

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : Science de la Matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: BENNACEUR Abdelbaki

Intitulé

Elaboration et caractérisation des couches
minces de ZnO et ZnO :Ag par
électrodéposition

Soutenu le : 13 /06/ 2017 devant le jury composé de:

Miloud Ibrir	MCA	Univ. Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Omar Meglali	MCB	Univ. Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Samir Hamrit	MCB	Univ. Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur
Abdelhafid Mahroug	MCB	Univ. Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016 /2017

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté de mener à bien mon travail, ma famille de m'avoir soutenue, supporté pendant mon cursus universitaire.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ma profonde gratitude à Mr Meglali Omar Maître de conférences à l'université de M'sila, pour m'avoir encadré, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Miloud Ibrir Maître de conférences à l'université de M'sila, pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Hamrit Samir et Mahroug Abdelhafid, Maîtres de conférences à l'université M'sila pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Kamel Seghiriet Mounir pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein du Laboratoire, Science de la nature et de la vie.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire.

Merci

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur l'énergie photovoltaïque & Etude bibliographique sur le ZnO

Partie 1

Généralités sur l'énergie photovoltaïque

I.1.1 Contexte énergétique et environnemental actuel	4
I.1.2 Le rayonnement solaire	6
I.2.3 L'énergie photovoltaïque	7
I. 1.3.1 Historique de l'effet photovoltaïque	7
I. 1.3.2 Définition de la cellule photovoltaïque	9
I.1.3. 3 Principe de l'effet photovoltaïque	9
I.1.4 Les paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque	12
a) Courant de court-circuit I_{CC}	13
b) Tension en circuit ouvert V_{CO}	13
c) Puissance de la cellule P	13
d) Puissance maximale P_{max}	14
e) Puissance maximale idéale $P_{max\ idéal}$	14
f) Facteur de forme F_F	14
g) Le rendement η	15
I.1.5 Quelques images photographiques des cellules solaires de deuxième génération	15
I.1.6 Quelques images photographiques des cellules solaires de troisième génération	16
I.1.7 Inconvénients de l'énergie photovoltaïque	17

Partie 2

Etude bibliographique sur le ZnO

I. 2.1 Introduction	18
---------------------------	----

I.2.2 Propriétés structurales de ZnO	18
I.2.3 Structure électronique des bandes	22
I.2.2.4 Propriétés optiques et luminescence	23
I.2.4 Propriétés électriques	24
I.2.5 Différents types de défauts dans le ZnO	26
I.2.6 Intérêt technologique de ZnO non dopé et dopé en Ag.....	27
I.2.7 Applications photovoltaïques des couches minces de l'oxyde de zinc.....	27
I.2.8 Conclusion.....	28
Références du chapitre I	29

Chapitre II : Les Méthodes de dépôt & Techniques de Caractérisations

Partie 1

Les méthodes de dépôt

II.1.1 Introduction	32
II.1.2 Définition d'une couche mince.....	32
II.1.3 Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO	32
II.1.3.1 Électrodéposition	32
II.1.3.1.1 Définition.....	33
II.1.3.1.2 Principe d'électrodéposition et la loi de Faraday.....	33
a) Dans l'anode.....	36
b) Dans la cathode.....	36
II.1.3.1.3 Mécanisme d'électrodéposition	36
II.1.3.1.4 Les avantages de l'électrodéposition	37
II.1.3.1.5 Les inconvénients de l'électrodéposition.....	38

Partie 2

Techniques de caractérisations

II.2.1 Introduction.....	39
II.2.2 Les techniques de caractérisation.....	39
II.2.2.1 Diffraction de rayon X	39

a) Principe de la technique.....	39
II.2.2.2 La spectroscopie UV- visible	43
a) Calcul du gap optique E_g (modèle de Tauc)	44
II.2.3 Conclusion	45
Références bibliographiques	46

Chapitre III : Procédure expérimentale & Discussion des résultats expérimentaux

Partie 1

Procédure expérimentale

III.1.1 Introduction	47
III.1.2 Procédure expérimentale	47
III.1.2.1 Montage expérimental utilisé	47
III.1.2.2 Préparation et choix des substrats	48
a) Nettoyage des substrats	48
III.1.2.3 Préparation des solutions de dépôt (les solutions électrolytique).....	49
III.1.2.4 Recuit thermique	50
III.1.2.5 Conditions expérimentales de dépôt.....	50
a) La première série (Dépôt de ZnO).....	50
b) La deuxième série (Dépôt de ZnO dopé en Ag)	51

Partie 2

Résultats expérimentaux et discussions

III.2.1 Introduction	53
III.2.2 Effet du recuit thermique sur la couleur des échantillons	53
III.2.3 Résultats des caractérisations	53
III.2.3.1 Estimation théorique de l'épaisseur.....	53
III.2.3.2 Caractérisation structurale	54

a) Diagramme de diffraction du substrat vierge (avant dépôt)	54
b) Effet du temps de recuit.....	55
III.2.3.3 Caractérisation optique	59
III.2.4 Effet du dopage en Ag sur les propriétés de ZnO.....	61
Références bibliographiques	62
Conclusion Générale	66

Liste des Figures et des Tableaux

Figures

Chapitre I : Généralités sur l'énergie photovoltaïque

Figure I.1 : Répartition de la production mondiale d'électricité en fonction de l'énergie primaire qui a été utilisée. Réalisé d'après les données de l'IEA [1].

Figure I.2 : Variation spectrale de la puissance émise par le soleil: AM0 ; AM1; AM1,5 [5].

Figure I.3: Définition du nombre d'aire masse AM [6].

Figure I.4: Cellule de première génération, monocristalline (a) et polycristalline (b) [12].

Figure I.5: Evolution du niveau de Fermi E_F en fonction du type de dopage du semi-conducteur [13].

Figure I.6: Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n [13].

Figure I.7: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement [15].

Figure I.8: Modules verre-verre au Telluride de Cadmium CdTe, efficacité de 9 à 11% [12].

Figure I.9: Façade en CIGS au Pays de Galles, efficacité de 8,5% [12]

Figure I.10 : (a) : Module photovoltaïque souple au silicium amorphe α Si triple jonction pour une efficacité de 6,5 % (photo Unisolar) [12].

(b): Module combinant technologie microcristalline et amorphe pour une efficacité de 8,5 % (photo Phoenix Solar) [12].

Figure I.11 (a): Sac-à-dos incorporant un module de technologie organique DSC [12].

(b): Cellule DSC (Dye Sensitized Cell) coupe explicative [12].

Figure I.12 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a): hexagonal wurtzite, (b): cubique zinc blende et (c) : cubique rocksalt; ($\bullet$ atome de zinc ; $\circ$ atome d'oxygène).

Figure I.13: La structure cristallographique de ZnO [24].

Figure I.14 : Structure hexagonale Wurtzite de ZnO l'axe c perpendiculaire à la surface [32].

Figure I.15 : Structure des bandes d'énergies de ZnO [34].

Chapitre II : Les Méthodes de dépôt & Techniques de caractérisations

Figure II.1: Méthodes générales pour déposer une couche mince.

Figure II.2: Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M.

Figure II.3. Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition [25].

Figure II.4 : Schéma descriptif du principe de la diffraction de rayons X.

Figure II.5 (a): Principe d'une diffraction à deux cercles [33]. **(b):** L'appareil utilisé pour diffracter les couches élaborées.

Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre III : Procédure expérimentale & Discussion des résultats expérimentaux

Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des échantillons.

(1) Générateur de tension, **(2)** : Plaque chauffante, **(3)** : cellule électrolytique et **(4)** : fils de connexion.

Figure III .2 : Représentation de la cellule électrolytique; **(1):** cathode (substrat) **(2):** Anode (plaque en platine) et **(3)** : Bain électrolytique.

Figure III.3 : Image photographique des substrats utilisés pour déposer les échantillons (ITO+Verre).

Figure III. 4: Image photographique du four thermique Nabertherm (More Than Heat 30-3000 °C).

Figure III. 5 : Images photographiques des couches minces de ZnO déposées sur l'ITO, **(a)** : avant le recuit thermique et **(b)** : après le recuit thermique.

Figure III. 6 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour un film de ZnO déposé pendant 45 minutes.

Figure III.7: Spectre de diffraction des rayons X du substrat ITO avant dépôt.

Figure III. 8 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince de ZnO déposée sur le substrat d'ITO après recuit thermique à 550 °C durant; **(a):** 30, **(b):** 45 et **(c)** : 60 min.

Figure III. 8 (d): Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince de ZnO déposée sur le substrat d'ITO après recuit thermique à 550 °C durant 75 min.

Figure III. 9 : Variation de la taille moyenne des cristallites et l'intensité du pic (002) I_{002} en fonction du temps de recuit.

Figure III. 10 : Variation de la densité de dislocation et les microdéformations en fonction du temps de recuit.

Figure III. 11 : Variation du paramètre de maille c en fonction du temps de recuit. La ligne en pointillée représente la valeur c donnée dans la carte JCPDS.

Figure III.12: Variation de la transmittance optique T en fonction de la longueur d'onde d'irradiation λ des films élaborés en fonction du temps de recuit ; **(a)** : 30, **(b)** : 45, **(c)** : 60 et **(d)** : 75 min.

Figure III.13: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) pour différents temps de recuit; (a): 30, (b): 45, (c): 60 et (d): 75 min.

Fig. III. 14: Variation de l'énergie de gap E_g des films élaborés en fonction du temps de recuit.

Figure III. 15: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO déposées sur le substrat d'ITO et dopées en fonction de la concentration d'argent; (a) : 5 % et (b) : 5 % (molaire).

Figure III. 16 : Comparaison des positions du pic (101) pour les échantillons (a): A_7 (7% en Ag), (b) : A_5 (5% en Ag) et (c) : ZnO non dopé (0% en Ag)

Figure III. 17 : Comparaison des positions des deux pics (002) et (101) pour les échantillons A_5 (5% en Ag) et A_7 (7% en Ag).

Tableaux

Chapitre I : Généralités sur l'énergie photovoltaïque & Etude bibliographique sur le ZnO

Tableau I.1 : Les dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque [8,9].

Tableau I.2: Quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau I.3: Quelques propriétés de la structure Wurtzit et de la structure cubique de ZnO.

Tableau I.4: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO .

Tableau I .5 : Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

Tableau I.6 : Quelques propriétés optiques de ZnO .

Tableau I.7 : Quelques propriétés électrique de ZnO.

Chapitre III : Procédure expérimentale & Discussion des résultats expérimentaux

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de dépôt de la première série: effet du temps de recuit.

Tableau III .2 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de dépôt de la deuxième série d'échantillon ZnO: Ag: effet de la concentration de Ag.

Tableau III.3 : Positions des pics (100) et (002) et leurs distances interréticulaire, les paramètres de maille a et c pour les deux échantillons (5% et 7% en Ag (molaire)).

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, l'électricité mondiale est principalement produite à partir de l'énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz) [1]. Cependant, en raison de la diminution des ressources fossiles et de l'augmentation des besoins en électricité, il est devenu urgent de développer de nouvelles méthodes de production d'énergie. De nombreuses énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolienne, géothermie, etc.) ont donc été étudiées et développées ces dernières années. Parmi toutes ces énergies, celle fournie par le soleil qui présente l'avantage de pouvoir couvrir les besoins en électricité de la population mondiale. Cette énergie repose sur le principe de l'effet photovoltaïque, qui consiste à convertir l'énergie émise par le soleil en électricité. Actuellement, les cellules photovoltaïques les plus performantes (ayant un rendement supérieur à 20 %) sont à la base des composées semiconducteurs inorganiques [2], comme le silicium. Le coût de production de ce type de cellules reste toujours trop élevé. Les cellules solaires en couches minces sont l'une des solutions proposées pour diminuer le coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque. L'oxyde de zinc ZnO appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (les TCO). Sa non toxicité, son abondance dans la nature, sa transmittance élevée dans la région visible et son gap qui est direct est optimale, font de lui un matériau fortement recommandé pour la fabrication de la couche fenêtre de la cellule solaire en couche mince. Les propriétés électriques et optique de ZnO peuvent être améliorées en ajoutant des dopants du groupe III et VII, tel que Al, B, In, Ga et F [3]. Lorsque le ZnO dopé en argent Ag est utilisé comme film d'oxyde conducteur transparent (TCO), il présente plusieurs propriétés structurales, optique et électriques avantageuses des dopées métalliques ZnO tels que Al, Ga, Y, Mn, Cu, Ag etc [4].

Diverses méthodes ont été utilisées pour synthétiser et préparer des films de ZnO tels que la pulvérisation magnétron (RF) [5], spin coating [6], sol-gel [7], ablation laser pulsé [8], spray pyrolyse [9], et l'électrodéposition. Par rapport aux autres techniques de dépôt, l'électrodéposition est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre, avec une possibilité de déposer des larges surfaces. Ces caractéristiques, font de l'électrodéposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer les différentes couches constituant de la cellule solaire.

Dans le présent travail, nous avons déposé deux séries d'échantillons de ZnO sur des substrats d'ITO par la méthode d'électrodéposition à partir des solutions aqueuses. Les échantillons de la première série ont subi un recuit thermique à une température de 550°C durant différents temps (de 30 à 75 min). Les échantillons de la deuxième série sont dopés avec différentes

concentrations de l'argent Ag. Après les traitements thermiques, les films sont caractérisés par la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV- visible.

Le manuscrit de ce mémoire est organisé en trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à la présentation des généralités sur l'énergie photovoltaïque et différents types de cellules solaires. La deuxième partie est consacrée pour la présentation d'une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc ZnO, notamment ces propriétés structurales, optiques et électriques.

Le deuxième chapitre est organisé également en deux parties, la première partie est une description des méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO. Et comme notre travail porte sur l'élaboration des films par la technique d'électrodéposition, cette dernière sera présentée avec plus de détails. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons le principe des techniques expérimentales de caractérisation des films élaborés à savoir la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-visible ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats obtenus.

La première partie du troisième chapitre est consacrée pour la description de la procédure expérimentale suivie pour la préparation des couches ainsi que la présentation des conditions expérimentales fixées pour l'élaboration des deux séries d'échantillons ; ZnO et ZnO dopé en argent. L'effet du temps de recuit et la concentration de Ag sur les propriétés structurales et optiques des couches élaborées sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où nous citons les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Références de l'introduction générale

- [1] International Energy Agency (IEA), Key world energy statistics (2011).
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 20 (2012) 606.
- [3] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, Superlattices Microstruct.52 (2012) 500–513.
- [4] N.L. Tarwal, P.S. Patil, Electrochim. Acta 56 (2011) 6510–6516.
- [5] F-H. Wang, C-L. Chang, Appl. Surf. Sci. 370 (2016) 83-91.
- [6] W. Chebil, A. Fouzri, A. Fargi, B. Azeza, Z. Zaaboub, V. Sallet, Mater. Res. Bull. 70 (2015) 719-727.
- [7] L.W. Wang, F. Wu, D.X. Tian, W.J. Li, L. Fang, C.Y. Kong, M. Zhou, J. Alloys Compd. 623 (2015) 367–373.
- [8] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 25 (2015) 12-21.
- [9] M.T. Htay, Y. Hashimoto, Superlattices Microstruct. 84 (2015) 144-153.

Chapitre I

Généralités sur l'énergie photovoltaïque & Etude bibliographique sur le ZnO

Partie 1

Généralités sur l'énergie photovoltaïque

I.1.1 Contexte énergétique et environnemental actuel

Dans la société moderne, l'électricité est devenue indispensable. En 2009, 67.1% de la consommation électrique mondiale est produite à partir d'énergies fossiles (le pétrole, le charbon et le gaz), 16.2%, 13.4% et 3.3% à partir d'énergies hydraulique, nucléaire et renouvelables respectivement (voir **Figure I.1**).

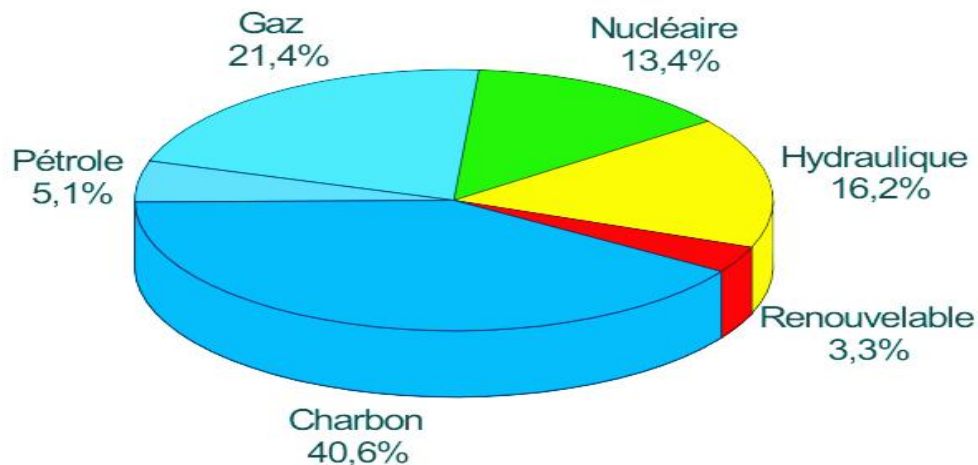


Figure I.1 : Répartition de la production mondiale d'électricité en fonction de l'énergie primaire qui a été utilisée .Réalisé d'après les données de l'IEA [1].

