



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Physique
Physique Energétique et Energies Renouvelables

Présenté et soutenu par :
Yasmine SENOUCI

Le : 28-6-2022

L'effet du taux de dopage par l'aluminium sur la couche mince ZnO et sur les caractéristiques I-V d'une cellule solaire

Jury :

M ^{me}	Haif Khaif Ounassa	MCB	Université de Biskra	Président
M ^{me}	Hamani Nadjette	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
M ^{me}	Kater Aicha	MAA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

*Je dédie ce mémoire aux personnes spéciales qui méritent beaucoup
de respect et d'amour :*

A mes parents qui m'ont appris de ne jamais cesser de savoir

*A mes frères et sœurs qui m'avaient toujours soutenir et
encourager pour poursuivre le parcours*

A tous mes amis, qui sans eux la vie n'a jamais de douceur

A toute ma famille

A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour

A celui qui à été toujours présent quand j'avais besoin

Et a ceux et celles que j'aime.

Remerciement

Premièrement et avant tous, je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage, et la volonté pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA de l'université Mohamed khider de Biskra.

*En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement mon directeur du mémoire Mme **Hamani Nadjette** maître de conférence à l'université de Biskra de m'avoir donné la chance de réaliser ce mémoire, aider et guider avec patience, et de m'avoir accompagné durant tout les étapes du travail.*

*Mes remerciements s'adressent à Mme **Haïf Khaïf Ouanassa** maître de conférences à l'université Mohamed Khider Biskra d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail de mémoire.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à Mme **Kater Aïcha** maître assistant a l'université Mohamed Khider Biskra d'avoir accepté d'examiner le mémoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les responsables dans laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA, et surtout Mme **Lahreki Nadia** et Mme **Ben Naceur Kheira** maîtres de conférences à l'université de Biskra pour le réglage des matériels et l'équipement expérimental, et pour tous leurs efforts pour un déroulement des travaux sous les bonnes conditions.*

*Un grand merci pour Mme **Messei Nadia** maître de conférences à l'université Mohamed Khider Biskra pour l'aide qu'il m'a apportée à fin de bien finir le travail.*

*Mes remerciements très vifs s'adressent également à Monsieur **Rahman Saâd** et Monsieur **Tibermacine Toufik** professeurs à l'université de Biskra et Monsieur **Gasmi Brahim** ingénieur à l'université de Biskra de m'avoir bien accueilli et aidé pour caractériser nos échantillons.*

Je tiens à remercier personnellement tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans ce mémoire, orientations et/ou évaluation.

Un grand merci à tous.

Table des matières

Remerciement	i
Sommaire.....	ii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
Introduction générale.....	1
Références.....	3

CHAPITRE I :

Etude bibliographique sur l'oxyde de zinc

I.1 Introduction.....	4
I.2 Les oxydes transparents conducteurs	4
I.2.1 Définition	4
I.2.2 L'oxyde de zinc	5
I.2.2.1 Définition	5
I.2.2.2 Les propriétés de l'oxyde de zinc	6
I.2.2.2.1 Propriétés cristallographiques	6
I.2.2.2.2 Propriétés électroniques	8
I.2.2.2.3 Propriétés optiques	8
I.2.2.2.4 Propriétés électriques	9
I.2.2.3 Dopage de l'oxyde de zinc	10
I.2.2.3.a Choix du dopant	10
I.2.3 Applications des TCO	11
I.3 Les couches minces	12
I.3.1 Définition	12
I.3.2 Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince.....	13
I.3.2.1 La condensation.....	13
I.3.2.2 La nucléation.....	13
I.3.3.3 La coalescence.....	14
I.3.2.4 La croissance	14
I.3.2.4.a La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	15
I.3.2.4.b La croissance en îlots (mode Volmer - Weber)	15
I.3.2.4.c La croissance mixte (mode Stranski - Krastanov)	15

I.3.3 Techniques de dépôt des couches minces	16
I.3.3.1 Spray pyrolyse.....	17
I.3.3.1.1 Spray ultrasonique.....	18
I.3.3.1.2 Spray électrostatique.....	18
I.3.3.1.3 Spray pneumatique.....	19
I.3.3.2 Choix de la technique de dépôt	19
I.4 Conclusion.....	20
Références.....	21

CHAPITRE II :

Elaborations et caractérisations des couches minces ZnO :Al

II.1 Introduction.....	24
II.2 Méthodes de caractérisation	24
II.2.1 Caractérisations structurales.....	24
II.2.1.1 Diffraction de rayon X.....	24
II.2.1.2 Détermination des propriétés structurales.....	25
II.2.1.2.a Taille des cristallites	25
II.2.1.2.b Paramètres de mailles	26
II.2.1.2.c Contraintes	27
II.2.1.2.d Densité des dislocations	27
II.2.2 Caractérisations optiques	28
II.2.2.1 Spectroscopie UV-Visible	28
II.2.2.2 Spectre de transmission	29
II.2.2.3 Détermination des caractéristiques optiques	29
II.2.2.3.a L'énergie du gap optique	29
II.2.2.3.b L'énergie d'Urbach	30
II.2.3 Caractérisations électriques	31
II.2.3.1 Technique de quatre pointes	31
II.2.3.2 Détermination des caractéristiques électriques	31
II.2.3.2.a Résistivité électrique	31
II.2.4 Condition d'optimisation des couches minces	32
II.3 Méthode d'élaboration	32
II.3.1 Choix de la technique	32
II.3.2 Préparation des substrats	33

II.3.3 Conditions expérimentales	33
II.3.4 Préparation des solutions de dépôt	34
II.3.5 Montage expérimental	35
II.3.6 Déposition des couches	36
II.4 Résultats et discussions	37
II.4.1. Caractérisations structurales	37
II.4.2. Caractérisations optiques	40
II.4.3 Caractérisations électriques	42
II.5 Conclusion	43
<i>Références</i>	45

CHAPITRE III :

L'effet du taux de dopage ZnO : Al sur les caractéristiques I-V d'une cellule solaire CZTS

III.1 Introduction	48
III.2 Présentation du logiciel de simulation	48
III.3 Les cellules solaires	50
III.3.1 Définition	50
III.3.2 Types de cellules solaires.....	50
III.4 Cellule solaire CZTS	51
III.4.2 Définition	51
III.4.2 Les matériaux CZTS.....	51
III.4.3 Structure de CZTS	52
III.4.4 Paramètres de CZTS	53
III.4.4.1 Courant de court circuit I_{sc}	53
III.4.4.2 Tension de circuit ouvert V_{oc}	53
III.4.4.3 Facteur de forme FF.....	53
III.4.4.4 Rendement de conversion η	54
III.5 Résultats et discussions	56
III.6 Conclusion	57
<i>Références</i>	58
Conclusion générale	59
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1	Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt cubique ; b)-Zinc blende ;c)- Hexagonale (wurtzite)	6
Figure I.2	Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre ...	6
Figure I.3	Présentation du gap de l'oxyde de zinc	8
Figure I.4	Variation de figure de mérite de quelques TCO	11
Figure I.5	Quelques Applications des TCO	12
Figure I.6	Schéma de la nucléation des couches minces, (a): Arrivé des atomes sur un substrat. (b): Morphologie du substrat	13
Figure I.7	La coalescence	14
Figure I.8	La croissance des couches minces ; (a) Etape après coalescence ; (b) La croissance	14
Figure I.9	Modes de croissance de la couche mince	15
Figure I.10	Schéma illustratif sur les techniques de dépôt	16
Figure I.11	Schéma général d'un procédé de dépôt par spray pyrolyse	17
Figure I.12	Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat	18
Figure II.1	Principe de la loi de Bragg	25
Figure II.2	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	26
Figure II.3	Schéma de la structure hexagonale (du ZnO)	26
Figure II.4	Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible	28
Figure II.5	Spéctre de transmittance en fonction de la longueur d'onde	29
Figure II.6	Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ un film de ZnO	30
Figure II.7	Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	30
Figure II.8	Schéma d'un dispositif quatre pointes	31
Figure II.9	Le montage d'un spray pneumatique	35

Figure II.10	Spectre DRX des films de ZnO dopé Al sur substrat de verre pour différent taux du dopage	37
Figure II.11	Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO	38
Figure II.12	La variation de la taille des cristallites (D), la déformation (ϵ) en fonction du taux du dopage	39
Figure II.13	Le spectre de transmission des couches minces AZO élaborés par spray pneumatique	40
Figure II.14	La transmittance moyenne des films AZO	40
Figure II.15	Graphiques de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les couches minces ZnO et AZO	41
Figure II.16	la variation de « E_g » en fonction de dopage des couches minces AZO	42
Figure II.17	La résistance carrée et le facteur de mérite des films AZO	43
Figure III.1	La structure de la cellule solaire CZTS utilisée	52
Figure III.2	La caractéristique $I=f(V)$ dans le noir et sous illumination	55
Figure III.3	paramètres de la cellule CZTS en fonction de taux de dopage de la couche ZnO : Al	56

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Historique des TCO	5
Tableau I.2	Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO	7
Tableau I.3	Propriétés caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO	7
Tableau I.4	Quelques propriétés optiques de ZnO	9
Tableau I.5	Quelques propriétés électriques du ZnO	9
Tableau I.6	Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces	20
Tableau II.1	Tableau indiquant les conditions expérimentales de dépôt réalisé	33
Tableau II.2	Les paramètres de maille a et c, la taille des cristallites, la déformation, les contraintes et la densité des déslocations	39
Tableau II.3	Les valeurs de l'énergie de gap et la transmittance moyenne des couches ZnO et AZO	42
Tableau II.4	Les valeurs de la résistance carré et le facteur de mérite des couches ZnO et AZO	43
Tableau III.1	Les paramètres de la cellule CZTS	54
Tableau III.2	Paramètres de la cellule CZTS en fonction du taux du dopage des couches ZnO et AZO	57

Introduction générale

Introduction générale

L'oxyde de zinc, de formule ZnO , est un composé inorganique qui se présente dans la croûte terrestre sous forme de minéral zincite, Ce n'est pas un matériau nouveau pour l'étude scientifique et il a été largement utilisé dans l'industrie. Le ZnO peut être trouvé dans de nombreux matériaux et produits en tant qu'additif, notamment les plastiques, la céramique, le verre, le ciment, le caoutchouc, la peinture, les adhésifs, les mastics et les pigments. Dans ces applications traditionnelles, le ZnO est apprécié pour son absorbance ultraviolette (UV), sa piézoélectricité et sa luminescence à haute température. Il est même ajouté aux aliments tels que les céréales comme source de nutriments Zn [1].

Le ZnO a été étudié pour la première fois dès 1930 en tant que un matériau semi-conducteur, et la recherche sur les caractérisations et les applications de ZnO s'est rapidement développée. À la fin du XXe siècle [1], le ZnO était largement utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs. Depuis les années 80, le ZnO est de plus en plus utilisé comme un oxyde transparent conducteur [2], grâce aux propriétés qu'ils possèdent, telles que la transparence dans la région visible, son large gap ($\sim 3.2 - 3.4$ eV à 300 K), une réflectivité infrarouge élevée, le contrôle de sa résistivité, la stabilité thermique, sa basse température de dépôt [3, 4]. Tous ces avantages le rendent plus intéressant par les chercheurs.

Le ZnO est dopé par plusieurs éléments comme Ga, B, et Al [6], a fin de pouvoir contrôler ses caractéristiques électrique et optique. Le $\text{ZnO} : \text{Al}$ ou l'AZO est un matériau qui a attiré l'intérêt des recherches pour des raisons économiques et environnemental en premier lieu. Ainsi, les études ont montré qu'il remplit les conditions pour l'exploiter comme un TCO.

La grande consommation des ressources énergétiques actuelles, nous oblige à trouver une source alternative d'énergie, renouvelable et durable. Évidemment le rayonnement solaire est le meilleur choix par les chercheurs, à cause de son énorme énergie émis. L'apport énergétique solaire total sur la planète est de plusieurs milliers de fois supérieur à notre consommation globale d'énergie [7]. Pour cette raison beaucoup d'efforts sont consacrés dans le développement des cellules solaires.

Récemment, une nouvelle classe des cellules sont apparus sous le nom CZTS. Elles sont des matériaux très prometteurs, étant composés d'éléments peu coûteux, largement disponibles et non toxiques et présentant des propriétés souhaitables pour les applications photovoltaïques en couches minces [8].

C'est dans ce contexte stimulant nous avons opté à réaliser ce travail en sorte de deux objectifs principaux :

- Elaboration et étude des caractérisations des couches minces ZnO pure et AZO avec des différentes concentrations du dopant en utilisant spray pneumatique.
- Etude de l'effet du dopage par l'aluminium sur le ZnO en tant qu'un TCO d'une cellule solaire de type CZTS en utilisant le simulateur SCAPS.

Dans ce manuscrit, ce travail de recherche est composé en trois chapitres

Dans le premier chapitre on expose les oxydes transparents conducteurs, en précisant sur l'oxyde de zinc, et quelques une de ses applications. On définit les couches minces et décrit ses différents modes de croissance, et on finit par mentionner les techniques possibles pour les déposer.

Dans le deuxième chapitre, on commence par décrire les méthodes de caractérisations des couches préparées, suit par la méthode d'élaboration et montage utilisé, en terminant par interpréter les résultats trouvés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le SCAPS avec ses fonctionnements. Puis on définit les cellules solaires avec leur progression à travers le temps, en détaillant un peu plus sur les CZTS. Finissant par présenter les résultats de simulation et les interpréter.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats trouvés durant ce travail.

Références bibliographiques

- [1] B.Youcef, *Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.
- [2] S.Houyem, *Elaboration et caractérisation des couches minces co-dopées In, co, préparées par la pulvérisation cathodique application aux cellules photovoltaïques*, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d’Opale, Université de Sfax, 2019.
- [3] P.Chaudhary,V.Kumar, *Preparation of ZnO thin film using sol-gel dip-coating technique and their characterization for optoelectronic applications*, World Scientific News, 121, 2019, 64-7.
- [4] R.S.Wasan, M.S.Nada, A.T.Wesam, A.Mohammed, *Synthesis Sol-Gel Derived Highly Transparent ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications*, Advances in Materials Physics and Chemistry, 2, 2012, 11-16.
- [6] L.Jaehyeong, S.P.Yong, *Characteristics of Al-doped ZnO films annealed at various temperatures for InGaZnO-based thin-film transistors*, Thin Solid Films, 587,2015, 94-99.
- [7] B.Ghania, *Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS*, Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider - Biskra, 2014.
- [8] S.Nadia, *Couches minces Cu_2ZnSnS_4 élaborées par bain chimique et pyrolyse de spray pour application aux cellules photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed-Boudiaf - Oran, 2020.

Chapitre I :
Etude bibliographique sur l'oxyde
de zinc

I.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs, en particulier, l'oxyde de zinc et ses propriétés structurales, optiques, électriques et ses dopants appropriés. Ensuite, nous traiterons la notion de couche mince et son mode de croissance, nous présenterons aussi les différentes techniques d'élaboration des couches minces.

I.2 Les oxydes transparents conducteurs

I.2.1 Définition

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle par Badeker, quand il a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. Ensuite, des nombreux matériaux TCO sont apparus, citons en particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc [1,2].

Les oxydes transparents conducteurs (Transparente Conductive Oxides) TCO sont des semi-conducteurs d'un large gap (~ 3.4 eV) [3], leur intérêt réside dans un compromis entre la conductivité électrique et la transmission optique dans le spectre de visible [4], ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée [1,5]. Le tableau I.1 présente l'historique de quelques TCO [4] :

Tableau I.1 Historique des TCO.

Matériau	Année	Processus
$Cd - O$	1907	Oxydation thermique
$Cd - O, Sn - O$	1952	Pulvérisation
$SnO_2: Cl$	1947	Spray pyrolyse
$SnO_2: Sb$	1947	Spray
$SnO_2: F$	1951	Spray
$SnO_2: Sb$	1967	CVD
$Zn - O, Zn - O: Al, In - O$	1971	
In_2O_3	1947	
$In_2O_3: Sn$	1951	Spray pyrolyse
$In_2O_3: Sn$	1955	
$In_2O_3: Sn, Ti - O$	1966	Spray
$Ti - O_2: Nb, Zn - Sn - O, CdO$	2005	PLD
Zn_2SnO_4, CdO	1992	Pulvérisation
Zn_2SnO_3	1994	Pulvérisation
$\alpha - ZnSnO, Cd - Sn - O_4$	2004	Pulvérisation
Cd_2SnO	1974	Pulvérisation
$\alpha - CdSnO$	1981	Pulvérisation
$InZnO, ZnO_2In_2O_5, \alpha - InZnO,$ $In - Ga - Zn - O$	1995	Pulvérisation
$InGaZnO_4$	1995	Pulvérisation
$\alpha - InGaZnO$	2001	PLD

I.2.2 L'oxyde de zinc

I.2.2.1 Définition

L'oxyde de zinc « ZnO » est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène, il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive [6,7]. On le trouve sous forme de

cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques [6,8]. L'oxyde de zinc fait partie des matériaux les plus prometteurs dans la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO) [7].

