbeur CIGS. Il s'est avéré aussi que cette dernière influe de manière significative sur le rendement de conversion de la cellule. Une épaisseur de 4 μm de l'absorbeur CIGS assure un meilleur transport des porteurs en réduisant leurs recombinaisons au niveau du contact arrière. Les résultats de simulation obtenus nous ont permis de confirmer que l'utilisation du couplage des deux couches tampons (Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O) et OTC (Zn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O) ont une excellente ouverture optique sur toute la gamme spectrale (Vis-PIR) avec un absorbeur de CIGS optimisé et améliore de manière significative les performances des paramètres photovoltaïques. Les valeurs de la tension en circuit ouvert (V<sub>oc</sub>), du facteur de forme (FF), du rendement photovoltaïque et du rendement quantique obtenues dans ces conditions optimales et sous illumination de 100 mW/cm<sup>2</sup> sont respectivement de 0.74 Volt, 0.79 et 19.59 % et 85%.

Par conséquent, ces résultats nous ont permis de conclure que la combinaison couche tampon / OTC (Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O/Zn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O) nanostructurée peut être proposée comme une alternative à la couche tampon/fenêtre optique (CdS/ZnO:Al) utilisée usuellement dans les cellules à base de CIGS.

De nombreux travaux expérimentaux et numériques restent encore à réaliser pour mieux comprendre l'étude de ce nouveau dispositif proposé. Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche, nous pouvons les citer comme suit :

- ✓ Réalisation et caractérisation de la cellule complète nanostructurée étudiée précédemment.
- ✓ Effectuer une étude approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à partir d'un seul procédé de dépôt pulvérisation cathodique rf-magnétron en utilisant la combinaison couche tampon/OTC (Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O/Zn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O) nanostructurée et des couches absorbantes CIGS nanostructurées.
- ✓ Proposition d'application de ces combinaisons, couche tampon/OTC (Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O/Zn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O) nanostructurée, dans des capteurs photovoltaïques multi spectraux à configuration tandem pour l'obtention de rendement de conversion plus élevé.
- ✓ En dehors du photovoltaïque, les couches minces de Zn<sub>0,80</sub>V<sub>0,20</sub>O et Zn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O peuvent retrouver une diversité d'applications dans le domaine de l'optoélectronique.

## Résumé de la thèse

### **Etude et réalisation de semi conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques**

Nos travaux de recherche ont été réalisés dans le but de développer de nouveaux nanomatériaux semi conducteurs transparents d'alliages  $Zn_xV_{1-x}O$  en couches minces nanostructurées destinés aux applications dans les dispositifs optoélectroniques et en particulier dans les cellules photovoltaïques en couches minces à base de CIGS. L'objectif principal recherché est de mettre en œuvre des couches tampons/couches fenêtres à base de matériaux exempte de Cadmium et d'Aluminium ou d'Indium, comme le  $Zn_xV_{1-x}O$  respectivement à forte et à faible concentration de vanadium. L'originalité de ce travail est de réaliser à partir du même procédé de dépôt, deux éléments de la cellule CIGS en employant la technique PVD (rf-magnétron sputtering) dont les cibles de pulvérisation sont constituées de poudre nanocristallines préalablement synthétisées par voie sol-gel. Ce protocole d'élaboration engendre une diminution conséquente du coût de production. Pour se faire, dans un premier temps des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques des films minces obtenus ont été menées et leurs paramètres physiques ont été mesurés pour déterminer les conditions optimales de dépôt des couches souhaitées. Les résultats obtenus montrent que des concentrations en vanadium de 20% et de 1% sont respectivement adéquates pour la réalisation des couches tampons et des Oxydes Transparents et Conducteurs (OTC) envisagés. Enfin, pour prévoir et améliorer les paramètres photovoltaïques, une nouvelle architecture de structure photovoltaïque de type Verre/(n+)Zn<sub>0.99</sub>V<sub>0.01</sub>O/(n)Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O/(p)Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo a été définie et modélisée par simulation en utilisant les résultats expérimentaux déjà obtenus. Ce travail a permis de définir les critères auxquels doit répondre l'absorbeur CIGS pour l'obtention du meilleur rendement de conversion de la cellule proposée.

Mots-clefs:  $Zn_xV_{1-x}O$ , Nanoparticules, Sol gel, couches minces, Pulvérisation cathodiques, Cellules solaires, Dispositifs optoélectroniques.

## Thesis abstract

### **Investigation and realization of transparent ZnO semiconductors thin films doped with vanadium and vanadium oxide for photovoltaic applications**

Our research works have been performed with the aim of developing new transparent semiconductor nanomaterials of  $Zn_xV_{1-x}O$  alloys in nanostructured thin films for applications in optoelectronic devices and in particular in photovoltaic cells in CIGS based thin films. Our main objective is to realize buffer layers/window layers based on materials not containing cadmium, aluminum nor indium, such as  $Zn_xV_{1-x}O$  at respectively high and low vanadium concentration. The originality of my work is in the realization, starting from the same deposition process, of two elements of the CIGS cell using the PVD (rf-magnetron sputtering) technique, in which the sputtering targets are based on nanocrystalline powders previously synthesized by the sol-gel process. This elaboration method gives rise to a significant decrease in the production cost. In order to achieve this, first of all structural, morphological, optical and electrical characterization of the thin films have been carried out and their physical parameters have been measured in order to determine the optimal conditions of deposition for the desired films. The obtained results exhibit that vanadium concentrations of 20% and 1% are respectively suitable for realizing the desired buffer layers and Transparent Conducting Oxides (TCO). Finally, in order to anticipate and improve the photovoltaic parameters, a new architecture of photovoltaic structure of the type Glass/(n+)Zn<sub>0.99</sub>V<sub>0.01</sub>O/(n)Zn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O/(p)Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo has been defined and modeled by simulation using the experimental data already obtained. This work has allowed us to define the criteria which the CIGS absorber must respect in order to obtain the best conversion efficiency of the proposed cell.

Keywords:  $Zn_xV_{1-x}O$ , Nanoparticles, Sol-gel, Thin films, Sputtering, Solar cells, Optoelectronic devices.