Suite à la catastrophe de Fukushima au Japon en 2011, la question de l'énergie nucléaire est au cœur de l'actualité et la tendance est à la fermeture des centrales nucléaires. En effet, le Japon, l'Allemagne et la Suisse ont décidé de sortir du nucléaire et la volonté du nouveau chef d'état français est de fermer la centrale de Fessenheim.

Les besoins en énergie fossile de l'humanité n'ont cessé de croître au cours de son évolution. En raison de l'augmentation de la population mondiale et du développement de nouveaux pays émergents, une hausse de presque 50% de la consommation en énergie fossile est à prévoir entre 2005 et 2030[2]. En prenant cette tendance en compte et en sachant que les réserves sont limitées, on doit s'attendre à une pénurie de pétrole en 2040, de gaz en 2042 et de charbon en 2112[2]. Bien que ces dates puissent encore évoluer suite à la découverte de nouveaux

gisements, la raréfaction des réserves d'énergies fossiles est bien d'actualité. En plus de la diminution des ressources d'énergie fossile, la production d'énergie à partir de leur combustion est néfaste pour la planète car elle s'accompagne d'un dégagement de CO₂ qui participe à l'effet de serre et donc au réchauffement climatique. Il faut savoir que le taux de CO₂ a augmenté en raison des activités humaines de plus de 20% durant les cinquante dernières années et que plus de la moitié du CO₂ émis provient des combustibles fossiles. Dans son dernier rapport, le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) estime que la température à la surface de la terre dans les années 2090-2099 serait entre 1.8 et 4°C supérieure à la température moyenne des années 1980 à 1999 [3].

Au regard des arguments précédents, il paraît urgent de développer de nouvelles méthodes de production d'électricité respectant la nature. Beaucoup d'énergies renouvelables ne dégradant pas l'environnement ont commencé à être développées ces dernières années. Excepté l'énergie hydroélectrique, aucune autre des énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolienne, géothermie, etc.) n'est à l'heure actuelle capable de remplacer au moins partiellement les combustibles fossiles et les centrales nucléaires (voir la **Figure I.1**).

Parmi toutes ces énergies propres, celle fournie par le soleil et qui présente différents avantages :

- ✓ Les panneaux photovoltaïques ne nécessitent pas l'aménagement de zones dédiées à leur implantation. En effet, ils peuvent être fixés sur n'importe quelle surface ensoleillée comme les toits et les façades.
- ✓ Elle est l'unique à pouvoir fournir, de l'électricité à l'ensemble de la planète. En effet, l'énergie solaire reçue par la terre en un an ($\approx 10^9$ TWh) est plus de 40000 fois supérieure à la consommation électrique mondiale (20055 TWh [1] en 2009).
- ✓ Les panneaux photovoltaïques ne nécessitent quasiment aucun entretien.
- ✓ Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- ✓ Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers.
- ✓ Une haute fiabilité; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.

En conclusion, il semble donc évident que le développement des énergies renouvelables notamment des cellules solaires photovoltaïques est essentiel pour que l'humanité puisse continuer à se développer tout en préservant la planète.

I.1.2 Le rayonnement solaire

La surface du soleil peut être vue comme un corps noir d'une température d'environ 5800K°, conduisant à un pic d'émission autour de la longueur d'onde de 500 nm. Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ 1360 W/m²[4]. La traversée de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire à cause notamment des conditions climatiques, de l'altitude, de la saison et de l'absorption par les molécules présentes dans les différentes couches de l'atmosphère (ozone, dioxyde de carbone, vapeur d'eau). Ces dernières absorbent les photons d'énergie proche de leur énergie de liaison, conduisant à des « trous » dans le spectre solaire (voir **Figure I.2**). Les poussières et les aérosols présents dans l'atmosphère induisent une baisse globale de la puissance incidente sur toute la gamme spectrale [5].

Afin de définir une référence indépendante de la localisation sur terre, la notion d'Air Masse (AM) est introduite: c'est la distance parcourue par la lumière à travers l'atmosphère normalisée par la plus petite distance possible (*i.e.* quand le soleil est au zénith). L'Air Masse donne la réduction de puissance due à la traversée de l'atmosphère [5].

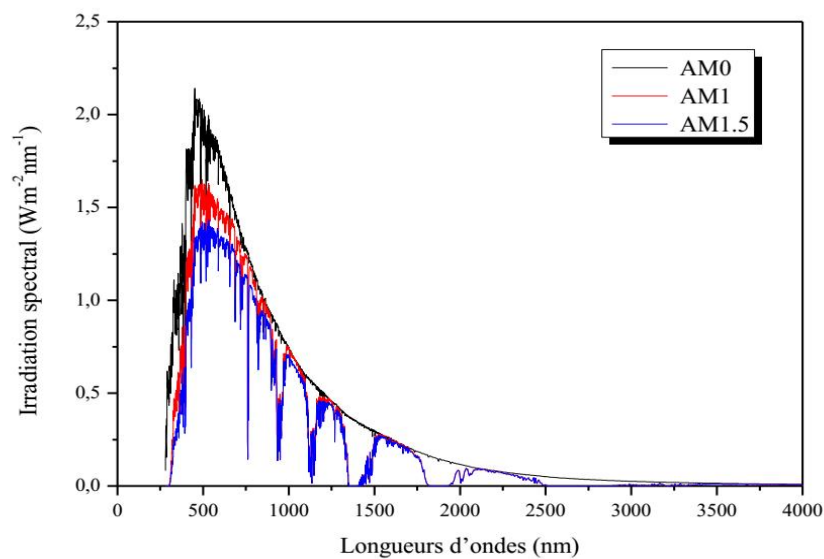


Figure I.2 : Variation spectrale de la puissance émise par le soleil: AM0 ; AM1; AM1,5 [5].

L'énergie reçue sur terre et sa variation spectrale sont caractérisées par le nombre de masse d'air noté AM_x et défini par la relation suivante [6] : (voir **Figure I.3**)

$$AM_x, X = \frac{\text{ladistanceOB}}{\text{ladistanceOA}} = \frac{1}{\sin \theta}$$

Avec :

θ : Correspond à l'angle entre l'horizon du lieu (la terre) et le rayonnement solaire.

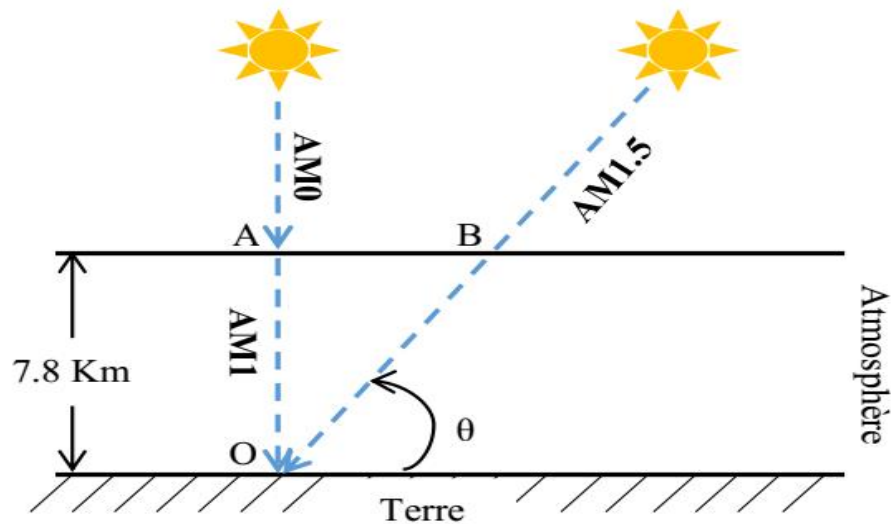


Figure I.3: Définition du nombre d'aire masse AM [6].

I.1.3 L'énergie photovoltaïque

Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante : La quantité d'énergie libérée par le soleil (captée par la planète terre) pendant une heure –au plus– pourrait suffire à couvrir les besoins énergétique de la population mondiale pendant un an. Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui désigne l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire avec une cellule photovoltaïque [7].

I.1.3.1 Historique de l'effet photovoltaïque

Les événements importants de l'histoire du photovoltaïque sont résumés dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : Les dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque [8,9].

1839	Le français Alexandre Edmond Becquerel(1820 / 1891) découvre l'effet photo-électrique avec son père Antoine César Becquerel (1788/ 1878).
1877	William Grylls Adams (1836 /1915), professeur anglais, met en évidence l'effet photovoltaïque du sélénium.
1905	Albert Einstein (1879/ 1955), physicien allemand, publie, '' Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière ''.
1939	Russel Ohl (1898/ 1987), ingénieur américain, découvre la jonction p-n et ses travaux le conduisent à développer la première cellule solaire en silicium.
1958	Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
1960	Les premières utilisations de panneaux solaires dans les satellites spatiaux.
1980	La première cellule à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ délivrant un rendement $>10\%$.
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement $>20\%$ sous le rayonnement solaire.
1994	Des rendements $>30\%$ sont atteints avec des cellules à concentration multi-jonctions à base de GaInP/GaAs (NREL,USA).
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland).
1998	Cellules en couches minces Cu (In, Ga)Se_2 atteignent un rendement de 19 % (NERL,USA).
2002	Le photovoltaïque installé dans le monde cumulatif atteint 2000 MW.
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (UCSB,USA) .
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC_{70}BM (UCSB, USA).
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7,4 % à base de PBDTTT-CF et PC_{70}BM (Solarmer Energy Inc, University of California, University of Chicago, USA).

I.1.3.2 Définition de la cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque ou photopile est un composant électronique qui est exposé à la lumière (photons) pour générer de l'électricité, c'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine de ce phénomène. La cellule photovoltaïque produit un courant continu grâce aux matériaux semi-conducteurs qu'elle contient et le courant obtenu dépend de la lumière incidente [10,11]. Notons que les cellules monocristallines se distinguent à leurs coins cassés et à leur aspect uniforme. Les cellules polycristallines ont un aspect plus irisé provenant de l'orientation des différents grains du réseau cristallin par rapport au plan de coupe (**Figure I.4 (a) et (b)**).

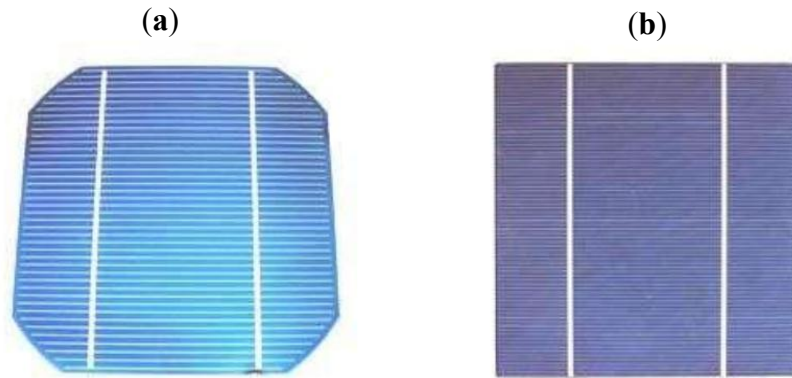


Figure I.4: Cellule de première génération, monocristalline (a) et polycristalline (b) [12].

I.1.3.3 Principe de l'effet photovoltaïque

Quasiment 100% des panneaux photovoltaïques commercialisés actuellement emploient la technologie des semi-conducteurs inorganiques. Un semi-conducteur possède à zéro Kelvin une bande de valence (BV) remplie d'électrons et une bande de conduction (BC) vide. Or, pour qu'un électron puisse se délocaliser dans le cristal et participer à la conduction électrique, il doit être décrit par un état de la BC. La zone séparant les deux bandes est appelée bande interdite, elle ne contient pas ou peu d'états capables d'accueillir des électrons pour un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire non dopé. A la température ambiante, l'agitation thermique autorise le passage d'un nombre fini d'électrons de la BV à la BC, laissant le même nombre de trous (quasi-particule de charge $+q$, q étant la charge élémentaire) dans la BV, c'est ce qui différencie un semi-conducteur d'un isolant pour lequel la bande interdite est infranchissable à la température ambiante. Un semi-conducteur est également caractérisé par son niveau de Fermi (E_F) qui correspond à l'énergie pour laquelle la

probabilité de trouver un électron est $\frac{1}{2}$. Il se situe approximativement au milieu de la bande interdite pour des semi-conducteurs intrinsèques (voir **Figure I.5**).

Les propriétés du semi-conducteur peuvent être modifiées en ajoutant des dopants:

- ✓ Le semi-conducteur peut être dopé avec un élément ayant un électron de valence de plus que lui. Dans ce cas-là, l'énergie de cet électron supplémentaire se situe juste en dessous de la bande de conduction et l'énergie thermique à température ambiante est suffisante pour l'exciter et le faire passer dans la BC. Cet électron dans la BC n'est plus lié à l'élément dopant, il peut donc participer à la conduction. Ce dopage correspond à un dopage de type *n* car la densité des électrons augmente dans la BC sans que celle des trous dans la BV soit modifiée. Les électrons sont donc les porteurs de charge majoritaires. La probabilité d'avoir un électron dans la bande de conduction comparée au matériau non dopé a donc augmenté, ce qui a pour conséquence le rapprochement du niveau de Fermi (E_F) et la BC (voir **Figure I.5**).
- ✓ Le semi-conducteur peut également être dopé avec un élément ayant un électron de valence de moins que lui. Un niveau accepteur se situe juste au-dessus de la bande de valence et peut facilement accepter un électron situé dans la BV, créant ainsi un trou. Dans ce cas-là, l'élément dopant a gagné un électron et le trou formé est un trou libre. Ce dopage est dit de type *p* car les trous sont les porteurs de charge majoritaires.

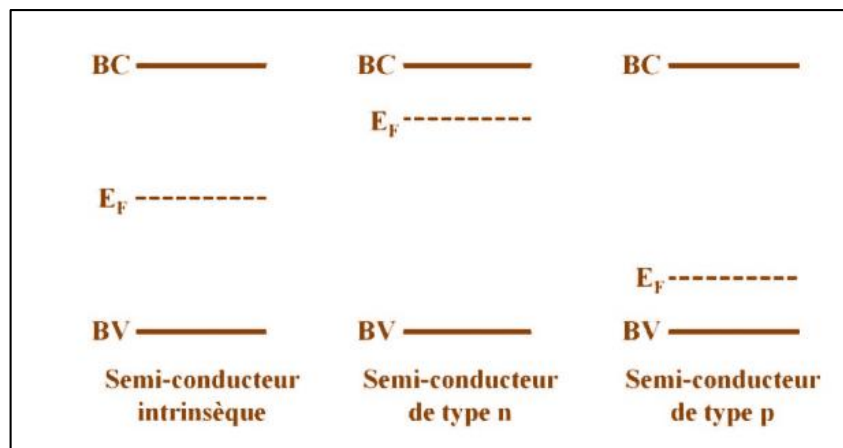


Figure I.5: Evolution du niveau de Fermi E_F en fonction du type de dopage du semi-conducteur [13].

En effet, alors que la densité des électrons dans la BC reste constante, celle des trous augmente dans la BV. Contrairement au dopage de type *n*, le dopage de type *p* entraîne un rapprochement entre le niveau de Fermi (E_F) et la BV (**Figure I.5**).

Le principe de base des cellules photovoltaïques repose sur la création d'une jonction p - n , c'est-à-dire la mise en contact d'un semi-conducteur de type n et un de type p . Au niveau du contact, les électrons et les trous se recombinent par diffusion, ce qui entraîne la formation d'une zone de charge d'espace. Dans cette zone de charge un champ électrique apparaît à cause de la présence de dopants chargés et immobiles. Ce champ électrique permanent est orienté du semi-conducteur de type n vers celui de type p (voir **Figure I.6**). Un équilibre s'établit donc entre la diffusion des porteurs de charges et le champ électrique. Une fois l'équilibre atteint, les électrons ne peuvent plus passer de la zone n vers la zone p et il en va de même pour les trous qui ne peuvent pas aller dans l'autre sens. Ce comportement est caractéristique d'une diode.

Le potentiel chimique étant constant à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi du semi-conducteur de type p et celui de type n s'alignent sur toute la structure. Ceci entraîne un décalage et une courbure des bandes visibles d'une jonction p - n sur la **Figure I.6**.

L'effet photovoltaïque repose sur l'absorption par la cellule photovoltaïque, composée d'une jonction p - n , d'un photon ayant une énergie supérieure ou égale à la valeur de la bande interdite.

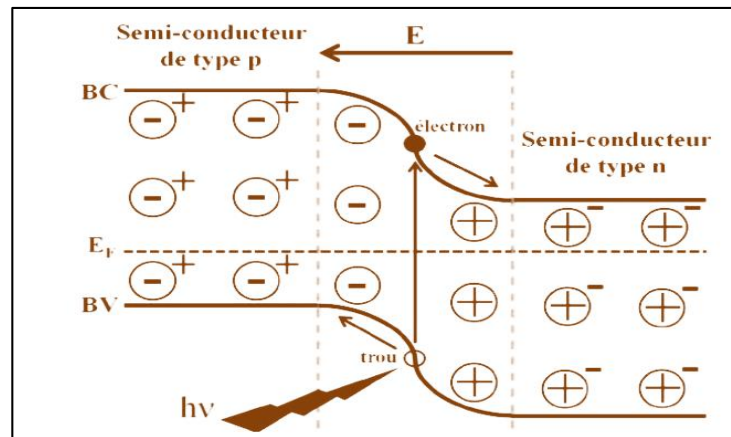


Figure I.6: Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p - n [13].