I.2.2.2 Propriétés de l'oxyde de Zinc

I.2.2.2.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure wurtzite hexagonale, elle est la plus stable et elle croît sous les conditions normales, la seconde est la structure blende, elle ne peut être stabilisée que par croissance sur les substrats à réseau cubique, la troisième c'est la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevées [8,9].

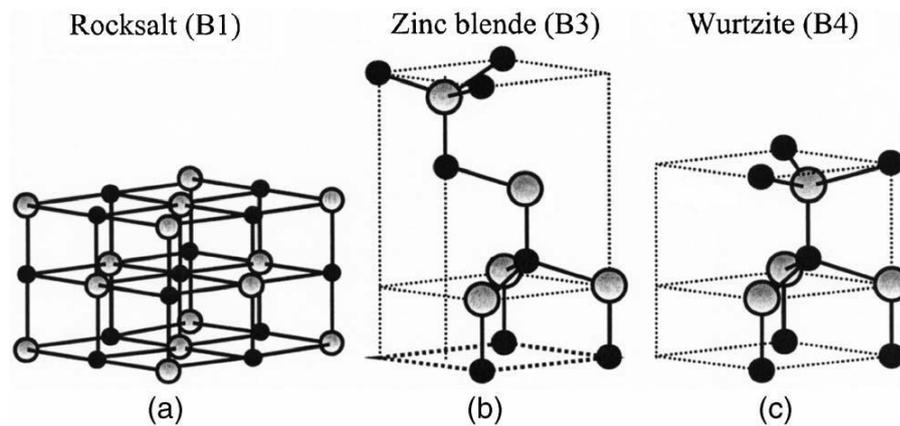


Figure I.1 : Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc : a)-Rocksalt cubique ; b)-Zinc blende ; c)- Hexagonale (wurtzite) [9].

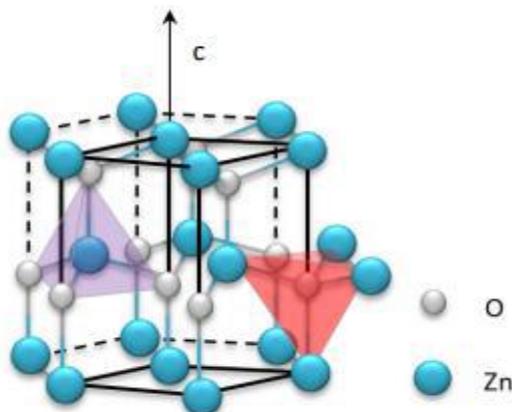


Figure I.2 : Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre [8].

Dans la structure de ZnO la plus stable, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre non symétrique comme présenté sur la figure I.2 [8]. L'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [4,10].

Dans le tableau I.2, on présente des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc, d'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées.

Tableau I.2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [4,8].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling)
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith)
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon)

On peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces (en position interstitielle) [4,10].

Quelques autres propriétés structurales de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont citées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO [3, 7, 8].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a ₀	0,32495 nm
c ₀	0,52069 nm
c ₀ /a ₀	1,602 (1,633 pour la structure idéale)
Distance entre plus proches coordinations tétraédriques O ²⁻ et Zn ²⁺ (Å)	Suivant l'axe c : d = 1,96
	Suivant les autres directions : d = 1,98
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ²⁺ =0,74 Å
	O ²⁻ =1,24 Å
les positions des atomes :	
Zn	0,0,0 ; 1/3,2/3,1/2
O	0,0,μ ; 1/3,2/3,μ+1/2 avec μ = 0,375

I.2.2.2.2 Propriétés électroniques

La structure électronique de l'Oxygène et du Zinc présente les configurations suivantes : O: $1s^2 2s^2 2p^4$ et Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [3]. Les études théoriques réalisées au cours de ces dernières années ont révélé que le ZnO, dans l'espace réciproque au centre de la zone de Brillouin. La structure électronique de bandes montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence [7-11]. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiative [3].

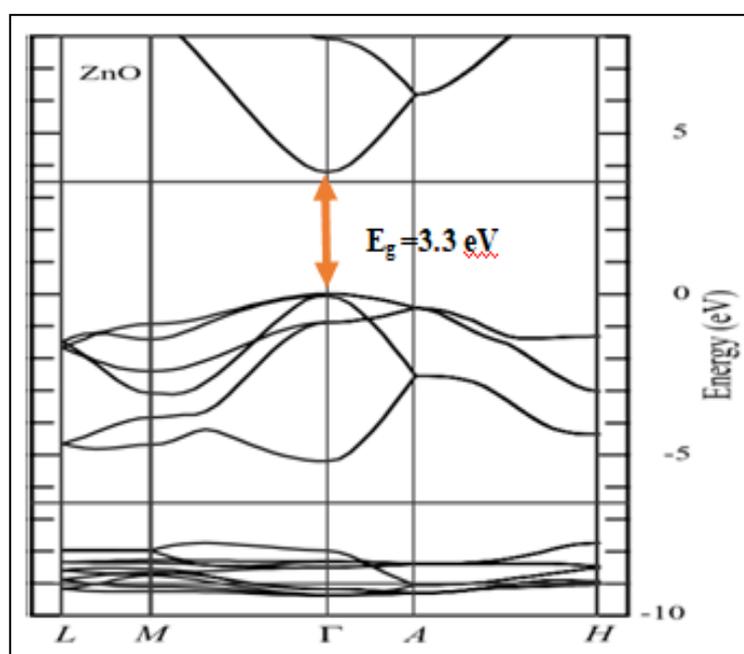


Figure I.3 : Présentation du gap de l'oxyde de zinc [8].

I.2.2.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés [5,7]. La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap, le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet [11]. Le tableau I.4 indique quelques propriétés optiques de ZnO [3] :

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Transmittance	> 90%

II.2.2.2.4 Propriétés électriques

L'oxyde du zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{IV}B^{II}$ qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [3,10]. Le tableau I.5 regroupe quelques propriétés électriques du ZnO.

Tableau I.5 Quelques propriétés électriques du ZnO [3].

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 300 k	$3.34 \pm 0.02 \text{ (eV)}$
Type de conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ }\Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ }\Omega.\text{cm}$

II.2.2.3 Dopage de l'oxyde de zinc

Il est possible d'injecter des impuretés dans le ZnO a fin d'améliorer son comportement électrique dans le TCO, c'est ce qu'on l'appelle le dopage. Ce dopage peut être de type n ou de type p [8,9] :

➤ **Dopage de type n** : il se réalise de deux manières. Soit par substitution, c'est le cas où les atomes de dopant remplacent les atomes de zinc ou bien l'oxygène.

Les éléments du groupe III (In, Al, B) [12-14] et du groupe IV (Pb, Ge, Sn) remplacent le zinc [15-17].

Les éléments du groupe VII (Cl, I, F) remplacent l'oxygène [18-20].

Soit par l'occupation des sites interstitiels de la maille de ZnO. Dans ce cas ils jouent le rôle de donneurs d'électrons [8].

➤ **Dopage de type p** : il se fait de la même manière substitutionnelle ou interstitielle que le dopage de type n, mais il est beaucoup plus difficile.

Les éléments du groupe I (Li [21], Cu [15], K [22]) remplacent le zinc.

Les éléments du groupe V (N [14], P [23]) remplacent l'oxygène.

Les dopants accepteurs peuvent être compensés par le zinc interstitiel et les lacunes d'oxygène [8].

II.2.2.3.a Choix du dopant

L'oxyde de zinc est très utilisé pour diverses applications technologiques grâce à ses différentes propriétés physico-chimiques qui le rendent intéressant par rapport aux autres oxydes. Au cours des dernières années, les films minces ZnO sont fait l'objet d'études approfondies car ils présentent, une transparence optique et une conductivité électrique élevée et d'une excellente rugosité de surface [25,26].

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de dopage des couches minces de ZnO par différents dopants (In [12], Ge [16], Ni [15], K [22], P [23] ...). Le choix du chaque dopant est régi par le type d'application recherchée.

L'aluminium est un dopant très important pour l'oxyde de zinc pour plusieurs applications telles que les cellules solaires. Le ZnO dopé aluminium (AZO) est parmi les oxydes les plus importants dans la famille des oxydes transparents conducteurs TCO et considérés comme une alternative possible et prometteuse, grâce à ses caractéristiques optiques et électriques obtenues et d'une bonne mobilité des porteur [27-29]. De plus, l'AZO est un matériau non-toxique et peu coûteux. Il est caractérisé

par une grande stabilité thermique et une bonne durabilité dans un plasma d'hydrogène [5].

Le facteur de mérite FOM (figure de mérite) sur la figure I.4 confirme les bonne caractéristique ZnO: Al tant qu'un TCO :

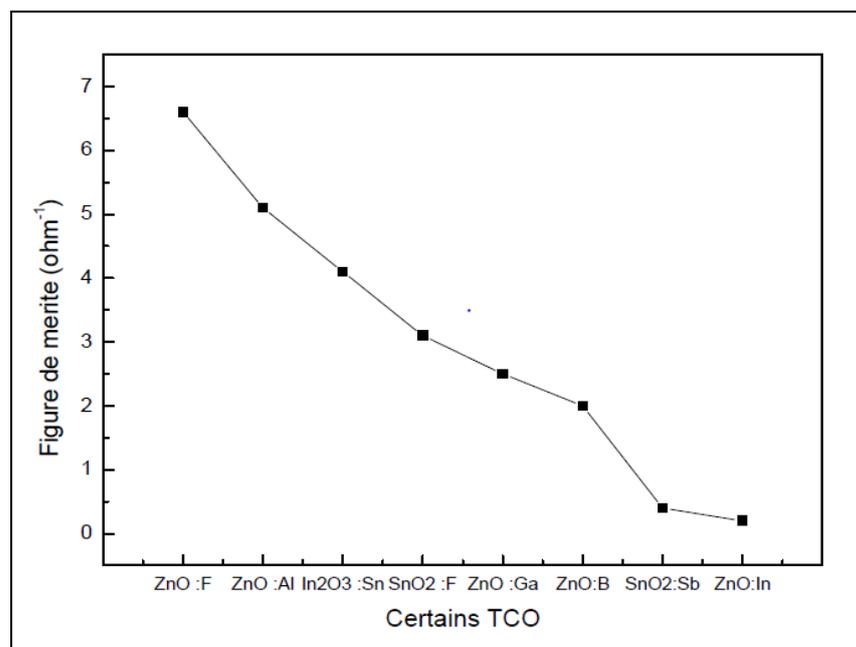


Figure I.4 : Variation de figure de mérite de quelques TCO [30].

I.2.3 Applications des TCO

La combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique d'un TCO permet de l'utilisé dans des plusieurs applications (Figure I.5). Quelques-unes de ces applications sont citées ci-dessous:

- Ecran plat.
- Fenêtre antigel.
- Fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, fours.....).
- Miroirs et fenêtres électro-chromiques.
- Ecran de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellule solaire : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire (fenêtre optique) [1,4].



Figure 1.5 : Quelques Applications des TCO.

Cette dernière qui nous intéresse le plus dans notre travail. Les TCO dans les cellules solaires sont employées comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de perte de transport des charges photo générées. Les TCO peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymère, ... etc [4].

I.3 Les couches minces

I.3.1 Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions (l'épaisseur) a été fortement réduite par rapport à deux autres dimensions, il s'exprime en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques et ce petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes du même élément à l'état massif. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites (substrat, population des molécules environnements...) dans les propriétés, alors que pour une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux limites qui sont prépondérantes. Ainsi, la diminution de l'épaisseur rend le comportement de bi-dimensionnalité plus intéressant [7].

Une couche mince est toujours liée à un support qui influence très fortement les propriétés structurales de la couche quelle que soit la procédure de dépôt employée. Autrement dit, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon le support utilisé pour son dépôt (verre, silicium, métal ...) [2, 3, 7].

I.3.2 Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'une en couche mince :

- 1) Production et création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [2]. La formation d'une couche mince s'effectue d'un processus décrit comme suit [3, 8, 29] :

I.3.2.1 La condensation

Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles, créant des amas (clusters) qui iront en se développant.

I.3.2.2 La nucléation

Les amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les unes avec les autres, il se développement dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, on dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape s'appelle la nucléation.

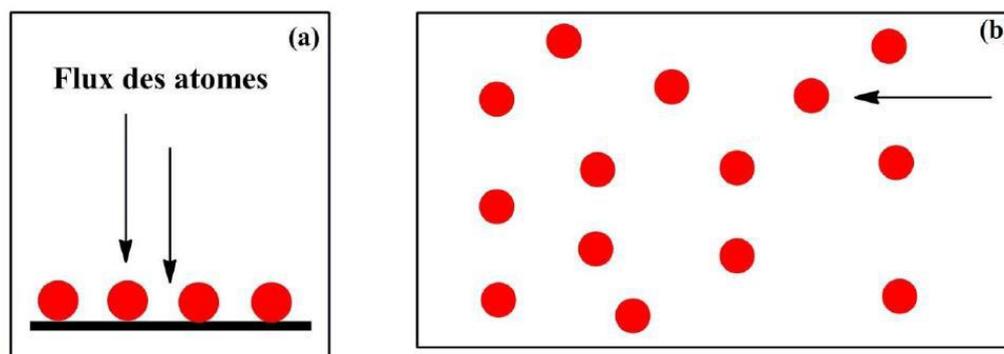


Figure I.6 : Schéma de la nucléation des couches minces, (a): Arrivée des atomes sur un substrat. (b): Morphologie du substrat [29].

I.3.3.3 La coalescence

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. Ils commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

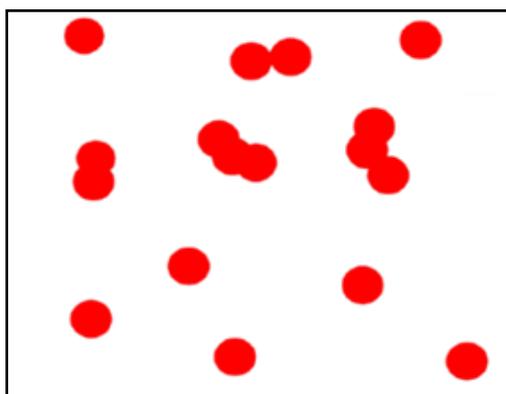


Figure I.7 : La coalescence [29].

I.3.2.4 La croissance

Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux peu à peu une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

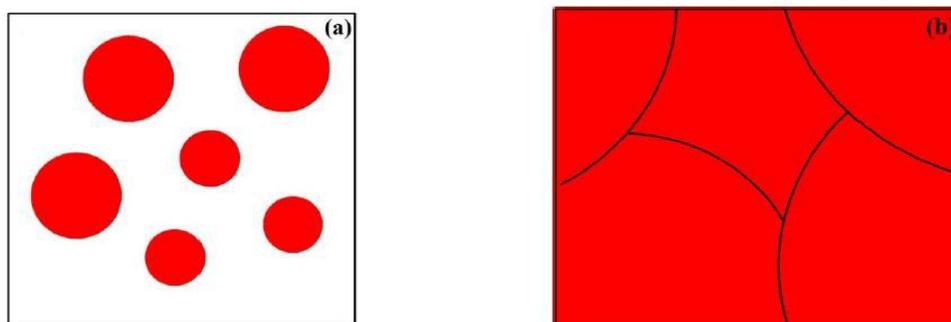


Figure I.8 : La croissance des couches minces ; (a) Etape après coalescence ; (b) La croissance [29].

Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

a. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface. On a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [2]. Ce mode est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat [8].

b. La croissance en îlots (mode Volmer - Weber)

Dans ce mode de croissance, des petits amas sont formés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci [2]. Ce mode de croissance se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés est plus forte qu'avec ceux du substrat. De ce fait, les îlots issus de la phase de germination finissent par coalescer pour former des couches continues de colonnes (3D) [29].

c. La croissance mixte (mode Stranski - Krastanov)

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents de telle sorte qu'après un début de croissance bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots [2]. Ces trois modes sont illustrés dans la figure I.9.

