



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Science de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la matière
Filière de physique
Spécialité Physique des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
RAHAL IBTISSEM
Le : 26-6-2022

L'influence de la température de déposition de ZnO: AL sur les caractéristique I-V d'une cellule solaire à base de CZTS.

Jury :

Lakel Abd El ghani	M.C.A	Université de Biskra	Président
Messei Nadia	M.C.B	Université de Biskra	Rapporteur
Ouhab Abdelouahab	Professeur	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciement

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous exprimons toute nos profonde gratitude, nos profonde reconnaissance et nos sincères remerciements à

, pour nous

avoir encadrés tout le long de notre travail, qui par ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

De ma part, de mon côté moi, je tiens à remercier encadreur NADAI MESSEI, pour les services prestigieuse qui nous a été apportés.

Rahal Ibtissem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

Mes chers parents.

Mes frères et mes sœurs.

Toute ma famille.

Tous mes amis.

Tous mes collègues.

Tous ceux qui m'ont aidé pour accomplir ce mémoire.

Tous mes amis.

Tous mes collègues.

Tous ceux qui m'ont aidé pour accomplir ce mémoire.

*Tous les professeurs qui nous ont enseigné car si nous sommes là
aujourd'hui c'est bien grâce à vous tous, donc un grand merci pour vous.*

Rahal Ibtissem

Sommaire

Introduction générale.....	3
CHAPITRE I : Généralités sur les TCO et Cellule solaire.	
I.1. Introduction	6
I.2. Définition d'un TCO	6
I.3. Propriétés générales	7
I.3.1. Propriétés optiques	8
I.3.2. Propriétés électriques	9
I.3.3. Application des TCO	10
I. 3.4. Différentes propriétés de ZnO.....	10
I.4. Propriétés générales.....	10
I.4.1. Propriétés cristallographiques	11
I.4.2. Propriétés optiques	12
I.4.3. Propriétés électriques.....	12
I.5. Conclusion.....	14
CHAPITRE II : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces	
II.1. Introduction	18
II.2. Techniques d'élaboration des couches	18
II.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	18
II.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	19
II.2.3. Dépôts assisté plasma (PECVD).....	20
II.2.4 Dépôts CVD a radiation laser (LCVD)	20
II.2.5 Dépôts à basse pression (LPCVD)	21
II.2.6 Technique de sol gel	21
II.2.7 Dépôt par spray pyrolytique	23
II.2.8 spray pneumatique	24
II.2.9. Principe général du procédé spray	24
II.3. Méthodes de caractérisation	24
II.3.1. Caractérisation structurale	24
II.3.2. Diffraction par les rayons x	24
II.3.3. Paramètre de maille	28
II.3.4. Détermination de la taille des grains	29
II.3.5. Détermination des contraintes	30
II.3.6. Densité de dislocation de couche mince	31

II.4. Caractérisation optique	3
II.4.1. Principe de la photoluminescence	32
II.4.2. La spectroscopie UV-visible.....	33
II.4.3. Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique	33
II.4.4. Caractérisation électrique	34
II.4.4.1. Mesure de résistivité	34
II.4.4.2. Le facteur de mérite (Ω)-¹	35
II.5. Simulation	36
II.5.1. logiciel de simulation	36
II.5.2. Utilisation du logiciel SCAPS	37
II.5.3. Notion de base	37
II.5.4. Lancer SCAPS	37
II.5.5. Choix de la cellule	38
II.5.6. Les propriétés des couches	39
II.5.7. Résultat de la simulation (Caractéristique I(V))	40
II.6. Cellule solaire CZTS	41
II.6.1. Les propriétés de CZTS	42
II.6.2. Propriétés électriques	42
II.6.3. Propriétés optiques	43
II.6.4. Fabrication d'une cellule a base de Cu₂ZnSnS₄	45
II.6.5. le défaut dans le CZTS	46
II.6.6. L'inconvénient majeur :le rendement	46
II.6.7. Avantage de CZTS	46
II.7. Conclusion.....	47
CHAPITRE III : Résultats et Discussion.	

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Propriétés physique d'acétate de zinc et nitrate d'aluminium	53
Tableau III.2 : Récapitulation des conditions de travail expérimental.....	53
Tableau III.3 les paramètres structuraux des films AZO.....	56
Tableau III.4 : les paramètres de chaque couche des films AZO.....	60

Liste des figures

Figure I .1 : les TCO les plus couramment utilisés comme électrodes transparentes pour les cellules solaires.....	7
Figure I.2 : dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec gap et pl. indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électro libre, respectivement.....	9
Figure I.5 : structure schématique de la wurtzite.....	11
Figure I.6 : (a) représentation des plans (0002) dans le système hexagonal compact (b) représentation des plans (11 2 0) dans le système hexagonal compact.....	12
Figure II .1 : Classification des principales méthodes de dépôt en couches minces.....	18
Figure II. 2 : Schéma de principe d'un dépôt par CVD.....	19
Figure II.3 : Schéma de principe de la radiation Laser.....	21
Figure II.4 : Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating (a) et Dip-coating (b).....	22
Figure II.5 : Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin- coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince	23
Figure II.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	23
Figure II.7 : Principe de la loi de Bragg.....	25
Figure II.8 : Schéma de principe du diffractomètre(DRX).....	27
Figure II.9 : Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles $2\theta_{hkl}$	28
Figure II.10 : Schéma de la structure hexagonale de ZnO.....	
Figure II .11 : Schéma des contraintes subies dans le matériau.....	31
Figure II.12 : Mécanisme de photoluminescence.....	32
Figure II.13 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée.....	34
Figure II.14 : Schéma d'un dispositif quatrepointes.....	35

Figure II.1 : Appareil de quatre points (Université Mohammed Khider- Biskra).....	35
Figure II.16 : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal.....	37
Figure II.17 : Définition de la structure d'une cellule solaire.....	39
Figure II.18 : Paramètres d'une couche (absorbeur CZTS) d'une cellule.....	40
Figure II.19 : Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et en éclaircissement.....	41
Figure II.20 : Structure Kasterite dans laquelle CZTS se cristallise. Elle est dérivée de la structure sphalérite par dupliquer la cellule unitaire.....	42
Figure II.21 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS.....	43
Figure II.22 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de Cu_2ZnSnS_4	46
Figure III.1 : schéma du banc de déposition de couche mince par le technique spray pneumatique.....	51
Figure III.2. Diffractogrammes des rayons X des couches minces AZO (1wt % Al).....	54
Figure III.3 : Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO.....	55
Figure III.4 : Variation de la taille moyenne des cristallines D et déformation en fonction de la température de substrat ($^{\circ}C$).....	56
Figure III.5 : Spectres de transmittance optique obtenues pour les couches minces AZO élaborées à différentes températures ($^{\circ}C$).....	57
Figure III-6 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée.....	58
Figure III.7 L'effet de la température de substrat sur la résistance carrée des couches minces d'AZO.....	59
Figure III.8 : La structure de notre cellule est la suivante AZO/CdS/CZTS.....	60

INTRODUCTION
GENERALE

Durant ces dernières décennies les oxydes transparents conducteurs (TCO), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de cette famille. C'est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les composants optoélectroniques.

A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont penchés ces dernières années sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement.

Le ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines scientifiques et industriels tels que transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes détecteurs à gaz, dispositifs laser, cellules photovoltaïques, varis tors, ...etc.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus prometteuse et la plus puissante des énergies renouvelables. En effet la puissance du rayonnement solaire arrivant au niveau du sol est d'environ 1000 watt/m². La quantité totale d'énergie solaire reçue au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz et d'uranium.

Dans ce domaine, les matériaux TCO (Oxydes Transparents Conducteurs pour Transparent Conductivité Oxyde) ont déjà démontré, sous forme de couches minces, leur efficacité comme éléments actifs dans des cellules photovoltaïques en raison de leurs très bonnes propriétés optiques et électriques. Dans le commerce, on trouve couramment des TCO ayant une résistivité électrique de l'ordre de 10^{-4} Ωcm combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 % [1].

Elle est de plus en plus considérée comme source énergétique qui peut couvrir les besoins mondiaux en électricité. En effet, le rayonnement solaire peut être converti en électricité grâce à des dispositifs appelés cellules solaires photovoltaïques. Les cellules solaires photovoltaïques (PV) présentent beaucoup d'avantages. Elles sont élégantes, non polluantes, silencieuses et sans pièces rotatives.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre : on fait rappel aux notions générales sur les TCO et les cellules solaires.
- Le deuxième chapitre : méthode expérimental pour la déposition de ZnO : Al et program de simulation SCAPS.
- Dans le troisième chapitre : résultats et discussion.

Chapitre I : Généralités sur les TCO et Cellule solaire.

1.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons l'état de l'art sur les matériaux oxydes semi-conducteurs transparents en couches minces. Nous nous intéresserons à leurs propriétés structurales et électroniques ainsi qu'aux techniques permettant leur élaboration.

1.2. Définition d'un TCO :

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont des matériaux conducteurs électriques avec une absorption de lumière relativement faible. Ils sont généralement préparés avec des technologies de couches minces et utilisés dans des dispositifs électriques tels que des cellules solaires, des écrans, des interfaces électriques et des circuits. Les fibres de verre sont des conducteurs de lumière presque sans perte, mais des isolants électriques ; le silicium et les semi-conducteurs composés sont des résistances optiques dépendantes de la longueur d'onde (générant des électrons mobiles), mais des conducteurs électriques dépendants du dopant.

Les oxydes conducteurs transparents sont des états intermédiaires très flexibles avec ces deux caractéristiques. Leur conductivité peut être ajustée d'isolant via semi-conducteur à conducteur ainsi que leur transparence ajustée. Comme ils peuvent être produits en tant que conducteurs de type n et de type p.

Dans les oxydes conducteurs transparents (TCO), la partie non métallique, B, est constituée d'oxygène. En combinaison avec différents métaux ou combinaisons de métaux, A, ils conduisent à des semi-conducteurs composés, $A_y B_z$, avec des caractéristiques opto-électriques différentes. Ces caractéristiques opto-électriques peuvent être modifiées par dopage, $A_y B_z : D$ (D = dopant), avec des métaux, des métalloïdes ou des non-métaux. Par conséquent, les métaux peuvent faire partie du semi-conducteur composé lui-même, A, ou peuvent être un dopant, D.

Une bonne qualité d'un TCO est définie par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible.

En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée et à la taille des grains ; la taille des grains dépend dans une certaine mesure de l'épaisseur des films lors de la croissance de ces derniers.

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés, leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci pour des TCO fortement dopés. Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, ce qui les rend conducteurs.

Par ailleurs, ils possèdent un gap élevé, de l'ordre de 3 à 4 eV [2-3], ce qui les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap et deviennent donc transparents vis-à-vis du rayonnement visible.

Les TCO les plus utilisés en pratique sont des semi-conducteurs dégénérés de type n qui consiste en des oxydes métalliques. (La figure 1) donne une représentation schématique des oxydes les plus couramment utilisés [4-5]. Au sommet on retrouve les composés binaires et sur les arrêtes les multi-composés obtenus par combinaison de ces derniers.

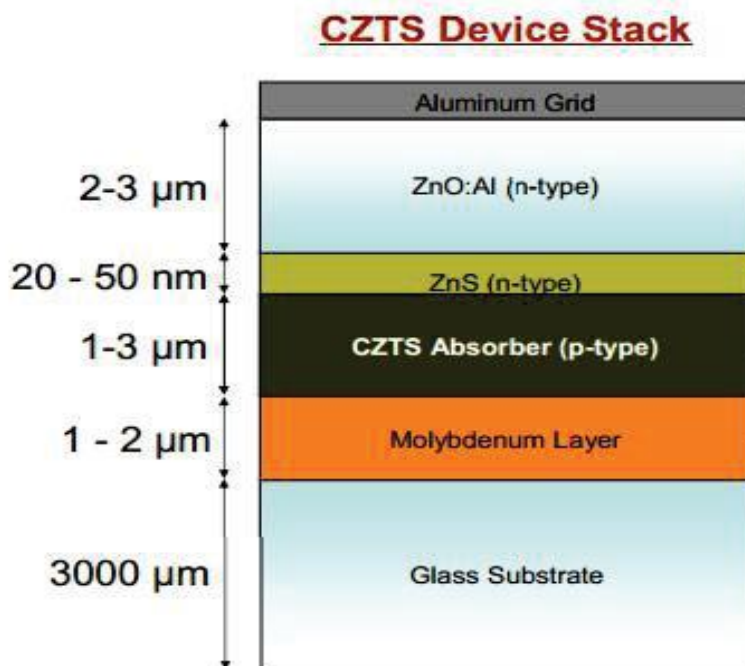


Figure I.1 : les TCO les plus couramment utilisés comme électrodes transparentes pour les cellules solaires.

1.3. Propriétés générales :

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ $10^3(\Omega \text{ cm})$), n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique.

Des films métalliques (Cu, Ag, Au...) très fins, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais moins conducteurs ; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible

épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents. Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite ($>3\text{eV}$), et ce, par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaire s et/ou d'impuretés dopantes). Les conditions faisant du matériau un semi-conducteur dégénéré sont obtenues dans des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et avec des oxydes mixtes préparés par différentes techniques de dépôt [6].

De tels oxydes, pour lesquels la bande de conduction est constituée essentiellement par les orbitales S du cation métallique, remplissent, lorsqu'ils sont dopés, les conditions leur permettant d'atteindre des performances satisfaisantes. Nous pouvons citer en particulier l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al).

Ce phénomène a fait l'objet d'observation dès le début du siècle dernier. C'est en 1907 que Bädeker [7] à découvert un matériau transparent et conducteur. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important, d'où beaucoup de travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées.

Les résultats performants récents sont le fruit de travaux effectués pendant des années par un nombre important de chercheurs. De plus, l'interprétations physique des données à ce comportement originale, quant aux propriétés électriques et optiques de ces matériaux, a permis d'orienter avec succès les travaux expérimentaux. Selon les résultats obtenus de nos jours, on peut classer les oxydes transparents conducteurs parmi les semi-métaux.

On trouve dans la littérature des revues très intéressantes qui récapitulent les travaux dans ce domaine (TCO), tels que : les synthèses faites par Vossen et Haacke [8], Choupar et al qui ont effectué une revue exhaustive de tous les travaux publiés ainsi qu'une étude très complète des propriétés de ces matériaux et de préparation dans la décennie 1980, et la revue faite par Özgür et al [9] en 2005 sur le ZnO.

I.3.1. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont étudiées sur une large gamme de longueur d'onde (UV- IR) afin d'observer la dépendance de ces propriétés en fonction de la fréquence.

Le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO est représenté sur la figure, qui montre trois régions distinctes : absorption, transmission et réflexion.

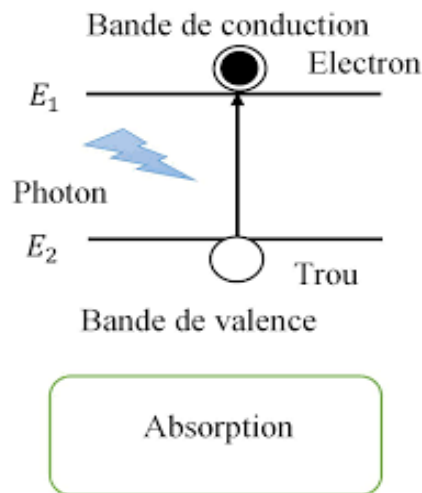


Figure I.2 : dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec gap et pl. indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électro libre, respectivement.