Dans ce cas-là, un électron de la BV passe dans la BC, laissant un trou dans la BV. Il y a donc formation d'une paire électron/trou libre. Si cette paire électron/trou est formée dans la zone de charge d'espace, l'électron est attiré vers la zone n et le trou vers la zone p sous l'effet du champ électrique (voir **Figure I.6**). Le phénomène de séparation des charges est beaucoup

plus efficace dans la zone de charge d'espace car en dehors, il y a une forte probabilité que les électrons ou les trous se recombinent avec des porteurs de charge opposée présents dans la matrice[13].

I.1.4 Les paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque

On peut déduire les paramètres physiques d'une cellule solaire à partir de l'enregistrement, sous éclairement, de sa caractéristique courante - tension $I(V)$ (Voir **Figure I.7**).

Dans laboratoire, les conditions de test standard des cellules solaires (Standard Testing Conditions STC) sont les suivantes [8, 14,15] :

- ✓ La répartition du rayonnement solaire est de type AM 1.5; correspondant au rayonnement solaire arrivant au sol après avoir traversé une atmosphère de masse 1 à un angle de 45° ;
- ✓ Le rayonnement incident est normal à la surface de la cellule ;
- ✓ La température de la cellule est égale à $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- ✓ La vitesse de l'air circulant autour de la cellule est environ 2 m s^{-1} .

A partir de la caractéristique courant tension de la cellule photovoltaïque on peut déterminer ses paramètres physiques à savoir : la tension de circuit ouvert, le courant du court-circuit, la puissance caractéristique, la puissance maximale, la puissance crête, le facteur de forme, et le rendement. Le courant reste constant jusqu'à la tension de circuit ouvert, puis la tension demeurant constante jusqu'à un courant nul, le courant passe brusquement du courant de court-circuit I_{CC} à 0 .

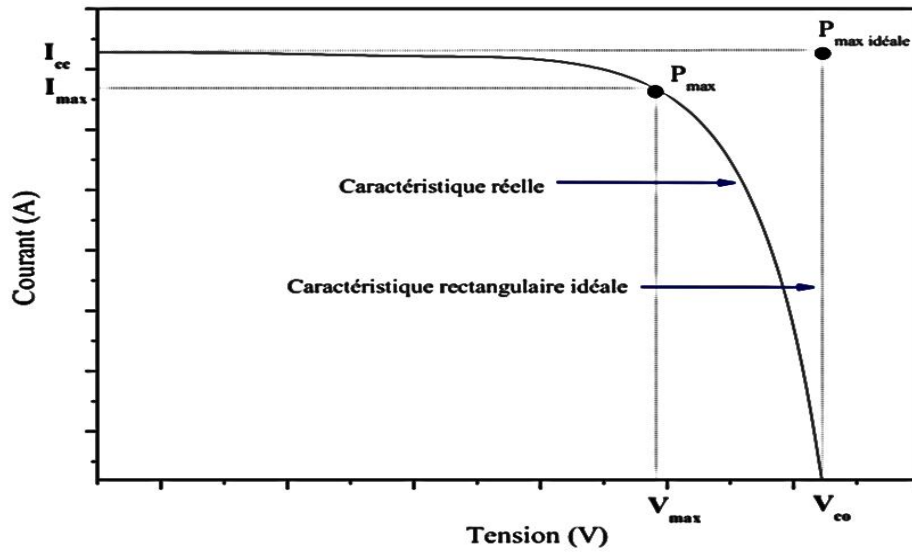


Figure I.7: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage [15].

a) Courant de court-circuit I_{CC} :

Sa valeur correspond à l'intensité du courant de court-circuit; c'est-à-dire, Il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, à la température de la cellule, à la vitesse de circulation de l'air ambiant et à la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.

b) Tension en circuit ouvert V_{CO} :

Sa valeur correspond à la tension en circuit ouvert; c'est-à-dire, elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et de ces matériaux. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse. On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.

c) Puissance de la cellule P :

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes; éclairage, température, vitesse de circulation de l'air ambiant, etc., la puissance électrique $P(W)$ disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue V .

$$P = I \times V \quad (I.2)$$

P: Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en W ;

V: Tension mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en V ;

I: Intensité mesurée de courant aux bornes de la cellule photovoltaïque en A.

d) Puissance maximal $P_{\max}$:

La puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque ; représente la puissance électrique maximale délivrée dans les conditions standard.

$$P_{\max} = I_{\max} \times V_{\max} \text{ (I.3)}$$

$P_{\max}$: Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en W ;

$V_{\max}$: Tension maximale mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en V ;

$I_{\max}$: Intensité maximale mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en A.

e) Puissance maximal idéale $P_{\max \text{ idéale}}$:

La puissance maximale $P_{\max \text{ idéale}}$ d'une cellule, correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant soit maximal. Dans le cas d'une cellule idéale, la puissance maximale correspondrait à la tension de circuit ouvert V_{CO} multipliée par le courant de court-circuit I_{CC} :

$$P_{\max \text{ idéale}} = I_{CC} \times V_{CO} \text{ (I.4)}$$

$P_{\max \text{ idéale}}$: Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en W ;

V_{CO} : Tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en V ;

I_{CC} : Intensité de court-circuit mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en A.

f) Facteur de forme F_F :

Il définit l'efficacité de la cellule solaire, il est obtenu comme suit: le rapport de $P_{\max}$ sur $P_{\max \text{ idéale}}$.

$$FF = \frac{P_{\max}}{P_{\max \text{ idéale}}} \text{ (I.5)}$$

g) Le rendement η :

Le rendement de conversion photovoltaïque en puissance des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{in} .

$$\eta = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{CC} \times V_{CO} \times F_F}{P_{in}} \quad (I.6)$$

avec, $P_{in} = \Phi_{in} \times S$

Φ_{in} : Flux d'éclairement reçu par unité de surface;

S: Surface de la cellule photovoltaïque.

I. 1. 5 Quelques images photographiques des cellules solaires de deuxième génération

Les cellules solaires de deuxième génération peuvent exister en trois principales filières, à savoir : la filière CdTe, la filière CIS et CIGS et la filière du silicium amorphe. Ci-dessous nous avons représenté quelques images photographiques de ces filières (**Figures 8, 9 et 10**).



Figure I.8: Modules verre-verre au Telluride de Cadmium CdTe, efficacité de 9 à 11%[12].



Figure I.9: Façade en CIGS au Pays de Galles, efficacité de 8,5%[12].



Figure I.10 : (a) :Module photovoltaïque souple au silicium amorphe α Si triple jonction pour une efficacité de 6,5% (photo Unisolar)[12].

(b):Module combinant technologie microcristalline et amorphe pour une efficacité de 8,5% (photo Phoenix Solar)[12].

I.1. 6 Quelques images photographiques des cellules solaires de troisième génération

Ci-dessous nous avons représenté quelques images des cellules solaires de troisième génération (**Figure I.11 (a) et (b)**).

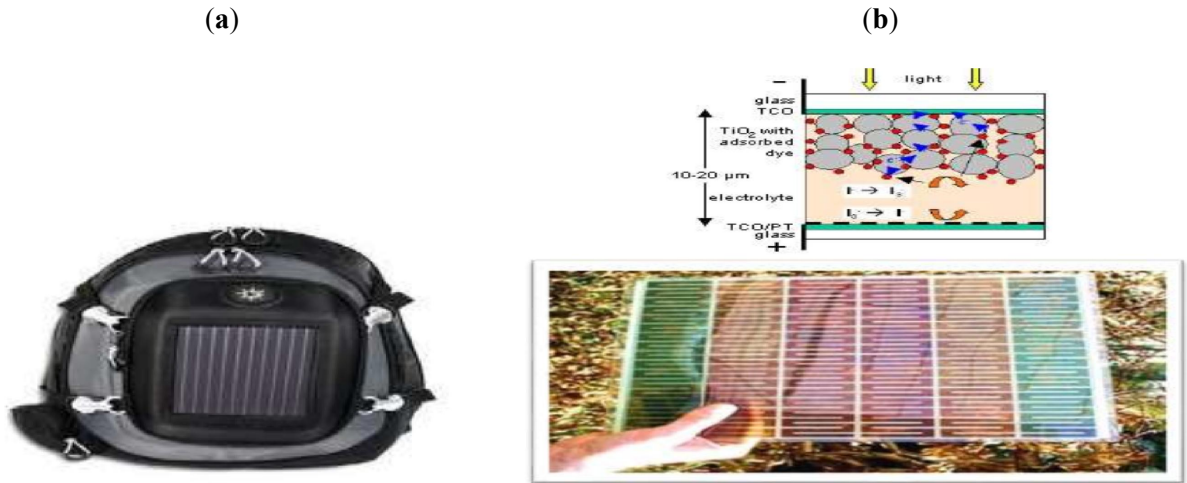


Figure I.11 (a): Sac-à-dos incorporant un module de technologie organique DSC[12].
(b) : Cellule DSC(Dye Sensitized Cell) coupe explicative[12].

I.1.7 Inconvénients de l'énergie photovoltaïque

Les inconvénients de l'énergie photovoltaïque sont les suivants :

- ✓ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé;
- ✓ L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- ✓ Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %) ;
- ✓ Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru.

Partie 2

Etude bibliographique sur le ZnO

I.2.1 Introduction

Cette partie est consacrée aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous résumerons les principales applications technologiques de ZnO en couches minces.

Les oxydes métalliques transparents (TCO) comme l'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain font partie des oxydes semiconducteurs à large gap. Dans les conditions normales de leur obtention, ce sont des semi-conducteurs de type n. Déposés en films minces, ces matériaux peuvent avoir une large gamme de conductivité selon les conditions expérimentales de dépôts et, plus précisément selon le nombre de défauts résultant de la non stœchiométrie. Leur propriétés optiques (transparence élevée dans le visible) et électriques (conductivité variable) en font leur permettent d'être des matériaux électroniques importants ayant de nombreuses applications (cellule solaire, écran plats, couches antireflet, détecteur à gaz, transducteur, etc). Cependant les performances des dispositifs utilisant ces matériaux sont étroitement liées à leur structure cristalline [16-19].

I.2.2. Propriétés structurales de ZnO

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent généralement soit dans la structure sphalérite (CFC) soit dans la structure Wurtzite (HC).

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [20]. Le **Tableau I.2** illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau I.2: Quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm³)	5,67
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83,17
Solubilité dans H₂O à 29°C (g/100ml)	0,00016

Selon les conditions d'élaboration, le ZnO peut exister sous trois différentes structures :

- La structure hexagonale : schématisée sur la **Figure I.12(a)**, cette structure est stable sous les conditions normales.
- La structure cubique : représentée sur la **Figure I.12(b)**, cette structure est instable et apparaît sous des pressions élevées [21].
- La structure Rock-Salt: schématisée sur la **Figure I.12(c)**, elle apparaît sous des pressions très élevées.

Dans ce qui suit on va s'intéresser uniquement aux deux premières structures, car elles possèdent des énergies de formation très voisines.

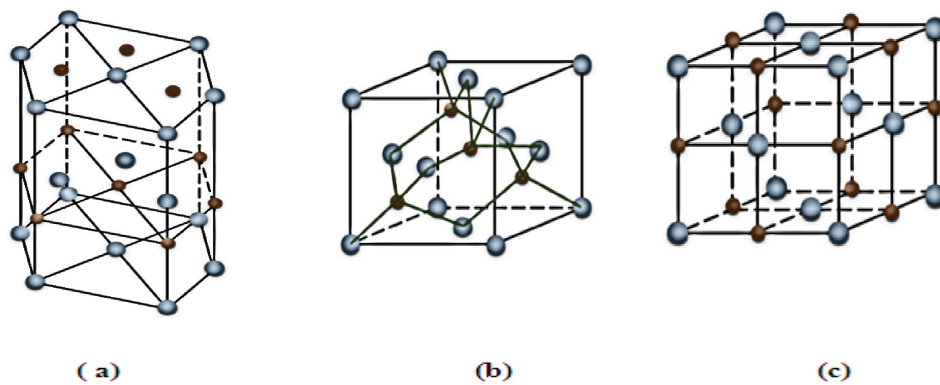


Figure I.12 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a):hexagonal wurtzite,(b): cubique zinc blende et (c) :cubique rocksalte;(● atome de zinc ; ● atome d'oxygène).

Tableau I.3: Quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO.

	Structure Wurtzite	Structure Cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3,24 c=5,20	a= 4,28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5,67	6,9
Groupe spatial	P6₃mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

L'oxyde de zinc cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure Wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [22,23], et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voir **Figure I.13** et **Figure I.14**). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

La distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les autres voisins, ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

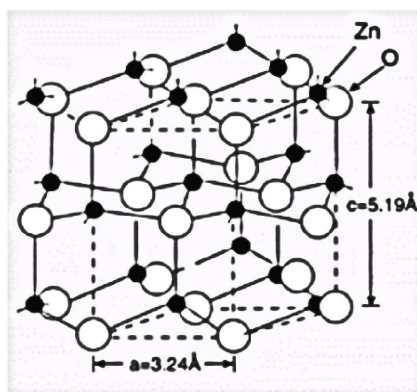


Figure I.13: La structure cristallographique de ZnO [24].

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [25].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le **Tableau I.4**, on peut se rendre compte que la structure est relativement vide. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [25], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [26].

Tableau I.4: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO .

Liaison covalent	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [27]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [28]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [29]

On dit que la formule de coordinence est : $3\infty(\text{ZnO}_{4/4})$ [30]. L'empilement de la structure Wurtzite est ABAB. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée:

- ✓ deux atomes de Zn occupant les sites: (0,0,0) et (1/3,2/3,1/2)
 - ✓ deux atomes de O occupant les sites : (0,0, 3/8) et (1/3,2/3,7/8)
- L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial $P6_3mc$ [21,31], et il possède:
- ✓ un réseau primitif.
 - ✓ un axe hélicoïdal 6_3 d'ordre 6, parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de $\frac{\pi}{6}$ autour de l'axe c plus une translation de $\frac{1}{2}c$.
 - ✓ un miroir plan de type (01 $\bar{1}$ 0) perpendiculaire à l'axe [01 $\bar{1}$ 0] et parallèle au plan formé par les axes a et c .
 - ✓ un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe [01 $\bar{1}$ 0] et parallèle au plan (01 $\bar{1}$ 0), qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de $\frac{1}{2}c$.

D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm. Vu la disposition alternée des atomes, la structure Wurtzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe [0001].

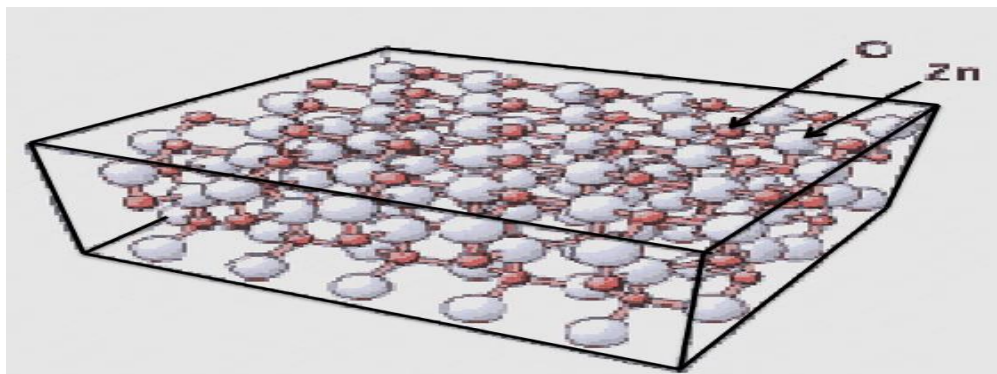
**Figure I.14 :** Structure hexagonale Wurtzite de ZnO l'axe c perpendiculaire à la surface [32].

Tableau I.5 : Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

Réseau	Hexagonale , Wurtzite
Paramètre de la maille	a= 3,2499 Å c=5,2060 Å c/a=1,6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , les plus proches voisins	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les trois autres d= 1,98 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ²⁺ =0,74 Å O ²⁻ =1,24 Å

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.1)$$

Où R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

L'origine de cette condition provient de la considération suivante :

● Pour une structure H.C, on a :

- $R_a + R_c = \frac{3}{8}c ; \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ (I.2)
- $2R_a < a$ (I.3)

● Comme la structure HC dérive de la structure CFC, on a aussi :

$$\bullet \quad \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.4)$$

I.2.3 Structure électronique des bandes

On rappelle que les configurations électroniques de l'oxygène et de zinc sont les suivantes :

Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ et O: $1s^2 2s^2 2p^4$.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction.