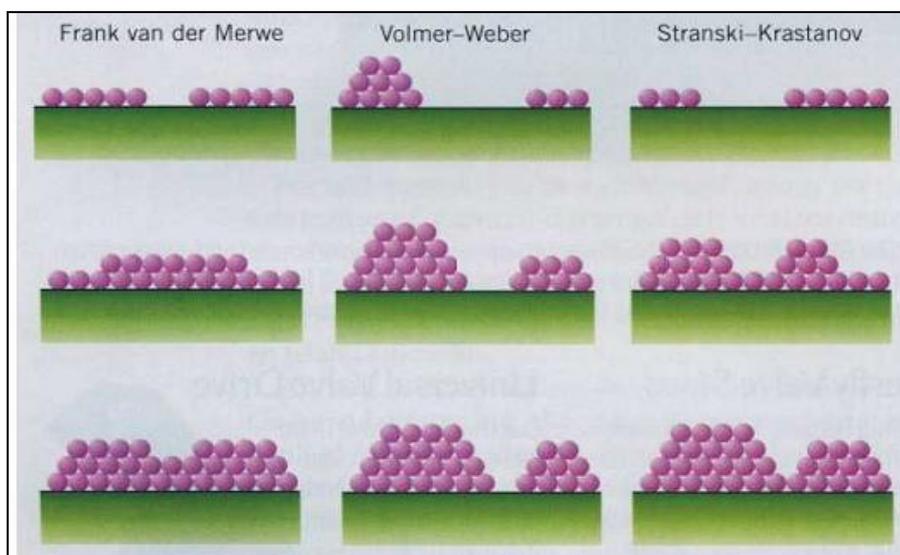


Figure I.9 : Modes de croissance de la couche mince [30].

I.3.3 Techniques de dépôt des couches minces

Les propriétés physiques d'un TCO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation [1]. Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt [2]. Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique [10].

Les techniques les plus fréquents par voie liquide sont: l'électro-dépôt par synthèse électrochimique et le sol-gel. Par voie vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que: la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé (PLD), tandis que la PECVD, MOCVD, spray pyrolyses, sont des méthodes chimiques « CVD » [9]. La figure I.10 illustre quelques techniques de dépôt :

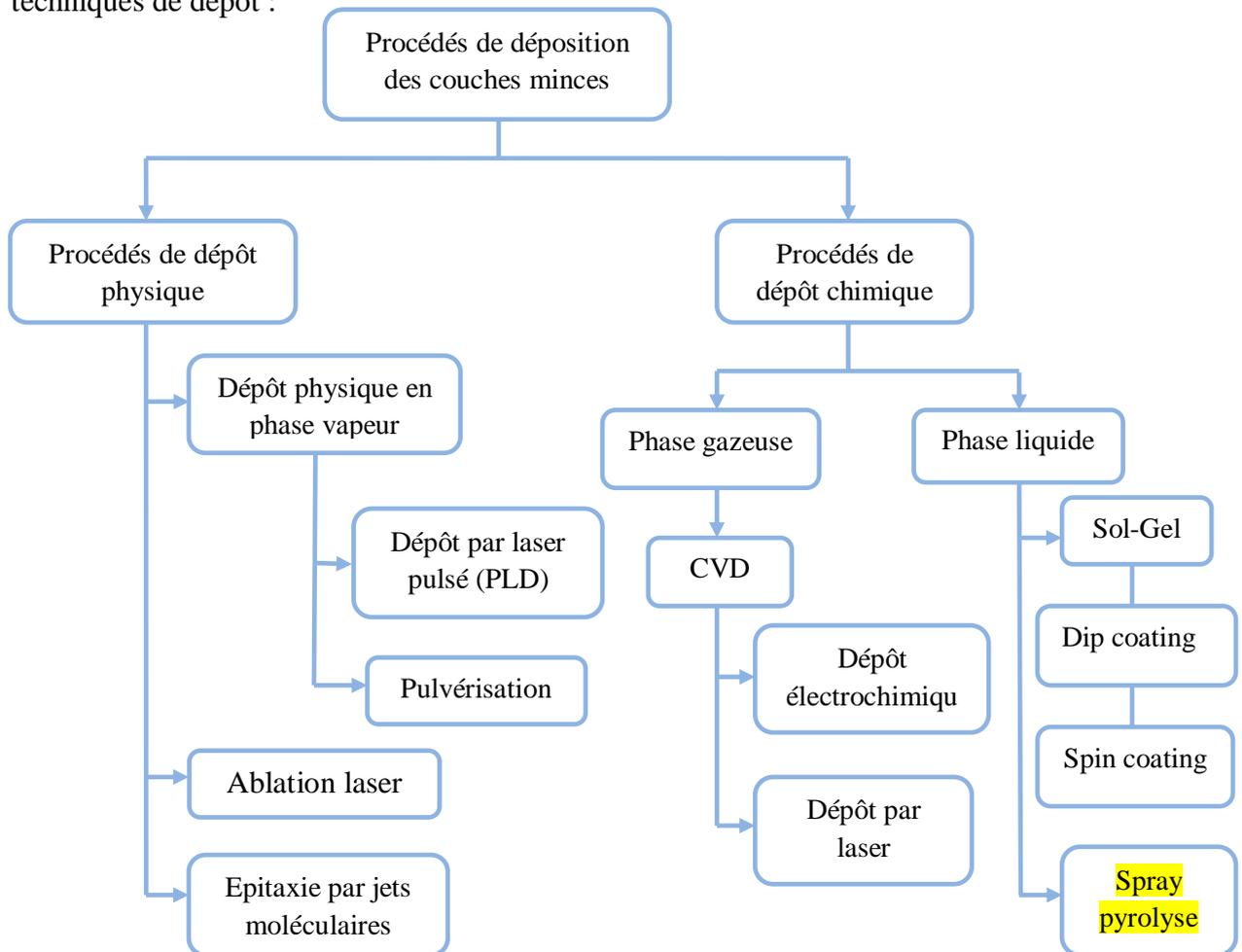


Figure I.10 : Schéma illustratif sur les techniques de dépôt [8].

I.3.3.1 Spray pyrolyse

Le terme " spray pyrolyse " est composé de deux mots :

"**Spray**" : est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" : qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

Par une simple définition, le spray pyrolyse est la vaporisation puis projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [11]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ de 50 Torr [3]. Cette technique n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité [7]. La figure I.11 montre le dispositif de cette technique.

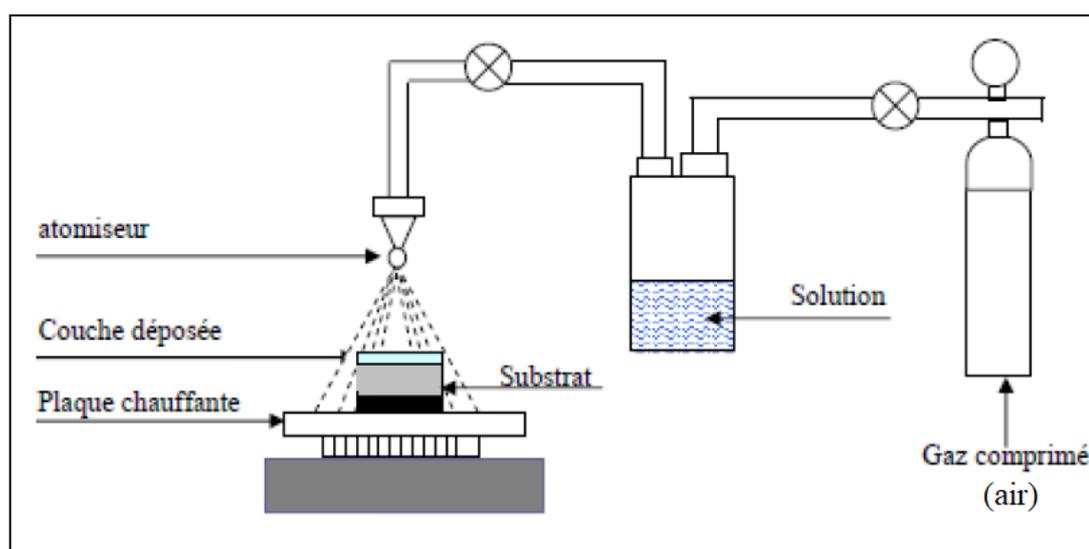


Figure I.11 : Schéma général d'un procédé de dépôt par spray pyrolyse.

Le dépôt de couches minces à l'aide de spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: d'atomisation de la solution de précurseur, le transport de l'aérosol résultant et la décomposition du précurseur sur le substrat. Toutefois, quatre types de processus qui peuvent survenir lors du dépôt sont présentés sur la figure I.12.

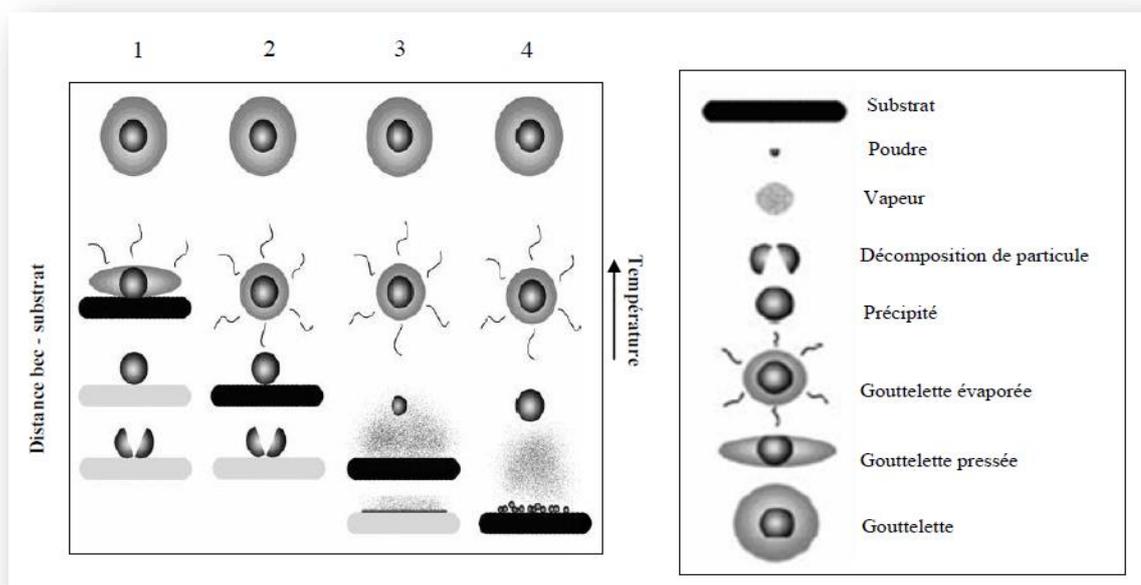


Figure I.12 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [8].

On distingue trois techniques de spray pyrolyse, selon la méthode d'atomisation ont été employées dans les études [31] :

1.3.3.1.1 Spray ultrasonique

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

1.3.3.1.2 Spray électrostatique

La pulvérisation électrostatique est basée sur l'exploitation d'un champ électrostatique important (d'ordre de quelques KV) pour générer un aérosol à partir d'un précurseur en solution partant du bec d'un gicleur (nozzle) pour aller vers un substrat. Dans ce cas la génération de spray peut être appliquée de deux façons différentes. La première est de générer des gouttes par l'utilisation d'un générateur ultrasonique puis, l'expédier électriquement avec l'application d'une différence de

potentiel. Dans la seconde, la génération de l'aérosol se fait par l'application d'une différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes électriquement chargée. Dans ce cas, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué. Sous l'effet de la force électrique les espèces pulvérisées attirées par le substrat chauffé et sont reliées à la masse.

1.3.3.1.3 Spray pneumatique

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique.

1.3.3.2 Choix de la technique de dépôt

Diverses techniques de croissance des films TCO ont été intensivement étudiées récemment. La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés du film, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physiques. C'est dû au fait que les propriétés électriques et optiques de ces films dépendent fortement de la structure, morphologie et nature des impuretés qui sont présentes. Par conséquent, il est essentiel de faire une recherche détaillée du rapport entre les propriétés de film et la méthode de dépôt. Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxydes transparents conducteurs, est montrée dans le tableau I.6 [2]:

Tableau I.6 : Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces.

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

I.4 Conclusion

Le critère principale de choisir un oxyde transparent conducteur est d'avoir des bonnes caractéristiques optoélectroniques. Ces propriétés sont toujours disponibles sur l'oxyde de zinc, ils peuvent améliorer ou dégrader selon le dopage et la technique de dépôt choisi.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] M.Kahina, *Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Maamri Tizi-Ozou, 2009.
- [2] Y.Fayssal, *Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxyde transparent conducteur*, Mémoire de Magister, Université Menouri - Constantine, 2010.
- [3] H.Abelkader, *Etude du dopage des couches minces de ZnO élaboré par Spray Ultrasonique*, Mémoire de Magister, Université Mentouri - Constantine, 2007.
- [4] Z.Nora, *Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à base d'un TCO sur les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou, 2013.
- [5] O.Mohamed, *Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par Spray Pyrolyse Ultrasonique*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider Biskra, 2010.
- [6] M.Abelhafid, *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine, 2015.
- [7] S.Houyem, *Elaboration et caractérisation des couches minces co-dopées In, co, préparées par la pulvérisation cathodique application aux cellules photovoltaïques*, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, Université de Sfax, 2019.
- [8] L.Nadia, *Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par voie chimique douce*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2021.
- [9] R.Saâd, *Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2008.
- [10] M.Abdellah, *Elaboration and caracterisation of zinc oxide thin films. Application as photoprotective coating on polycarbonate*, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [11] T.Abelaziz, *Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.

- [12] P.Edit, H.Viktória, O.Albert, D.Imre, *Hydrothermal synthesis of prism-like and flower-like ZnO and indium-doped ZnO structures*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 340, 2009, 1-9.
- [13] Y.H. Hwang, H.M. Kim, Y.H. Um, H.Y. Park, *Optical properties of post-annealed ZnO:Al thin films studied by spectroscopic ellipsometry*, *Materials Research Bulletin* 47, 2012, 2898–2901.
- [14] D.Bircan, C.G.Ali, *Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B*, *Monitoring & Management*, 10, 2018, 457-466.
- [15] A.A.Ahmed, Sh.Mohamed, R.Neerish, *Effect of Cu, Ni and Pb doping on the photo-electrochemical activity of ZnO thin films*, *Royal Society of Chemistry*, 9, 2019, 7729-7736.
- [16] E.S.Kholoud, M.M.Abdelrahman, S.Ibrahim, R.Mohamed, S.S.Basamat, K.A.Nageh, *Ge-doped ZnO nanorods grown on FTO for photoelectrochemical water splitting with exceptional photoconversion efficiency*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 1, 2021, 209-220.
- [17] N.Siva, D.Sakthi, S.Ragupathy, V.Arun, N.Kannadasan, *Synthesis, structural, optical and photocatalytic behavior of Sn doped ZnO nanoparticles*, *Materials Science and Engineering: B*, 253, 2020, 114-497.
- [18] Y.Ramin, A.K.Zak, M.R.Mahmoudian, *Growth and characterization of Cl-doped ZnO hexagonal nanodisks*, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 10, 2011, 2678-2682.
- [19] Y.Z.Zheng, E.F.Zhao, F.L.Meng, X.S.Lai, X.Mei.Dong, J.J.Wu, X.Tao, *Iodine-doped ZnO nanopillar arrays for perovskite solar cells with high efficiency up to 18.24%*, *Journal of Materials Chemistry*, 24, 2017.
- [20] J.Chang, Z.Lin, M.Lin, Ch.Zhu, J.Zhang, J.Wu, *Solution processed F doped ZnO (ZnO:F) for thin film transistors and improved stability through co-doping with alkali metals*, *Journal of Materials Chemistry*, 8, 2015.
- [21] Y.J.Zeng, Z.Z.Ye, W.Z.Xu, D.Y.Li, J.G.Lu, L.P.Zhu, B.H.Zhao, *Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor*, 88, 2006, 062107.

- [22] R.Vettumperumal, S.Kalyanaraman, R.Thangavel, *Effect of Er concentration on surface and optical properties of K doped ZnO sol-gel thin films*, Superlattices and Microstructures, 83, 2015, 237-250.
- [23] K.K.Kim, H.S.Kim, D.K.Hwang, J.H.Lim, S.J.Park, *Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant*, Applied Physics Letters, 83, 63, 2003.
- [24] Wasan R. Saleh, Nada M. Saeed, Wesam A. Twej, Mohammed Alwan, *Synthesis Sol-Gel Derived Highly Transparent ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications*, Advances in Materials Physics and Chemistry, 2, 2012, 11-16.
- [25] P.Chaudhary, V.Kumar, *Preparation of ZnO thin film using sol-gel dip-coating technique and their characterization for optoelectronic applications*, world scientific news, 121, 2019, 64-7.
- [26] S.Devasia, P.V. Athma, M.Shaji, M.C. Santhosh Kumar, E.I. Anila, *Post-deposition thermal treatment of sprayed ZnO:Al thin films for enhancing the conductivity*, Physica B: Condensed Matter, 533, 2018, 83–89.
- [27] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, *Optical characterization of sol-gel ZnO:Al thin films*, Superlattices and Microstructures, 85, 2015, 101–111.
- [28] P.Kumar, P.Venu M, K.M. Sandeep, V.S.Kindalkar, A.Kote M,S.M. Dharmaprakash, *Non-polar a-plane oriented ZnO:Al thin films for optoelectronic applications*, Physica B, 606, 2021, 412721.
- [29] N.Chourouk, *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor)*, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Rabat, 2017.
- [30] B.Noua, *Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés*, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 2013.
- [31] B.Salah, *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse*, Mémoire de Magister, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015.