La variation des propriétés électriques tend à affecter les propriétés optiques. Avec l'augmentation de la concentration en porteurs, la limite d'absorption décale vers les plus petites longueurs d'onde (énergies plus élevées), qui indique une augmentation du gap. L'augmentation du gap est normalement attribuée à l'effet de Burstein-Moss qui suggère le Remplissage des plus bas états dans la bande de conduction. Lorsque la concentration en porteurs excède la concentration critique $n_e = n_c$, les plus bas états de la bande de conduction sont remplis, menant à un élargissement efficace du gap. La figure 3 montre schématiquement la structure proposée de bande d'un TCO et l'élargissement du gap dû au Remplissage des états.

I.3.2. Propriétés électriques :

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électro chromiques. L'oxyde d'indium (In_2O_3) est un matériau important dans les matériaux d'oxyde transparent conducteur (OTC). Le choix de ce matériau a été conduit par les propriétés intéressantes telles que la haute transparence à la lumière visible, l'excellente adhérence de substrat, bonne stabilité chimique, la conductivité électrique élevée, large bande interdite directe de (3.55-3.75) eV. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines tel que les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes, photo catalyseurs et

verres architecturaux. D'ailleurs, In₂O₃ est un matériau important pour les capteurs de gaz à semi-conducteur. Ce travail étudie en détails les couches minces AZO.

I.3.3. Application des TCO :

Les TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent la combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous :

- écran plat.
- fenêtre antigel.
- fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, fours.....).
- miroirs et fenêtres électro-chromiques.
- écran 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).

I.3.4. Différentes propriétés de ZnO :

Dans le domaine des applications électriques, il est mieux connu par ses propriétés piézoélectriques. Ses propriétés en tant que TCO pour des applications dans le domaine photovoltaïque n'ont commencé à être exploitées que récemment.

Parmi les avantages du ZnO on a [10] :

- une faible absorption dans UV.
- une haute stabilité dans le plasma d'hydrogène.
- non toxicité des éléments qui le constitue.
- son faible coût par rapport à l'indium qui est le constituant principal de ZnO.
- sa disponibilité plus élevée sur la croûte terrestre.
- ses bonnes propriétés mécaniques.

I.4. Propriétés générales :

L'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc.

Les propriétés de ZnO naturels ont connues depuis longtemps. Grace à ces propriétés semi-Conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie.

I.4.1. Propriétés cristallographiques :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zinc cite à l'état naturel se cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite qui la plus stable thermodynamiquement est principalement utilisée dans l'industrie des films minces comme TCO, le cubique zinc blende (qui peut être stabilisée en croissance sur un substrat cubique) et la cubique rock Salt (structure Na Cl) est plus connue par les géo-logistes [11, 12,13].

La structure wurtzite la plus utilisée dans les TCO présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène (figure 5). Le zinc se situe au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes : il se trouve donc en coordinance 4 [14].

La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c , u ; a étant le coté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe Oz et u une longueur de la liaison Zn-O.

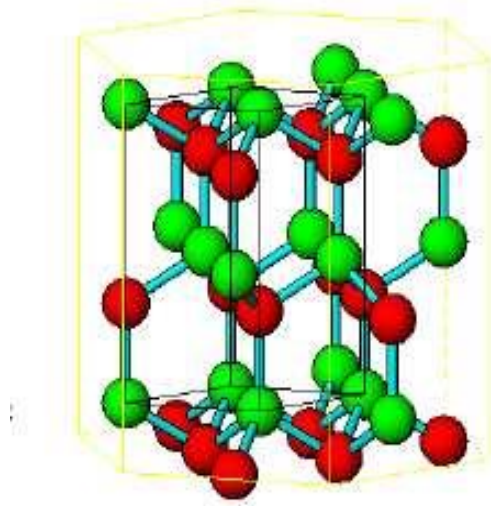


Figure I.5 : structure schématique de la wurtzite.

Les valeurs des paramètres de maille sont les suivantes [15] : $a=3,253\text{Å}$, $c= 5,12\text{Å}$, $u=0,375$.

La notation du système hexagonal comporte 4 indices (hkil) : h correspond à l'axe a r k correspond à l'axe b r correspond à l'axe c r et l'indice i est égale à $-(h+k)$. Dans la littérature, deux types de plans sont souvent identifiés sur les différents spectres de diffraction, il s'agit des plans (002) et (120). Le plus fréquent étant l'orientation (002).

La figure 6 représente ces deux plans dans le système hexagonal.

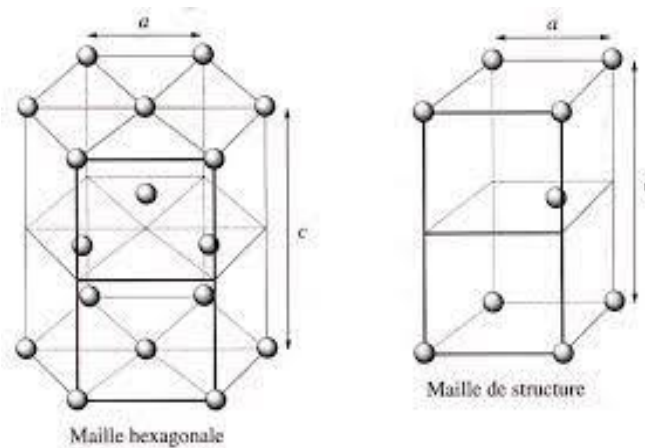


Figure I.6 : (a) représentation des plans (0002) dans le système hexagonal compact
(b) représentation des plans (11 2 0) dans le système hexagonal compact.

I.4.2. Propriétés optiques :

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

Le ZnO présente d'intéressantes propriétés optiques qui lui permettent de larges applications.

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite directe, E_g , égale à 3,3 eV. Tandis que la réflectivité de la lumière dans le domaine IR est grande, dans tout le spectre visible et proche infrarouge, le ZnO présente une très bonne transparence (0,4- 2,5 μm) [16]

, on peut calculer la transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde [17].

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (I.1)$$

Avec :

T : la transmission (%)

R : le coefficient de réflexion (%)

d : l'épaisseur de la couche (nm)

I.4.3. Propriétés électriques :

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle, aux lacunes d'oxygène et au dopage [18]. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, deux mécanismes de dopage sont possible : soit substitutionnels soit interstitiels.

Le type de dopant utilisé peut appartenir au groupe I ou II du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique ZnO.

Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe III du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique ZnO.

Une conductivité élevée ($> 5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}$) est possible dans le ZnO type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans les couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

La concentration des porteurs dans les couches de ZnO varie entre 10^{18} à 10^{20} cm^{-3} . La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001. L'obtention de ce dopage est possible en utilisant les éléments du groupe I (Ag, Cu, Li) et du groupe V (N, P, As). Malgré le développement des techniques d'élaboration ce type de conductivité n'est pas encore maîtrisé.

En plus du dopage, les propriétés électriques des films de ZnO dépendent des conditions de déposition, la conductivité, la mobilité et la concentration des porteurs sont affectées par les paramètres propres de la technique utilisée.

- éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [20], en substituant les sites Zn.

- élément de groupe II (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène [19,20].

En substituant les atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes de l'un de ces groupes (III, ou II) on obtient du ZnO de type n.

On obtient le ZnO de type p soit :

- Par la réaction des lacunes de zinc.
- Par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc [21].
- Par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [22,23].

1.5. Conclusion :

Sur la base d'un système de base de données moderne, les aspects des sélections de matériaux à jour et des applications pour les oxydes conducteurs transparents ont été esquissés ; des références pour des informations détaillées ont été données pour le lecteur intéressé. Comme les TCO de type n revêtent une importance particulière pour la production de cellules solaires à couches minces, l'oxyde d'indium-étain (ITO) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium à prix raisonnable (ZnO : Al) ont été discutés en vue de la préparation, de la caractérisation et des événements spéciaux. Pour compléter, les TCO typiques de la de la fossite de type p ont été décrits de la même manière, en fournissant une variété de références, car une discussion détaillée n'est pas raisonnable dans une publication de synthèse.

De plus, de nouveaux matériaux TCO absolument inhabituels ont été discutés et leur présence et leur développement dans le monde de la science ont été soulignés. Des tendances ont été montrées. Comme les oxydes conducteurs transparents.

Références bibliographiques du chapitre I :

- [1] P.P., Porch A., Jones M.O., Morgan D.V., Perks R.M. Basic materials physics of transparent conducting oxides. *Dalton Trans.* 2004; 19:2995–3002. doi: 10.1039/b408864f.
- [2] F. Sylvie, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [3] M. Goudjil, Etude et réalisation des dépôts par CVD de ZnO transparent sur silicium :
- [4] T. Minani and al., Transparent conducting oxides semi conductors for transparent electrodes, *Semi cond.Sci Techno* ,20, (2005), 35-43.
- [5] F. Sylvie, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [6] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102(1983), p.1-46.
- [7] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J.
- [8] A. El amrani, Etude des comportements statiques et dynamique de dispositifs phototransistor et photocoupleur organiques, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Science - Technologie -Santé, Faculté des Sciences et Technique de Limoges XLIMDépartement Minacom, (2008).
- [9] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques, Thèse de Doctorat, L'Ecole Centrale de Lyon Spécialité : Dispositifs de l'électronique intégrée, Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes UMR CNRS 5512, (2003).
- [10] V Bhosle, Novel Transparent Conductors Based on Molybdenum Oxide and Gallium Doped ZnO, Doctoral Thesis, Materials Science and Engineering, Raleigh, North
- [11] A. Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, Thèse de Doctorat, Université de Caen / BasseNormandie, Laboratoire Crismat-Ensicaen, (2006).
- [12] C.J Sheppard and al. Structural and Optical characterization of α Si : H and ZnO. Master Thesis, Rand, Afrikaans University, (2000).

- [13] N. Baudin, Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression, Thèse de Doctorat, Université Paris VI Pierre Ecole Doctorale : Génie des Procédés et Haute Technologie, (2001).
- [14] N. Baudin, Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression, Thèse de Doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Ecole Doctorale : Génie des Procédés et Haute Technologie, (2001).
- [15] S. Maifi, Etude d'une structure électronique de type M-I-S-S à partir de substrat de silicium et de dépôts de semi-conducteurs transparents : Application photovoltaïque, Mémoire de Magister, UMMTO, (2007). Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [17] S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaire de nanoparticules de couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctora, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [18] S.K. Keun and al., Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Surface and Coating Technology*, 136, (2001), 229-236.
- [19] J. Hu and R.G. Gordon, *Sol. Cells* 30 (1991) p.437.
- [20] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [21] N. R. Aghamalyan, E. Kh. Goulanina, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, and A. F. Zerrouk, *Phys. Stat. Sol. (a)* 199, No. 3, 425-430 (2003)/DOI 10.1002/ pssa. (2003) 06678.
- [22] Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, and Yasunori Taga, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 232104.
- [23] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. Botelho do Rego, Elangovan. E. R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8785-8788 et Marie Curie

Chapitre II :
Technique d'élaboration et
caractérisation des couches
minces

II. 1. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons réalisé d'un banc des couches minces au niveau de notre laboratoire par la méthode de spray pneumatique, et caractérisé nos films par différentes méthodes tel que le diffractomètre, UV visible, technique de quater pointes, les propriétés générales de d'oxyde de Zinc tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, programme de simulation.

II.2. Techniques d'élaboration des couches :

La préparation d'une couche mince est une étape décisive parce que les propriétés physiques du matériau en dépendent. Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques.

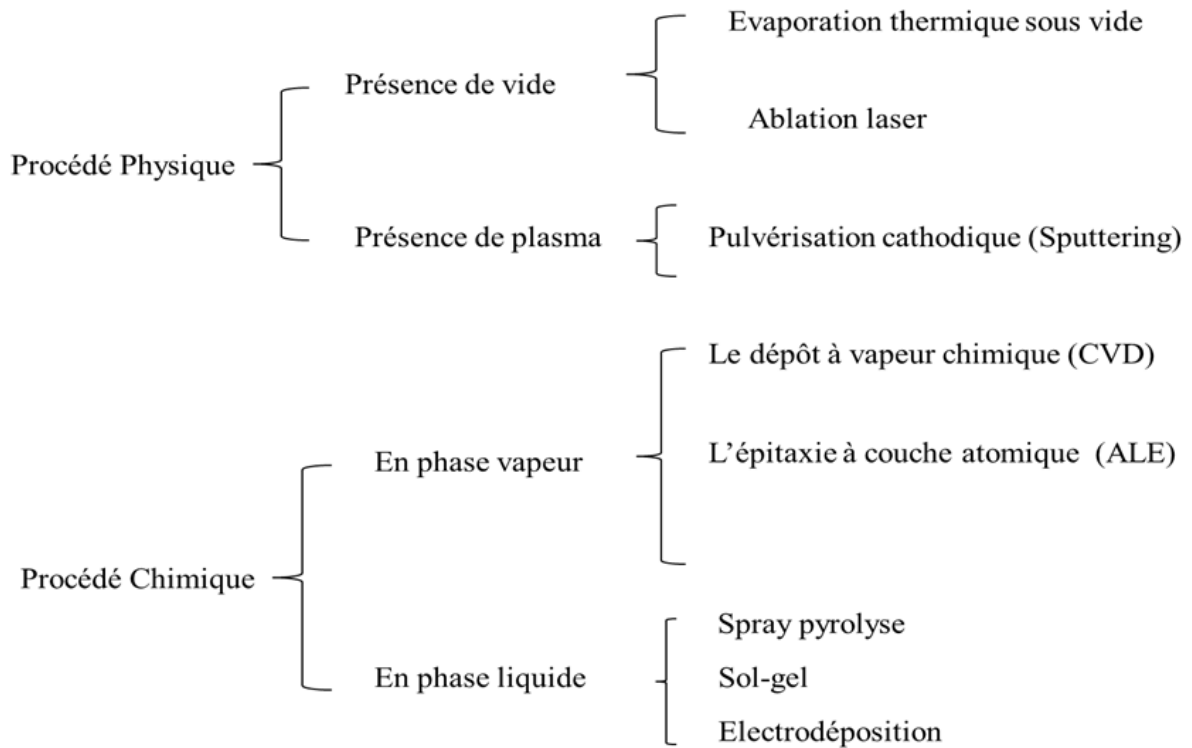


Figure II.1 : Classification des principales méthodes de dépôt en couches minces.

II.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Le dépôt physique en phase vapeur ou (PVD *physical vapor deposition*) est un ensemble de méthodes de dépôt sous vide de films minces :

- ✓ Évaporation sous vide (ou évaporation)

Évaporation par faisceau d'électron en phase vapeur (electron beam evaporation)

- ✓ Pulvérisation cathodique (sputtering) : les particules de métal sont séparées de leur substrat par bombardement ionique.
- ✓ Ablation laser pulsé (*pulsed laser deposition* ou *pulsed laser ablation*) : atomes et ions sont vaporisés sous l'action d'un rayonnement laser intense.
- ✓ Épitaxie par jet moléculaire
- ✓ Dépôt par arc électrique (*Arc-PVD*): atomes et ions sont vaporisés sous l'action d'un fort courant, provoqué par décharge électrique entre deux électrodes présentant une forte différence de potentiel, qui détache des particules de métal et les fait passer en phase gazeuse.

II.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Les méthodes CVD sont basées sur la réaction chimique d'un ou de plusieurs précurseurs en phase gazeuse. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent entre eux pour former ainsi un matériau solide.