L'observation de la **Figure I.15** montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [30], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très

large ($\approx 60\text{meV}$) qui est la plus large dans la famille II-VI [33]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

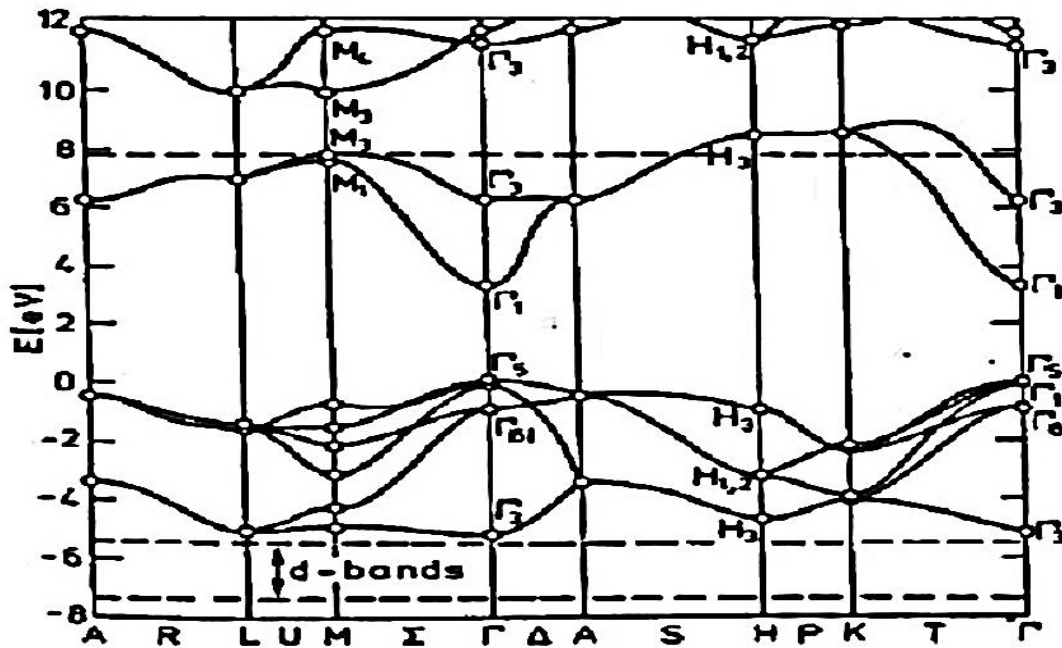


Figure I.15 : Structure des bandes d'énergies de ZnO [34].

I.2.2.4 Propriétés optiques et luminescence

Quelques propriétés optiques de ZnO sont reportées dans le **Tableau I.6**. Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés.

Tableau I.6 : Quelques propriétés optiques de ZnO .

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8,7$ $\epsilon_{\perp} = 7,8$
Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2,013-2,029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance (pour $500 < \lambda < 2500 \text{ nm}$)	$\sim 90\%$

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, C. Morhain et al. [35,36], respectivement ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après

un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [37, 38], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k.T_r}\right) \quad (1.5)$$

Avec :

I: L'intensité de l'émission;

I_0 : L'intensité d'incidente;

K : Constante de Boltzmann;

T_r : Température de recuit;

E_a : Énergie d'activation = 1.035 eV.

D'autre part C. Morhain et al [39] ont remarqué que la transparence optique élevée de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [40]. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385\text{nm}$ et qui correspond au gap ($E_g=3.3\text{eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [41]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [42,43]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [31,32].

L'oxyde de zinc dopé rentre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*) utilisée comme électrode transparent dans les cellules solaires. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [44], ou en piézoélectricité.

I.2.4 Propriétés électriques

Le **Tableau I.7** regroupe les principales propriétés électriques de ZnO. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par son dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons)[45].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe VII comme F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn[46]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type *p*. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ωcm) [47].

En général la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration des porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts de structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions [48] ou à un excès de cations en position interstitielle [49].

Il est très difficile d'obtenir des films ZnO du type *p*, cela est dû à la faible solubilité du dopant et surtout au processus d'auto compensation par les lacunes d'atome de zinc, un effort considérable a été développé pour réaliser des couches ZnO dopé de type *p*, Il a été trouvé que l'azote peut jouer le rôle d'accepteur avec un niveau proche de la bande de valence[49]. Yamamoto et al. [50] ont montré que le co-dopage en N et Ga, permet d'obtenir des couches ZnO de type *p* de bonne qualité.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de 200 cm²/V.s à 300 K ont été remarquées [51]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux [52,53].

Tableau I.7 : Quelques propriétés électrique de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4,2 K	3,4 eV
Largeur de la bande interdite à 300 K ⁰	3,34 eV ± 0,02
Type de la conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	200 cm ² /V.s
Masse effective des électrons	0,28 m ₀
Masse effective des trous	0,60 m ₀
Densité d'états dans BC	3,71 . 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1,16 . 10 ¹⁹ cm ⁻³
Vitesse thermique des électrons	2,2 . 10 ⁷ cm.s ⁻¹
Vitesse thermique des trous	1,5 . 10 ⁷ cm.s ⁻¹
Résistivité maximale	10 ⁶ Ω.cm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω.cm

L'effet de la non stœchiométrie sur les propriétés électriques de ZnO a été étudié par plusieurs auteurs citons le travail de A. R. Hutson et al [54].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [55,56], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [57,58].

I.2.5 Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de sa croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons, etc).

Par exemple le dopage du ZnO :

- Le dopage de type n du ZnO (Groupe III : Al, Ga, In (en substitution sur les sites Zn) ; Groupe VII : Cl, I (en substitution sur les sites O)).
- Le dopage de type p du ZnO (Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag (en Ag substitution sur les sites Zn, et alors l'atome de Zn sur les sites interstitiels)).

1.2.6 Intérêt technologique de ZnO non dopé et dopé en Ag

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO non dopé et dopé par Ag a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'applications en cellules photovoltaïques insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

1.2.7 Applications photovoltaïques des couches minces de l'oxyde de zinc

Des films minces de ZnO non dopés et dopé par Ag de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme des électrodes transparentes dans la fabrication des cellules solaires en couches minces.

Comme nous l'avons déjà expliqué, les cellules solaire sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent l'outil de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi que l'intégration de ZnO non dopé comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière et ZnO dopé en Ag comme semi-conducteur de type p en augmentation la concentration de trous dans la bande de valence. A titre d'exemple Firoz Khan et al [59], N.L. Tarwal et al [60], D.R. Sahu et al [61] et D.R. Sahu et al [62], rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc dopé en Ag comme des oxydes conducteurs transparents pour la fabrication des cellules solaires.

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro-chromes [63,64] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [65] ont montré la

possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [61]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et son abondance.

I.2.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons reporté des notions de base sur le photovoltaïque. On a commencé par une description succincte du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses différentes caractéristiques puis on a présenté une aperçue historique sur les différentes technologies, et types des cellules solaires. Dans la deuxième partie, nous avons présenté les propriétés générales de ZnO tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, et nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications (les cellules solaires, fenêtre intelligent, capteur luminescence, etc).

Références du chapitre I

- [1] International Energy Agency (IEA), Key world energy statistics, (2011).
- [2] S. Shafiee and E. Topal, *Energy policy*, 37 (2009) 181.
- [3] Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), Quatrième rapport du GIEC (2007).
- [4] C. Honsberg, S. Bowden, *"Photovoltaic: Devices, Systems and Applications"*. Sydney (Aus) : Univ. New South Wales (1998).
- [5] H. Belkhalifa, *"Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque"*, Mémoire de Magister, Univ. M'Hamed Bougara – Boumerdes (2010).
- [6] B. Mamri, *"Modélisation d'une cellule solaire à puits quantique en GaAs/AlGaAs"*, Mémoire de Magister, Univ. Constantine 1, (2014).
- [7] T. K. Ghosh, M.A. Prelas, *"Energy Ressources and systems"*, Vol. 2 : Renewable Ressources, Springer,(2011).
- [8] D. M. Trung, *"Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes reticulables "*, Thèse Doctorat, Univ. Bordeaux 1 (2009).
- [9] D.M. Chapin, C.S.Fuller, and G.L. Pearson *.J.Appl.Phys;* 25, 676 (1954).
- [10] L. Saad Hamideche, *" Etude des propriétés du matériau ternaire CuInSe₂ à base de Cude la famille des chalcopyrites Cu-III-VI₂ "*, Thèse Doctorat, Univ. Badji Mokhtar – Annaba (2012).
- [11] M. A. Arsene, A. Albacete, F. Voillot, J. P. Peyrade, A. Berra, J. Galibert, S. M. Wasim and E. Hernandez, *J. Crys. Growth* 158 (1996) 97.
- [12] A. Luque, *Practical Handbook of Photovoltaics* (Second Edition) (2012).
- [13] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley and son, Second edition (2011).
- [14] A. BOURAIOU, *"Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Électrodéposition "*, Thèse Doctorat, Univ. Mentouri - Constantine, (2009).
- [15] W.C. Benmoussa, S. Amara et A. Zerga, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* (2007) 301-306.
- [16] M. Zerdali " Etude expérimentale des semi-conducteurs en couches minces de type II-VI ", Mémoire de magister, Université d'Oran U.S.T.O.M.B (2001).
- [17] S. Dengyuan, W.per, C.Winston and G. Armin, *Solar Energy Material and Solar cells* 73 (2002) 1-20.

- [18] F. G. Cadieu, IEEE Transaction. Magnetism, 11 (2) (1975) 227.
- [19] T. Motohiro, Y. Taga, Thin Solid Films, 1112 (1984) 161.
- [20] N.A. Goryunova, "The Chemistry of Diamond-like Semiconductors", M.I.T press (1965).
- [21] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2, 3^{ème} edition JCPOS (1973).
- [22] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [23] N. Ho kim and H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [24] I. Pentair, N. Tatsuo, Jpn. J. of Appl. Phys, 50(5), L245 (1985).
- [25] J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [26] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [27] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 765.
- [28] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.
- [29] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.
- [30] Robert. W. Cahen. Peter Haasen, " physical Metallurgy". Vol.1, Edition north Holland (1975).
- [31] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [32] Site Internet: www.hokudai.ac.jp/H12_08/buturi/topics.html.
- [33] F.K. Shan, Y.S. Yu, J. European Ceramic Society. (2003)
- [34] W. H. Hirschwald et al, Current Topics in Materials Science, Vol. 7 (1981) 143-482.
- [35] C. Morhain, M. Teisseire, S. Végué, F. Raymond, P. Lorenziani, J. Guion, G. Neu, phys.Stat. Sol. (b) 100, 2 (2002) 881-885.
- [36] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, App. Surf. Sci., 201 (2002) 123.
- [37] I.V. Kityk, J. Ebothe, A. Elhichou, M. Addou, A. Bougrine and B. Sahraoui, J. Phys. Condens. Matter, 14 (2002) 5407-5417.
- [38] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. Mat. Sci& Eng., B71 (2000) 301.
- [39] S. Fay, Thèse Doct., Institut de production et robotique, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, N°. 2899 (2003) France.
- [40] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.

- [41] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [42] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S.Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000)1193.
- [43] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [44] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [45] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [46] Z. Sekkal, "Atomes et liaisons chimiques", edition OPU, (1988).
- [47] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169 (2000) 59.
- [48] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei ,Phys.Rev.B66(2002)73202.
- [49] T.Yamamoto and H. Katayama-Yoshida ,Physica B302-303(2002)29.
- [50] D. C. Look, Materials Science and Engineering B 80 (2001) 383-387.
- [51] Z. M. Jarzebski, Oxide Semiconductors, International Series of Monographs in the Science of Solid State, 4 (1981).
- [52] E. Zigler, A. Heinric, H.Oppermann, G. Stover, Phys. Stat. Sol (a) 66.635 (1981).
- [53] A. R. Hutson, Phys. Rev. 108.222 (1957).
- [54] B. Utsch, A. Hausmann, Z. Phys. B21.27 (1975).
- [55] K. I. Hagemark, L. C. Chacka, J. Solid State. Chem, 15.261 (1975).
- [56] G. Bogner, J. phys. Chem. Solids. 19.235 (1961).
- [57] N. Sakagami, M. Wada, Trans. IECE (Japan) E60.78 (1977).
- [58] Firoz Khan, Seong-Ho Baek, Jae Hyum Kim, J. Alloys Compd. 584 (2014) 190–194.
- [59] N.L. Tarwal, P.S. Patil, Electrochim. Acta56(2011) 6510–6516.
- [60] D.R. Sahu, Microelectron. J. 38 (2007) 1252–1256.
- [61] D.R.Sahu, J. L. Huang, Thin Solids Films 515 (2006)876–879.
- [62] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [63] N. Bouaouadja, " Matériauxmétalliques", Ed. O.P.U., Chap.6, (1992).
- [64] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B, 75 (2000) 190.
- [65] S.Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 212 (2004)451-452.

Chapitre II

Les Méthodes de dépôt & Techniques de caractérisations

Partie 1

Les méthodes de dépôt

II.1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous rappelons les principales méthodes de dépôt des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) et nous présentons les critères de choix des oxydes: ZnO et ZnO dopé en Ag.

Nous décrivons également les notions techniques de déposition des couches minces, en particulier la méthode de l'électrodéposition.

II.1.2 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du *nm*, ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité d'une part, et qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques d'autre part [1,2].

II.1.3 Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [3], l'électrodépôt, par synthèse électrochimique [4], la voie sol-gel [5]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes à vapeur physiques (PVD) et les méthodes à vapeur chimiques (CVD). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la **Figure II.1** [6].

Dans notre travail, nous présenterons une technique utilisant la voie liquide qui est l'électrodépôt, méthode qui a été choisie pour élaborer des couches minces de ZnO et ZnO:Ag.

II.1.3.1 Électrodéposition

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert

électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode.

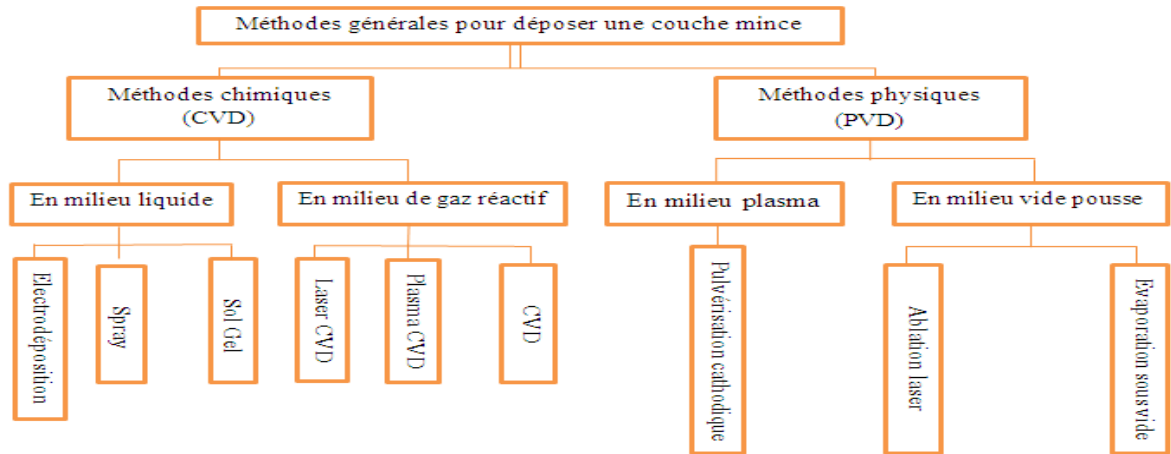


Figure II.1 : Méthodes générales pour déposer une couche mince.

L'électrodéposition est un processus qui a été étudié et employé pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli[7] pour former des couches décoratives et protectrices. Et c'est seulement dans les 75 dernières années, avec l'apparition de la microscopie électronique [8], que l'électrodéposition s'est étendue dans l'étude des propriétés nano-structurelles des dépôts [9-10].

Plus récemment, l'électrodéposition a été utilisée pour électroformage [11], la fabrication de circuits intégrés [12] et des dispositifs d'enregistrement magnétiques à haute densité [13], aussi bien que la micro fabrication électrochimique [14] et nano fabrication [15].

Nous allons dans ce travail de mémoire, utiliser la technique d'électrodéposition pour élaborer des couches minces de ZnO et ZnO dopés en Ag destinées aux applications photovoltaïques.

II.1.3.1.1 Définition

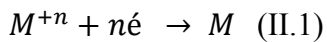
L'électrodéposition est une méthode électrochimique pour la formation de films minces aussi bien métallique que sous forme d'oxydes [16,17]. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de type d'applications [18].

II.1.3.2 Principe d'électrodéposition et la loi de Faraday

Les principes théoriques des phénomènes d'électrodéposition ont été mis en 1879 par Nernst, puis par Kremann en 1914 et Foster en 1915 [19].

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées de dureté, de résistance contre l'érosion ou contre la corrosion, de brillant, etc. En outre, l'adhérence de cette couche au substrat doit être parfaite.

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant I imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse $E=f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt. L'électrodéposition d'un métal repose sur la réduction des cations métalliques M^{+n} , présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [20]:



Les électrons utilisés dans cette réaction proviennent de trois types de sources différentes à savoir:

- ✓ Du substrat: dans ce cas le dépôt est dit dépôt par déplacement.
- ✓ D'une espèce chimique en solution électrolytique: le dépôt est dit autocatalytique.
- ✓ D'une source extérieure de courant: le dépôt est dit électrolytique.

Dans notre travail nous allons utiliser le dépôt électrolytique (le dernier cas) pour élaborer nos échantillons. Dans ce cas, la réduction des cations présents en solution est possible grâce aux électrons de la source de courant extérieure, qui par conséquent doit être reliée directement au substrat sur lequel on veut déposer le matériau.

La quantité de charge Q est exprimée en fonction de I et de t comme suit :

$$Q = I \times t \quad (\text{II.2})$$

Avec t est le temps de dépôt (de saturation).

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions de valence n , la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée par la loi de Faraday, si toutefois le rendement en courant est de 100% :

$$m = \frac{M.I.t}{n.F} = \frac{M.i.S.t}{n.F} \quad (\text{II.3})$$

Où m : Masse déposée (en g) ;

M : Masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction (en g.mol^{-1}) ;

I : Intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (en A) ;

t : Durée de dépôt (en s) ;

i : Densité de courant (en A/ cm²) ;

S : Superficie de l'électrode (en cm²) ;

n : Nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple);

F : Constante de Faraday ($F= 9,65.10^7$ (en A.s/ mol)=96500 C).