Chapitre II :
Elaborations et caractérisations des
couches minces ZnO :Al

II.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, les différentes méthodes des caractérisations des couches minces adoptées pour étudier les propriétés structurales, optiques et électriques. Ainsi, on décrit le montage expérimental, les solutions préparées et le processus de déposition. Les résultats de notre travail concernant l'élaboration des couches minces ZnO :Al (AZO) sont exposés dans ce chapitre. L'influence de dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été réalisée au niveau du laboratoire LPCMA à l'université de Biskra.

II.2 Méthodes de caractérisation

Après la réalisation des couches minces il est nécessaire d'effectuer des différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de dopage. C'est dans ce contexte que ces couches seront analysées par différentes techniques de caractérisation.

La caractérisation des couches minces s'appuie sur les méthodes suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques.
- La technique de quatre pointes pour les mesures électriques.

II.2.1 Caractérisations structurales

II.2.1.1 Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode physico-chimique de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette technique d'analyse ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins) [1,2].

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (figure II.1), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Le diffractomètre utilisé est de type Rigaku miniFlex 600.

La diffraction des rayons X répond à la **loi de Bragg** qui sera satisfaite entre les plans atomiques du matériau :

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

Avec :

d (hkl): distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl)

θ : Angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser

λ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

n : Ordre de la réflexion.

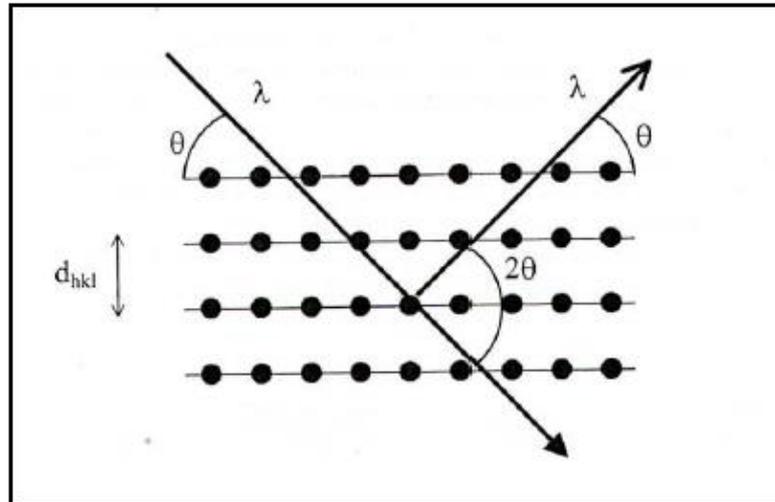


Figure II.1 : Principe de la loi de Bragg.

Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituant l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) [3].

II.2.1.2 Détermination des propriétés structurales

a. Taille des cristallites

Pour obtenir une valeur de la taille moyenne des cristallites « D » avec moins d'erreur à partir des spectres des diffractions en prenant le pic le plus intense qui se situe à l'angle 2θ . En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de **Scherrer** [4, 5] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :

D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

λ : la longueur d'onde de la raie $\text{CuK}\alpha$ (en nm).

β : est la largeur à mi-hauteur de la raie diffractée d'angle 2θ (en radian).

θ : l'angle de diffraction (en radian).

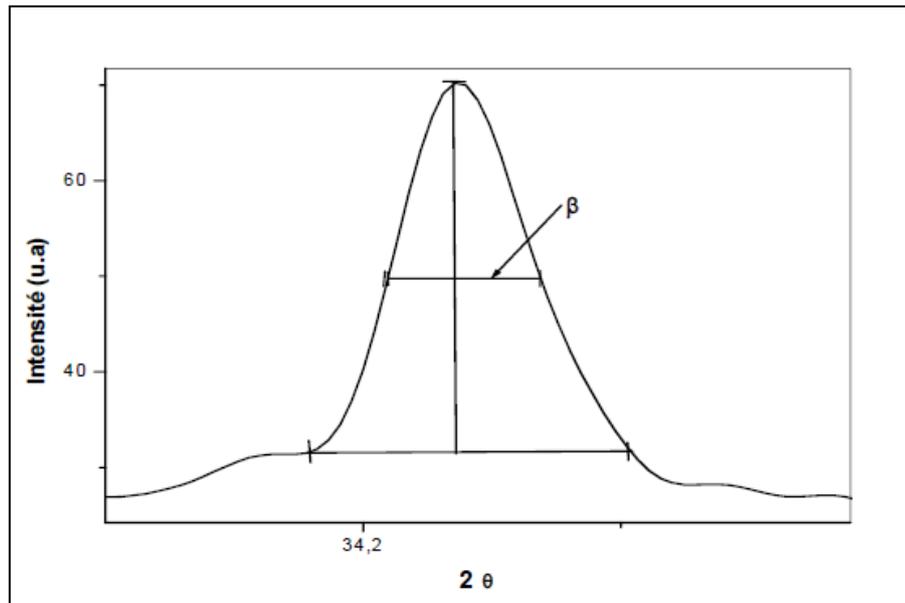


Figure II.2 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

b. Paramètres de mailles

Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal « a » et la plus grande distance entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents « c » ainsi illustré par la figure II.3 [6].

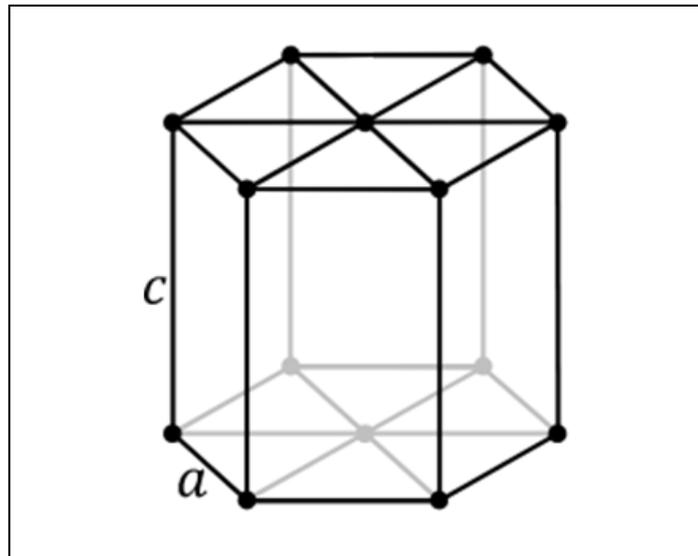


Figure II.3 : Schéma de la structure hexagonale (du ZnO).

Selon la loi de Bragg [7, 8], ces paramètres sont comme suivant :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \dots\dots\dots (II.3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \dots\dots\dots (II.4)$$

Où :

λ : Longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda=0.154183\text{nm}$)

θ : L'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement.

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres « a » et « c » avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée [3,6].

c. Contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal non contraint devient c pour un cristal contraint [9], les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [10, 11] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{\text{Couche}}}{C_{13}} \right) \varepsilon_{zz} \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec : $C_{33}^{\text{Couche}} = \frac{0.99C_{33}^{\text{Cristal}}}{(1-\varepsilon_{zz})^4}$ Et $\varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c_{\text{film}}}{c_0}$

Où: ε_{zz} la déformation et C_{ij} sont des constants élastiques pour le ZnO [10] :

$$C_{11} = 209.7 \text{ GPa},$$

$$C_{12} = 121.1 \text{ GPa},$$

$$C_{13} = 105.1 \text{ GPa},$$

$$C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$$

$$c_0 = 5,206 \text{ \AA}$$

d. Densité des dislocations

La densité des dislocations « δ » est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et qui correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal. Cette densité peut s'écrire en fonction de la taille moyenne des cristallites selon la relation suivante [6,8].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots (II.6)$$

Où : D est la taille moyenne des cristallites donnée par nm.

II.2.2 Caractérisations optiques

II.2.2.1 Spectroscopie UV-Visible

L'appareil utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible est appelé spectrophotomètre Ultraviolet-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant à travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_0). Le rapport I/I_0 est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (T%) [12].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur de type « JASCO V-770 » à doubles faisceaux, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon, son principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.4, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (300-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [12,13].

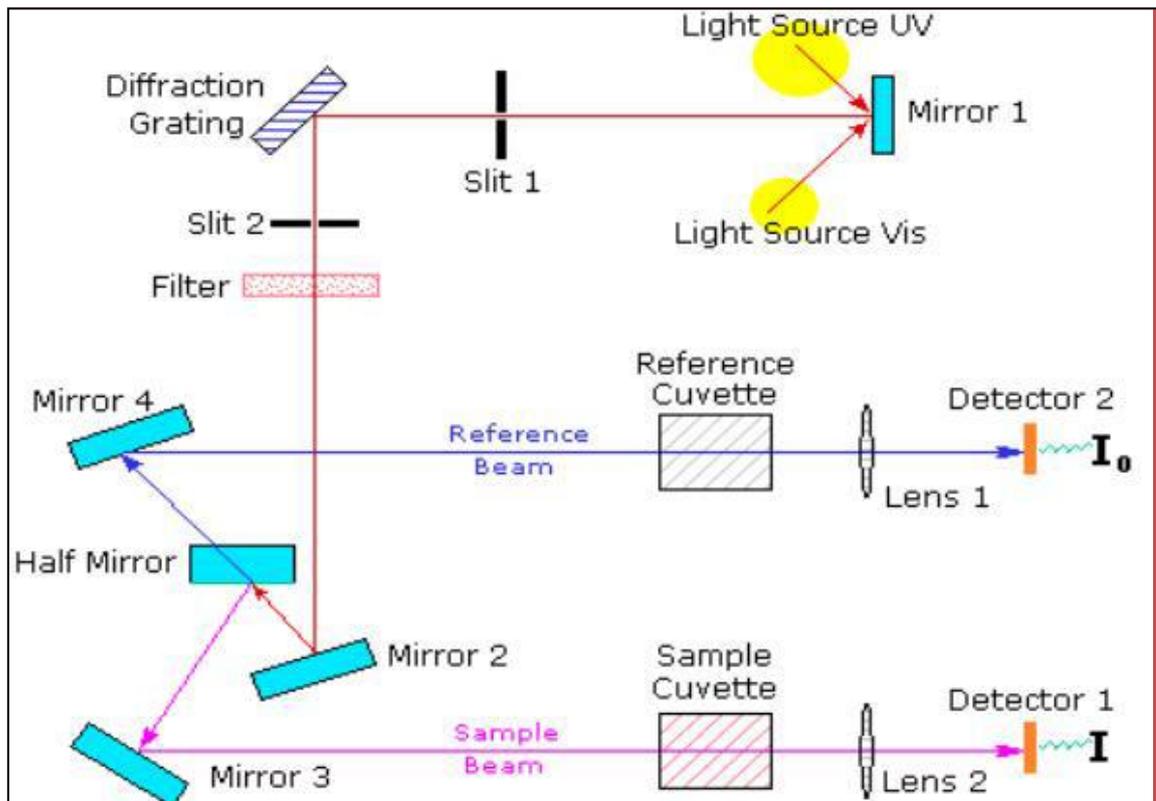


Figure II.4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.

II.2.2.2 Spectre de transmission

Le coefficient de transmission, est défini comme étant le rapport de l'intensité lumière transmise à l'intensité de lumière incidente [14]. Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.5, où nous distinguons deux domaines:

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique [14,15].

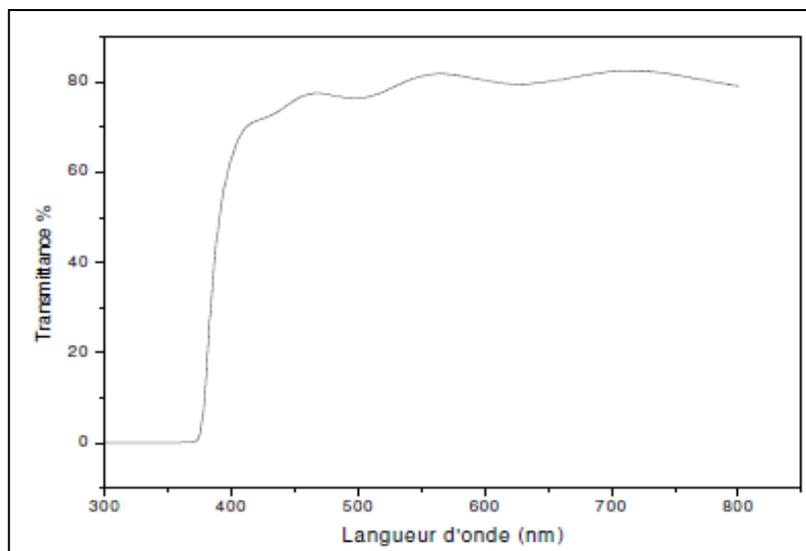


Figure II.5 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

II.2.2.3 Détermination des caractéristiques optiques

a. Energie du gap optique

Pour calculer le gap optique « E_g », nous avons utilisé la relation de Tauc [16-18], qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente $h\nu$ par :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(II.7)$$

Où E_g est l'énergie du gap optique, A est une constante et $n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte. Alors, pour un gap direct tel que celui du ZnO, ce qui est le cas de nos films, α s'exprime en fonction E_g selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(II.8)$$

Ainsi, si on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$) et que l'on extrapole la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

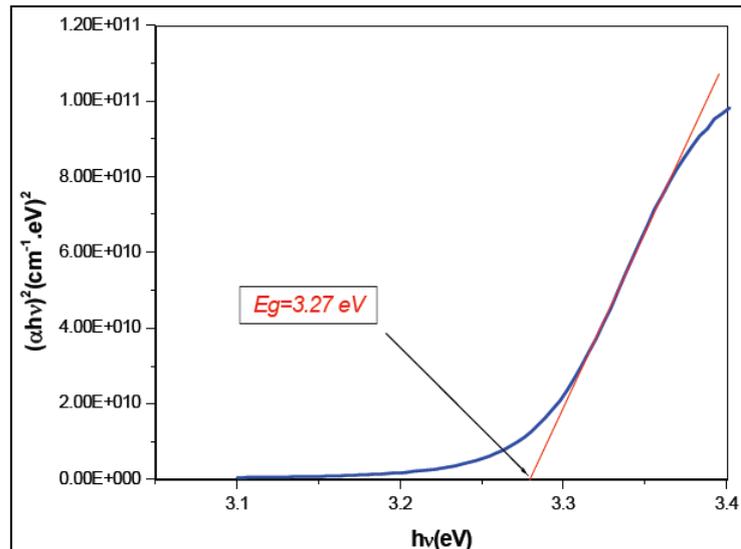


Figure II.6 : Détermination du gap d'énergie E_g par l'extrapolation linéaire à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre $h\nu$ un film de ZnO.

b. Energie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach « E_U ». D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [11,19] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_U} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de « E_U » (Figure II.7)

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_U} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

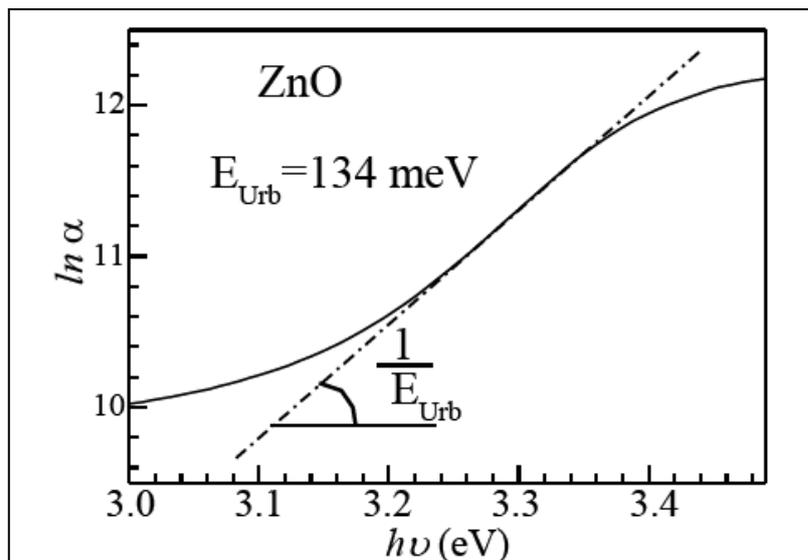


Figure II.7 : Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

II.2.3 Caractérisations électriques

II.2.3.1 Technique de quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre) [20]. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or [21]. L'écart entre les pointes étant de 1 mm (figure II.8). Les deux pointes externes servent à l'injection d'un courant i , les deux autres pointes servent à la prise de la chute de potentiel ΔV [20].