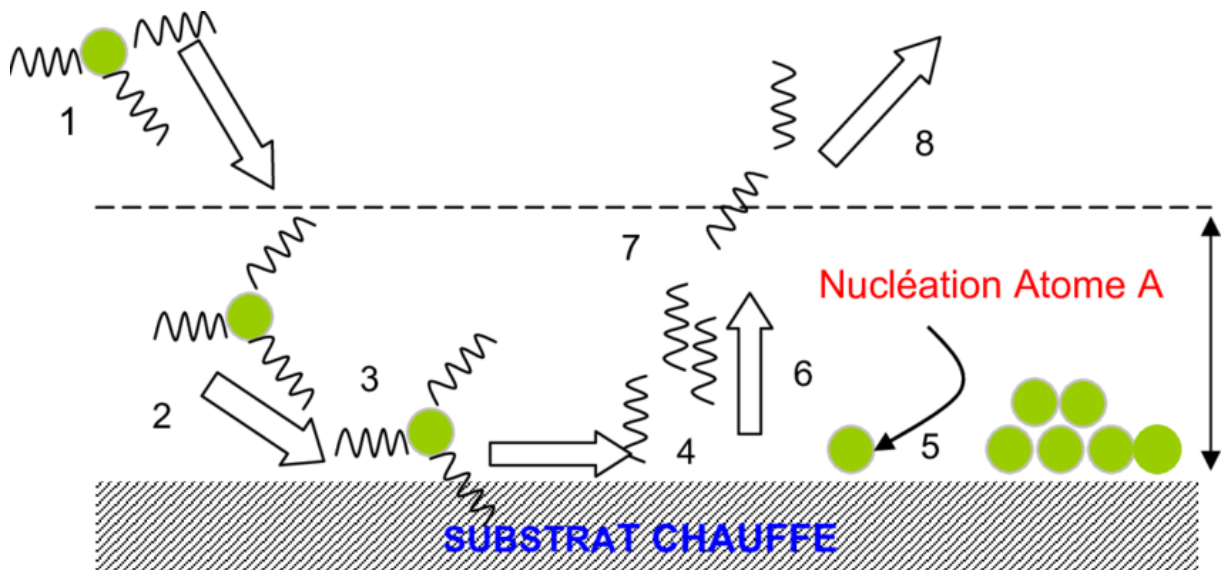


Figure II. 2 : Schéma de principe d'un dépôt par CVD.

Tout système de CVD, quel que soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- Un système de traitement des effluents gazeux.

Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression, à peu près $7.5 \cdot 10^{-2}$ torr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Lowe-Pressure Chemical Vapor Deposition).

Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé ; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans (la figure II.2), dans le cas de la paroi chaude.

II.2.3. Dépôt assisté plasma (PECVD) :

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Ce dépôt est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général).

Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement). Industriellement, deux types de four sont proposés : Four à platine porte-substrat horizontale, Four à "mur chaud".

II.2.4. Dépôt CVD à radiation laser (LCVD) :

L'énergie de la radiation laser est utilisée soit pour activer (ou casser) les espèces gazeuses (photolyse), soit pour chauffer le substrat afin de promouvoir la réaction de surface. Il est possible de restreindre la surface chauffée à des lignes submicroniques sur lesquelles seulement le dépôt aura lieu (circuits pour microélectronique).

- La photolyse permet un chauffage minimal du substrat.
- De plus l'irradiation laser du substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse.

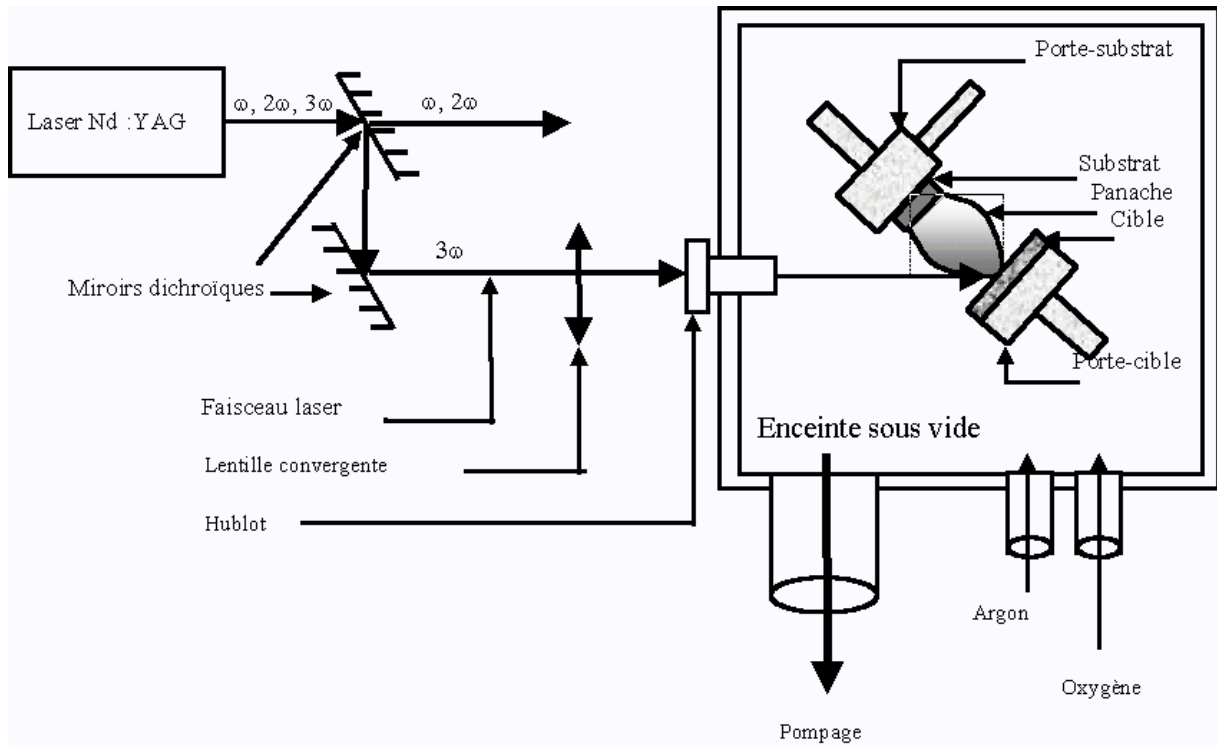


Figure II.3 : Schéma de principe de la radiation Laser.

II.2.5. Dépôt à basse pression (LPCVD) :

Une autre technique de dépôt comme évoquée ci-dessus est la technique LPCVD. Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600°C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer.

Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et la type de gaz dopant utilisé.

De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques.

II.2.6. Technique de sol gel : [1]

La technique correspond à l'abréviation de « solution gélification ». L'idée de base est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction.

Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

Le « spin-coating » et le « dip-coating » sont les deux techniques les plus utilisées pour le sol gel.

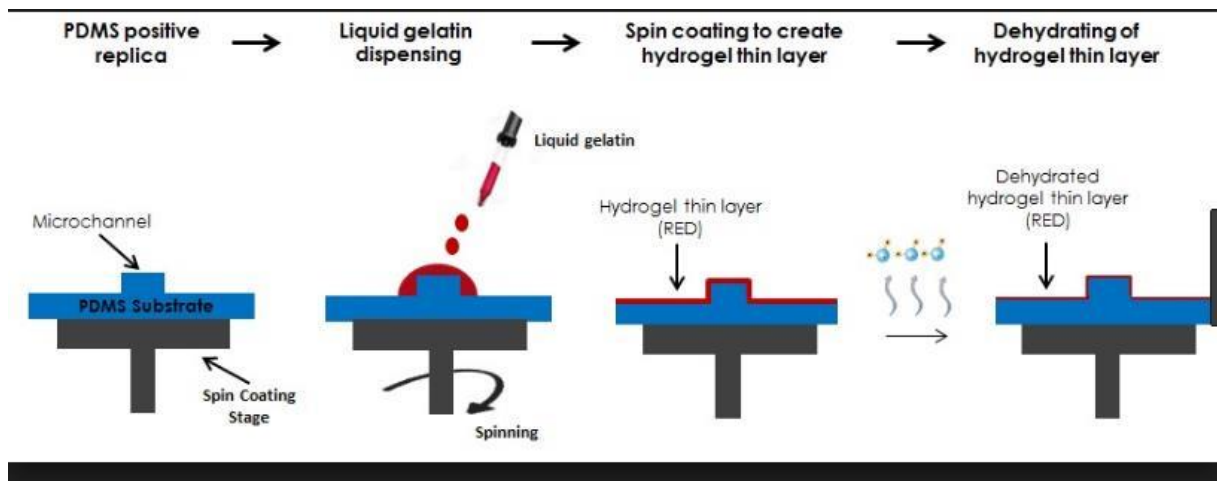


Figure II.4 : Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating (a) et Dip-coating (b).

a. Spin-coating [2] : est une procédure utilisée pour déposer des films minces uniformes sur des substrats plats. Elle consiste à étaler la solution par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée. Ce procédé commence tout d'abord par un dépôt d'une solution liquide sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédent de liquide déposé est évacué.

b. Dip-coating [3] : le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans une solution de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film aérogel (gel contenant encore du solvant).

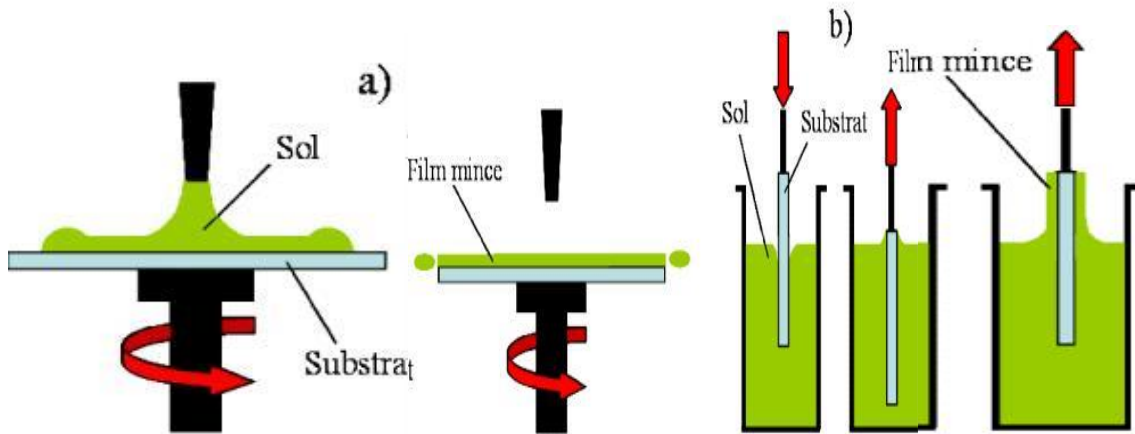


Figure II.5 : Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince .

II.2.7. Dépôt par spray pyrolytique : [4]

Dans cette technique (cf. Figure 5), une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité.

Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre.

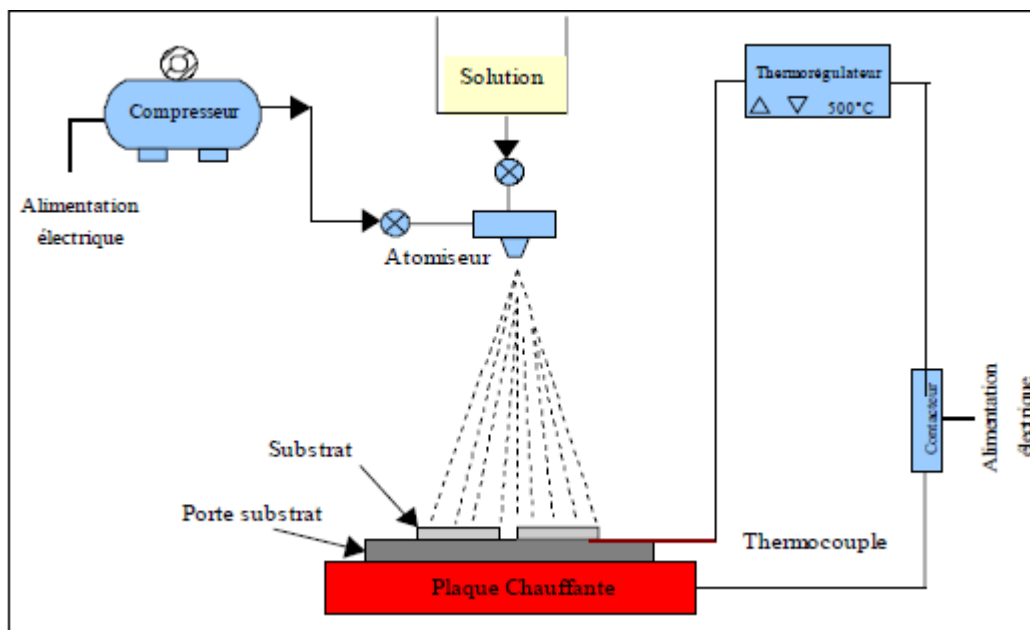


Figure II.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

II.2.8. 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 ou un gaz inerte). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner.

Une vitesse très élevée aux gouttelettes grâce à un débit de gaz important [5,6]. 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 à celles obtenues par le processus ultrasonique.

II.2.9. Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Nous montrons dans la suite les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant en avant ses propriétés mises en jeu. Par exemple, grâce à ses propriétés optoélectroniques, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques pour la réalisation de diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Grâce à ses propriétés piézoélectriques, ZnO est utilisé dans le domaine de l'industrie électronique telle que pour la réalisation de redresseurs, de filtres et de résonateurs pour les communications radio et dans le traitement d'images.

II.3. Méthodes de caractérisation :

II.3.1. Caractérisation structurale :

- ✓ **Caractérisation cristallographique en utilisons la D.R.X :** La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X

II.3.2. Diffraction par les rayons x :

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations

induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

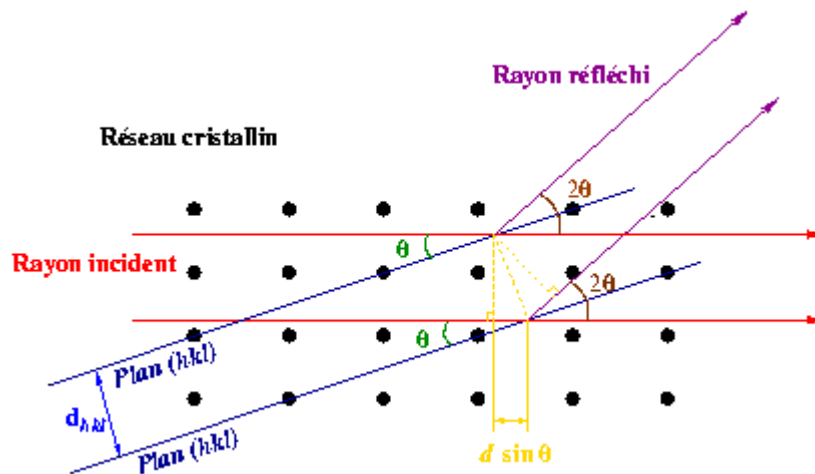


Figure II.7 : Principe de la loi de Bragg.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

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

avec :

d_{hkl} : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé.

En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Commit for Power Diffraction File (JCPDF).

Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. (La figure 6) montre le schéma du montage de l'installation diffractométrie.

Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur

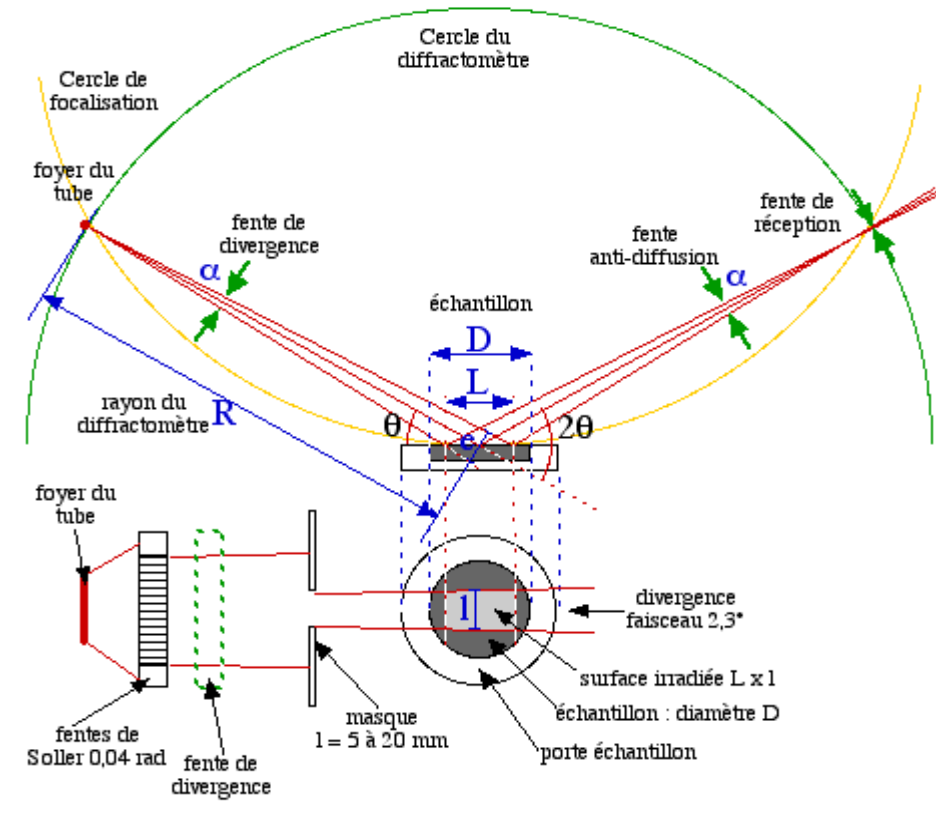


Figure II.8 : Schéma de principe du diffractomètre (DRX).

(La figure II.8) présente le schéma de principe du diffractomètre. Il comprend une source de rayonnement X, un porte échantillon, un système de détection et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Lorsqu'un faisceau électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d , il est focalisé sur un échantillon à caractériser, le rayonnement interagit avec le nuage électronique des atomes. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffracto-grammes qui représentent l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes $dhkl$ et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF.

Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaire $dhkl$.

Donc les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, et ils permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles.

Autrement dit ; lorsqu'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal (hkl) diffractent en des angles $2\theta_{hkl}$.

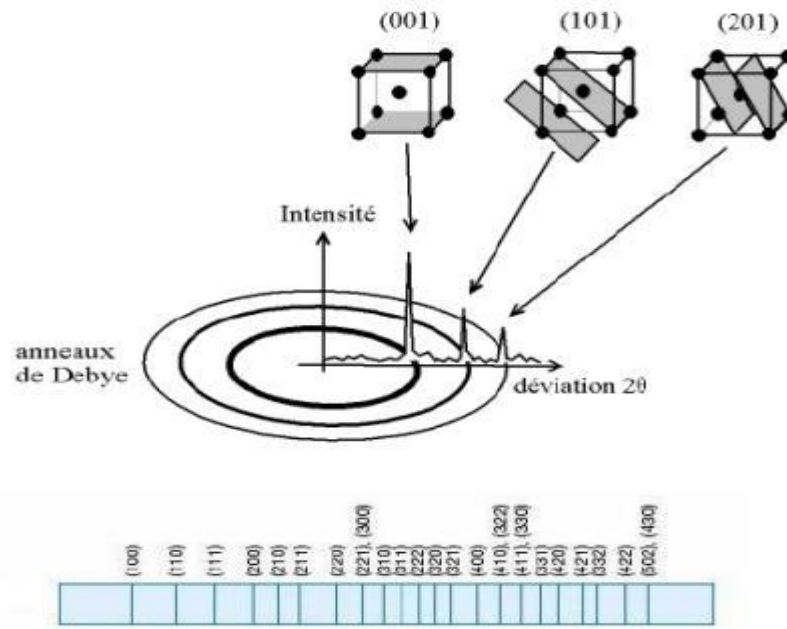


Figure II.9 : Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles $2\theta_{hkl}$.

II.3.3. Paramètre de maille :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale wurtzite telle que dans notre étude pour le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et la distance la plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c (cf. Figure 10).

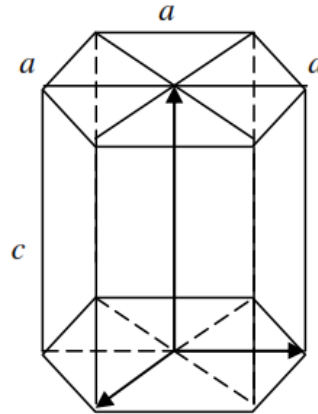


Figure II.10 : Schéma de la structure hexagonale de ZnO.

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante [7] :

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

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

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

Où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) et θ à la position angulaire des pics de diffraction (100) et (002) pour a et c respectivement [8].

En plus de c et dh , on peut déterminer à partir du pic (002), la taille des cristallites DC , la densité de dislocation δ et les contraintes σ .

II.3.4. Détermination de la taille des grains :

La variation de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration du dopant Al. La taille moyenne des grains de chaque couche de ZnO : Al est déterminé en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\Delta\theta \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{II.5})$$

Où :

D : est la taille des grains (en nm)

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X ($\lambda=0.154183$ nm)

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

$\Delta\theta$: est la longueur à mi-hauteur.

Représente les différentes valeurs de la taille moyenne des grains des couches minces de ZnO : Al avant le traitement thermique. Les résultats obtenus confirment les observations des rayons X. Les couches minces dopées à 1% aluminium, déposées à la température de 350°C présentent la taille moyenne des grains la plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches minces dopées en aluminium.

Nous remarquons que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du taux de dopage et la valeur la plus élevée de D est obtenue pour la couche mince de ZnO dopé 1% Al. Alors, nous constatons que l'augmentation de l'intensité des pics est en fonction de la nature du dopant (Al), ainsi que l'augmentation de la concentration atomique du dopant et de la température du traitement thermique conduisent à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic qui se traduit par une augmentation de la taille moyenne des grains.

II.3.5. Détermination des contraintes :

Tout changement de distance à l'échelle microscopique dans les films minces génère des contraintes, car les dimensions macroscopiques latérales de la couche sont limitées par le substrat. En effet, la contrainte est liée directement aux déformations imposées au matériau (film et substrat).

- C'est une contrainte bi-axiale car elle est nulle dans la direction de croissance, dans la mesure où le film peut adapter librement sa dimension. Il existe deux types de contraintes :
 - Contraintes extrinsèques comme les contraintes thermiques,
 - Contraintes intrinsèques comme les contraintes de cohérence et de croissance.
- Dans notre étude, on s'intéresse uniquement aux contraintes de cohérence.

Contrainte de cohérence : Lorsque les réseaux cristallins des deux matériaux s'accommodent parfaitement l'un à l'autre, une relation cristallographique peut apparaître dans l'interface, on parle alors de relation d'épitaxie [9]. Parfois, une déformation due au désaccord du paramètre de maille des matériaux peut être aussi entraînée par cette accommodation. Ce genre de déformation génère alors des contraintes de cohérence dans les matériaux contactés.

Selon les conditions de croissance de couche, ces différentes sources de contraintes peuvent interagir les unes avec les autres. L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par l'analyse DRX. Selon le modèle de contrainte bi-axiale, la contrainte ε suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille c :

[10,11].

$$\varepsilon \% = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \times 100 \quad (II.6)$$

Où : c_{film} est la constante de maille de la couche élaborée et c_0 est la constante de maille de la couche sans contrainte $c_0 = 0,5206 \text{ nm}$ [12].

Le signe de ce paramètre indique que la couche subit une contrainte compressive (négative) ou bien dans une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c). En remplaçant ces dernières valeurs, la relation devient comme suit :

$$\sigma (GPa) = -233 \times \varepsilon \quad (II.7)$$

La relation explicite le lien entre la contrainte bi-axiale ε et la contrainte résiduelle σ . Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat comme ça peut être aperçu sur.

Ceci montre l'intérêt de la mesure du paramètre de maille c puisqu'il nous permet de connaître l'état des contraintes vers différentes directions dans la couche déposée.

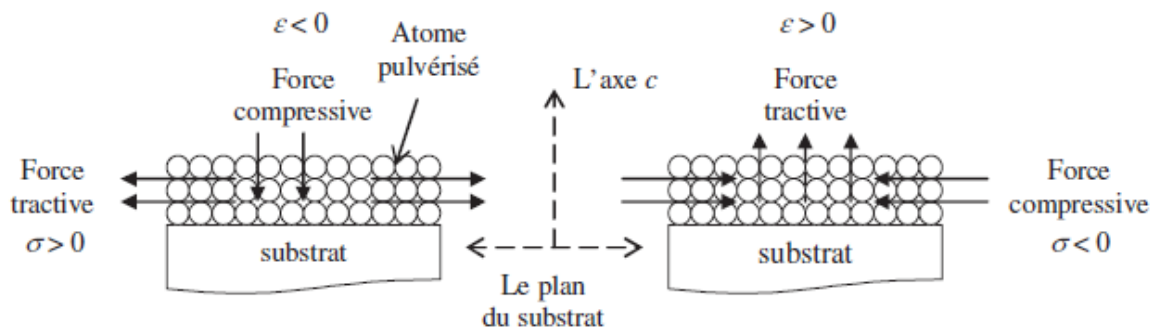


Figure II .11 : Schéma des contraintes subies dans le matériau.

II.3.6. Densité de dislocation de couche mince :

La densité de dislocation de couche 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 : [13]

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (II.8)$$

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

II.4. Caractérisations optiques :

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour différentes applications, en particulier pour la réalisation de cellules solaires, ce qui fait l'objet de notre thèse.

Dans notre étude, nous allons distinguer deux types de méthode de mesure optiques :

- La photoluminescence (PL) qui permet d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux semi-conducteurs.
- Les mesures par spectroscopie UV-Visible (transmittance, absorbance,...). Ces mesures permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, le gap optique et les constantes diélectriques.

II.4.1 Principe de la photoluminescence :

La photoluminescence caractérise la luminescence émise par un matériau dans lequel on excite des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie

Le mécanisme est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction.

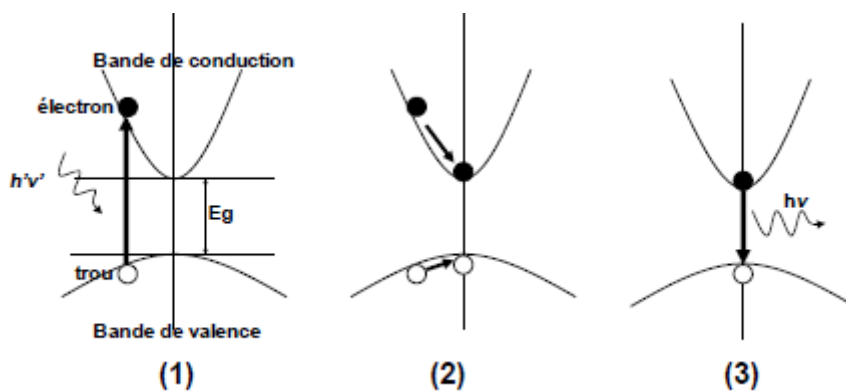


Figure II.12 : Mécanisme de photoluminescence

II.4.2. La spectroscopie UV-visible :

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$ l'UV-Visible $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceaux avec lequel nous avons pu tracer l'absorption, la transmission.

L'exploitation de ces courbes a permis de déterminer l'énergie de gap, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques.

II.4.3. Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique :

La détermination de l'énergie de gap optique E_g est basée sur le modèle de Tauc
 E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante :

$$\alpha (h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g) \quad (\text{II.9})$$

A^* : constante

ν : fréquence d'absorption

Où A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est le gap optique exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

La valeur a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO car elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale.

En effet, la représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ présente une partie linéaire par extrapolation avec l'axe des énergies qui donne la valeur de l'énergie du Gap optique.

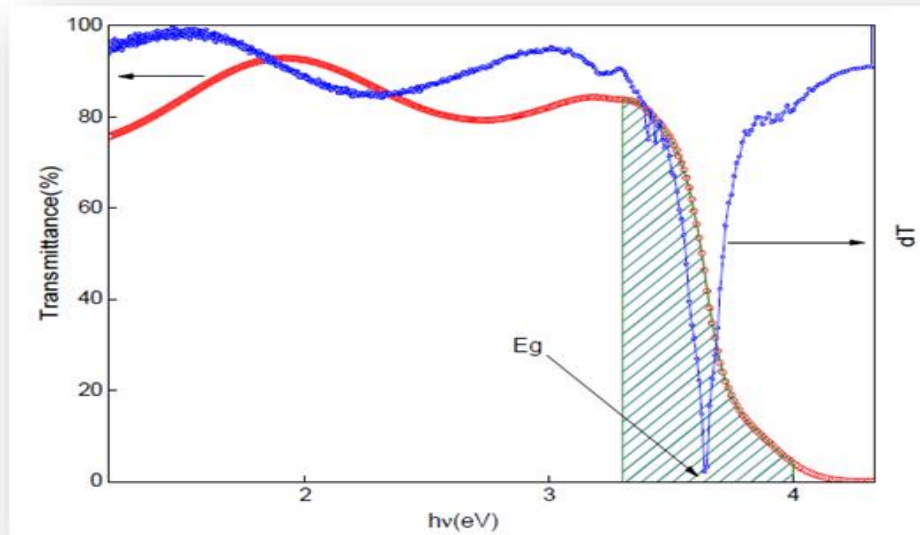


Figure II.13 : Calcul du gap optique.

II.4.4. Caractérisation électrique :

II.4.4.1. Mesure de résistivité :

La méthode des 4 pointes sert à déduire la résistivité à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [14].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.14). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures, la tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

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

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{a} \quad (\text{II.10})$$

ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

Le rapport 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 $(\ln 2/\pi)$.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{U}{I} \times d \quad (\text{II.11})$$

$$\rho = R_s \times d \times 4.54 \quad (\text{II.12})$$

$$R_s = \frac{V}{I} \times \frac{\pi}{\ln 2} \quad (\text{II.13})$$

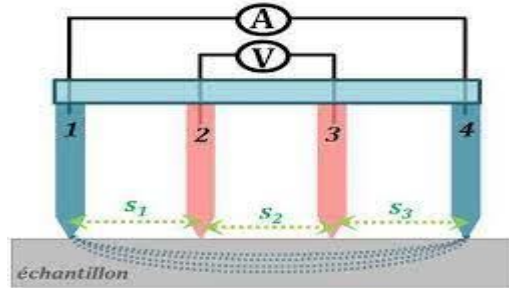


Figure II.14 : Schéma d'un dispositif quatre points



Figure II.15 : Appareil de quatre points (Université Mohammed Khider- Biskra).

II.4.4.2. Le facteur de mérite (Ω)-1 :

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. G. Hack a suggéré en 1976 qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (400 à 800nm) et la résistance carrée du film TCO :

Où :

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

Et ;

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.15})$$

Avec d : l'épaisseur du film mince et ρ la résistivité électrique

II.5. Simulation

La simulation numérique désigne l'exécution d'un programme informatique sur un ordinateur en vue de simuler un phénomène physique réel et complexe. Les simulations numériques scientifiques reposent sur la mise en œuvre de modèles théoriques. Elles sont donc une adaptation aux moyens numériques de la modélisation mathématique, et servent à étudier le fonctionnement et les propriétés d'un système modélisé ainsi qu'à en prédire son évolution.

II.5.1. logiciel de simulation :

La simulation des cellules en couches minces est devenue de plus en plus utilisée ces dernières années, ainsi, plusieurs logiciels de calcul et de simulation ont été développés par la communauté des chercheurs dans ce domaine. On peut citer le logiciel AMPS-1D, PC-1D, ASA, SCAPS-1D, Silvaco etc.