La vitesse de l'électrodéposition V peut être déduite de l'expression précédente, ainsi si on appelle d l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps t , la vitesse V en (m/s) est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{d}{t} \quad (\text{II.4})$$

Connaissant la masse volumique ρ du métal déposé, la masse m déposée est calculée par la relation suivante :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon (\text{II.5})$$

En injectant la relation (II.5) dans l'équation (II.4) on obtient de la vitesse de dépôt :

$$V = \frac{M \cdot i}{n \cdot F \cdot \rho} (\text{II.6})$$

L'épaisseur théorique du matériau déposé est donnée également par la relation suivante :

$$d = V \cdot t = \frac{M \cdot i}{n \cdot F \cdot \rho} \times t (\text{II.7})$$

Avec

d : épaisseur du matériau déposé en cm;

ρ : masse volumique du matériau déposé en g.cm⁻³;

i : densité de courant appliquée en A.cm⁻².

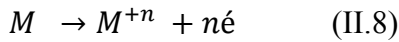
Le montage standard pour l'électrodéposition d'un métal consiste en une cellule contenant une solution électrolytique et deux électrodes (**Figure II.2**). La première électrode est dite électrode de travail, dans notre travail nous allons utiliser des substrats d'oxyde d'indium dopés à l'étain sur lesquels on veut déposer des couches minces de ZnO et ZnO dopé par Ag. Une deuxième électrode, appelée contre-électrode, sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition [21].

Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution deux phénomènes peuvent se produire [22](voir **Figure II.2**).

a. Dans l'anode

Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée anode.

b. Dans la cathode

Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée cathode.

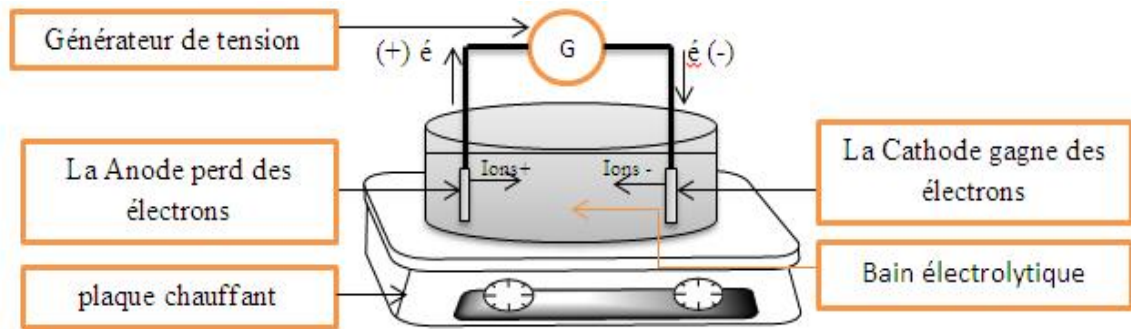


Figure II.2: Schéma synoptique de la cellule électrolytique utilisée pour le dépôt d'un métal M .

II.1.3.1.3 Mécanisme d'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [23,24].

- ✓ Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode;
- ✓ Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode;
- ✓ Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode;

- ✓ Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode;
- ✓ Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la **Figure I.3**. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations,).

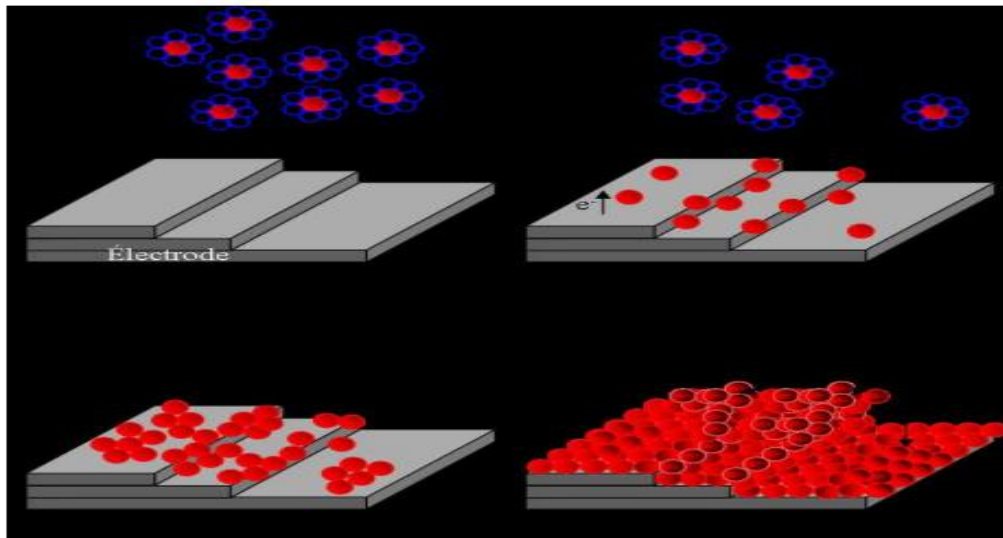


Figure II.3. Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition [25].

II.1.3.1.4 Les avantages de l'électrodéposition

La méthode de dépôt utilisée dans ce travail est l'électrodéposition, cette dernière offre plusieurs avantages par comparaison à d'autres techniques de dépôt [26, 27], nous citons :

- ✓ La texture du matériau déposé dépend de la composition de l'électrolyte [27].
- ✓ La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [26], la simplicité, le coût, un état doux de croissance du film [26, 28, 29] et de sa capacité intrinsèque à contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt [30].

- ✓ Le rendement élevé et la bonne reproductibilité des résultats [31].

II.1.3.1.5 Les inconvénients de l'électrodéposition

- ✓ Difficile dans le cas de la co-déposition de deux ou de plusieurs éléments.
- ✓ Le dépôt est effectué uniquement sur les substrats conducteurs, autrement dit, impossible de déposer des couches sur des substrats isolants.

Partie 2

Techniques de Caractérisations

II.2.1 Introduction

Dans cette partie nous allons rappeler brièvement les principes des différents moyens de caractérisation mis en œuvre pour caractériser les couches minces ZnO que nous allons élaborer, à savoir :

La diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, la détermination de l'orientation de croissance cristallographique préférée et de la taille moyenne des grains, calcul du nombre de cristallites et le volume de la maille élémentaire.

La spectrophotométrie UV-VIS pour l'étude des états de surface, la détermination de la transmittance, de l'absorbance et de l'énergie de gap.

II.2.2 Techniques de caractérisation

II.2.2.1 Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

a) Principe de la technique

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (voir **Figure II.1**). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

avec

:

d_{hkl} : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice de Miller (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

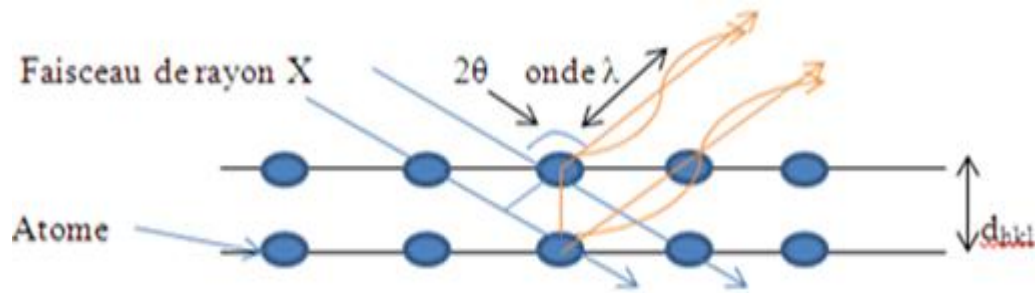


Figure II.4 : Schéma descriptif du principe de la diffraction de rayons X.

La relation de Bragg comporte trois paramètres: d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un des deux derniers paramètres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [32] :

- θ est fixé, λ est variable: c' est la méthode de LAUE.
- λ est fixé, θ est variable : c' est la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Nos spectres de DRX sont effectués à l'aide d'un goniomètre θ - 2θ (BRUKER – ADVANCE Type D8) et en utilisant pour la radiation X la raie $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions initiales fixées sur le diffractomètre pour caractériser nos échantillons sont :

2θ varie de 10° à 90° , la tension V et le courant I sont fixés respectivement à 40 kV et 40mA, le pas de balayage est égal à $0,03^\circ$ (step size) et le temps d'acquisition est égal à 0,4s (step time).

Notons que les analyses DRX de nos échantillons ont été effectuées au niveau de laboratoire de la recherche de l' Université de Biskra. Le diffractomètre utilisé est schématisé sur la **Figure II.5**. **Figure II.5(a)** représente le principe d'une diffraction à deux cercles [33] et **Figure II.5(b)** représente l'appareil utilisée pour diffracter les échantillons.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme représentant 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.

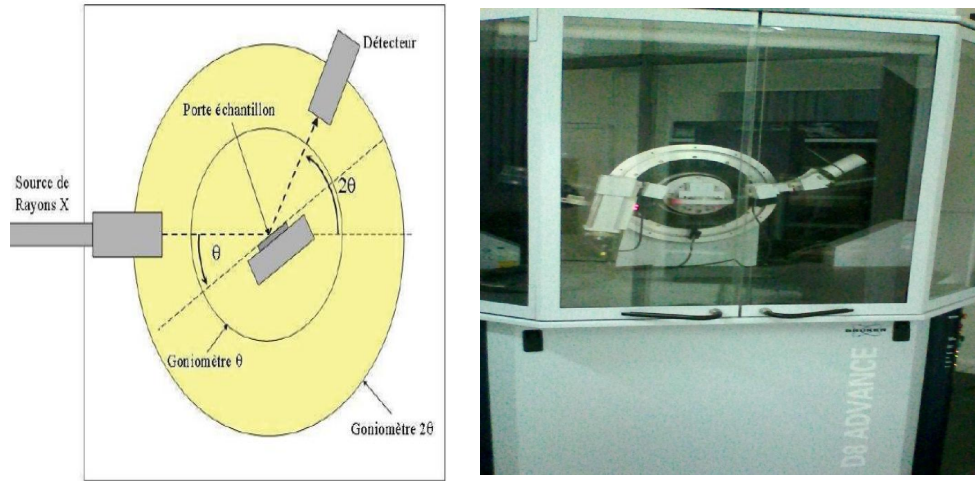


Figure II.5 (a): Principe d'une diffraction à deux cercles [33]. **(b):** L'appareil utilisé pour diffracter les couches élaborées.

L'effet des contraintes dans l'échantillon se traduit sur les diffractogrammes expérimentaux par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les positions des pics expérimentaux et les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card) nous permettra de déterminer les paramètres de maille. En effet à chaque angle de diffraction θ correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance interréticulaire d_{hkl} . La relation entre ces deux paramètres est donnée par la formule de Bragg Eq (II.1).

Pour la maille hexagonale de la structure Wurtzite du ZnO, l'expression de la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante :

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

Les deux paramètres de maille a et c , ainsi que u qui est une coordonnée intérieure le long de l'axe c [34], sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$a = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{II.3})$$

$$c = 2 \times d_{001} \quad (\text{II.4})$$

Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante [34] :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (\text{II.5})$$

La taille des grains ou des cristallites C_s est donnée par la formule de Scherrer :

$$C_s(\text{\AA}) = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

Avec:

C_s : Taille moyenne des cristallites;

λ : Longueur d'onde des rayons X;

K : Constante ($k=0,9$ quand β est pris à mi- hauteur de la raie de diffraction);

β : Elargissement réel de la raie la plus intense sur le spectre de diffraction. Elle est calculée suivant la formule :

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (\text{II.7})$$

β_{exp} : représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diagramme expérimentale de diffraction, en anglais FWHM (Full Width at Half Maximum).

β_{inst} : Représente l'élargissement instrumentale, elle est plus faible que celle induite par l'échantillon. Dans notre cas ce facteur est évalué à l'aide d'un monocristal de silicium;

θ : Angle de diffraction du pic le plus intense (hkl) ;

- Détermination des contraintes

Les contraintes sont les forces internes dans le réseau cristallin de la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [34].

La relation qui relie les contraintes (δ_{ij} [en Pa]), les déformations (ε_{ij} [en Pa]) et les constantes d'élasticité (c_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\delta_{ij} = C_{ijkl} \times \varepsilon_{ij} \quad (\text{II.8})$$

La densité de dislocation δ , le nombre de cristallites N par unité de surface et les microdéformations ont été calculé, respectivement par les formules suivantes [35] :

$$\delta(\text{line}/\text{\AA}^2) = \frac{1}{C_s^2} \quad (\text{II.9})$$

$$N(nm^2) = \frac{d}{c_s^3} \quad (\text{II.10})$$

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{4}\right) \beta \cos \theta \quad (\text{II.11})$$

La détermination du volume V de la maille élémentaire de la structure hexagonal (Wurtzite) est donnée par la formule suivante :

$$V(\text{\AA}^3) = \sqrt{2} a^3 \quad \text{où } V(\text{\AA}^3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{II.12})$$

Les paramètres a et c sont en $\text{\AA}$, est V en $\text{\AA}^3$.

La distance d entre O^{2-} et Zn^{+2} (les plus proches voisins) est donnée par la formule suivant [36] :

$$d(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (0,5 - u)^2 c^2} \quad (\text{II.13})$$

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites des diffractogrammes DRX. Pour mesurer le tau de texturation des couches élaborées, nous définirons la variable $R_{I(hkl)}$ comme rapport d'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX [37], il est donné par la relation suivante :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \quad (\text{II.14})$$

avec $I_{(hkl)}$ est l'intensité du pic qui correspond aux plans (hkl).

II.2 .2.2 La spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure II.3**.

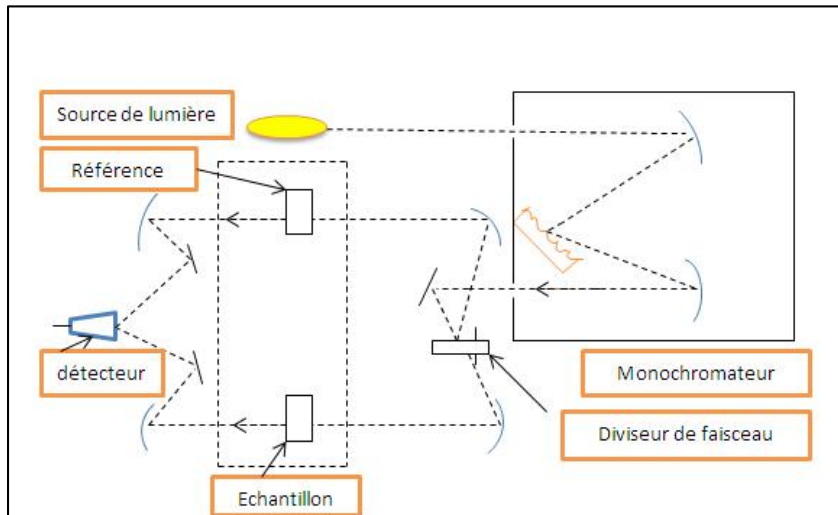


Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

L'absorption de la lumière par un matériau reflète les bandes d'énergies de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau, induit des transitions électroniques entre ses différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé entre le faisceau lumineux incident et le milieu absorbeur (matériau). Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est défini de la manière suivante [38] :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(E)x} \quad (\text{II.15})$$

Avec $I(x)$ est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction x et I_0 est l'intensité lumineuse incidente.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible de type 3101PC-SHIMADZU. C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (le substrat de l'ITO déposé sur le verre), tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser (films de ZnO déposé sur un substrat d'ITO qui à son tour recouvre une plaquette de verre). Le spectre enregistré représente la variation relative de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde, cette dernière peut varier de l'ultraviolet $\lambda=200\text{nm}$ à l'infrarouge $\lambda=4000\text{nm}$.

- **Calcul du gap optique E_g (modèle de Tauc)**

Dans un semi-conducteur la détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite peuvent être effectuées par la méthode

d'absorption optique. Le coefficient d'absorption optique α est fonction de l'épaisseur d , de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semi-conducteur, il est donné par la formule suivante [39] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{II.16})$$

Le coefficient de réflexion R est donné par la relation suivante :

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \quad (\text{II.17})$$

Avec n_R est l'indice de réfraction.

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photon incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite E_g , il est donné par la formule suivante [40] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.18})$$

A : est une constante qui dépend également de l'indice de réfraction du matériau, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide. L'exposant n dépend du type de transition :

- Pour les transitions indirectes $n=2$, dans ce type de semiconducteurs la variation de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $(h\nu)$ est une droite dont le point de son intersection avec l'axe des énergies ($h\nu$) détermine l'énergie de gap.
- Pour les semiconducteurs de transition direct $n=1/2$, dans ce cas il suffit de tracer la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, l'intersection de l'extrapolation de la droite avec l'axe des énergies c'est l'énergie de gap.

II.2.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des méthodes d'élaboration des couches minces. Dans cette partie, la technique d'électrodéposition a pris une part importante, car c'est la technique que nous avons utilisé pour préparer nos échantillons.