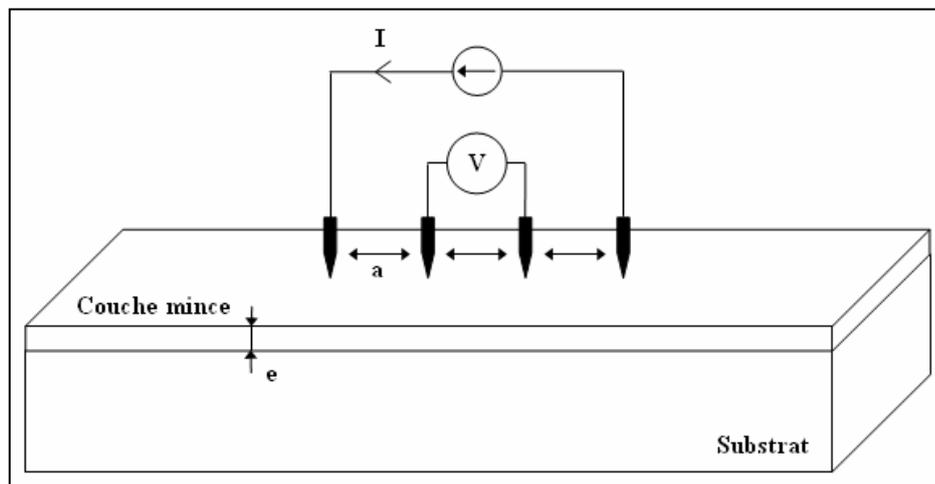


Figure II.8: Schéma d'un dispositif quatre pointes.

II.2.3.2 Détermination des caractéristiques électriques

a. Résistivité électrique

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I = f(V)$). En variant la tension de polarisation de le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre [13]. La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$U = R \cdot I \dots \dots \dots (II.11)$$

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Où : ρ : La résistivité de la couche

e : L'épaisseur de la couche

Le rapport ρ/e caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I .

En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\ln 2/\pi$.

D'après la relation (II.12) et les considérations précédentes, nous avons la formule (II.13) [15, 22]. Pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left[\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right] \cdot e = R_s \cdot e \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

II.2.4 Condition d'optimisation des couches minces

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. G. Haacke a suggéré en 1976 [6,19], un facteur de mérite qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée du film TCO :

Où :

$$FOM = \frac{T_{moy}^{10}}{R_s} \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

II.3 Méthode d'élaboration

II.3.1 Choix de technique

Nous avons sélectionné le spray pyrolyse comme un procédé d'élaboration dans notre travail a cause des plusieurs avantages, parmi eux :

- ✓ Une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux.
- ✓ Un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...)
- ✓ La possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence.

- ✓ Elle présente l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes [1, 3].

II.3.2 Préparation des substrats

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser, des lames en de forme rectangulaire (2.5 x 7.5) cm² et d'environ 2 mm d'épaisseur. Le choix du verre est dû à la raison qu'il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films, il est adopté en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques [2, 3].

En découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant.

La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Les substrats doivent subir un nettoyage pour l'élimination des contaminations organiques (graisse, poussières, etc.). Il s'opère avec des solvants organiques (l'éthanol, acétone) et il faut finir par un rinçage intensif à l'eau distillée. Ainsi, un nettoyage doux des deux surfaces des lames est effectué à l'aide d'un papier doux non peluchant (papier optique). Ensuite, la lame nettoyée est immergée dans un bain d'eau distillée, puis un bain d'éthanol. Le dégraissage dans chaque bain dure cinq minutes et il est suivi par un rinçage à l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain et en évitant de toucher la surface du substrat, pour prévenir toute contamination. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, homogénéité des couches déposées, et à son uniformité.

II.3.3 Conditions expérimentales

Les paramètres du dépôt des films ZnO :Al (AZO) sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Tableau indiquant les conditions expérimentales de dépôt réalisé.

Taux de dopage (wt%)	Température du substrat (°C)	Temps de dépôt (minute)	Distance bec-substrat (cm)	Pression de compresseur	Molarité de la solution (mol/l)
0	350	3	12	Moyenne	0.15
0.5					
0.75					
1					

II.3.4 Préparation des solutions de dépôt

Les couches minces AZO ont été préparées à partir l'acétate de zinc hydratée ($C_4H_6O_4Zn_2H_2O$) dissout dans l'eau distillé selon une concentration molaire de la solution égale à 0,15 M. Un ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) est nécessaire pour assurer le maximum de dissolution d'acétate de Zinc, l'ensemble est agité pendant 1h. Pour le dopage Al en fait dissoudre des quantités de nitrate d'aluminium hydrate ($AlN_3O_9.9H_2O$), suivant le dopage voulue d'Al, dans le précurseur de départ. Le pourcentage de dopage est varié dans la gamme 0-1 wt %.

- **Acétate de zinc** : est un composé chimique de formule $Zn[OOCCH_3]_2$ ayant souvent la structure d'un dihydrate $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$. Anhydre ou hydratée, l'acétate se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant et les deux formes sont utilisées en synthèse chimique et comme compléments alimentaires. Il est produit par action de l'acide acétique CH_3COOH sur du carbonate de zinc $ZnCO_3$ (smithsonite) ou du zinc élémentaire (métallique) [24].

Formule : $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$.

Forme: Solide.

Couleur: Blanc.

Point de fusion: 237 °C.

Masse molaire : 219,49 g/mol.

Densité à 20 °C: 1,74 g/cm³.

Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l.



- **Nitrate d'aluminium** : est un sel de aluminium et de l'acide nitrique, qui existe normalement sous la forme d'un hydrate cristallin, le plus couramment sous la forme de nitrate d'aluminium hydrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [25].

Formule : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Forme : Solide.

Couleur : Blanc

Point de fusion : $73\text{ }^\circ\text{C}$

Masse molaire : 375.13 g/mol .

Densité à $20\text{ }^\circ\text{C}$: $1,72\text{ g/cm}^3$.



II.3.5 Montage expérimental

Le montage expérimental du procédé spray pyrolyse pneumatique est représenté dans la figure II.9, l'air sec est employé en tant que gaz porteur.

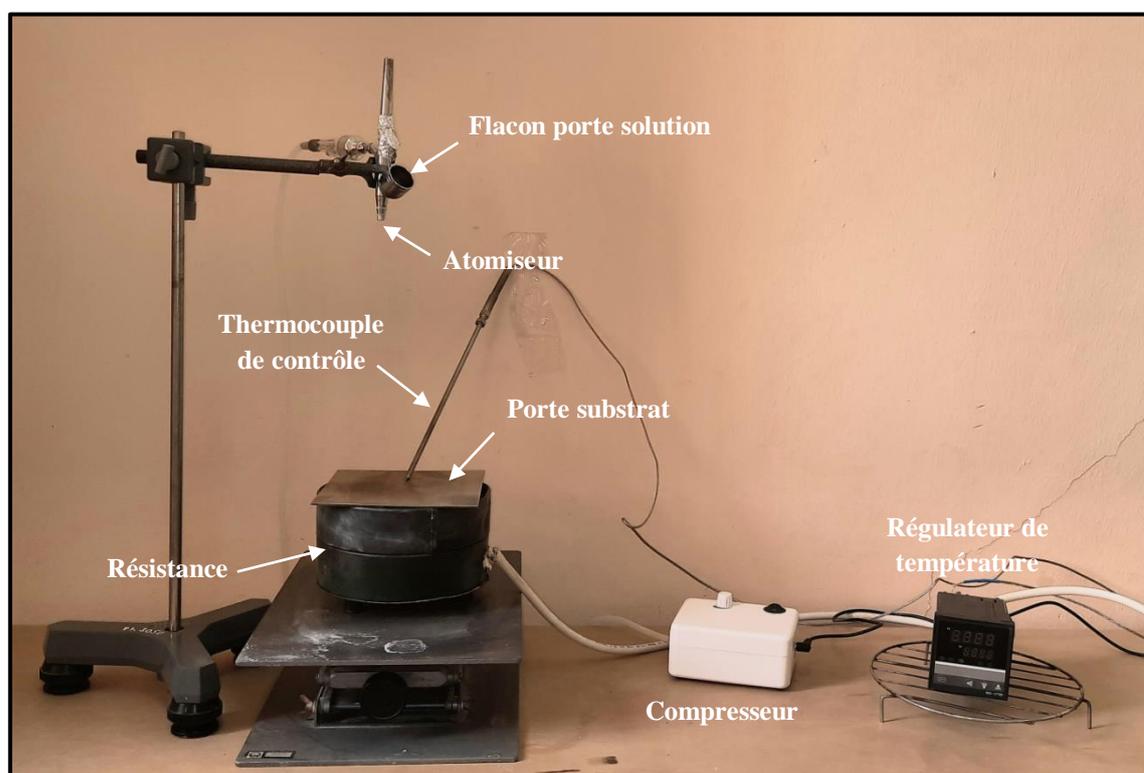


Figure II.9 : Le montage d'un spray pneumatique.

Les principaux éléments du montage sont :

Flacon porte solution : c'est une burette 10 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

Porte substrat : plateau métallique chauffé par effet Joule, dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.

Résistance : source de chauffage pour le substrat.

Régulateur de température : il sert à contrôler les variations de la température

Atomiseur : l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Thermocouple de contrôle : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

Compresseur : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable .celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

II.3.6 Déposition des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place le porte substrat au-dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts 350°C. Pour la génération des gouttelettes on applique la pression sur la solution, les gouttelettes seront transmises vers le substrat chauffé, et en fin la formation de la couche mince sur le substrat. A la fin du dépôt, nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa cassure (refroidissement rapide).

II.4 Résultats et discussions

II.4.1 Caractérisations structurales

Nous présentons sur la figure II.10 les spectres de diffraction par rayons-X (DRX) des films de ZnO dopés à l'Al avec différents pourcentages du dopage (non-dopée, 0.5%, 0.75%, 1%), les pics de diffraction ont été observés (100), (002), (101). Ces pics trouvés sont en bon accord avec les données du fichier JCPDS références (N° 36-1451) qui confirme la structure hexagonale de type wurtzite pour toutes les couches élaborées et la structure polycristalline avec une forte orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) de la structure hexagonale du ZnO (l'axe c est perpendiculaire au substrat).

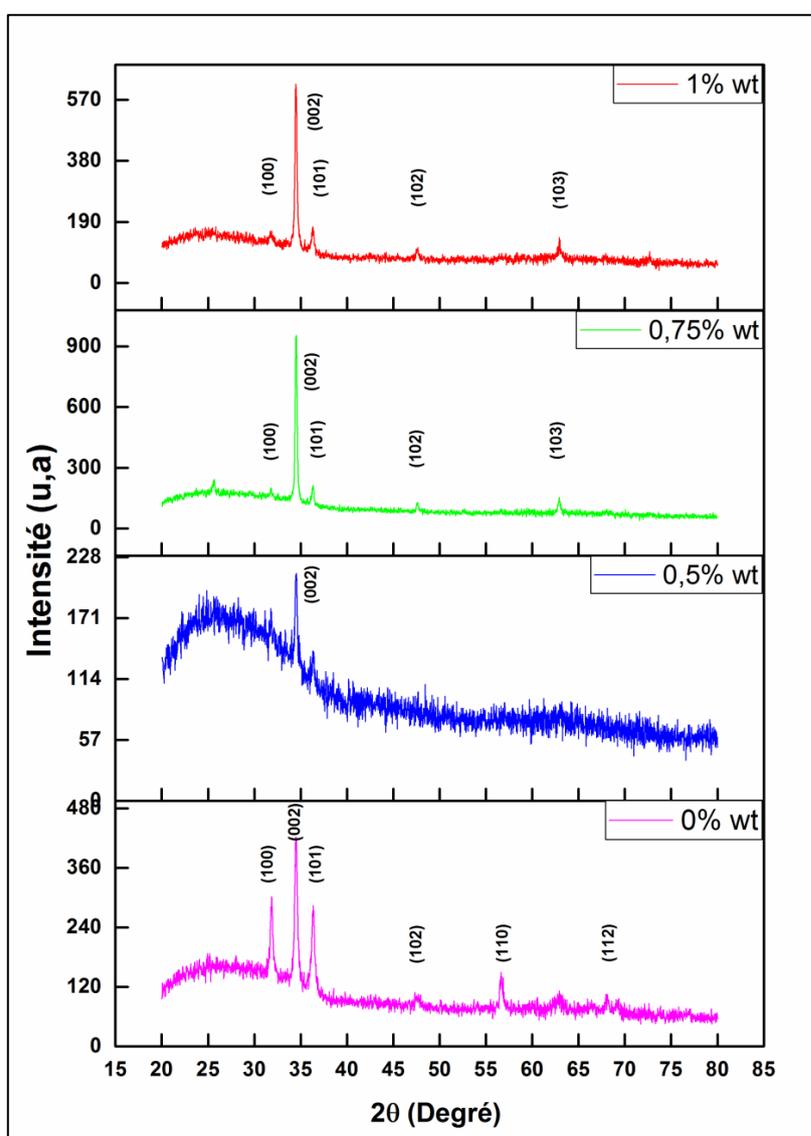


Figure II.10 : Spectre DRX des films de ZnO dopé Al sur substrat de verre pour différents taux de dopage.

Des autres pics autour de $2\theta = 31^\circ$ et $2\theta = 36^\circ$ correspondent aux plans (100) et (101) respectivement du système du ZnO, ils apparaissent intensivement dans le spectre du ZnO pure puis ils se diminuent avec l'augmentation du dopage. Nous observons une augmentation de l'intensité de pic dominant (002) avec le taux du dopage. L'intensité maximale est notée sur le dopage de 0.75% d'Al, ceci explique que la concentration élevée du dopant favorise une croissance selon (002) à cause de son faible énergie. Il n'y aucun pic supplémentaire correspondant de l'aluminium ont été observées, indiquant probablement que les atomes d'Al occupent les sites interstitiels de ZnO [10].

36-1451		Wavelength= 1.5405981				
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.770	57	1	0	0
		34.422	44	0	0	2
		36.253	100	1	0	1
Zincite, syn		47.539	23	1	0	2
		56.603	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.864	29	1	0	3
Cut off: 17.7	Int.: Diffract. I/Icor.:	66.380	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		67.963	23	1	1	2
		69.100	11	2	0	1
		72.562	2	0	0	4
		76.955	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.607	7	2	0	3
α :	β : γ : Z: 2 mp:	92.784	3	2	1	0
Ref: Ibid.		95.304	6	2	1	1
		98.613	4	1	1	4
		102.946	2	2	1	2
		104.134	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071, 29)	107.430	1	2	0	4
		110.392	3	3	0	0
$\epsilon\alpha$:	$\eta\phi\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: +2V:	116.279	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504		121.572	4	3	0	2
		125.188	1	0	0	6
		133.932	3	2	0	5
Color: Colorless		136.520	1	1	0	6
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(1_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		138.513	2	2	1	4
		142.918	3	2	2	0

Figure II.11: Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO.

La figure II.12 représente la variation de la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) en fonction du taux de dopage. Nous remarquons qu'ils varient d'une manière inverse. Les résultats montrent que la taille de cristallites passe de 31.66 à 84.93 nm ce qui est en bon accord avec d'autres études [17]. L'augmentation de D peut être expliquée comme suite : a mesure que le taux du dopage augmente, l'interaction électrostatique entre les atomes devient plus grande, augmentant ainsi la probabilité de plus de soluté a rassemblé pour former une cristallite [26].

En outre, la figure II.12 montre que les déformations varient inversement avec la taille des cristallites. Cette diminution indique une diminution des imperfections du réseau dans les joints de grains [3]. Nous avons obtenu la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO sur le film dopé à 1 wt % d'Al avec une taille des cristallites 84.93 nm et une déformation de -0.4304 %.