SCAPS-1D acronyme de « *Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension* » est un programme développé à l'université de Gent en Belgique avec Windows/CVI National Instruments par Marc Burgelman et al. Ce programme est conçu spécialement pour la simulation des dispositifs photoniques tels que les cellules au CdTe et CIGS.

Parmi les principaux avantages de SCAPS-1D :

- Les fichiers d'entrée sont accessibles à l'utilisateur en format texte tel que les données spectrales et les paramètres décrivant le dispositif.
- Possibilité d'introduire des interfaces et prise en compte du phénomène de recombinaison en celle-ci.
- Introduction de résistances en série, et obtention des caractéristiques capacités-tension et capacité –fréquence.
- C'est un logiciel qui présente une grande vitesse d'exécution.

II.5.2. Utilisation du logiciel SCAPS

Afin de simuler et contrôler toutes les paramètres d'un dispositif photovoltaïque au moyen du Logiciel SCAPS nous devons passer par trois grandes fenêtres :

- Fenêtre d'exécution (« action panel ») ;
- Fenêtre de conception de dispositif et la définition du problème (« Définition panel ») ;
- Fenêtre des résultats.

II.5.3. Notions de base :

SCAPS est un programme conçu pour fonctionner sous le système Windows, développé par La Windows/CVI de la national Instruments. SCAPS s'ouvre avec l'icône 'Action Panel'. La fenêtre qui s'ouvre est présentée dans (la figure II.16).

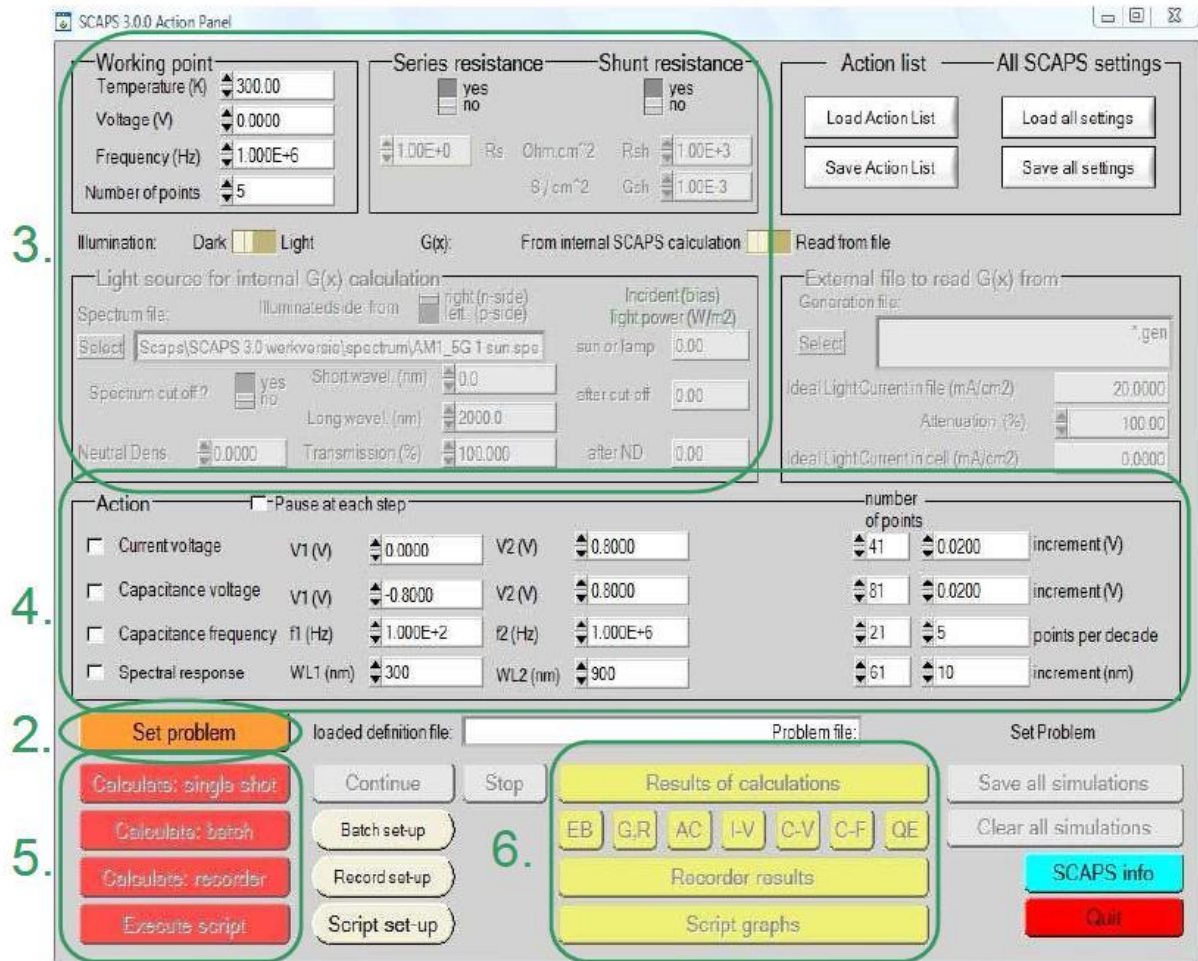


Figure II.16 : Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal

- La signification des blocs numérotés de 1 à 6 est expliquée dans le texte. Il ya des panneaux dédiés pour les actions de base :
 1. Lancer SCAPS.
 2. Définir le problème, ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire étudiée.
 3. Indiquer les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée (spécifier le point de fonctionnement).
 4. Indiquer la mesure (la caractéristique) à simuler.
 5. Commencer le(s) calcul(s).

6. Afficher les courbes de simulation.

- Ces étapes sont plus détaillées dans ce qui suit.



II.5.4. Lancer SCAPS :

On clique sur l'icône ci-dessus sur le bureau, ou bien double-clique sur le fichier SCAPS3200.EXE dans le gestionnaire de fichiers (ou dans n'importe quelle autre version de SCAPS). SCAPS s'ouvre avec le panneau d'action

II.5.5. EChoix de la cellule :

Quand on clique sur le bouton " SET PROBLEME " sur le panneau d'action le panneau " SOLAIRE DEFFINITION " s'affichera. Ce dernier paramètre de créer ou modifier les structures des cellules solaire et de les enregistrer ou de les charger à partir d'autres fichiers (Figure II.17).

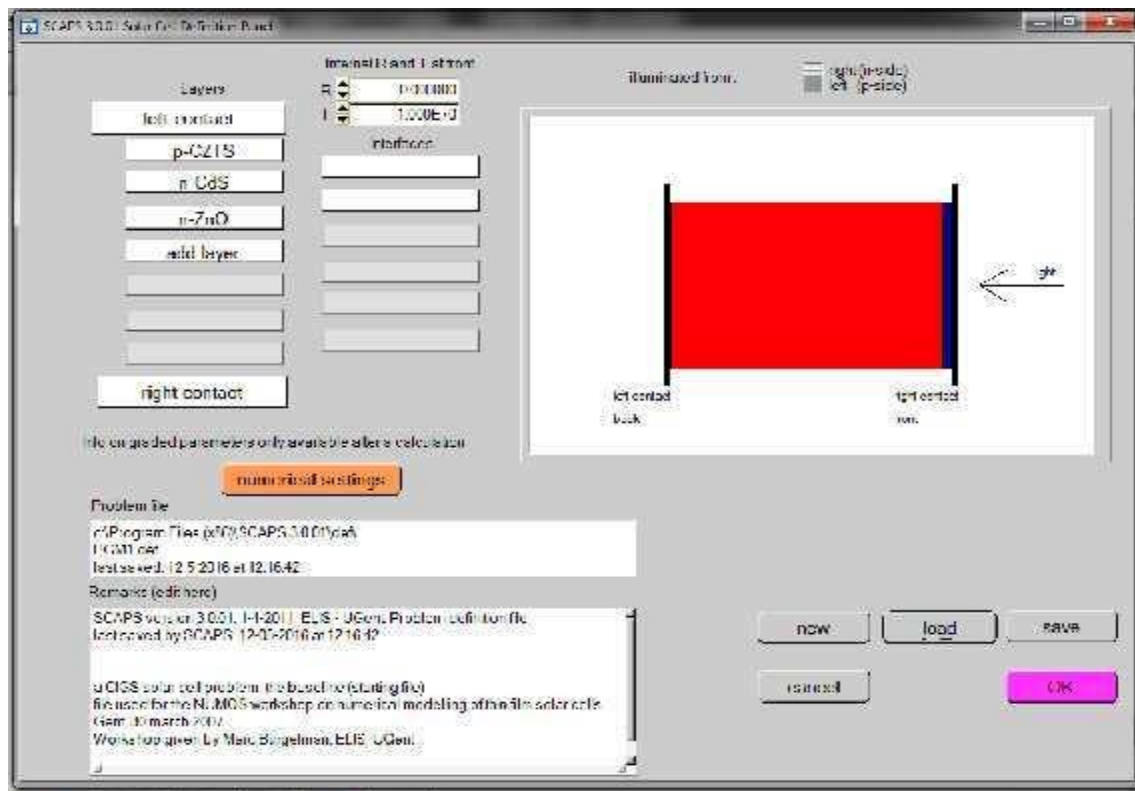


Figure II.17 : Définition de la structure d'une cellule solaire.

II.5.6. Les propriétés des couches :

La fenêtre représentée par (la figure II.18) contient plusieurs paramètres comme énergie de gap, permittivité électrique, l'affinité, dopage, type de dopage. Il faut noter que

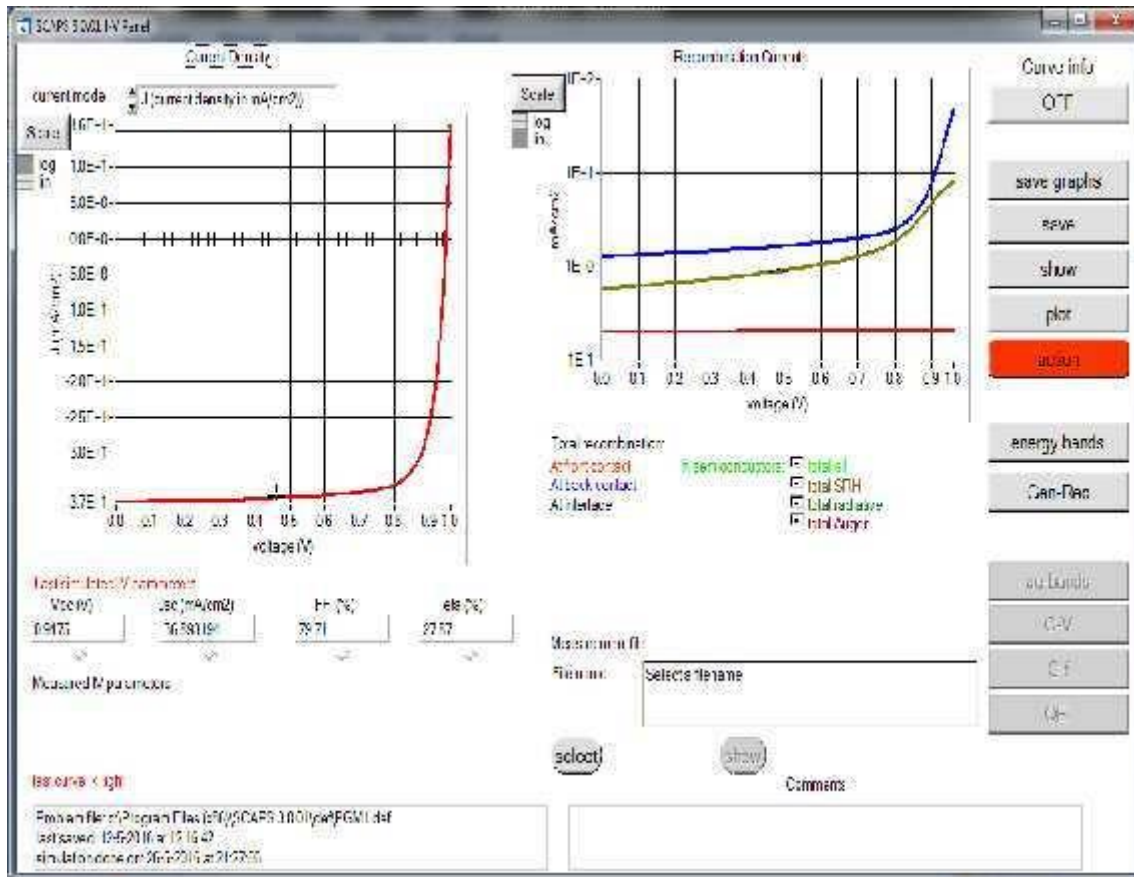


Figure II.19 : Panneau d'affichage des courbes I-V à l'obscurité et en éclaircissement.

II.6. Cellule solaire CZTS :

Le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium forment ensemble un matériau semi-conducteur de choix, puisqu'il est fait d'éléments courants et non toxiques. Dommage que le rendement affiché par les cellules CZTS ne soit pas plus élevé... Il devrait augmenter dans les années à venir. Le CIGS et le CdTe auront-ils bientôt un remplaçant de premier ordre.

De nouvelles cellules sont déjà en cours de développement en prévision de la pénurie probable d'indium. Cependant, remplacer les cellules au CIGS représente un véritable défi tant cet absorbant est efficace. Une alternative exploitant le principe de la jonction p-n se démarque néanmoins depuis la fin des années 2000 : la cellule CZTS.

Cuivre-zinc-étain-soufre (CZTS) est un semi-conducteur avec d'excellentes propriétés photovoltaïques tels que gap direct-bande, le coefficient d'absorption élevé, et possède une énergie de bande optimale de 1.4 à 1.5 eV fortement souhaitée en matière photovoltaïque. En outre, les cellules utilisent CZTS abondante (terres rares métaux libres) matériau non toxique et peu coûteux. La disponibilité de cuivre, de zinc, de l'étain et du soufre sur la croûte de notre terre sont de 50 ppm, 75 ppm, 2,2 ppm et 260 ppm respectivement. Pendant ce

temps, la disponibilité de l'indium est de 0,049 ppm sur la croûte de la terre qui est Relativement très faible par rapport au zinc et de l'étain. [15].

II.6.1. Les propriétés de CZTS :

Le CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est très étroitement liée au CIGS, comme il est indiqué sur la figure 1. Pour l'essentiel, les éléments coûteux et peu abondants d'indium et de gallium sont remplacés par un 50:50 combinaison de Zn et Sn beaucoup moins cher.

Dans le même temps, Se est remplacé par S (abondant et pas cher), en raison de la largeur de bande interdite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (1,45 eV). Il est plus proche de la valeur optimale du composé de séléniure correspondant, qui possède une bande interdite plus étroite.

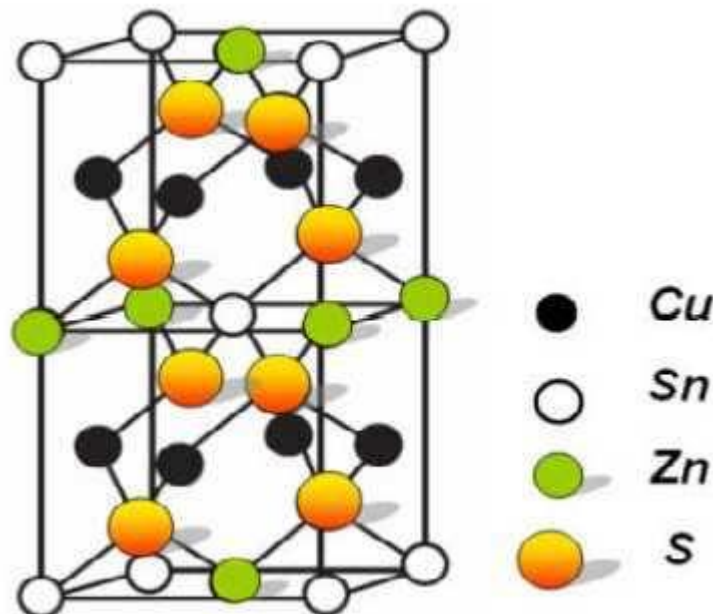


Figure II.20 : Structure Kesterite dans laquelle CZTS se cristallise. Elle est dérivée de la structure sphalérite par dupliquer la cellule unitaire.