Dans la seconde partie un intérêt particulier a été accordé à la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale et optique, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince, consulté le 15/05/2017.
- [2] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [3] T.P.Niesen and M.R. de Guine, *solid Stat Ionics*, 151 (2002) 61.
- [4] S.Peulon, D. Lincot.J. *Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 864.
- [5] Y.Natsume, H. Sakata, *Materials chemistry & physics*, 78 (2002) 170 .
- [6] S.Andrieu, "Introduction aux couche mince et réseaux", Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des système nanoscopique et structures hybrides- Brasov, (2003).
- [7]M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. USA (2000).
- [8] F. Haguenau, P.W. Hawkes, J.L. Hutchison, B. Satiat-Jeunemaitre, G.T. Simon, D.B. Williams, D. B. *Microscop, Microanal.* 9 (2003)96.
- [9] D. Landolt, J. *Electrochem. Soc.* 149 (2002)9.
- [10] B. McKinney, C. Faust, J. *Electrochem. Soc.* 124 (1977)C379.
- [11] J.Bearss. C.Chan. W. Meyer, *Compound Bore Nozzle for Ink Jet Printhead and Method of Manufacture*, Hewlett-Packard, Ed. USA (1987).
- [12] H. Honma.Oyamada, K. I.Koiwa, *Electrochemistry.* 74(2006)2.
- [13] P. C. Andricacos, N.Robertson. *IBM. J. Research. Development.* 42 (1998)671.
- [14] M. Datta. D. Landolt, *Electrochim. Acta.* 45 (2000)2535.
- [15] A. A.Tseng. A.Notargiacomo. T.P. Chen, J.*Vacuum.Sci. Techn. B.* 23 (2005)877.
- [16] F.M Cabral, B.H Suffredini, V.A Pedrosa, S.T. Tanimoto, S.A.S. Machado, *Applied Surface Science*, 254, (2008), 5612-5617.
- [17] A.M. Martinez, A.M. Fernandez, L.G. Arriaga, U. Canob, *Materials Chemistry and Physics*, 95, (2006), 270-274.
- [18] G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films*, 515,(2006), 2464-2470.
- [19] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (1999) 59-75.
- [20] [4] C. Boulord, "Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement", Thèse Doct., Institut National des Sciences Appliquées deLyon (2011).

- [21] A. Ma, *Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse*, Thèse Doct, Écoles doctorales, Chimie – Génie des Procédés, déc. (2015).
- [22] B. BOUZIDI, « *Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces* », Mémoire de Magister, Univ. Ferhat Abbas - Sétif.
- [23] J. Amblard, *Electrocristallisation - Aspects fondamentaux -*, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [24] N. Kanani, *Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice* –, Elsevier (2004) 353 p.
- [25] David Reyter. 2008. Développement d'électro-catalyseurs à base de cuivre et de cuivre-palladium appliqués à la réduction des nitrates. Thèse, INRS, Université du Québec.
- [26] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films*, 515 (2007), 3090-3095.
- [27] S. Chauhan, P. Rajaram, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008), 550-557.
- [28] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, *Thin Solid Films*, 500, (2006), 241-246.
- [29] X. Han, R. Liu, W. Chen, Zhude Xu, *Thin Solid Films*, 516, (2006), 4025-4029.
- [30] C.V. Pecequilloa, Z. Panossian, *Electrochimica Acta* 55, (2010), 3870-3875.
- [31] W.H. HO, H.C. Chen, S.K. Yen, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), 7100-7106.
- [32] S. Hariech, ''Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) '' , Thèse de magister, Univ. Constantine (2009).
- [33] 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 (2006).
- [34] Z. Sofiani, ''Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO '' , Thèse de Doctorat, Univ. d'Ibn Tofail (2007).
- [35] S. Prabakar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth* 285 (2005) 41-48.
- [36] Saliha Ilican, Yasemin Caglar, Mujdat Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2353–2359.
- [37] J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, *Thin Solid Films* ; 496 (2006) 364.

- [38]A. Shah, ''Matériaux électronique amorphe'', Vol. I et II, Polycopie EPFL/ Uni-NE, Neuchâtel (1993).
- [39]M. A. Contreras, B.Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, Thin Solid Films 361 (2000) 353.
- [40] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, J. Phys. D: Appl, Phys . 19 (1986) 1299-1309.

Chapitre III

Procédure expérimentale & Discussion des résultats expérimentaux

Partie 1

Procédure expérimentale

III.1.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons exposer les étapes expérimentales principales suivies pour la préparation, l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et de ZnO dopés avec l'argent, déposées sur des substrats d'ITO par la technique d'électrodéposition.

Dans cette optique, nous allons étudier l'effet de deux paramètres expérimentaux à savoir l'effet du temps de recuit et de la concentration de l'argent dans la solution de dépôt sur les propriétés structurale et optique des couches minces élaborées.

III.1.2 Procédure Expérimentale

III.1.2.1 Montage expérimental utilisé

L'image photographique du dispositif expérimental que nous avons utilisé pour préparer les échantillons est représentée sur la **Figure III.1**. Ce dispositif est constitué des éléments suivants : un générateur de tension, une plaque chauffante, un multimètre, un support métallique, un thermomètre, des fils électriques et un bécher.

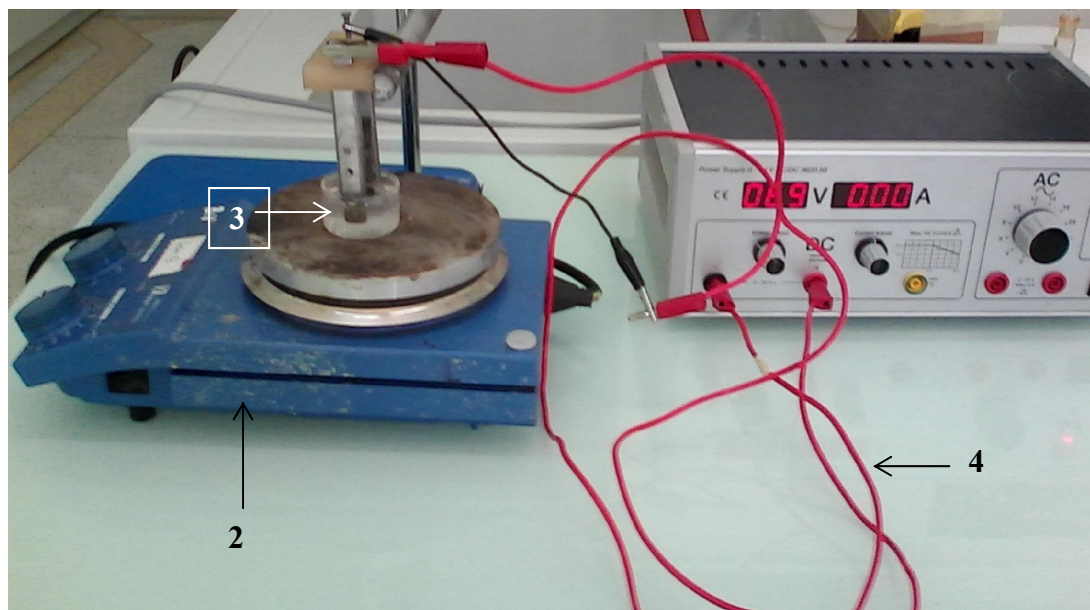


Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des échantillons.

(1) Générateur de tension, (2) : Plaque chauffante, (3) : cellule électrolytique et (4) : fils de connexion

La cellule électrolytique (voir **Figure III.2**) est constituée de deux électrodes. Une électrode de travail (cathode) sur laquelle on veut déposer les couches. Dans le présent travail, nous avons utilisé une couche de 1 μm d'épaisseur d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposée sur le verre. La deuxième électrode, c'est l'anode (contre électrode), en platine et elle a une longueur de 20 mm et une largeur de 10 mm. Le platine est distingué par sa grande stabilité.

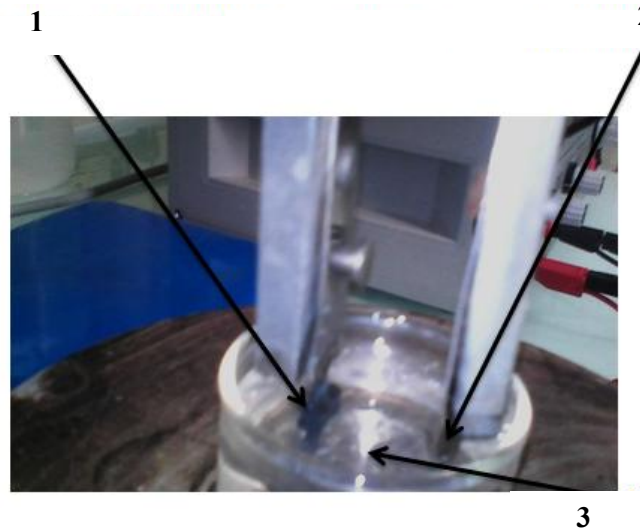


Figure III.2 : Représentation de la cellule électrolytique; (1): cathode (substrat) (2): Anode (plaque en platine) et (3) : Bain électrolytique.

III.1.2.2 Préparation et choix des substrats

Dans le présent travail les couches de ZnO et ZnO dopé en Ag ont été déposées sur des substrats d'oxyde d'indium dopé en étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) (voir **Figure III. 3**). Notre choix s'est porté sur l'ITO car il est un bon conducteur, il présente une transmittance optique élevée (environ de 80 % dans le visible) combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge, son adhérence au verre et sa dureté sont très élevées [2].

Afin d'élaborer des couches de bonne qualité, il est indispensable de passer par un procédé de nettoyage des substrats, car les caractéristiques électriques sont très sensibles à l'état de surface du substrat.

a) Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par la suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne contient ni rayures ni

défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité.

Dans notre travail, les étapes suivies pour le nettoyage de la surface des substrats sont les suivantes :

- 1- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- 2- Immersion dans un bain savonneux sous ultrason pendant 10 min.
- 3- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- 4- Rinçage à l'eau distillée.
- 5- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat. Ensuite les substrats sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à ultrason.
- 6- Séchage à l'aide d'un séchoir.



Figure III.3 : Image photographique des substrats utilisés pour déposer les échantillons (ITO+Verre).

III.1.2.3 Préparation des solutions de dépôt (les solutions électrolytiques)

Pour déposer l'oxyde de zinc par la technique d'électrodéposition, nous avons utilisé le sulfate de zinc hepta-hydraté (de formule chimique $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) comme source de zinc. Le choix du précurseur se fait en fonction de sa résistivité et de type d'échantillon que l'on veut élaborer. Nous avons choisi ce sel car sa solubilité dépend de la température et ne dépend pas de la pression.

La masse de sulfate de zinc est pesée à l'aide d'une balance très sensible, couverte avec du verre pour éviter la contamination par les grains de poussière.

Pour la préparation, on verse d'abord, dans un bécher de 150 ml; nettoyé avec de l'eau distillée et séché, une masse de 4,311 g de ($\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) puis on ajoute de l'eau désionisée

jusqu'à atteindre un volume de 150 ml. Ce mélange est alors laissé jusqu'à l'obtention d'une solution stable, homogène et transparente. Notons que la dissolution de cette quantité de matière du précurseur ($\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) dans ce volume d'eau désionisée correspond à une concentration de 0.01 mol/l. Pour les échantillons dopés en Ag, on a préparé également une deuxième solution d'une molarité de 0.01 mol/l en utilisant le nitrate d'argent (AgNO_3) comme source d'Ag.

III.1.2.4 Recuit thermique

Les échantillons élaborés subissent un recuit thermique sous air à une température de 550 °C durant 30, 45, 60 et 75 min pour la première série d'échantillons, tandis que les échantillons de la deuxième série sont recuits à la même température mais durant 45 min. Les traitements thermiques ont été réalisés au niveau du laboratoire pédagogique du département des sciences de la nature et de la vie dans un four de type Nabertherm (More Than Heat 30-3000°C). Une image photographique du four utilisé est reportée sur la **Figure III. 4**.



Figure III. 4 : Image photographique du four thermique Nabertherm (More Than Heat 30-3000 °C).

III.1.2.5 Conditions expérimentales de dépôt

Deux séries d'échantillons sont préparés à savoir :

a. La première série (Dépôt de ZnO) :

Dans cette série nous voudrions étudier l'effet du temps de recuit thermique sur les propriétés structurale et optiques des couches ZnO déposées sur l'ITO. La solution électrolytique est une solution aqueuse de sulfate de zinc de 0.01 mol/l. Quatre échantillons, nommés respectivement A₁, A₂, A₃ et A₄ ont été déposés à une tension de - 7 V durant 45 min. La

température de dépôt a été fixée à 63 °C. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous air à une température de 550 °C durant 30, 45, 60 et 75 min respectivement.

b. La deuxième série (Dépôt de ZnO dopé en Ag) :

Dans cette série nous voulons étudier l'effet de la concentration de l'argent Ag dans la solution électrolytique sur les propriétés structurale et optiques des couches ZnO déposées sur l'ITO. Nous avons préparé deux échantillons à deux différentes concentrations d'Ag (5 et 7 % (en mol)). Les couches ont été déposées à une tension de -7 V durant 45 min. La température de dépôt a été fixée à 63 °C. Après le dépôt, les échantillons ont subi un recuit thermique sous air à une température de 550 °C durant 45 min.

Toutes les conditions expérimentales fixées pour l'élaboration des couches ZnO et ZnO : Ag sont récapitulées dans les tableaux ci-dessous (**Tableau III. 1** et **Tableau III. 2**).

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de dépôt de la première série: effet du temps de recuit.

Échantillons	Température de dépôt	Temps de dépôt	Molarité	Volume de la solution	Tension de dépôt	Température de recuit	Temps de recuit
A ₁	63 °C	45 min	0,01M	20 ml	-7 V	550°C	30 min
A ₂							45 min
A ₃							60 min
A ₄							75 min

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de dépôt de la deuxième série; effet de la concentration de Ag.

Concentration du dopant (Ag %) (en mol)	Température de dépôt (°C)	Temps de dépôt (min)	Tension (V)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)
A ₅ : 5%	63 °C	45 min	-7	550°C	45 min
A ₇ : 7%	63 °C	45 min	-7	550°C	45 min

Partie 2

Résultats expérimentaux et discussions

III.2.1 Introduction

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux de caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO et ZnO dopé en Ag déposées par électrodéposition sur des substrats d'ITO.

L'influence du temps de recuit ainsi que la concentration de l'Argent dans la solution de départ, sur les propriétés des couches élaborées sont été examinée par la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-visible.

III.2.2.Effet du recuit thermique sur la couleur des échantillons

La **Figure III. 5 (a, b)** représente les images photographiques des échantillons élaborés, avant et après le recuit thermique respectivement.

Nous constatons que la couleur finale des échantillons après le dépôt est grise et devient transparente après le recuit thermique sous air.

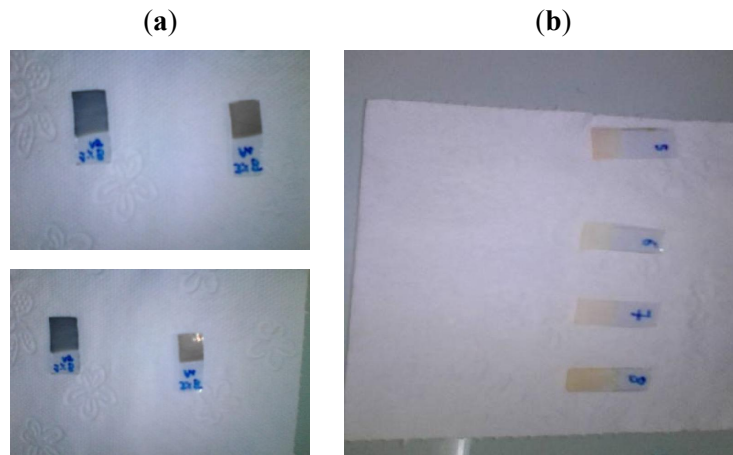


Figure III. 5 : Images photographiques des couches minces de ZnO déposées sur l'ITO, (a) : avant le recuit thermique et (b) : après le recuit thermique.

III.2.3. Résultats des caractérisations

III.2.3.1 Estimation théorique de l'épaisseur

Pour estimer l'épaisseur des couches élaborées nous avons utilisé la loi de Faraday (Eq. II.7). La variation de la densité de courant en fonction du temps est représentée sur la **Figure III. 6**. La diminution de la densité de courant de dépôt en fonction du temps est due à la réduction de la concentration des ions de Zn^{+2} (avec l'augmentation du temps) dans la solution électrolytique.

Notons que pour le dépôt de Zn, le nombre des électrons transférés est égal à 2, la constante de Faraday est égale à 96500 C mol^{-1} , la masse molaire et la densité de Zn sont respectivement égales à $M = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$ et $\rho = 7.13 \text{ g cm}^{-3}$.

En injectant ces données dans l'équation de Faraday (Eq. II.7), on obtient une épaisseur de l'ordre de 300 nm.

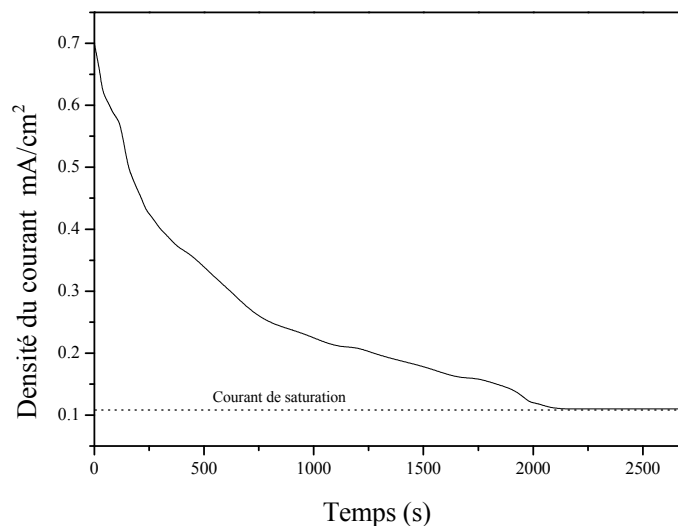


Figure III. 6 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour un film de ZnO déposé pendant 45 minutes.