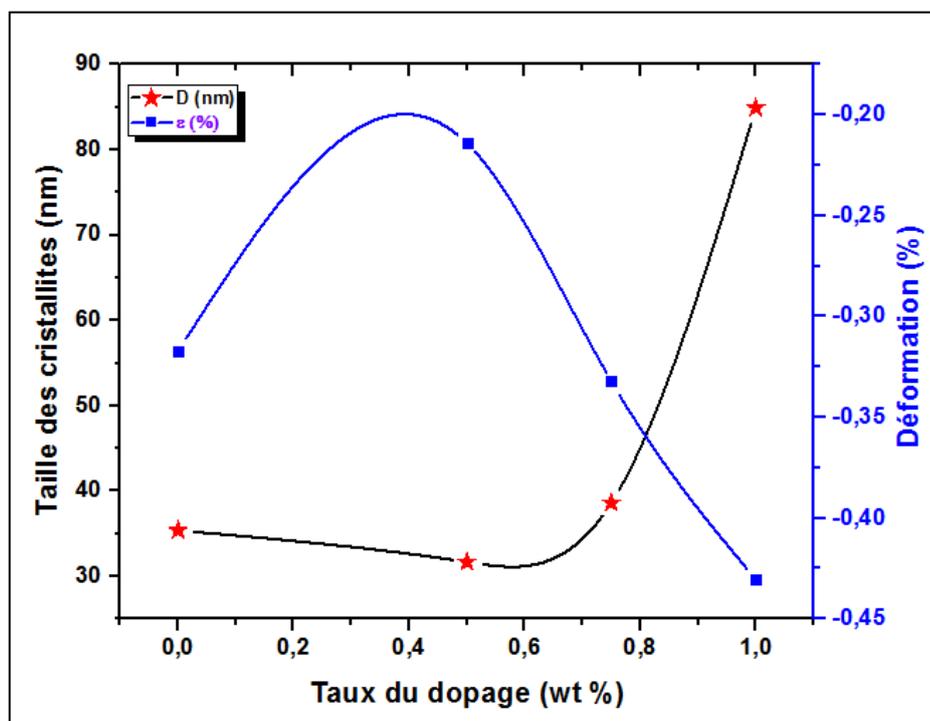


Figure II.12 : La variation de la taille des cristallites (D), la déformation (ϵ) en fonction du taux de dopage.

Les résultats de caractérisation structurale sont résumés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Les paramètres de maille a et c , la taille des cristallites, la déformation, les contraintes et la densité de la dislocation des films ZnO:Al.

Taux du dopage (wt %)	2θ (°)	Taille des cristallites (nm)	Déformation (%)	Contraintes (GPa)	Densité des dislocations (10^{14} lines/m ²)	Paramètres des mailles (Å)	
						a	c
0	34.48	35.37	-0.317	0,739	7.992	3.2554	5.2225
0.5	34.52	31.66	-0.214	0,499	9.975	/	5.2171
0.75	34.47	38.61	-0.332	0,774	6.708	3.2781	5.2232
1	34.44	84.93	-0.430	1,003	1.386	3.2655	5.2284

II.4.2. Caractérisations optiques

La figure II.13 montre la transmittance optique des films minces ZnO:Al (AZO) préparés pour différentes concentrations du dopage. Dans la gamme de longueur d'onde 400-800 nm. Tous les spectres sont totalement transparents dans le domaine de visible. On constate que la transmittance moyenne comprise entre (49-84%) (Figure II.14). La variation de la transmittance peut être attribuée à la rugosité de la surface aux défauts produits par le dopage qui provoque la diffusion des photons.

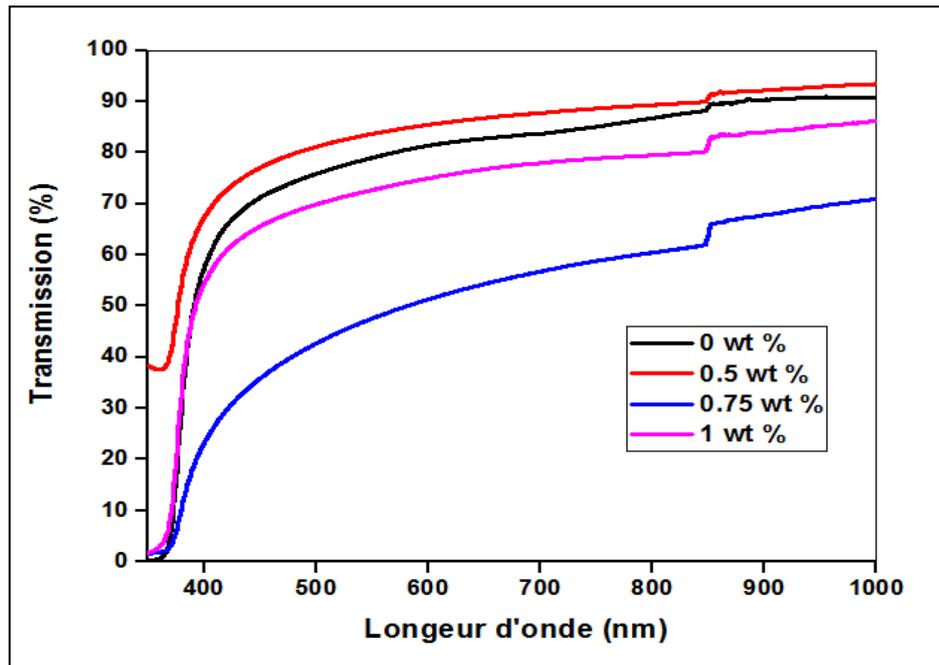


Figure II.13 : Le spectre de transmission des couches minces AZO élaborés par spray pneumatique.

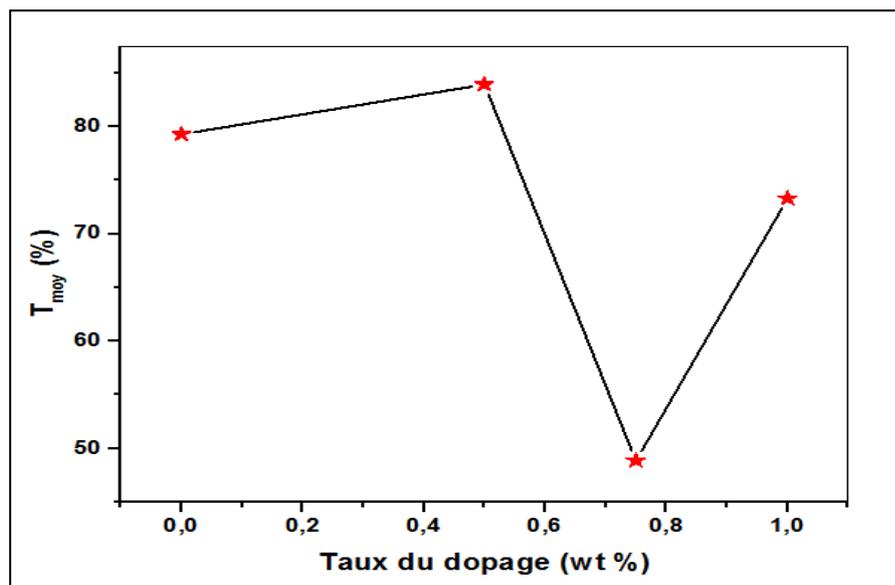


Figure II.14 : La transmittance moyenne des films AZO.

La largeur de la bande interdite des couches minces de ZnO : Al a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par la relation de Tauc (équation II.12). La détermination du gap optique des films est déduire par extrapolation de la partie linéaire à l'axe des $(h\nu)$. La figure II.15 représente les valeurs E_g en fonction du taux de dopage.

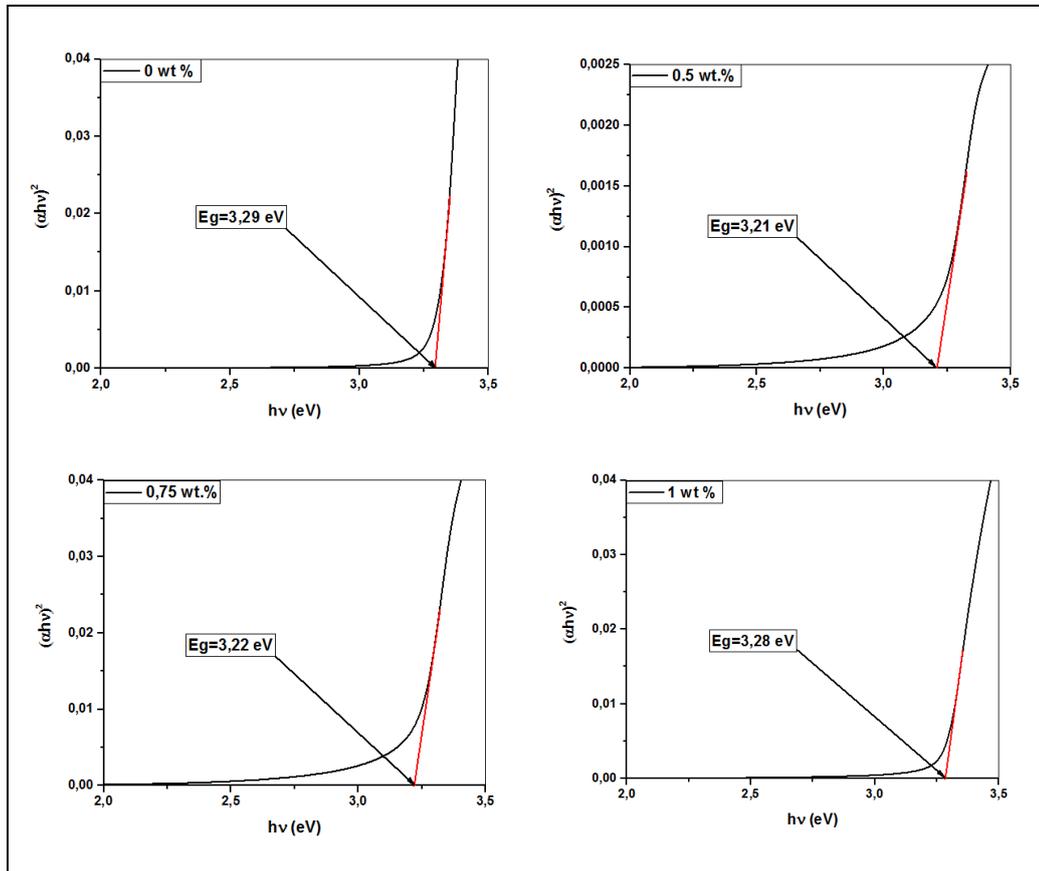


Figure II.15 : Graphiques de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les couches minces ZnO et AZO.

La figure II.16 représente la variation de « E_g » en fonction du dopage. Les valeurs de la bande interdites sont comprises entre 3.21 et 3.29, des valeurs similaires sont trouvées dans la littérature [27,28].

La variation de E_g peut être attribué à la variation de la taille des grains. On observe une diminution puis une augmentation de la bande interdite, cette élargissement de peut être interprété par l'effet de Burstein-Moss, ce phénomène est lié à l'augmentation de nombre des majoritaires. Cette augmentation conduit à un déplacement de niveau de fermi juste au dessous de niveau de la bande de conduction provoquant l'augmentation de la bande interdite [7, 26, 29].

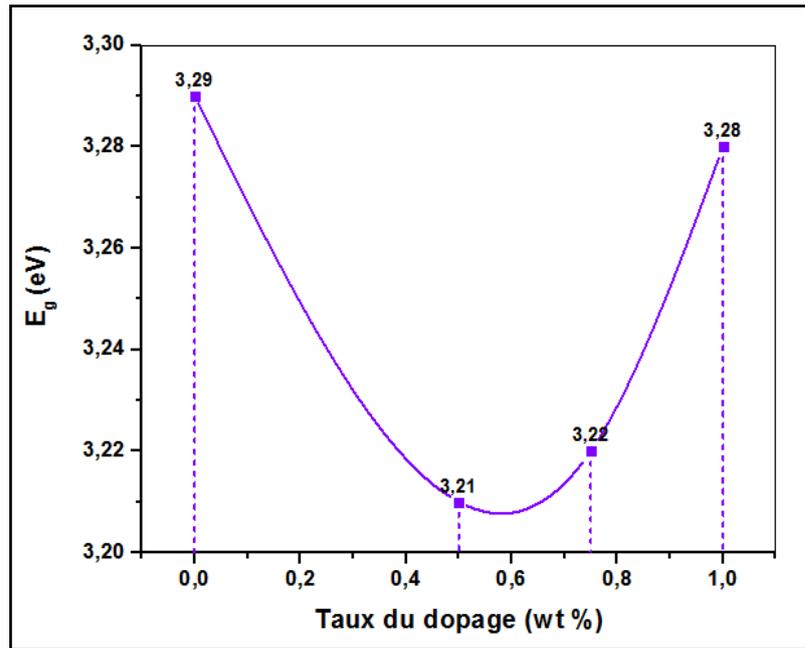


Figure II.16 : la variation de « E_g » en fonction de dopage des couches minces AZO.

Tableau II.3 : Les valeurs de l'énergie de gap et la transmittance moyenne des couches ZnO et AZO.

Taux du dopage (wt %)	E_g (eV)	T_{moy} (%)
0	3.29	79.27
0.5	3.21	83.92
0.75	3.22	48.85
1	3.28	73.28

II.4.3 Caractérisations électriques

Pour chaque application, le TCO à base de ZnO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. Ces deux critères sont été estimés par le facteur de mérite (FOM). Ce facteur est proposé par Haacke (**équation II.14**). La variation de résistance carrée (R_s) et le facteur de mérite (FOM) en fonction de la concentration de dopage sont représentés sur la figure II.17.

Nous avons trouvé que R_s diminue avec la concentration de dopage d'Al a une valeur minimal obtenue à 1wt % Al ($R_s=1.09 \times 10^5$ Ohm). La diminution de R_s peut être expliquée par l'augmentation de la taille des cristallites conduites à une réduction de la diffusion aux limites des joints des grains. D'autre part, l'augmentation de la

conductivité du film du à l'augmentation de la concentration en porteurs des films minces ZnO, à cause de l'incorporation par substitution d'ions Al^{3+} sur les sites cationiques Zn^{2+} , Cette explication est en bon accord avec l'analyse DRX, qui montre une amélioration de la cristallinité pour les films préparés [7,30,31].

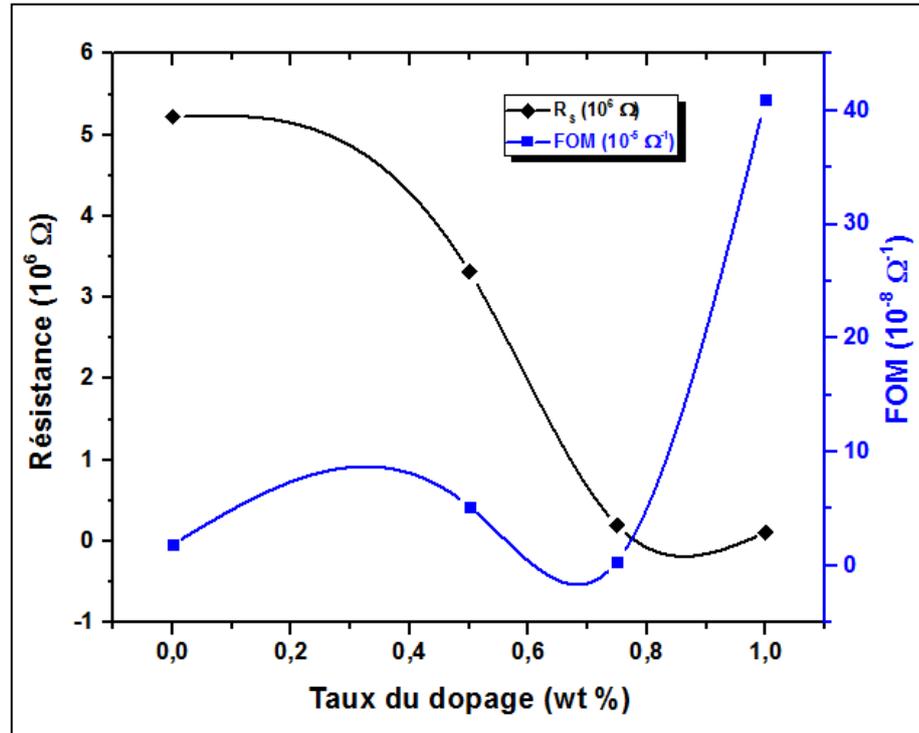


Figure II.17 : La résistance carrée et le facteur de mérite des films AZO

Tableau II.4 : Les valeurs de la résistance carrée et le facteur de mérite des couches ZnO et AZO.

Taux du dopage (wt %)	R_s (Ω)	FOM (Ω^{-1})
0	$5,22 \times 10^6$	$1,88 \times 10^{-8}$
0.5	$3,32 \times 10^6$	$5,22 \times 10^{-8}$
0.75	$1,94 \times 10^5$	$3,98 \times 10^{-9}$
1	$1,09 \times 10^5$	$4,10 \times 10^{-7}$

II.5 Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO non dopé et dopés d'aluminium sur des substrats en verre par la méthode spray pneumatique. L'effet du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électrique des films a été étudié.