II.6.2. Propriétés électriques :

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité,...). Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau. Le comportement électrique dans les couches

minces poly-cristallines des semi-conducteurs dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche, car, ces joints de grains sont des zones de grandes densités de défauts et d'impuretés. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge. Ainsi que, l'accumulation de ces porteurs fait apparaître des barrières de potentiel au niveau des joints de grains. Cet effet devient important si la taille des grains est de moins d'un micron. Le système CZTSSe a l'avantage de permettre le réglage de la bande interdite directe, en faisant varier le rapport S: Se, de près de 1 eV pour le composé : séléniure pure à environ 1.5 eV pour le matériau : sulfure pur (gamme très utile pour l'énergie solaire terrestre).

D'après les calculs de structure de bande, la bande supérieure de valence dans CZTSSe se compose des orbitales antis liantes de Cu 3d et S (Se) 3p (4p), tandis que le bas de la bande de conduction se compose des orbitales antis liantes de Sn 5s et S (Se) 3p (4p). Pour les films préparés à l'aide de diverses méthodes diverses, telles que la pulvérisation cathodique, Co évaporation et dépôt par spray ultrasonique. En général, ces films sont préparés sur des substrats isolants pour empêcher la conduction parallèle dans les mesures de Hall.

II.6.3. Propriétés optiques :

Le principe du processus d'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie des photons incidents et de la structure de bande du composé. Un semi-conducteur pur ne peut absorber un photon d'énergie $h\nu$ et exciter un électron d'énergie E_1 de la bande de valence vers la bande de conduction que s'il existe un niveau d'énergie E_2 tel que :

$$E_2 - E_1 = h\nu. \quad (\text{II.16})$$

L'énergie minimale du photon apte à réaliser cette transition est le seuil d'absorption optique. Cependant, pour un semi-conducteur, on peut observer des transitions pour des énergies inférieures lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite. Les électrons qui peuvent participer aux processus d'absorption sont :

- Les électrons fortement liés au réseau cristallin (électrons des couches profondes).
- Les électrons de valence.
- Les porteurs de charge libres (électrons ou trous).
- Les électrons liés à des impuretés ou à des défauts du cristal.

L'interaction avec les électrons des couches profondes correspond à des énergies élevées. Par contre, les trois autres mettent en jeu des valeurs plus faibles et concernent des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Les films du CZTS ont une transparence optique faible (voir la figure II.21). Plusieurs auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des films minces. Dans ce cas, nous présentons ci-dessous quelques résultats de la littérature.

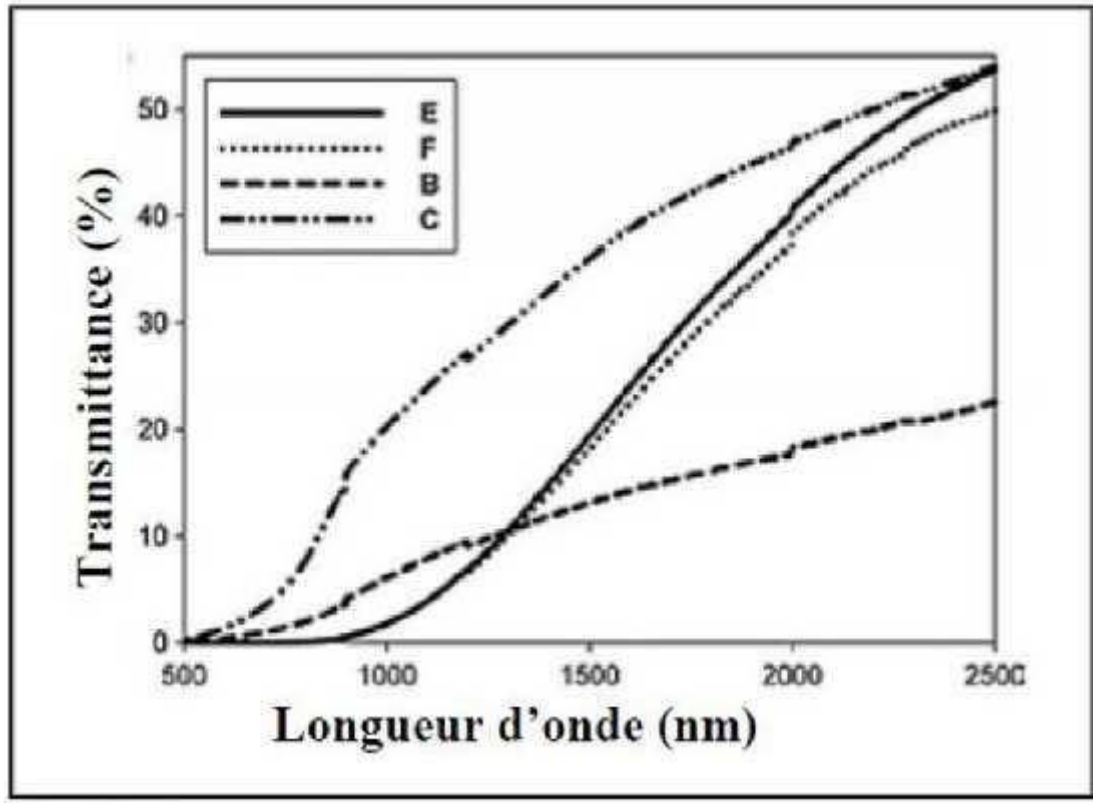


Figure II.21 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS

En théorie, le spectre d'absorption permet de découvrir toutes les transitions et d'obtenir des informations sur la structure de bande du composé. Expérimentalement, l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique ($h\nu$). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électro-réflectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation suivante [16] :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.17})$$

Où

$h\nu$ est l'énergie du rayonnement incidente, A est une constante et $n = 1/2, 3/2$ ou 2 selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte. On constate que les couches minces de CZTS ont des bonnes propriétés optiques mais sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influençant la valeur du gap dans les structures kesterite sont :

- La température.
- L'épaisseur de la couche.
- La composition de la couche. Directe permise respectivement.

II.6.4. Fabrication d'une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$:

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5 μm (figure II.22). Le substrat de ce composant électronique est en verre ou en ITO. La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 μm d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, en l'occurrence $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans notre cas, car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous).

Généralement il existe quatre couches principales dans une cellule solaire à couches minces en plus du substrat.

- ✓ **Le substrat** : généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métalliques ;
- ✓ **Le contact inférieur** : c'est un contact ohmique, dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l'ITO ;
- ✓ **La couche absorbante** : avec une conduction type p, souvent en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.
- ✓ **La couche tampon** : avec une conduction de type n, souvent en CdS, ZnS, etc.
- ✓ **Une couche d'oxyde transparent conducteur** : en ITO (Indium Tin Oxyde) ou ZnO dopé en Al.

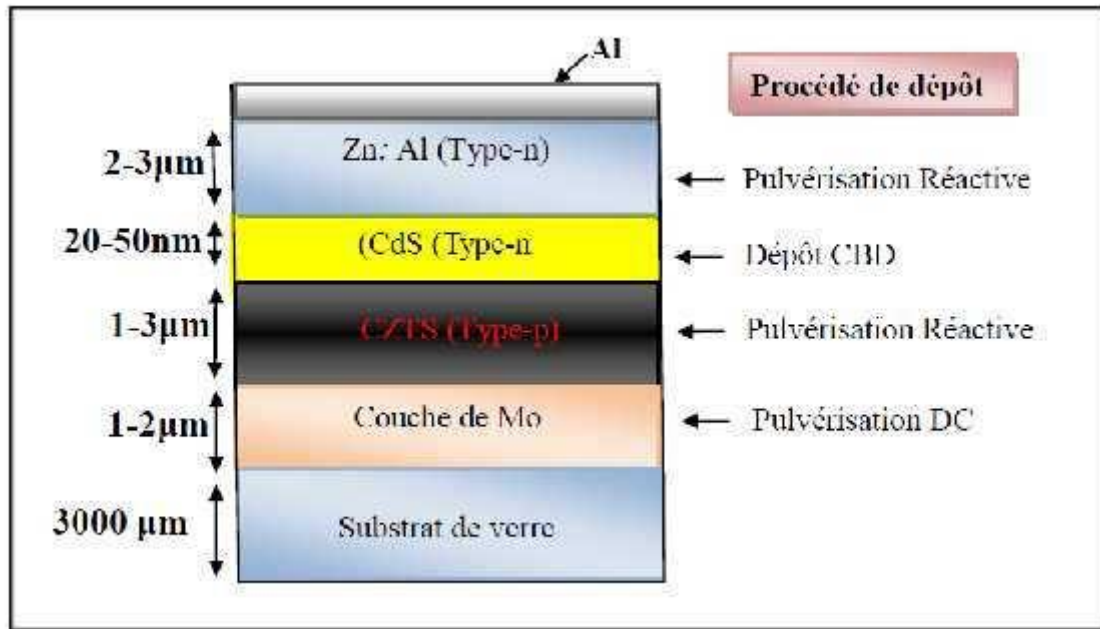


Figure II.22 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

II.6.5. le défaut dans le CZTS :

Selon les règles de limite de dopage, un semi-conducteur est difficile à doper en type n si le niveau de la bande de conduction est trop élevée, et est difficile à doper en type p, si la bande de valence est trop faible en énergie [17]. Le dopage de type p, ou l'auto dopage, est liée principalement aux états électroniques proches de la partie supérieure de la bande de valence. L'Analyse des défauts de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a montré que la formation facile des défauts tels que Cu_{zn} (antisite) et Cu (vacancy) rendre le CZTS de type P.

II.6.6. L'inconvénient majeur : le rendement :

Seul le faible rendement des cellules CZTS pose actuellement le problème [18].

II.6.7. Avantages de CZTS :

- ❖ Un gap de 1.5 eV.
- ❖ L'indice de réfraction est de 2.07.
- ❖ Le coefficient d'absorption est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} .
- ❖ Des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In en Ga) et d'autres toxiques (Se). En revanche, CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques. .
- ❖ Une efficacité de conversion énergétique plus de 6.77 %.

II.7. Conclusion :

Des couches minces de ZnO dopées Al avec différentes concentrations ont été déposées par le technique spray pyrolyse en, utilisant une solution aqueuse de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dopée avec le chlorure d'aluminium hydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) sur des substrats en verre.

Les couches minces déposés étaient reproductibles, adhérentes au substrat et homogènes. Les couches minces sont de nature poly-cristalline, l'orientation préférentielle des grains dans les couches minces de ZnO change de direction (002) à (100).

Les caractérisations optiques par UV-Visible se rejoignent et montrent que les couches minces sont transparentes dans le visible, elles absorbent dans le proche de l'UV.

À partir de ces résultats, on conclut que le dopage par Al permet d'obtenir des couche minces de ZnO avec des propriétés structurales et optiques adéquates pour être potentiellement appliquées en tant qu'électrodes conductrices et dans la construction d'un dispositif photovoltaïque.

L'utilisation de logiciel Scapes est très pratique et très utilisable par la communauté scientifique depuis sa mise en service. Les différentes étapes que nous avons décrit dans ce paragraphe nous a permis de bien comprendre le fonctionnement du logiciel et de l'exploiter par la suite dans notre simulation. Ainsi elle est nécessaire pour l'optimisation des structures des dispositifs photovoltaïques.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films”, *Journal of Crystal Growth*, **287**, 78–84,2006.
- [2] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films”, *Journal of Crystal Growth*, **287**, 78–84,2006.
- [3] H-m. Zhou, D-q. Yi, Z-m. Yu, L-r. Xiao, J. Li, “Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties”, *Thin Solid Films*, **515**, 6909–6914, 2007.
- [4] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado, “Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon”, *Journal of Crystal Growth*, **247**, 497- 504, 2003.
- [5] DERBALI, A. 'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) (Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2011).
- [6] S. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2005).
- [7] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F.Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya and H. Heinrich, “Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium”, *Applied Surface and Science*, **256**, 1895–1907, 2010.
- [8] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, F. Wu and C.Y. Kong, “Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of In doped ZnO thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, **484**, 575–579, 2009.
- [9] A. Debelle, “Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interraciaux dans des multicouches métalliques”, Thèse de l'Université de Poitiers, (2005) pp.14-24.
- [10] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen and X. Wang, “*Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films*”, *Journal of Crystal Growth* **220** (3) (2000) pp. 254-262.
- [11] E.S. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak and R. Esen, “*Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films*”, *Applied Surface Science*, **255** (2009) pp.6195-6200.

- [12] M. Ali Yıldırım and Aytunç Ates, “*Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films*”, Optics Communications 283 (2010) pp. 1370-1377.
Scaps.
- [14] Y. Bouznit and A. Henni, Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation." Materials Chemistry and Physics, 242-248, 233 (2019).
- [15] M.Istiaque Hossain ISTIAQUE HOSSAIN.Prospects of Cztssolar Cells from the perspective of material properties, Fabrication méthode and Current research challenges. Département of Physics, Université Brunei Darussalam, Gadong BE 1410, Negara Brunei Darussalam. Vol. 9, No. 6, June 2012, p. 231 – 242.
- [16] D Ouarda . Thème de Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄. Thèse de doctorat. Université Mentouri de CONSTANTINE 1.2013.
- [17] H Chen, Aron Walsh et al. 2011, “Compositional Dependence of Structural and Electronic Properties of (Cu₂ZnSn_s, Se₄)₄ alloys for Thin Film Solar Cells”.
- [18] Les cellules photovoltaïques, coeur des panneaux solaires30/09/2013 – Par Quenti Mauguit, Futura-Sciences (page 19-23).<http://www.futurasciences>.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et les caractérisations des couches minces d'oxyde Zinc dopé à l'aluminium (AZO). En se basant sur l'influence de la température de substrat T_S sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques a été réalisée au niveau du laboratoire LPCMA à l'université de Biskra.

III.1. Elaboration des couches minces de ZnO : Al

III.1.1. Procédure expérimentale :

III.1.1.1 Description du dispositif de dépôt :

Le matériel que nous avons utilisé pour déposer nos couches minces de l'oxyde de Zinc dopé l'aluminium (AZO) au niveau du laboratoire physique des couches minces et applications de l'université de Med Khider Biskra (LPCMA), est un bâti du technique spray pneumatique, ce dernier est illustré sur la figure suivante



Figure III.1 : schéma du banc de déposition de couche mince par le technique spray pneumatique.

1. Support d'atomiseur
2. Atomiseur
3. Résistance
4. Porte substrat
5. Régulateur de température
6. Disjoncteur
7. Compresseur

8. Thermocouple

La technique de préparation d'une couche mince d'oxyde d'indium non dopée et dopée par le procédé spray pneumatique comprend trois étapes :

- ✓ Nettoyage du substrat
- ✓ Préparation chimique de la solution de précurseur.
- ✓ Tirage sur le substrat, puis recuits pour aboutir au matériau densifié

III.1.1.2 Préparation des substrats :

a. choix du substrat de dépôt :

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO (α (verre) = $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α (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, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

b. Nettoyage du substrat :

Nous avons utilisé des substrats en verre et dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces AZO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Papiers hygiéniques.
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'alcool (acétone).
- un bain d'eau distillée.
- un bain d'éthanol.
- Séchoir.

Le dégraissage dans chaque bain dure cinq minutes et il est suivi par un rinçage dans de l'eau distillée. On sèche la lame en la remontant très doucement du bain. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toutes contaminations.