III.2.3. 2 Caractérisation structurale

a. Diagramme de diffraction du substrat vierge (avant dépôt)

Sur la **Figure III.7**, nous avons présenté le spectre de diffraction des rayons X du substrat d'ITO vierge (avant dépôt). Ce spectre montre des pics situés à $2\theta \approx 21.55^\circ, 30.64^\circ, 35.45^\circ, 37.80^\circ, 41.94^\circ, 45.65^\circ, 51.01^\circ, 55.97^\circ, 60.65^\circ, 62.31^\circ, 63.67^\circ, 70.70^\circ, 74.28^\circ, 77.62^\circ, 80.74^\circ, 82.95^\circ, 85.67^\circ$. Ces pics correspondent aux raies les plus intenses de la phase $In_2O_3:Sn$ et correspondent respectivement aux plans réticulaires suivants : (211), (222), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (622), (136), (444), (732), (800), (811), (822), (662) et

(048). Toutes ces raies sont caractéristiques de la phase ITO du substrat et ils sont en bon accord avec le fichier standard JCPDS N° : 76-0152[1].

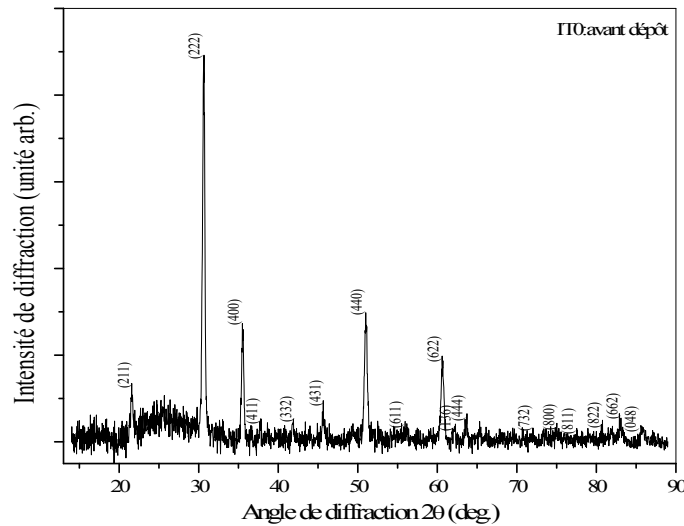


Figure III.7: Spectre de diffraction des rayons X du substrat ITO avant dépôt.

b. Effet du temps de recuit

Sur les **Figures III. 8(a-d)**, nous avons présenté les diagrammes de diffraction des rayons X des films élaborés en fonction du temps de recuit: (a): 30, (b) : 45, (c) : 60 et (d) : 75 min.

Les pics notés ITO sur les diagrammes de diffraction sont les pics caractéristiques du substrat. Par comparaison avec le spectre de diffraction de l'ITO avant le dépôt (**Figure III.7**), nous constatons que sous l'effet du traitement thermique, l'ITO n'a pas changé de structure cristalline.

Les spectres de diffraction des échantillons A₂, A₃ et A₄ présentent des pics situés à $2\theta = 31.82^\circ, 34.50^\circ, 36.34^\circ, 47.62^\circ, 56.74^\circ, 62.98^\circ, 66.50^\circ, 68.08^\circ$ et 69.22° (**Figures III. 8 (b-d)**). En se basant sur le spectre standard de diffraction, propre au ZnO (carte JCPDS, N°: 80-0075) [2], nous constatons que ces raies correspondent aux pics les plus intenses de ZnO dans sa structure hexagonale Wurtzite. Ces dernières raies correspondent aux plans réticulaires suivants : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201).

Sur le spectre de diffraction de l'échantillon A₁ (**Figure III. 8(a)**) recuit durant 30 min (le temps le plus court) il n'apparaît que deux raies de faible intensité, situées à $2\theta = 34.50^\circ$ et 56.74° . Ces raies correspondent aux plans (002) et (110) de ZnO sous sa structure Wurtzite hexagonale.

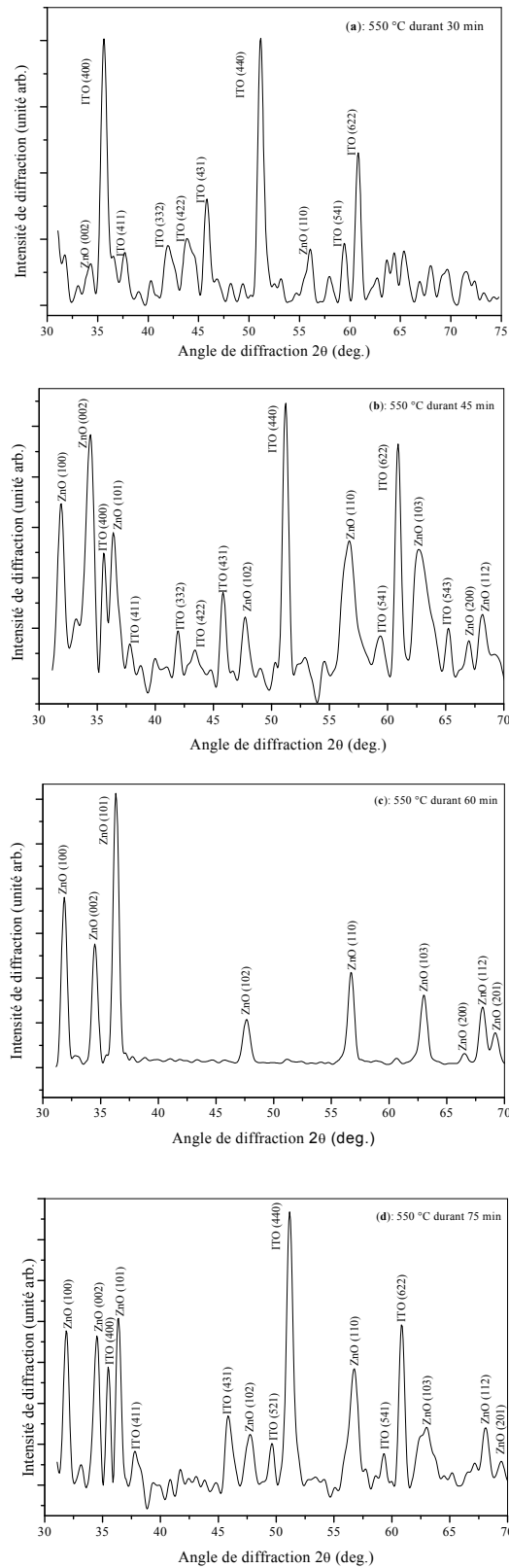


Figure III. 8 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince de ZnO déposée sur le substrat d'ITO après recuit thermique à 550 °C durant; (a):30, (b):45 et (c) : 60 min, (d) : 75min.

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites C_s par la formule de Sherrer (Eq. (II. 6)). Avant de calculer la taille des cristallites, l'élargissement des raies dû à l'équipement, noté β_{inst} a été soustrait de la largeur du pic. Les résultats de calcul obtenus ainsi que l'intensité I_{002} du pic (002) sont reportés en fonction du temps de recuit sur la **Figure II.9**. Nous remarquons que les variations de la taille des cristallites et l'intensité du pic (002) en fonction du temps de recuit ont la même allure.

Nous constatons que pour un temps de recuit qui varie de 30 à 60 min, la taille moyenne des cristallites C_s et l'intensité du pic I_{002} augmentent respectivement de 74 à 262 Å et de 156 à 4310, puis elles diminuent pour atteindre respectivement une valeur de 157 Å et 750 pour un temps de 75 min.

En utilisant les valeurs de la taille des cristallites, on peut calculer la densité des dislocations δ et les microdéformations ε (Eq. II.9 et Eq. II.11). Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure III. 10**. Nous remarquons que les variations de ces deux paramètres en fonction du temps de recuit ont également la même allure d'une part, et d'autre part, ils sont inversement proportionnels avec la taille moyenne des cristallites.

Les paramètres de maille a et c de la structure Wurtzite hexagonale de ZnO sont calculés en utilisant les Eqs. (II. 3) et (II. 4). La variation du paramètre c en fonction du temps de recuit est représenté sur la **Figure III. 11**. La ligne en pointillée représente la valeur de c donnée dans la carte JCPDS N° : 00-036-1451[2].

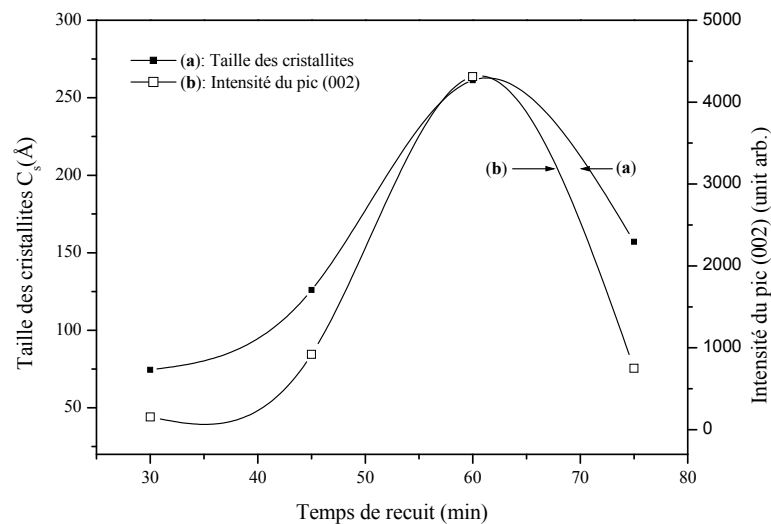


Figure III. 9 : Variation de la taille moyenne des cristallites et l'intensité du pic (002) I_{002} en fonction du temps de recuit.

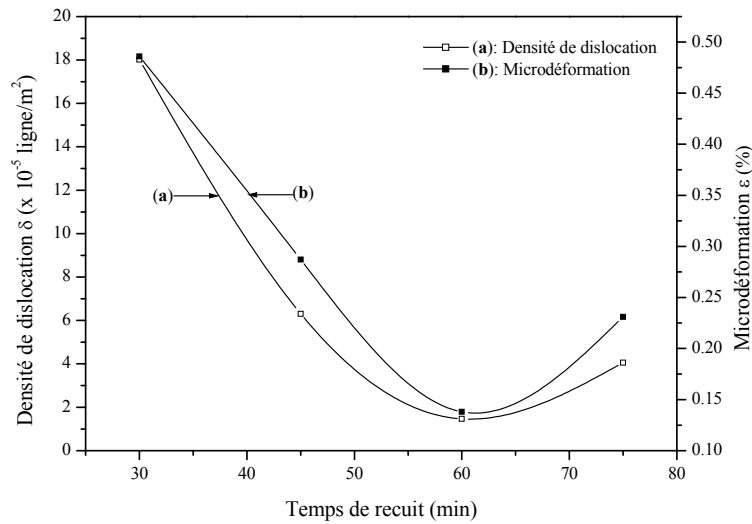


Figure III. 10 : Variation de la densité de dislocation et les microdéformations en fonction du temps de recuit.

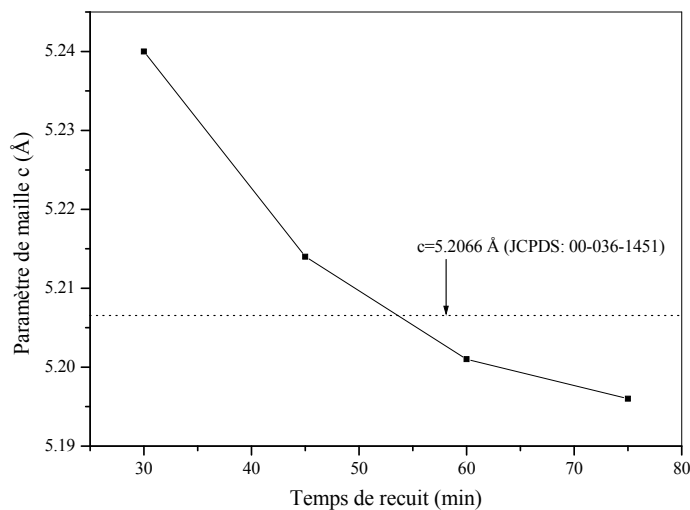


Figure III. 11 : Variation du paramètre de maille c en fonction du temps de recuit. La ligne en pointillée représente la valeur c donnée dans la carte JCPDS.

Le paramètre a des couches élaborées est quasiment constant, et égale à 3.23 Å. Pour le deuxième paramètre c , d'après la **Figure III.11**, nous constatons que c est une fonction décroissante du temps de recuit, il passe de 5.24 à 5.19 Å pour un temps de recuit variant de 30 à 75 min. Ces valeurs sont en bonne concordance avec celles reportées dans les fichiers JCPDS JCPDSN° : 00-036-1451[2] ($a = 3.2498$ et $c = 5.2066$ Å).

Le coefficient stœchiométrie est donné par le rapport entre le paramètre c et a ($\eta = \frac{c}{a}$), et il traduit la variation par rapport à l'hexagonale idéale. Les valeurs du coefficient stœchiométrie des couches de ZnO élaborées sont 1.61, 1.60 et 1.60 respectivement pour les échantillons recuits durant 45, 60 et 75 min, ils sont en excellent accord avec celui de l'hexagonal idéal de ZnO qui est égal à 1.60.

En conclusion, le film A₃ ; recuit à 550 °C durant 60 min, présente une direction de croissance préférentielle suivant l'axe (101), une taille moyenne des cristallites maximale, une faible densité de dislocation et une déformation minimale. Ceci confirme que ce film présente les conditions optimales pour l'élaboration de la couche ZnO utilisée dans la fabrication de la couche fenêtre des cellules solaires.

III.2.3.3 Caractérisation optique

La caractérisation optique de nos échantillons est basée sur la mesure de la transmittance T à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible puis la détermination de l'énergie de gap E_g en utilisant le modèle de Tauc. Les mesures de la transmittance ont été effectuées à température ambiante.

Sur la **Figure III.12**, nous avons illustré la courbe de la transmittance T optique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation pour les films élaborés et après recuits durant différents temps : (a) : 30, (b) : 45, (c) : 60 et (d) : 75 min. Pour tous les films, nous constatons une décroissance rapide de la transmission au voisinage de la bande d'absorbance. Cette décroissance correspond au gap de ZnO.

Comme nous avons indiqué dans le chapitre II, le ZnO est un semiconducteur à gap direct. Donc on peut estimer son gap optique E_g par la présentation de l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation ($h\nu$) (modèle de Tauc). Dans la région du gap nous obtenons une droite, l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des énergies d'irradiation ($h\nu$) représente l'énergie de gap.

Le coefficient d'absorption α est évalué à partir de l'équation suivante:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T)$$

T est la transmittance optique en % et d est l'épaisseur du film.

La **Figure III.13**, représente les variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces de ZnO pour différents temps de recuit: (a): 30, (b): 45, (c): 60 et (d): 75 min.

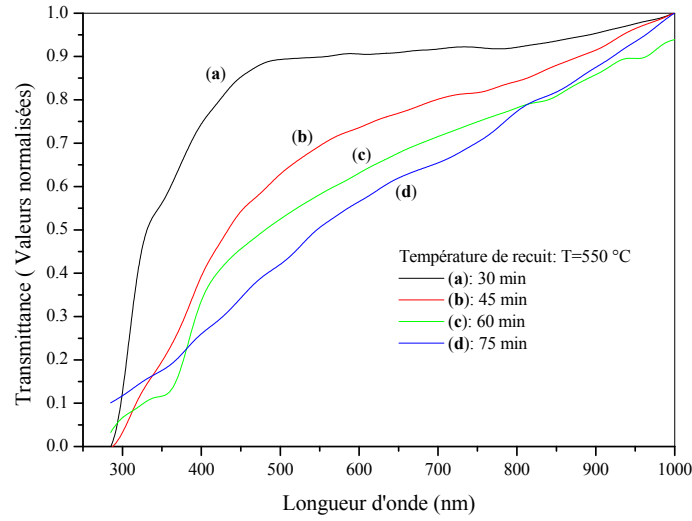


Figure III.12: Variation de la transmittance optique T en fonction de la longueur d'onde d'irradiation λ des films élaborés en fonction du temps de recuit ; (a) : 30, (b) : 45, (c) : 60 et (d) : 75 min.