Les résultats de DRX montrent que l'augmentation de la concentration du dopant augmente la cristallinité des couches minces ZnO et AZO.

D'après le facteur de mérite qui lié les propriétés optique avec celle de l'électrique on note que le dopage améliore les caractéristiques opto-électrique de nos films, où le meilleure FOM est de $4.1 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ obtenue à 1 wt % d'aluminium.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] A.Abdlekrim, *Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra.
- [2] M.Abdelhafid, *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, Thèse de Doctorat, Université frères mantouri-constantine, 2015.
- [3] K.Nabila, *Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.
- [4] J.Lee, Y.S.Park, *Characteristics of Al-doped ZnO films annealed at various temperatures for InGaZnO-based thin-film transistors*, Thin Solid Films, 587, 2015, 94–99.
- [5] J.J. Ding, H.X. Chen, S.Y. Ma, *The Al-doping and post-annealing treatment effects on the structural and optical properties of ZnO:Al thin films deposited on Si substrate*, Applied Surface Science, 256, 2010, 4304–4309.
- [6] L.Nadia, *Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par voie chimique douce*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2021.
- [7] A.Youssef, L.Abderrazak, H.Bouchaib artiti, R.Abderraouf idah, Th.Philippe, S.Meryane, *Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications*, Opt Quant Electron, 46, 2014, 229–234.
- [8] K.Sema, *Al doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique: Influence of different annealing time*, Optical Materials, 114, 2021, 110908.
- [9] T.Abdelaziz, *Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [10] M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, D. Mendil, S. Ouhenia, A.H. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, *Role of substrate and annealing on microstructural, optoelectronic and luminescence properties of RF magnetron sputtered AZO thin films in confocal configuration*, Journal of Luminescence, 244, 2022, 118739.
- [11] A.Abdelkarim, R.Saad, *Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray pneumatique*, Courrier du Savoir, 20, 2015, 119-122.

- [12] A.Zouhira, B.Djalal, *Réalisation de cellules solaires à base de couches minces de ZnO : Effet du dopage*, Mémoire de Master, Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, 2019.
- [13] Y. Fayssal, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [14] A.Messaouda, *Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de ZnO*, Mémoire de Magister, Université de Jije, 2012.
- [15] B.Said, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [16] Y.H. Hwang, H.M. Kim, Y.H. Um, H.Y. Park, *Optical properties of post-annealed ZnO:Al thin films studied by spectroscopic ellipsometry*, Materials Research Bulletin 47, 2012, 2898–2901.
- [17] L.Dghoughi, F.Ouachtari, M.Addou, B.Elidrissi, H.Erguig, A.Rmili, A.Bouaoud, *The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spraypyrolysis*, Physica B, 405, 2010, 2277–2282.
- [18] M.W.Alam, A.M.Zahid, A.Muhammad, M.R.Waheed, P.Nazish, A.S.Ali, *Preparation and Characterization of Cu and Al Doped ZnO Thin Films for Solar Cell Applications*, Crystals, 12, 2022, 128.
- [19] S.Devasia, P.V. Athma, M.Shaji, M.C. Santhosh Kumar, E.I. Anila, *Post-deposition thermal treatment of sprayed ZnO:Al thin films for enhancing the conductivity*, Physica B: Condensed Matter, 533, 2018, 83–89.
- [20] R.Saâd, *Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2008.
- [21] M.Mostefa, *Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [22] P.Kumar, P.Venu M, K.M. Sandeep, V.S.Kindalkar, A.Kote M,S.M. Dharmaprakash, *Non-polar a-plane oriented ZnO:Al thin films for optoelectronic applications*, Physica B, 606, 2021, 412721.
- [23] B.Salah, *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse*, Mémoire de Magister, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [24] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate_de_zinc

- [25] https://fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate_d%27aluminium
- [26] H.Nadjet, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2021.
- [27] M.Nasiri, S.M. Rozati, *Muscovite mica as a flexible substrate for transparent conductive AZO thin films deposited by spray pyrolysis*, *Materials Science in Semiconductor Processing* B1, 81, 2018, 38–43.
- [28] S.Devasia, P.V. Athma, R.Raphael, E.I. Anila, *Effect of source-substrate distance on the transparent electrode properties of spray pyrolysed aluminium doped zinc oxide thin films*, *Materials Today: Proceedings*.
- [29] B.Kheira, *Elaboration and characterization of SnO₂:In thin films deposited by spray pyrolysis technique*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2020.
- [30] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating »*, *Afrique SCIENCE*, 02(3), 2006, 245 – 254.
- [31] B.Youcef, *Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.

Chapitre III :

***L'effet du taux de dopage ZnO : Al
sur les caractéristiques I-V d'une
cellule solaire CZTS***

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on va voir une présentation sur « SCAPS » le simulateur utilisé dans notre travail et quelques une de ses fonctions. Dans la deuxième partie, nous allons parler sur les cellules solaires et ses développements avec le temps, en précisant sur le CZTS, son structure et ses paramètres définies dans la simulation.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée pour exploiter les résultats trouvés dans le chapitre précédent pour étudier l'effet de taux du dopage de la couche AZO sur les caractéristiques électrique de la cellule CZTS en utilisant le SCAPS.

III.2 Présentation du logiciel de simulation

SCAPS est un programme unidimensionnel de simulation de cellules solaires développé au département d'électronique et de systèmes d'information ELIS (Electronics and Information Systems) de l'Université de Gand, en Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement : Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Degraeve.

Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV) (Instituts et établissements de recherche). Il fonctionne sur PC sous les systèmes d'exploitation Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, Windows 8 et occupe à peu près 50 MB d'espace sur le disque.

SCAPS est originellement développé pour les structures de cellules de famille CuInSe₂ et CdTe. Cependant, plusieurs extensions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour les cellules solaires cristallines (de la famille Si et GaAs), ainsi que les cellules solaires amorphes (a-Si et les micro-morphes Si). Un aperçu de ses principales caractéristiques est donné ci-dessous :

- ✓ Jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- ✓ Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec des variations graduées (en dépendance de la composition et la profondeur de la cellule, ex: χ , ε , N_c , N_v , v_{thn} , μ_n , μ_p , N_a , N_d , tous les pièges (défauts N_t).
- ✓ Mécanismes de recombinaison : bande-à-bande (directe), Auger, SRH.
- ✓ Les niveaux des défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.

- ✓ Les niveaux des défauts, type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).
- ✓ Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.
- ✓ Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- ✓ Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- ✓ Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.
- ✓ Tunneling, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence), tunneling à/ou à partir des états de l'interface.
- ✓ Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier $g(x)$ fourni par l'utilisateur.
- ✓ Illumination : plusieurs types de spectre sont disponibles (AM0, AM1.5D, AM1.5G, AM1.5G édition 2, Monochromatique, Blanc, etc.).
- ✓ Illumination: du côté p ou n.
- ✓ Points pour les calculs de travail : la tension, la fréquence, la température
- ✓ Le logiciel calcule les bandes d'énergie, les concentrations et les courants à un point de fonctionnement donné les caractéristiques (JV), les caractéristiques du courant alternatif (C et G en fonction de V et / ou f), la réponse spectrale (également avec polarisation lumière ou tension).
- ✓ calculs de lots possible ; présentation des résultats et les paramètres en fonction.
- ✓ Chargement et la sauvegarde de tous les paramètres ; démarrage de SCAPS dans une configuration personnalisée, un langage de script compris une fonction utilisateur libre.
- ✓ Interface utilisateur très intuitive.
- ✓ Un centre de langage de script à exécuter SCAPS d'un « fichier de script toutes les variables internes peuvent être consultés et tracée par le script.
- ✓ Un établissement ajustement de courbe intégré.
- ✓ Un panneau pour l'interprétation des mesures d'admission.

Et plusieurs d'autres caractéristiques, plus détaillées dans le manuel du logiciel [1].

III.3 Les cellules solaires

III.3.1 Définition

Une cellule solaire est un dispositif optoélectronique qui consiste d'une jonction p-n semi-conductrice dont l'objectif est de générer de l'énergie électrique par effet photovoltaïque [2], qui est le mécanisme de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [3].

III.3.2 Types des cellules solaires

Les cellules solaires photovoltaïques sont classées en différentes classes s'appellent générations.

- **Les cellules de première génération** : Elles sont basées sur une seule jonction P-N et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme un matériau semi-conducteur. Le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal qui sera découpé en fines tranches (les wafers). Cette méthode de production est très énergivore et donc très coûteuse. Elle nécessite par ailleurs un silicium de grande pureté. On différencie les cellules en silicium monocristallin et en silicium polycristallin [4]. C'est la technologie la plus ancienne et la plus populaire en raison de son efficacité énergétique élevée [2].
- **Les cellules de deuxième génération** : elles consistent des couches minces des semi-conducteurs directement déposée sur un substrat (ex : verre, plastique,...) [4]. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre indium (CIGS), le tellure de cadmium (CdTe)... [2,4].
La production de ce type de cellules est économique puisqu'elles consomment peu de matériaux semi-conducteurs [4], et elles ont une très fine couche absorbant la lumière [2].
- **Les cellules de troisième génération** : cette génération vise à passer la limite maximale de rendement des cellules actuelles, qui est d'environ 30%. Elle inclut les cellules à multi-jonctions et les cellules organiques [4].

III.4 Cellule solaire CZTS

III.4.1 Définition

Par une simple définition, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) est une couche absorbante à faible coût à utiliser comme substitut de la couche absorbante CIGS dans les cellules solaires à couches minces, elle est une cellule solaire à base de sulfure de cuivre-zinc-étain (CZTS) est un type prometteur de solaire qui peut être réalisé comme une solution à haut rendement et à faible coût et non-toxique pour l'électricité [5]. Elle appartient à la deuxième génération.

III.4.2 Les matériaux CZTS

Les composés à film mince chalcopyrite ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)) et kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe)) sont considérés comme les candidats les plus prometteurs pour les futurs dispositifs photovoltaïques. À ce jour, l'efficacité la plus élevée rapportée des cellules solaires CIGS polycristallines est de 20,8 %, dépassant largement celle du Si polycristallin. Késterite est encore plus avantageux que le CIGS, car il comprend des éléments naturellement abondants et pourrait permettre de futurs dispositifs photovoltaïques moins chers et plus durables [6]. Jusqu'à présent, le meilleur lab-scal de sulfure pur CZTS et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) a atteint une efficacité de conversion de puissance élevée de 11,01 % et 12,6 % respectivement, ce qui démontre une perspective commerciale substantielle [7].

Pour cela, des nombreux efforts ont été consacrés au développement ces matériaux de CZTS. Ils peuvent être considérés comme une dérivation de la structure de la chalcopyrite CIGS, par un processus connu sous le nom de « substitution croisée », consistant à remplacer un élément (In ou Ga dans le cas présent) par un couple de deux éléments de groupes différents du tableau périodique, garder fixe le rapport entre le nombre d'atomes et les électrons de valence. Les matériaux résultants sont donc un composé quaternaire donné par la formule chimique $\text{Cu}_2\text{-IIIV-VI}_4$, où VI est un élément chalcogène (S ou Se) tandis que II et IV représentent divalent (Zn, Cd, Fe) et tétravalent (Sn, Ge, Si), respectivement [2].

III.4.3 Structure de CZTS

La structure et la fabrication des cellules CZTS et CIGS sont similaires. Seules les conditions optimales d'assemblage varient d'une filière à l'autre. Les substrats peuvent eux aussi être rigides ou souples [3].

Les dispositifs de cellules solaires CZTS se composent de plusieurs couches. De bas en haut, la première couche est un contact arrière, qui est en molybdène (Mo) d'une épaisseur comprise entre 500 et 700 nm et qui est déposée sur un substrat. La deuxième couche est la couche absorbante, dans cette couche, le CZTS a un film mince de type p d'une épaisseur comprise entre 1,0 et 2,0 μm , elle est suivie par la couche de CdS de type n avec une épaisseur comprise entre 50 et 100 nm pour former la jonction p-n. Après cela, la couche conductrice transparente d'oxyde de zinc intrinsèque (elle est parfois précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium) d'une épaisseur de comprise entre 500 et 1000 nm. Enfin, la grille Ni ou Al est déposée pour réaliser le contact électrique [3, 8].

Dans notre travail, nous avons utilisé la structure AZO/CdS/CZTS illustré dans la figure III.1 :

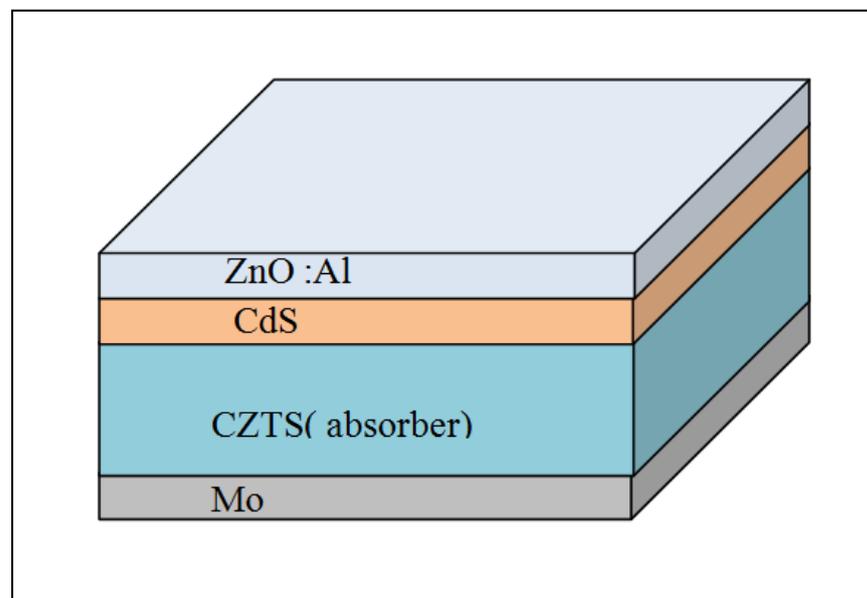


Figure III.1 : La structure de la cellule solaire CZTS utilisée.

III.4.4 Paramètres de CZTS

Les différents paramètres que nous avons étudiés dans la cellule CZTS sont :

III.4.4.1 Courant de court circuit J_{sc}

Il s'agit de la densité du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ($V=0$). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement [8].

III.4.4.2 Tension de circuit ouvert V_{oc}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle correspond à la polarisation directe de la jonction p-n due au courant généré par la lumière. Le V_{oc} peut être écrit comme suit [8].

$$V_{oc} = \frac{Ak_B T}{q} \ln \frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \dots \dots \dots (III.1)$$

Où : A : contante

k_B : contante de Boltezman

T : température.

q : charge électronique.

J_{sc} : courant de court circuit.

J_s : courant de saturation.

III.4.4.3 Facteur de forme FF

Le nom « facteur de forme » ou facteur de remplissage est définit par la relation suivante [3,8]:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{V_m \cdot J_m}{I_{sc} V_{oc}} \dots \dots \dots (III.2)$$

J_{sc} et V_{oc} représentent la **densité de courant** en court circuit et la tension circuit ouvert. J_m et V_m représentent la densité et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule. Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I=f(V)$ ressemble à celle d'une source idéale [4,8].

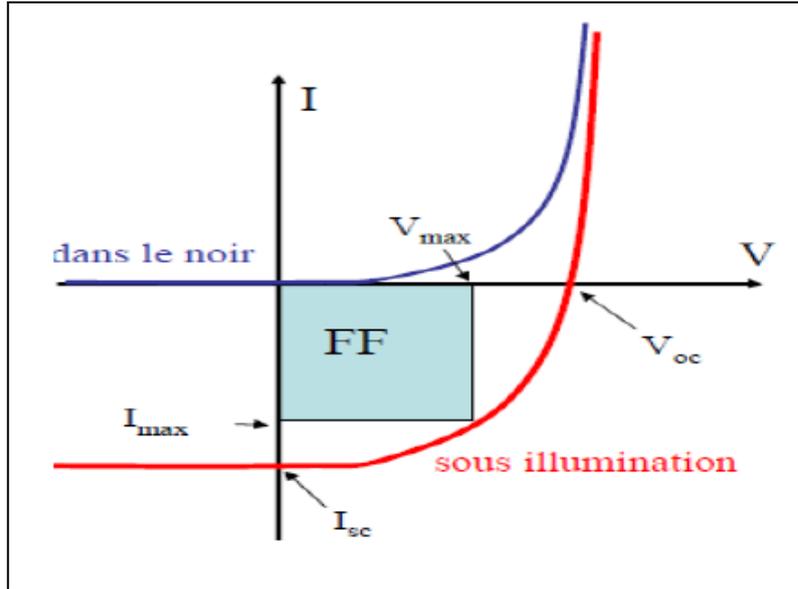


Figure III.2 : la caractéristique $I=f(V)$ dans le noir et sous illumination.