III.1.1.3 Préparation des solutions :

Les couches minces de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al) ont été préparées à partir de l'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est utilisé comme source de ZnO et le nitrate d'aluminium hydrate ($\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) comme source d'Al, selon une concentration molaire de

la solution égale à 0,1M. Un ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCL) est nécessaire pour assurer le maximum de dissolution, l'ensemble est agité pendant 1h.

Tableau III.1 : Propriétés physique d'acétate de zinc et nitrate d'aluminium

Zn(CH₃COO)₂ · 2 H₂O	AlN₃O₉.9H₂O
Formule :	Formule :
Forme : Solide.	Forme : Solide.
Couleur : Blanc.	Couleur : Blanc
Point de fusion : 237 °C.	Point de fusion : 73 °C
Masse molaire : 219,493 g/mol.	Masse molaire : 375.13 g/mol.
Densité à 20 °C: 1,74 g/cm³.	Densité à 20 °C: 1,72 g/cm ³ .
Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l.	

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

Tableau III.2 : Récapitulation des conditions de travail expérimental.

Molarité (mol/l)	Distance bec-substrat (cm)	Temps de dépôts (min)	Taux de dopage (wt.% Al)	Température de substrat (°C)
0.15	17	3	1	350
				400
				450
				500

III.1.1.4 Dépôt des couches minces :

Pour obtenir une couche mince bien déposée on a utilisé la procédure spray pneumatique, cette dernière subit une série des étapes :

- 1- On a réglé le détecteur de température choisi 350-500°C pour chauffer le substrat pour éviter le choc thermique.
- 2- Après ça on met la solution dans une injection pour remplir le pot de spray pneumatique.
- 3- A l'aide de compresseur des fines gouttelettes sont pulvérisés sur le substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de solution, où le

solvant s'évapore en raison la température est très élevée et la couche ZnO : Al sous forme à la surface du substrat.

III.2. Résultats expérimentale des couches minces AZO (1wt % Al)

III.2.1 Propriétés structurales :

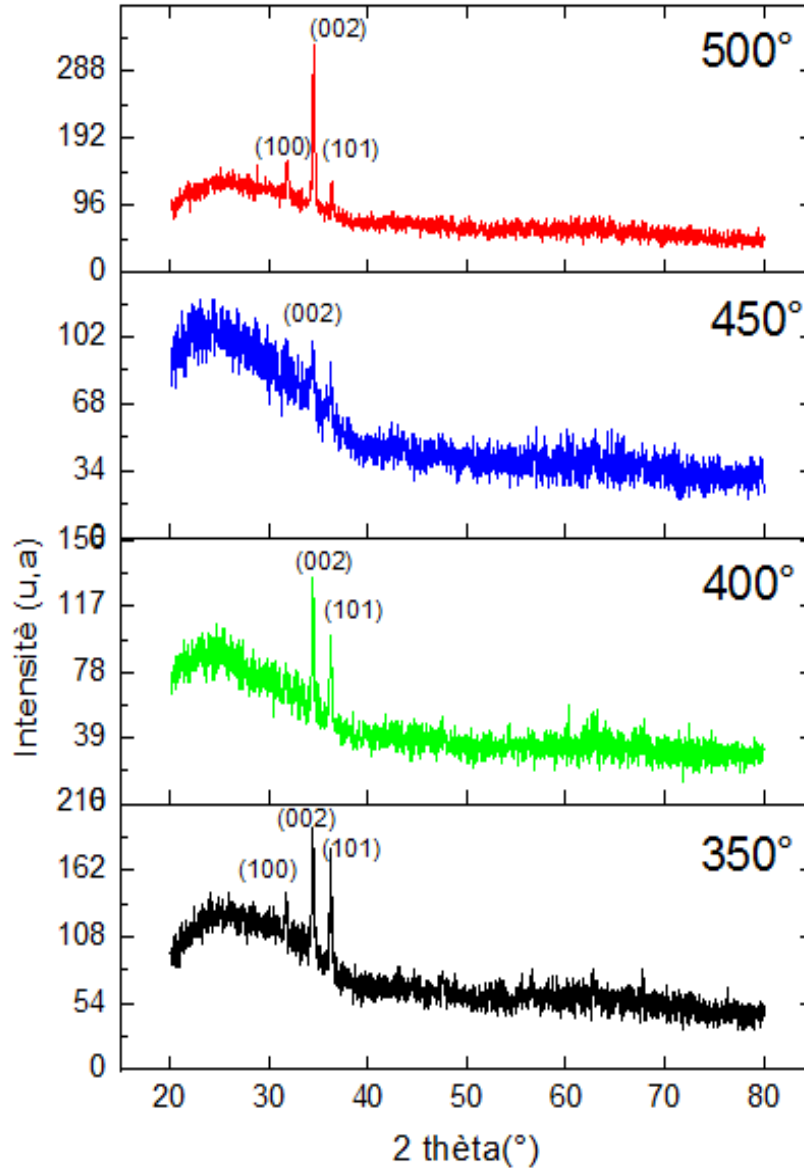


Figure III.2. Diffractogrammes des rayons X des couches minces ZnO (1wt % Al)

La figure III.2 montre le diagramme de diffraction des rayons X des films AZO préparées à différents température de substrat 350°C, 400°C, 450°C, 500°C. Tous les pics de diffraction observés confirment la structure hexagonale ZnO (JCPDS numéro 36-1451). Tous les films préparés présentent une orientation préférée suivant la direction (002) Sant 450C°, ce plan est

caractérisé par une faible énergie de formation ce qui explique la facilité de cristallisation suivant cette direction. L'intensité des pics de diffraction varie clairement avec la variation de la température de substrat, c'est intéressant de noter que l'intensité du pic (002) est maximale pour les films préparés à 500°C, Ceci peut être expliqué comme suit : l'énergie thermique acquise par la gouttelette est suffisante pour effectuer une vaporisation du solvant, c'est-à-dire, la réaction hétérogène se produit juste à la surface du substrat [1].

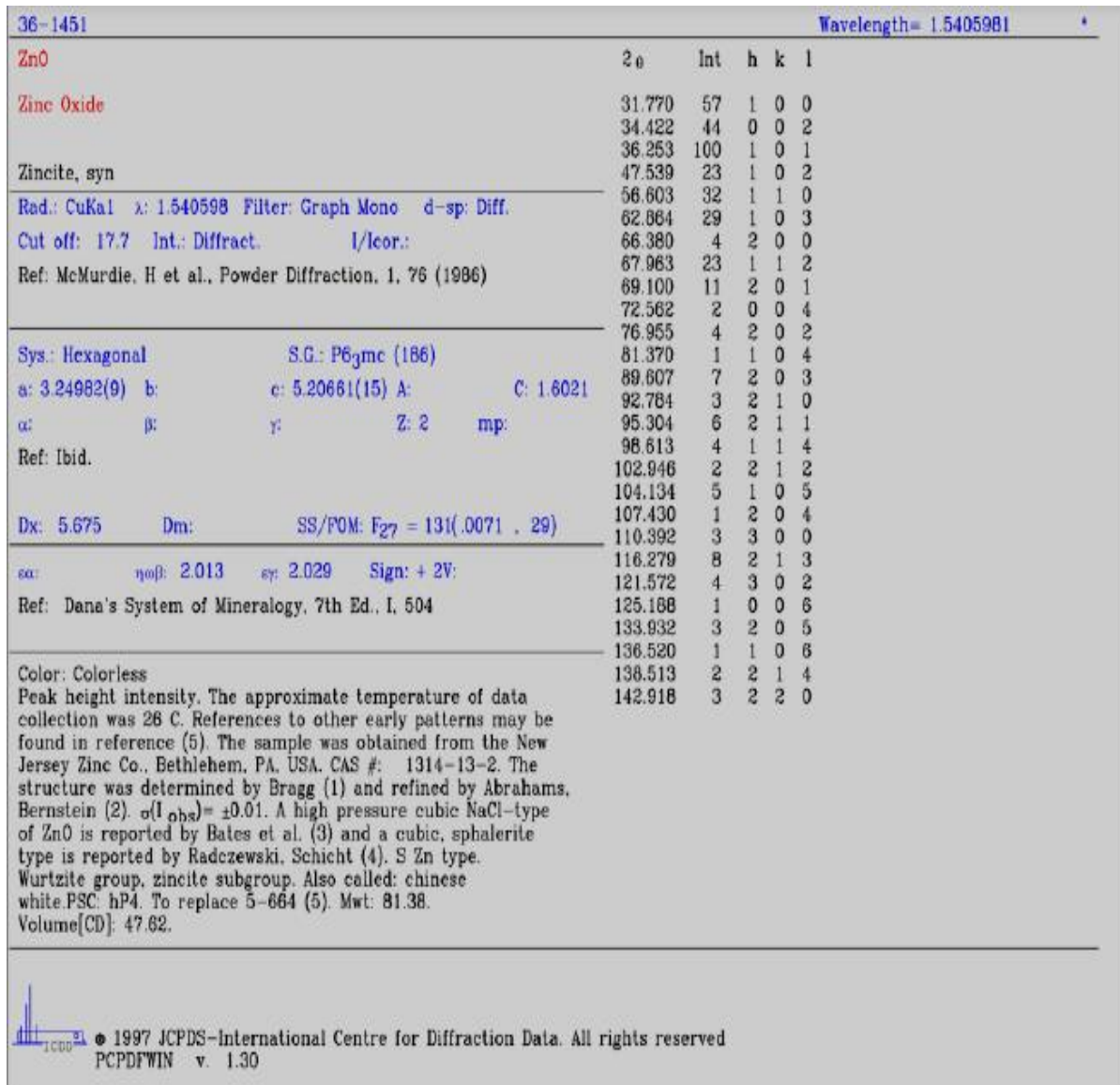


Figure III.3 : Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO.

La figure III.4 montre la variation de la taille moyenne des cristalline en fonction de la température du substrat. La taille moyenne des cristallins est déterminée en utilisant la formule de Scherrer (voir le chapitre II) :

La taille des cristallites variait de 14,5 à 43.65 nm, ce qui est en bon accord avec d'autres études [23], cette variation peut être due au processus de cristallisation dans les films déposés. D'autre part, on peut voir qu'avec une augmentation de la température du substrat à 500°C, la déformation diminue tandis que la taille des cristallines croissantes, ce qui montre la réduction de la concentration des imperfections du réseau [4].

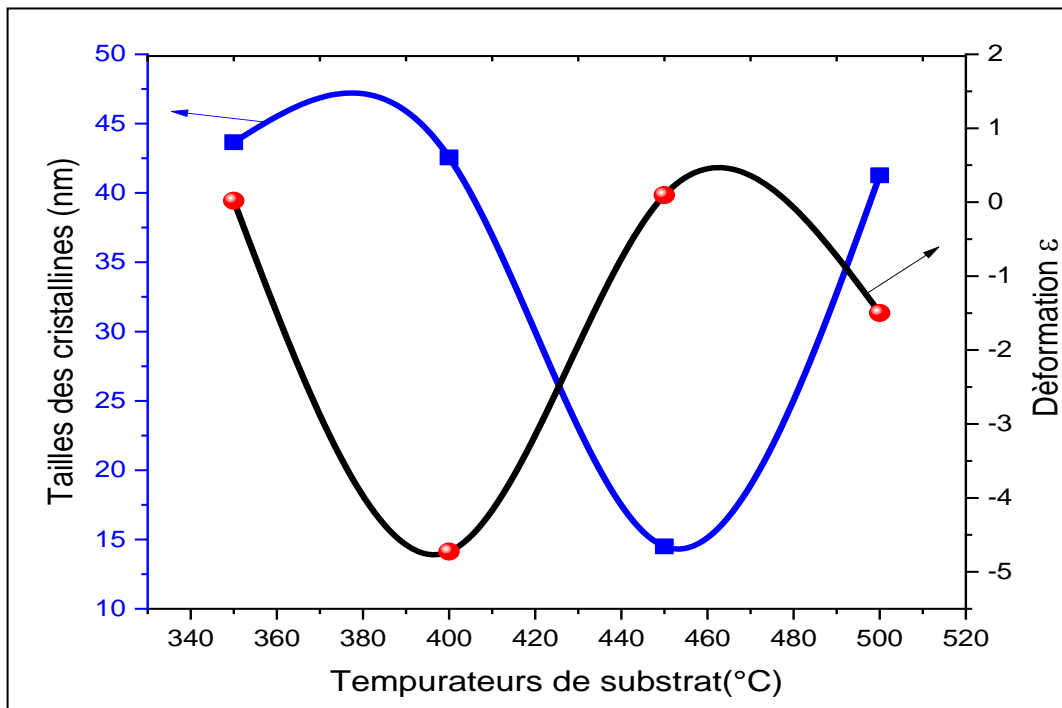


Figure III.4 : Variation de la taille moyenne des cristallines D et déformation en fonction de la température de substrat ($^{\circ}\text{C}$).

La taille des cristallines (G), paramètre de maille (a , c), déformation (ϵ) et dislocation sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : les paramètres structuraux des films AZO.

Températures ($^{\circ}\text{C}$)	350	400	450	500°	
Tailles moyen des cristallines (nm)	43.6510	42.6579	14.5	41.2746	
Déformations	0,01920	-4,7255	0,9060	-1,4982	
Dislocation (GPa)	-4.473	1100,999	-232.904	349,097	
Paramètres de la maille	a (nm)	0.32541	0.30049	0	0.32455
	c (nm)	0.52074	0.49600	0.52110	0.51855

III.1.2. Propriétés optiques :

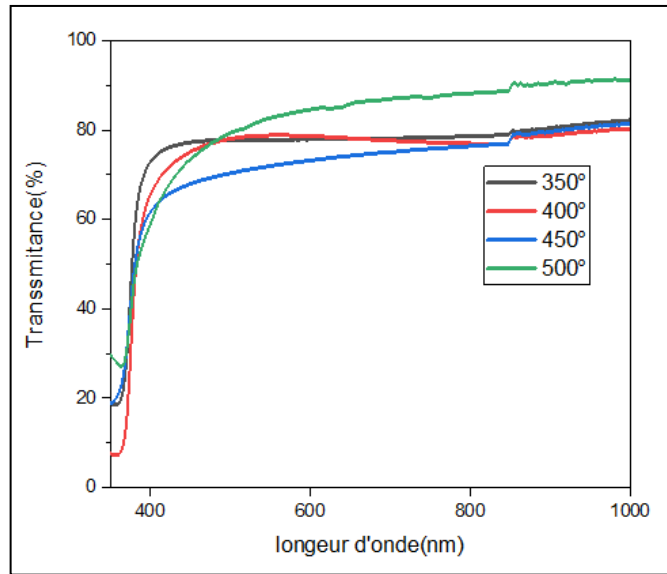


Figure III.5 : Spectres de transmittance optique obtenus pour les couches minces AZO élaborées à différentes températures (°C).

La Figure III.5 montre la transmission optique des couches minces AZO avec différentes températures de substrat (350 - 400 - 450 - 500 °C) dans la gamme de longueurs d'onde 350-1000 nm. Tous les films sont totalement transparents dans le domaine visible. Les variations de températures influencent de manière significative la transmittance optique de nos échantillons. Elle est de l'ordre de 75% à 350°C et elle dépasse 85% à 500°C. Cette augmentation de la transmittance est attribuée à l'uniformité, la bonne adhérence, la bonne cristallinité et de l'amélioration des arrangements de réseau [15].

A partir des courbes de transmission obtenues, nous pouvons déterminer le gap optique. La méthode choisie pour déduire la valeur du gap est la première dérivée de la transmittance ainsi détaillée dans le chapitre II. Sur la figure III-6, nous avons rapporté la variation du gap optique des films AZO pour différents température de substrat.