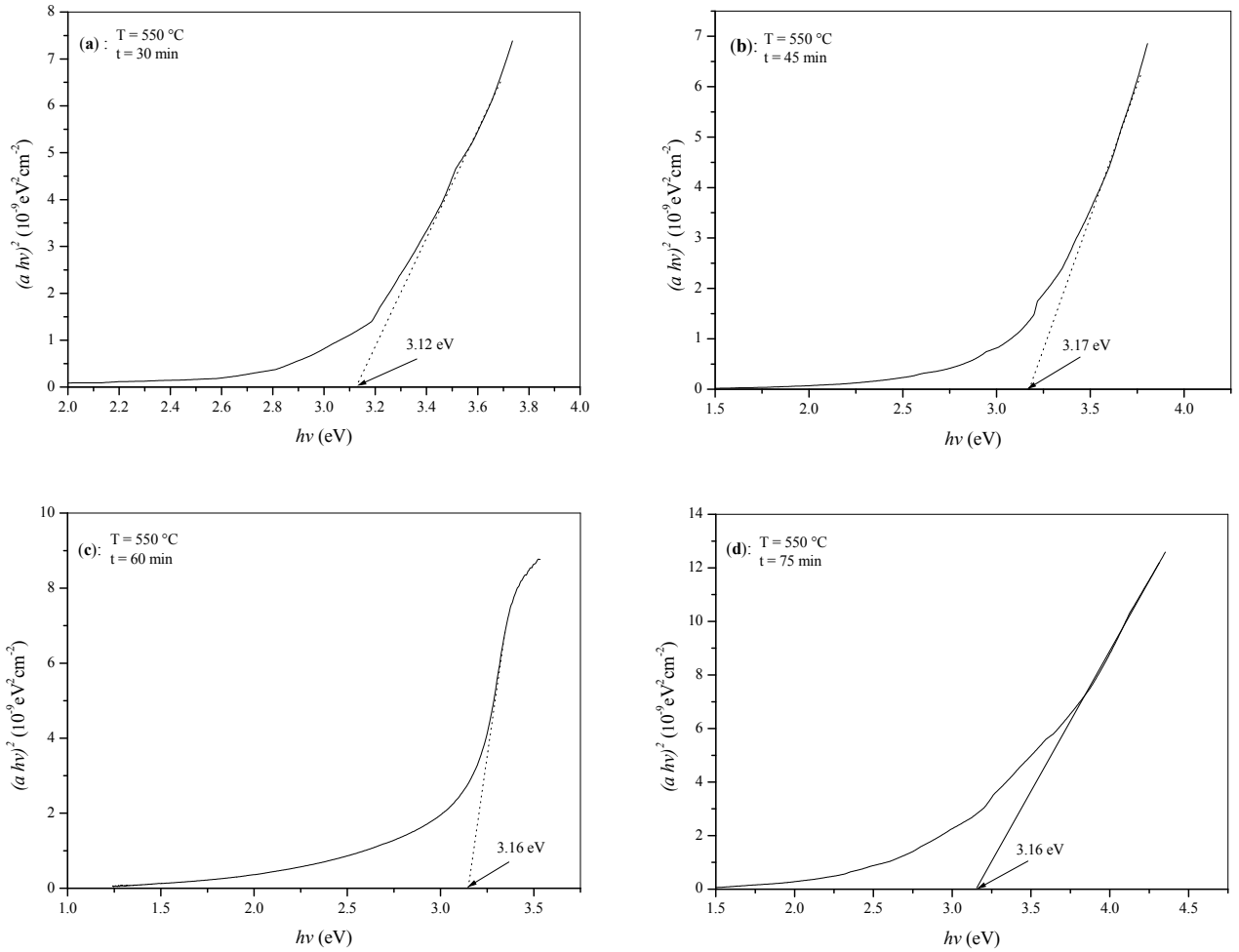


Figure III.13: Variation de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation (hv) pour différents temps de recuit; (a) : 30, (b) : 45, (c) : 60 et (d) : 75 min.

A partir de ces figures, nous avons déterminé l'énergie de gap. La variation de l'énergie de gap en fonction du temps de recuit est représentée sur la **Figure III. 14**.

Notons que pour un temps de recuit inférieur à 45 min, l'énergie de gap passe de 3.12 à 3.17 eV puis elle diminue légèrement (à 3.16 eV). Les valeurs obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans la littérature [3].

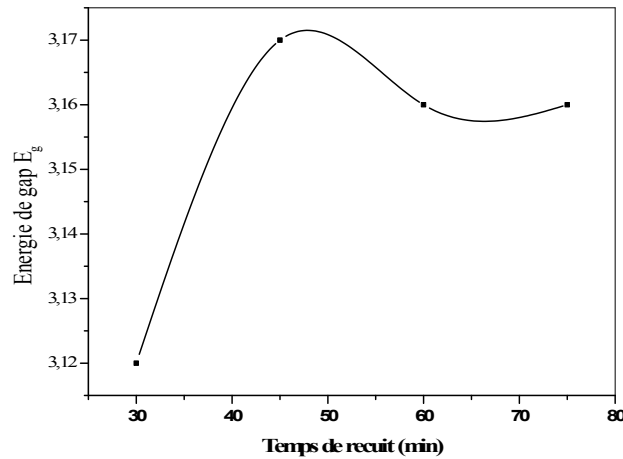


Figure III.14: Variation de l'énergie de gap E_g des films élaborés en fonction du temps de recuit.

III.2.4 L'effet du dopage en Ag sur les propriétés de ZnO

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons A₅ et A₇ sont représentés sur la **Figure III.15 (a-b)**, (a) : 5 % en Ag (molaire) et (b) : 7 % en Ag (molaire). Les deux spectres montrent les raies caractéristiques de l'ITO (du substrat).

Les raies situées à $2\theta=31.89, 34.68, 36.39, 47.72, 56.79, 63.02$ et 68.18° sont caractéristiques de la phase ZnO sous sa structure hexagonale Wurtzite. Ces pics correspondent aux plans réticulaires suivants : (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (114), (carte JCPDS, N°: 80-0075).

Les résultats de calcul des paramètres cristallins sont récapitulés dans le **Tableau III. 3**

Par comparaison avec les positions des pics des couches de ZnO purs (non dopées ou bien 0% en Ag) de la première série, nous constatons que les positions des raies des couches dopées sont décalées vers les angles les plus élevés (**Figure III.16**). Ce décalage est expliqué par la différence entre les rayons ioniques de Zn et de Ag d'une part, et d'autre part, il confirme l'insertion des atomes d'Argent au sein du réseau de ZnO. Le même phénomène est observé

par Firoz Khan et al. dans leur travail [4], et ils expliquent ça par l'insertion des atomes d'Argent dans les sites interstitiels en formant une solution d'insertion.

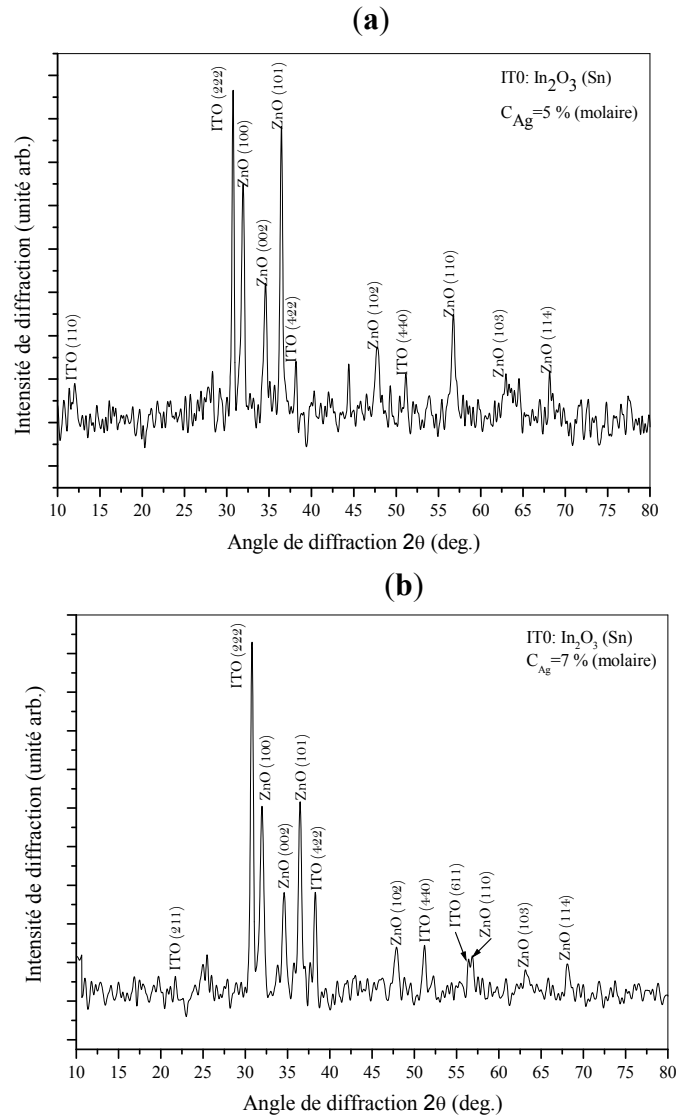


Figure III. 15: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO déposées sur le substrat d'ITO et dopées en fonction de la concentration d'Argent; **(a)** : 5 % et **(b)** : 7 % (molaire).

Tableau III.3 : Positions des pics (100) et (002) et leurs distances interréticulaire, les paramètres de maille a et c pour les deux échantillons (5% et 7% en Ag (molaire)).

Echantillon	2θ (deg.)	d_{100} (Å)	$a=b$ (Å)	2θ	d_{002} (Å)	c (Å)
ZnO (5% en Ag) (molaire)	31.901	2.804	3.238	34.554	2.595	5.190
ZnO (7% en Ag) (molaire)	31.961	2.799	3.232	34.592	2.592	5.184
Fichier JCPDS (80-0075)	31.728	2.817	3.254	34.400	2.604	5.209

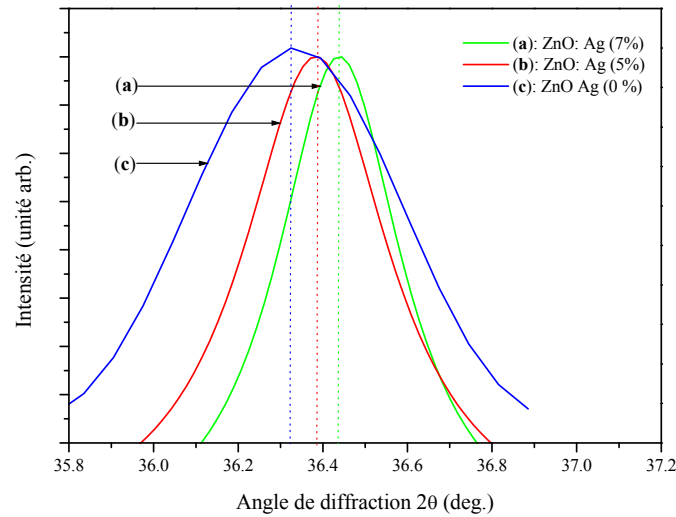


Figure III. 16 : Comparaison des positions du pic (101) pour les échantillons (a): A_7 (7% en Ag), (b) : A_5 (5% en Ag) et (c) : ZnO non dopé (0% en Ag).

Nous remarquons aussi, que par rapport aux positions des raies de l'échantillon A_5 (5% en Ag), les positions des pics de l'échantillon A_7 (7% en Ag) sont décalées vers les angles les plus élevés (**Figure III. 17**). Ceci indique que l'échantillon A_7 (7% en Ag) est plus concentré en Ag que l'échantillon A_5 (5 % en Ag). C'est-à-dire la concentration d'Ag au sein des échantillons suit le même comportement que dans les solutions électrolytiques

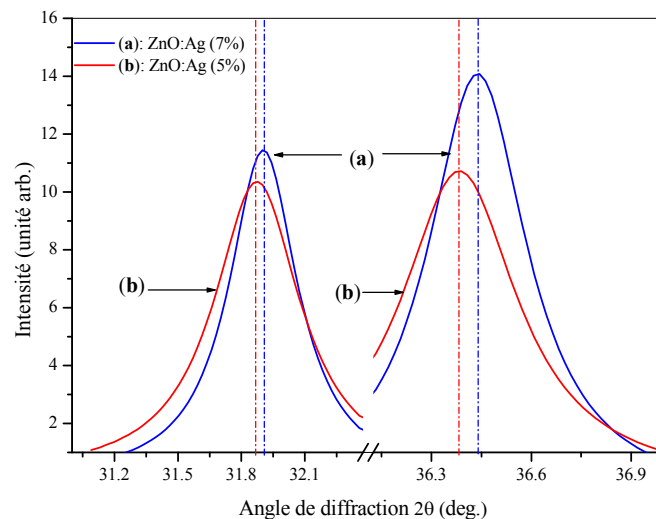


Figure III. 17 : Comparaison des positions des deux pics (002) et (101) pour les échantillons A_5 (5% en Ag) et A_7 (7% en Ag).

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0152 for In_2O_3 .
- [2] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 00-036-1451 for ZnO
- [3] A. Arunachalama, S. Dhanapandianb, M. Rajasekaran, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 123 (2017) 107-117
- [4] Firoz Khan, Seong-Ho Baek, Jae Hyun Kim, Journal of Alloys and Compounds, 584 (2014) 190-194

Conclusion générale

Conclusion générale

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 de cette famille. C'est un oxyde semiconducteur qui présente des propriétés structurale, optique et électrique très intéressantes. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font un candidat idéal pour la fabrication des cellules solaires en couches minces.

Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration et les techniques de dépôt.

Dans ce travail de mémoire nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO pures et dopées en Ag. Les couches sont déposées sur des substrats d'ITO par la technique d'électrodéposition à partir d'une solution électrolytique aqueuse. Le sulfate de zinc hepta-hydraté (de formule chimique $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate d'argent (AgNO_3) sont utilisés comme des sources de zinc et de l'argent respectivement. Les échantillons sont déposés à une tension de -7 V , durant 45 min et à une température fixée à $63\text{ }^\circ\text{C}$. Après le dépôt, les échantillons ayant subi un recuit thermique sous air à une température de $550\text{ }^\circ\text{C}$ durant différents temps.

Les résultats de l'analyse structurale effectuée par la diffraction des rayons X montrent que les quatre couches de ZnO pures possèdent une structure hexagonale de type Wurtzite. D'après les diagrammes de la diffraction, nous constatons que les échantillons recuits durant un temps supérieur ou égal à 60 min, présentent le pic (101) comme une direction de croissance préférentielle. Le pic (002) est le plus intense pour les deux films recuits durant 30 et 45 min. L'énergie de gap des couches élaborées varie entre 3.12 et 3.17 eV.

Nous constatons également, que le film recuit à $550\text{ }^\circ\text{C}$ durant 60 min, présente une direction de croissance préférentielle suivant l'axe (101), une taille moyenne des cristallites maximale, une faible densité de dislocation et une déformation minimale. Donc ce film présente les conditions optimales pour l'élaboration de la couche ZnO utilisée dans la fabrication de la couche fenêtre des cellules solaires.

L'étude structurale de la deuxième série (ZnO dopé en Ag) montre que les deux films de ZnO: Ag (5% et 7% (molaire)) obtenus sont polycristalline avec une structure hexagonale

Wurtzite et ils présentent une orientation préférentielle selon la direction (101). La taille moyenne des cristallites varient dans l'intervalle 157 et 268 Å.

On a constaté que les positions des raies des couches dopées sont décalées vers les angles les plus élevés. Ce décalage est expliqué par la différence entre les rayons ioniques de Zn^{2+} et de Ag^{1+} d'une part, et d'autre part, il confirme l'insertion des atomes d'argent au sein du réseau de ZnO.

Cette étude nous a permis de dire que l'électrodéposition est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces ZnO et ZnO :Ag . Les résultats obtenus sont potentiellement attractifs pour être appliquées en tant que couche transparente conductrice (TCO) dans les cellules solaires.

Abstract

In this work we were interested in the elaboration and characterization of ZnO thin films and ZnO doped with silver (Ag). The thin films are deposited on ITO substrates by the electrodeposition technique from an aqueous electrolytic solution.

All the elaborated samples present the ZnO phase under its hexagonal Wurtzite structure. The film annealed at 550 ° C during 60 min, exhibits a preferential growth direction along the (101) direction, a maximum average crystallite size, a low dislocation density and a minimum deformation. Therefore, this layer presents the optimum conditions for the production of the ZnO layer used in the window layer of the solar cells. The band gap energy of the elaborated thin film varies between 3.12 and 3.17 eV.

The peaks positions of the doped layers are shifted towards the highest angles. This shift confirms the insertion of silver atoms within the ZnO lattice.

Key words : Thin film, photovoltaic energy, electrodeposition, ZnO .

Résumé

Dans ce travail de mémoire nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO pures et dopées en Ag. Les couches sont déposées sur des substrats d'ITO par la technique d'électrodéposition à partir d'une solution électrolytique aqueuse.

Tous les échantillons élaborés présentent la phase ZnO sous sa structure hexagonale Wurtzite. Le film recuit à 550 °C durant 60 min, présente une direction de croissance préférentielle suivant l'axe (101), une taille moyenne des cristallites maximale, une faible densité de dislocation et une déformation minimale. Donc cette couche présente les conditions optimales pour l'élaboration de la couche ZnO utilisée dans la fabrication de la couche fenêtre des cellules solaires. L'énergie de gap des couches élaborées varie entre 3.12 et 3.17 eV.

Les positions des raies des couches dopées sont décalées vers les angles les plus élevés. Ce décalage confirme l'insertion des atomes d'argent au sein du réseau de ZnO.

Mots clés : Couche mince, énergie photovoltaïque, électrodéposition, ZnO.

ملخص

نهتم في هذا العمل بتحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بعنصر الفضة Ag. تم تحضير الطبقات على حوامل من ITO باستعمال تقنية الترسيب الكهربائي انطلاقاً من محلول إلكتروليتي. كل العينات المحضرة كان لها تركيب بنيوي سداسي متراس. الطبقة المحضرة بالتسخين والتبريد عند 550°C لمدة 60 دقيقة تملك اتجاه بلوري مفضل وفق المستوى البلوري (101)، وحجم بلوري متوسط أعظمي، وكثافة ضعيفة للانزلاقات البلورية وتشوه بلوري صغير، وبالتالي فهي تملك شروط مثلى لأن تكون طبقات تستعمل في صناعة نوافذ الخلايا الشمسية. تتغير عصابة الطاقة الممنوعة للطبقات المحضرة من 3.12 إلى 3.17 eV. مواضع قمم مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات المطعمة تظهر انزياح نحو الزوايا الكبيرة، هذا الانزياح دليل على دخول ذرات الفضة في شبكة أكسيد الزنك.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، طاقة كهروضوئية، ترسيب كهربائي، ZnO.