1. Rendement de conversion η

Le rendement (η) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini par le rapport de la puissance maximale (par unité de surface) pouvant être générée par le rapport de la puissance initiale reçue par unité de surface [4]:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \dots\dots\dots(III.3)$$

Les paramètres de la cellule utilisés pour la simulation sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les paramètres de la cellule CZTS.

	CZTS (type-p)	CdS (type-n)	ZnO :Al (type-n)
Energie de gap (eV)	1.5	2.4	Variable
Affinité électronique (eV)	4.1	4.2	Variable
N_D (cm ⁻³)	/	10 ¹⁷	Variable
N_A (cm ⁻³)	10 ¹⁶	/	/
Permittivité diélectrique	6.5	10	9
CB densité d'état effective (cm ⁻³)	8.1×10 ¹⁶	2.2×10 ¹⁸	2.2×10 ¹⁹
CV densité d'état effective (cm ⁻³)	1.5×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹
Vitesse thermique des électrons (cm/s)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
vitesse thermique des trous (cm/s)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
La mobilité des électrons (cm ² /Vs)	100	250	250
La mobilité des trous (cm ² /Vs)	30	10	10

III.5 Résultats et discussions

Les paramètres de la cellule solaire a base de CZTS ; V_{oc} , J_{sc} , facteur de remplissage (FF) et rendement ; sont les paramètres qu'on va étudier dans ce travail. La Figure III.3 représente la variation de ces paramètres avec le taux de dopage de la couche transparente conductrice ZnO dopé aluminium.

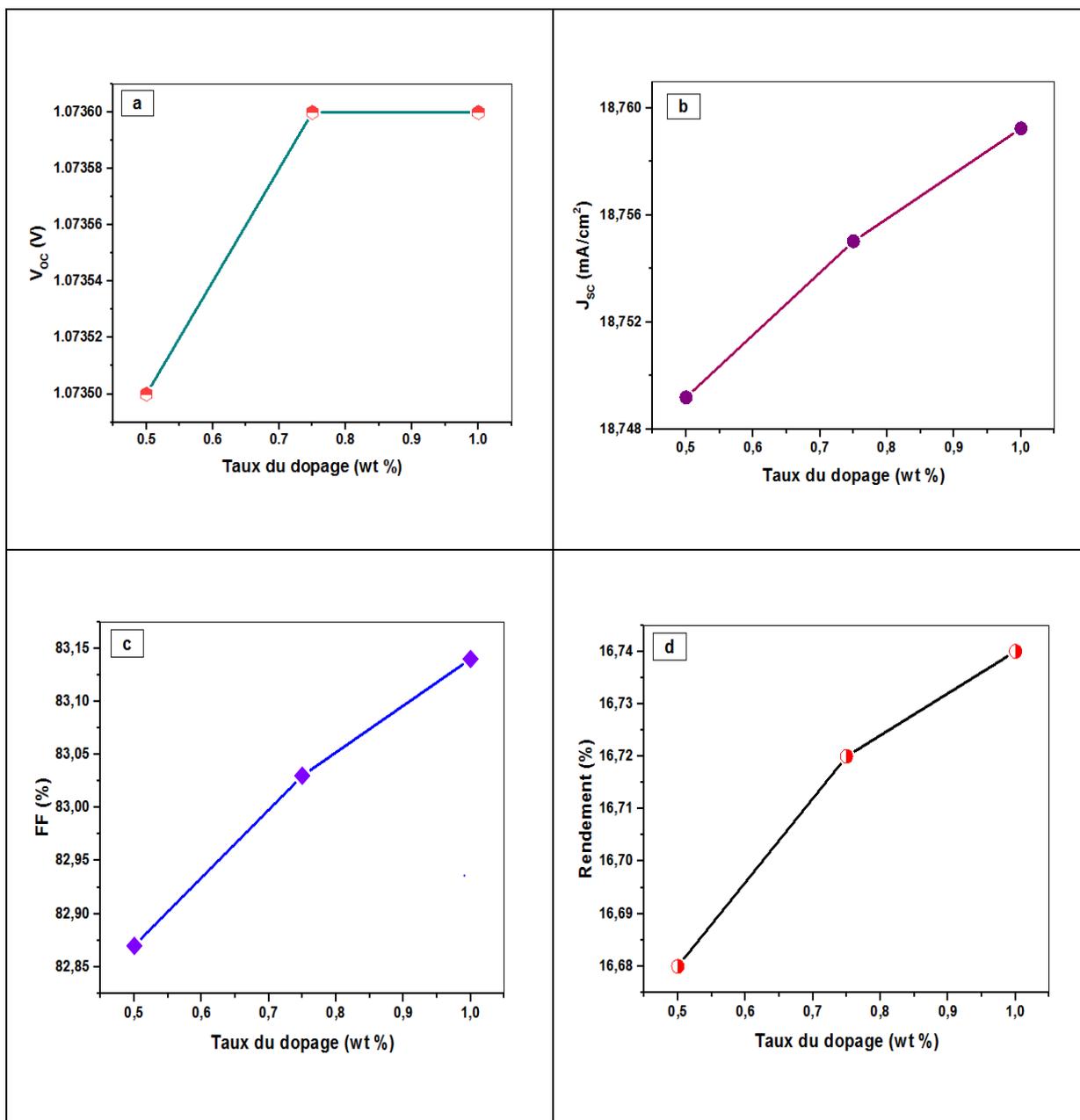


Figure III.3 : paramètres de la cellule CZTS en fonction de taux de dopage de la couche ZnO :Al.

Il est clair que les quatre paramètres augmentent avec l'augmentation de la concentration du dopant. On peut voir sur la Tableau III.2 quand on utilise une couche

ZnO intrinsèque le rendement de la cellule est très faible. Cela est logique parce qu'il faut que la couche transparent soit fortement dopée pour améliorer la collection des électrons séparés au niveau de la jonction CZTS/CdS sachant que la concentration de donneur au niveau de la couche CdS est $10^{17}/\text{cm}^3$, la preuve est son amélioration remarquable quand on a effectué le dopage, comme on voit sur la figure III.3.d il progresse avec l'augmentation de dopage, où le meilleur résultat trouvé est 16.74% avec un dopage de 1 % d'aluminium. On remarque aussi dans la figure III.3.c que le facteur de remplissage (FF) a presque la même forme de variations que le rendement, la meilleure valeur est de 83.14 % pour un taux de 1 % d'aluminium. Dans le tableau III.2 et la figure III.3.a on observe que le V_{oc} s'améliore de 1.0124 meV pour ZnO pur jusqu'à 1.0736 meV pour une couche ZnO légèrement dopée, puis il reste constant. Il est clair aussi en voyant le tableau III.2 et la figure III.3.b que le courant de court circuit a la même manière de variations que le V_{oc} entre le ZnO et l'AZO, mais sa valeur augmente légèrement avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à $18.76 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Tableau III.2 : Paramètres de la cellule CZTS en fonction du taux du dopage des couches ZnO et AZO.

Paramètres Dopage (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Rendement (%)
0	1.0124	15.864779	67.29	10.81
0.5	1.0735	18.749197	82.87	16.68
0.75	1.0736	18.755026	83.03	16.72
1	1.0736	18.759243	83.14	16.74

III.6 Conclusion

Pour atteindre l'objectif de ce travail, et après une étude sur l'effet du taux du dopage d'aluminium sur les propriétés opto-électrique des couches mince ZnO expérimentalement, On définit nos données expérimentales sur la cellule CZTS/CdS réalisée sur le SCAPS. Les résultats trouvés sont acceptable, on a trouvé une amélioration sur le rendement de la cellule. Cela signifie que l'AZO peut être un bon concurrent parmi les oxydes conducteurs transparents.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] B.Marc, D.Koen, N.Alex, V.Johan, D.Stefaan, *SCAPS manual*, Campus Ardoyen, Technologiepark 914, Grote Steenweg Noord 9052 Gent-Zwijnaarde 'Belgium', version 2021.
- [2] S.Nadia, *Couches minces Cu_2ZnSnS_4 élaborées par bain chimique et pyrolyse de spray pour application aux cellules photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed-Boudiaf - Oran, 2020.
- [3] B.Ghania, *Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS*, Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider - Biskra, 2014.
- [4] M.Hossem, S.Souhib, *Etude comparative entre différentes structures de cellules solaires à hétérojonction*, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'Sila, 2021.
- [5] I.H.Mohammad, *Prospects of CZTS solar cells from the perspective of materials properties, fabrication methods and current research challenges*, Chalcogenide Letters, 6, 9, 2012, 231 – 242.
- [6] Y.Chang, L.Fangyang, S.Ning, K.N Boon, A.S.John, T.Anton, H.Xiaojing, *Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and In₂S₃) on Cu_2ZnSnS_4* , Applied Physics Letters, 104, 2014, 173901.
- [7] L.Xiaoshuang, X.Bin, Q.Xiatong, Ch.Ye, Y.Pingxiong, Ch.Junhao, S.Lin, *Modification of Back Contact in Cu_2ZnSnS_4 Solar Cell by Inserting Al-Doped ZnO Intermediate Layer*, Applied materials and interfaces.
- [8] A.Yasir, *Copper Zinc Tin Sulphide (Cu_2ZnSnS_4) Nanoparticle Ink Solar Cells*, Thèse de doctorat, Université de Durham, 2019.

Conclusion générale

Conclusion général

Notre étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces ZnO pur et dopé d'aluminium par la technique spray pneumatique, puis, étude l'effet de ce dopage sur la cellule CZTS par le simulateur SCAPS.

Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré une série de couches minces consiste quatre échantillons, une a base ZnO et les autres a base ZnO dopées par l'aluminium ZnO:Al avec un pourcentage de 0.5, 0.75 et 1 wt %. Nous avons étudié l'influence du pourcentage du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les spectres de diffractions des rayons X montrent que les films présentent une phase cristalline d'orientation préférentielle suivant la direction (002) du ZnO, ceci est dû à l'énergie de formation basse de cette orientation. En plus, nous n'avons détecté aucune phase d'un autre composant. Nous avons trouvé une amélioration sur la taille des cristallites évoluent entre 31.66 et 84.93 nm, une diminution sur la déformation et la densité de la dislocation avec l'augmentation du taux de dopage. L'inversement entre la taille de cristallite et la déformation est très logique a cause de la diminution des joints des grains qui sont considérés comme un défaut cristallographique. On a trouvé aussi une légère augmentation sur les paramètres de maille (exemple $a=3.265$ nm, $c=5.228$ nm pour 1wt % Al).

La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm a montré que nos films sont transparents dans le domaine visible avec une valeur moyenne de l'ordre de 49 à 84 %. Les valeurs de l'énergie de gap optique sont déterminées par l'extrapolation et varient entre 3.21 et 3.29 eV. Nous avons noté une augmentation sur ces valeurs, et cela attribué a l'effet de Burstein –Moss.

Les propriétés électriques ont montré que la résistance carrée atteint le minimum pour l'échantillon 1 wt % d'Al, indiquant que la conductivité est maximale pour le même échantillon. On a alors une amélioration sur les propriétés électrique du à la bonne cristallinité.

La combinaison entre les propriétés électrique et celle de l'optique qui est sous le nom facteur de mérite a aussi indiqué une amélioration. Où la meilleure valeur est notée sur le dopage le plus élevé 1wt %.

Dans la seconde partie de ce travail, Nous avons exploité les résultats de la partie expérimentale, les résultats de l'énergie de gap en particulier. On les a définis sur les paramètres de la couche TCO d'une cellule solaire CZTS/CdS préparée précédemment. Ensuite on a simulé cette cellule, a fin d'extraire les quatre paramètres de la cellule. Nous avons présenté chacun dans une figure en fonction du taux de dopage. Nous avons évidemment remarqué une progression sur tous les paramètres. La meilleure valeur du rendement et facteur de remplissage est de 16.74 % et 83.14 %, respectivement, appartiennent à la couche de 1 wt % d'aluminium.

Effectivement, le film ZnO dopée 1 wt % d'Al donne la meilleure qualité structurale, et par suite des propriétés optiques et électrique plus intéressantes. Ainsi qu'il a fait un bon comportement sur la cellule comme une électrode transparente.

Enfin, Il y a des différentes perspectives que l'on peut envisager pour la suite de ce travail, Notant :

Quelques mesures supplémentaires pourraient encore être effectuées sur les couches de ZnO déposées comme l'effet Hall cette technique mesure également la résistivité mais permet principalement de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il y a aussi l'EDX, RBS, SIMS qui nous permettent de déterminer exactement la concentration d'atomes d'aluminium dans les couches de ZnO. Nous pouvons aussi réaliser un co-dopage par l'aluminium et un autre élément sur le ZnO et étudier son effet sur les différentes propriétés.

L'effet du taux de dopage par l'aluminium sur la couche mince ZnO et sur les caractéristiques I-V d'une cellule solaire

Résumé :

Dans ce travail nous avons élaboré et étudié des couches minces d'oxyde conducteur transparent à base d'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'aluminium. La technique de spray pneumatique a été utilisée pour l'élaboration de ces couches. La caractérisation des couches a été étudiée par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV visible et la méthode de quatre points. Nous avons trouvé que les films ZnO non dopés et dopés ont une structure polycristalline avec une forte orientation de croissance préférentielle suivant la direction (002), on a trouvé aussi une taille des cristallites de 31.66-84.93 nm. Nous avons montré que les films sont transparents dans le domaine visible d'une valeur de transmittance moyenne 49-84 % avec une énergie de la bande interdite de 3.21-3.29 eV. La mesure électrique nous a donné une résistance carrée de 1.09×10^5 - $5.22 \times 10^6 \Omega$. La simulation sur le SCAPS d'une cellule CZTS avec les données expérimentales d'AZO a affiché un rendement de 10.81-16.74 %. Tous les résultats sont d'accord que le meilleur échantillon est ceux qui a un taux de dopage 1wt % d'Al.

Mots clé : Couches minces, AZO, TCO, Spray pneumatique, DRX, Propriétés optique et électrique, CZTS. SCAPS.

The effect of aluminum doping rate on the thin film ZnO and on the I-V characteristics of a solar cell

Abstract

In this work we have developed and studied thin layers of transparent conductive oxide based on undoped zinc oxide and doped with aluminum. The pneumatic spray technique was used for the development of these layers. The characterization of the layers was studied by X-ray diffraction, visible UV spectroscopy and the four point method. We found that the undoped and doped ZnO films have a polycrystalline structure with a strong preferential growth orientation along the (002) direction, we also found a crystallite size of 31.66-84.93 nm. We have shown that the films are transparent in the visible range with an average transmittance value of 49-84% with a band gap energy of 3.21-3.29 eV. Electrical measurement gave us a sheet resistance of 1.09×10^5 - $5.22 \times 10^6 \Omega$. Simulation in SCAPS of a CZTS cell with experimental AZO values showed an efficiency of 10.81-16.74%. All the results agree that the best sample is those with a 1wt % Al doping rate.

Keywords: Thin films, AZO, TCO, Pneumatic spray, DRX, Optic and electrical properties, CZTS. SCAPS.

تأثير نسبة التطعيم بالالمنيوم على الشريحة الرقيقة ZnO وعلى الخواص I-V لخلية شمسية

الملخص:

في هذا العمل قمنا بتحضير ودراسة شرائح رقيقة من أكسيد الزنك الغير المطعمة و المطعمة بالالمنيوم. استعملنا تقنية الرش بمرذاذ الهواء المضغوط لتحضير هذه الشرائح، لتوصيف الشرائح استعملنا انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و تقنية أربع مسابير. وجدنا أن شرائح الزنك المطعمة والغير مطعمة ذات بنية متعددة البلورات مع اتجاه نمو المفضل نحو (002)، وجدنا أيضا أن حجم الحبيبات يتغير بين 31.66-84.93 نانومتر. وجدنا أيضا أن الشرائح شفافة في المجال المرئي، حيث تتغير النفاذية المتوسطة بين 49-84 %، تتراوح قيم الفجوة النطاق الممنوع بين 3.21-3.29 إلكترون فولط. القياسات الكهربائية بينت أن قيم المقاومة مربعة تتراوح بين 1.09×10^5 - $5.22 \times 10^6 \Omega$ أوم محاكاة الخلية الشمسية CZTS على SCAPS باستعمال المعطيات التجريبية لـ AZO أعطت لنا مردود يقدر ما بين 10.81-16.74 % . كل النتائج أثبتت على أن أفضل عينة هي التي تحوي معدل تطعيم 1 % من الالمنيوم.

الكلمات المفتاحية: شرائح رقيقة، AZO، TCO، تقنية الرش بالهواء المضغوط، خصائص ضوئية وكهربائية، CZTS، SCAPS