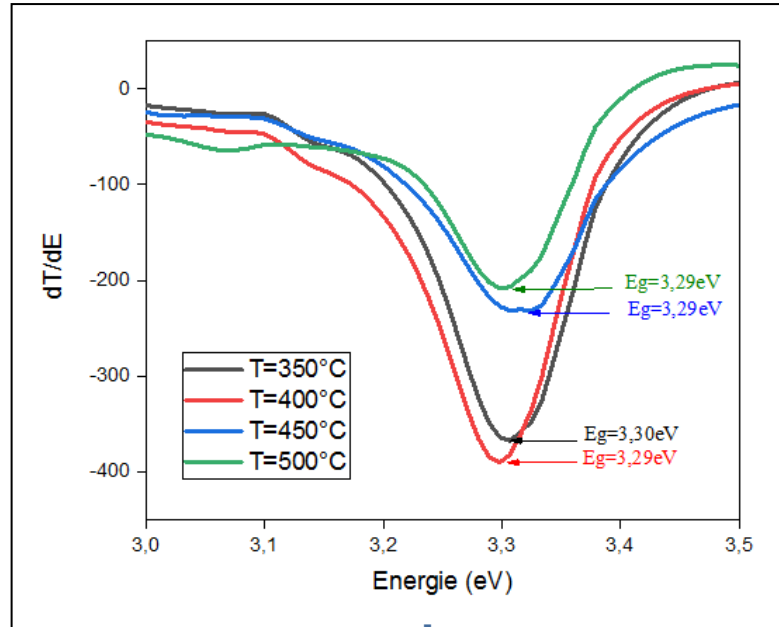


Figure III-6 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée.

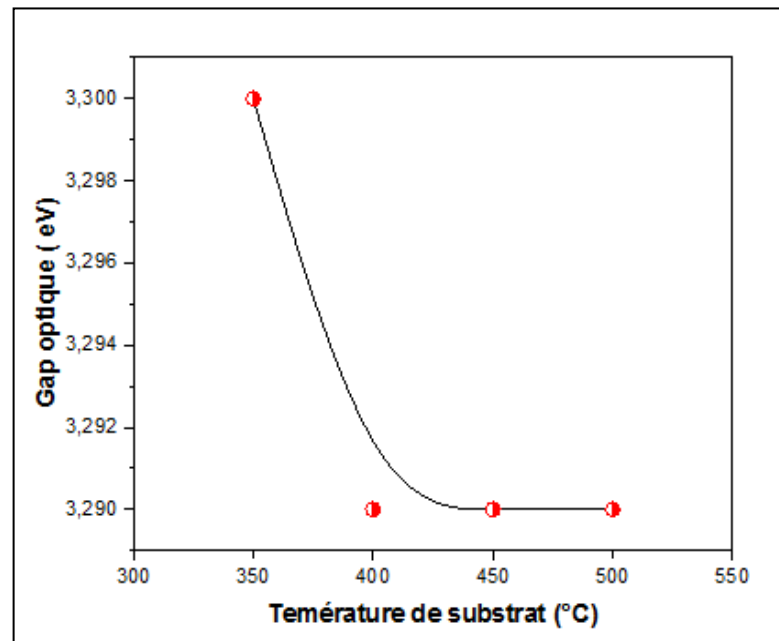


Figure III-7 : Variation du gap optique des couches minces AZO élaborées à différentes température de substrat

La figure III.7 montre que la variation de la bande interdite en fonction de la température du substrat. Il est évident que lorsque la température est élevée jusqu'à 500° C, l'énergie de la

bande interdite diminue à 3.29 eV. Ce résultat est observé par M. Mohamedi et [3]. Cette

diminution est due à l'amélioration de la cristallinité de ces films. Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt.

III.1.3. Propriétés électriques :

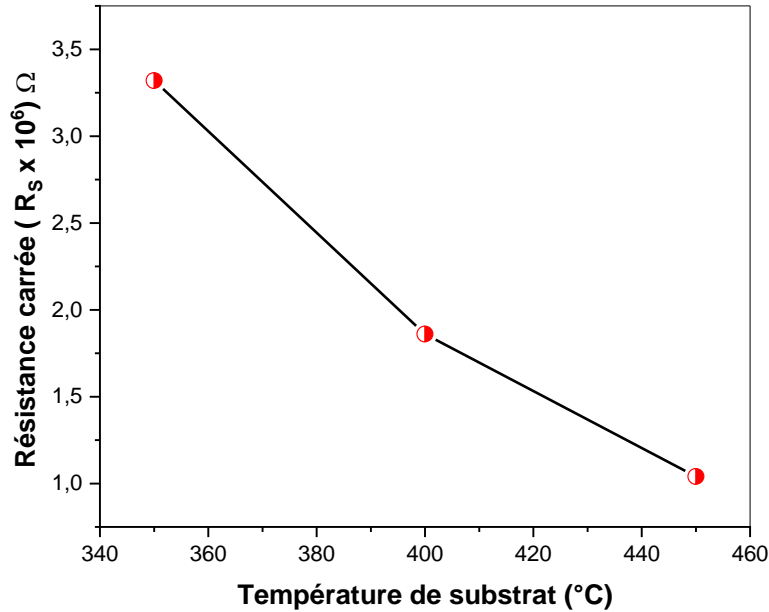


Figure III.7 L'effet de la température de substrat sur la résistance carrée des couches minces d'AZO

La figure III.7 montre la variation de résistance carrée en fonction de la température de substrat pour les films AZO (1 wt % Al). La résistance carrée R_s des films ITO diminuait lorsque la température de substrat était augmentée de 350 à 450 ° C. La résistance minimale est de $1,04 \times 10^6 \Omega$ à 450 ° C. L'amélioration des cristallines et la croissance des grains avec la température de substrat (voir la figure III.3) et les joints de cristallites diminuent, la concentration et la mobilité des porteurs ont également augmenté, ce qui conduit à la réduction de la résistance carrée des films minces. D'autre part, la résistance des couches d'AZO est diminuée en raison de la contribution des ions Al^{+3} dans les sites substitutionnels des ions Zn^{+2} . Danc la concentration de porteurs de charge augmente et libérant des électrons de plus dans la bande de conduction.

III.2. simulation de la cellule solaire AZO/CdS/CZTS :

III.2.1 cellule utilisé :

Dans ce travail on a fait la simulation d'une cellule solaire à base de CZTS. Les paramètres de la couche AZO utilisée dans le simulateur SCAPS 1D sont ont été extraites du travail expérimental résumé dans la première partie de ce chapitre.

La structure de notre cellule est la suivante AZO/CdS/CZTS comme il est illustré sur la figure III.8.

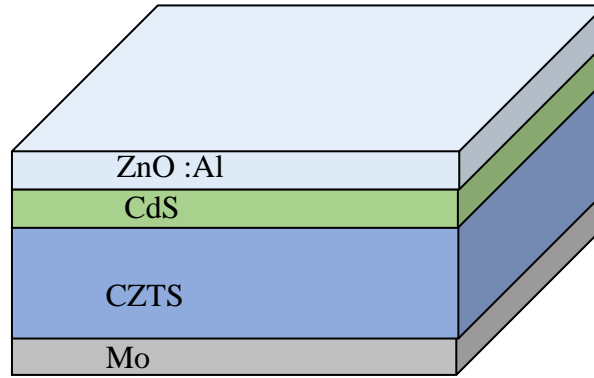


Figure III.8 : La structure de notre cellule est la suivante AZO/CdS/CZTS.

III.2.2 paramètres de chaque couche :

	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

Tableau III.4 : les paramètres de chaque couche des films AZO.

III.2.3. Résultats est discussion

Les caractéristiques électriques de la cellule solaire CZTS en fonction de la température de la déposition de la couche ZnO : Al sont regroupées sur le tableau suivant :

Température(°C)	Voc(mV)	Jsc(mA/cm ²)	FF%	Rendement%
-----------------	---------	--------------------------	-----	------------

350	1.0795	27.974	74.16	22.40
400	1.0801	28.001	74.97	22.67
450	1.0803	28.028	75.11	22.74

En remarque qu'il y a une amélioration dans les valeurs de Voc, Jsc, FF et le rendement de la cellule. Cette amélioration peut être expliquée par l'augmentation de la concentration des porteurs causée par l'augmentation de la température de déposition de la couche AZO.

Annexe

Annexe 1

Les différents paramètres que nous avons utilisés dans le chapitre III sont :

1. Courant de court circuit I_{sc} :

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

2. Tension de circuit ouvert V_{oc} :

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul.

3. Facteur de forme FF :

Le nom 'facteur de forme ' ou facteur de remplissage dérive de la représentation graphique précédente, il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{V_m \cdot J_m}{I_{sc}V_{oc}} \dots\dots\dots (3)$$

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.

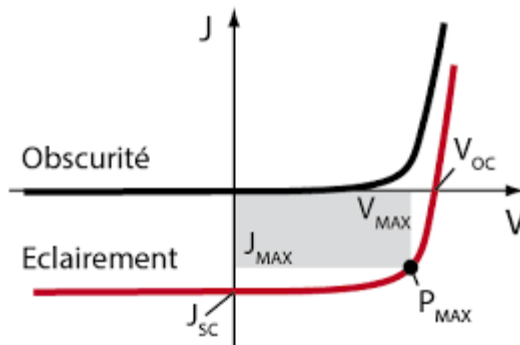


Figure 1. : La caractéristique $I=f(V)$

4. 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 :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \dots\dots\dots (4)$$

Conclusion générale

Coclusion générale :

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces

d'AZO déposées par la technique spray pneumatique.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al) ont été préparées à partir de l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4 \cdot Zn \cdot 2H_2O$) est utilisé comme source de ZnO et le nitrate d'aluminium hydrate ($AlN_3O_9 \cdot 9H_2O$) comme source ; selon une concentration molaire de la solution égale à 0,1M , distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 17 cm et L'effet de la température de déposition à (350-400-450-500)(°C). Le taux de dopage fixé dans ce travail est : 1wt.% Al.

Nous avons caractérisé ces couches minces d'oxyde de Zinc dopé Al par des méthodes variées :

- La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale,
- La spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.
- La méthode des quatre pointes pour mesurer la conductivité électrique de nos couches.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de ZnO en fonction de différents température avec les différentes caractérisations sont :

L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces AZO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite poly-cristalline avec une orientation préférentielle (002). La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre que la couche dopée à 1% présente la taille des cristallites la plus grande variait de 14,5 à 43.65 (nm).

L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour

de 75- 85%. La largeur de la bande interdite est variée entre 3.29 à 3.30 eV.

La caractérisation électrique montre qu'améliore la conductivité électrique la meilleure conductivité électrique pour le film AZO

Dans ce travail nous avons utilisé la simulation numérique pour l'étude des caractéristiques

d'une cellule solaire a base de CZTS. Nous avons aussi optimisé les paramètres physiques et électriques d'une structure spécifique de cellule solaire à base de CZTS pour obtenir un rendement de conversion électrique maximal.

La modélisation et la simulation ont été faites par la dernière version du logiciel SCAPS1D, pour étudier les performances des cellules solaires à base de (CZTS). Nous avons évalué, dans un premier temps, la densité du courant de court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF et le rendement électrique η pour une structure typique de ZnO/CZTS. La connaissance de la densité du photo-courant nous a permis de remonter aux courbes (J-V) d'une cellule solaire et ses différentes caractéristiques (J_{sc} , V_{oc} , FF , η)

Et comme conclusion de ce travail on peut dire que ce présent mémoire est de faire une modélisation de l'effet de la température de déposition de AZO d'une cellule solaire à base de CZTS en vue d'optimiser par simulation en utilisant le logiciel SCAPS 1D .

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] N.Hamani, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique*, thèse doctorat , université de Biskra 2021
- [2] 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* 81 (2018) 38–43
- [3] 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.
- [4] A. Ashor, N. El-Kadry, M.R. Ebid, M. Farghal, A.A. Ramadan, *Thin Solid Films* 279 (1996) 242.
- [5] B. kheira these doctorat, *Elaboration and characterization of SnO₂: In thin films deposited by spray pyrolysis technique*, université de Biskra (2020)
- [6] W.Aouina, *Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs nanostructurés de ZnO dopé Al*, mémoire master, université Mohamed boudiaf M'sila. 2017 .

Liste de symboles

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>
E_g	Largeur de la bande interdite (gap)
$\rho(x)$	Densité de charges électriques
$\alpha(\lambda)$	Coefficient d'absorption.
J	Densité de courant de sortie de la cellule
J_{sc}	Courant de court-circuit
N_A, N_D	Concentration des atomes accepteurs et des atomes donneurs respectivement
μ_n, μ_p	Mobilité des électrons et des trous respectivement
T	Température de la cellule
R_s	Résistance série
V_{co}	Tension de circuit ouvert
FF	Facteur de forme
η	Rendement de conversion

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé des échantillons des couches minces d'oxyde de zinc, qui ont été dopés a Al, à la différente température (350-400-450-500) (°C), où nous avons déposé ces couches sur des substrats en verre à utilisant le technique spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la température de ZnO par Al des propriétés structurales, optiques et électriques.

Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode de quatre points.

Les spectres obtenus par la diffraction des rayons X ont montré que Les couches minces déposées sont d'une poly-cristalline et ont une structure hexagonal du type n.

Les mesures optiques ont montré que la transmittance est de l'ordre de 75% à 350°C et elle dépasse 85% à 500°C dans le domaine visible, et valeur de la bande interdite Eg comprise (3.29eV) respectivement. La conductivité maximale mesurée est 1.00444 ($\Omega \cdot \text{Cm}$)-1. Pour une concentration de 1% d'AZO.

Mots clés : AZO. Couches minces, spray pneumatique, dopage à l'Al

ملخص :

في هذا العمل ، قمنا بإعداد وتمييز عينات من الطبقات رقيقة من أكسيد الزنك ، تم تشويبها بـ Al ، عند درجات حرارة مختلفة (350-400-450-500 درجة مئوية) ، حيث وضعنا هذه الطبقات على ركائز زجاجية باستخدام تقنية الرش الهوائي. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة حرارة أكسيد الزنك بخواص Al التركيبية والبصرية والكهربائية.

لتمييز هذه العينات ، استخدمنا العديد من التقنيات ، مثل حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية وطريقة النقاط الأربع. أظهر الأطياف التي تم الحصول عليها عن طريق حيود الأشعة السينية أن الطبقات الرقيقة المودعة متعددة البلورات ولها هيكل سداسي من النوع n. أظهرت القياسات البصرية أن النفاذية تبلغ حوالي 75% عند 350 درجة مئوية وتتجاوز 85% عند 500 درجة مئوية في النطاق المرئي ، وقيمة فجوة النطاق Eg متضمنة (3.29 eV) على التوالي. الموصلية القصوى المقاسة هي 1.00444 ($\Omega \cdot \text{Cm}$)-1 لتركيز 1% AZO.

الكلمات الرئيسية: AZO. أغشية رقيقة ، بخاخ هوائي ، المنشطات

Abstract :

In this work, we prepared and characterized samples of the layers thin layers of zinc oxide, which were doped with Al, at the different temperature (350-400-450-500) (°C), where we deposited these layers on glass substrates using the pneumatic spray technique. The aim of this work is to study the effect of ZnO temperature by Al structural, optical and electrical properties. To characterize these samples, we used several techniques, such as X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and the four-point method. The spectra obtained by X-ray diffraction showed that the thin layers deposited are polycrystalline and have an n-type hexagonal structure. The optical measurements showed that the transmittance is about 75% at 350°C and it exceeds 85% at 500°C in the visible range, and band gap value Eg included (3.29eV) respectively. The maximum measured conductivity is 1.00444 ($\Omega \cdot \text{Cm}$)-1. For a concentration of 1% AZO.

Keywords: AZO. Thin films, pneumatic spray, Al doping.