



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1
Université des frères Mentouri Constantine 1
كلية علوم التكنولوجيا
Faculté des sciences de la technologie
قسم الإلكترونيك
Département d'électronique



Ordre N° :

Series :



Thèse

En vue de l'obtention du
Doctorat en Sciences, Electronique
Option : Matériaux et Systèmes Micro et Nanoélectroniques.

Présentée par :
BOULMELH Salah

THEME

**Étude et caractérisation des dépôts de composés II-VI par spray
pyrolyse destinés à des dispositifs micro-électroniques**

Soutenu le : 22 / 03 / 2022

Devant le jury :

Président : M .F.KERROUR Prof. Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur : M^{me} .L. SACI Prof. Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineur : M .A. TELIA Prof. Université Frères Mentouri Constantine 1
M.M. ZAABAT Prof. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
M.R.MAHAMDI Prof. Université Mostefa Ben Boulaid Batna 2

DÉDICACE

Je dédie ce Travail :

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amis.

Remerciements

Ce travail de recherche été effectué au sien du laboratoire D'étude Des Matériaux Electroniques Pour Applications Médicales (**LEMEAMED**) de l'Université de frères Mentouri de Constantine 1 , sous la direction de **M. L. SACI**, Professeur au Département d'électronique faculté des sciences de la technologie

Je remercie ALLAH le Seigneur qui m'a doté la véhémence suffisante pour accomplir cette recherche, et pour nous avoir donné de la patience face aux difficultés et son aide pour les surmonter.

Mes remerciements les plus sincères vont à ma directrice de thèse, madame **Lynda SACI** professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 , je la remercie grandement pour sa patience et ses encouragements qui m'ont permis de traverser des moments difficiles et pour ses idées et suggestions qui ont contribué à façonner mes compétences en recherche.

J'adresse mes plus profondes reconnaissances à Madame **Farida MANSOUR** professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 , pour son soutien, ses conseils au cours de ce travail et de bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines.

J'exprime également mes sincères remerciements et ma gratitude au professeur **Fouad KERROUR**, professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 , d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de jury qui ont accepté notre demande en toute humilité et respect, au professeur **Mourad ZAABAT**, au professeur **Ramdane MAHAMDI** et au professeur **Azzedine TELIA**, nous sommes fiers de leur acceptation et de leur intérêt pour notre travail.

Mes remerciements et ma gratitude s'adressent à tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail, de près ou de loin, et particulièrement à tous les membres du Laboratoire d'Étude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales (**LEMEAMED**) et à mes amis qui ont contribué à remonter le moral et les exhortent à être patients et à continuer.

Sommaire.

Sommaire

Introduction générale.	1
Chapitre I.	
I. INTRODUCTION.....	7
II. L'ENERGIE RENOUVELABLE.....	7
III. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	8
III.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	9
III.2 Les différentes générations de cellules photovoltaïques	10
III.2.1 Première génération.....	10
III.2.2 Deuxième génération.....	11
III.2.3 Troisième génération.....	11
IV. LES COUCHES MINCES	12
V. LES CELLULES EN COUCHES MINCES.....	13
V.1 Composition d'une cellule solaire en couche mince	13
V.1.1 Le substrat	13
V.1.2 Le contact arrière.....	14
V.1.3 L'absorbeur	14
V.1.4 Couche tampon.....	15
V.1.5 La couche fenêtre	15
V.2 Cellule à champ arrière.....	16
VI. MATERIAUX II-VI.....	16
VII. PROPRIETES GENERALES DE ZnO	18
VII.1 Propriétés structurales.....	20
VII.1.1 Structure Zinc blende (cubique).....	20
VII.1.2 Structure wurtzite	20
VII.1.3 Structure rocksalt.....	20
VII.2 Propriétés optiques :	21
VII.3 Propriétés électriques.....	21
VIII. DOPAGE DU ZnO.....	22
IX. DOMAINES D'APPLICATION DU ZnO	24
IX.1 Couches minces du ZnO dans les cellules solaires.....	25
X. CONCLUSION.....	27

Chapitre II.

I. INTRODUCTION	33
II. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES DE ZnO	33
III. PULVERISATION CHIMIQUE SPRAY PYROLYSE	34
IV. PROCEDE D'ELABORATION ET CONDITIONS DE DEPOT	37
V. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS	39
V.1 Diffraction des rayons X (DRX)	39
V.1.1 Identification de phases	40
V.2 Spectroscopie Raman	41
V.3 Caractérisation MEB	43
V.4 Caractérisation AFM	45
V.5 Caractérisation par spectrophotométrie UV visible.....	46
V.5.1 Exploitation des données UV visibles.....	47
V.5.1.1 Transmittance optique d'une structure bicouche (couche /substrat)	48
V.5.1.2 Théorie des milieux effectifs (EMA).....	50
V.5.1.3 Loi de dispersion	50
V.5.1.4 Algorithme de minimisation	51
V.5.1.5 Extraction de la bande interdite et des queues de bande	52
V.5.2 Fonction diélectrique d'un TCO	54
V.6 Caractérisation par deux pointes.....	55
VI. CONCLUSION.....	56

Chapitre III.

I. INTRODUCTION	60
II. FILMS MINCES ZnO NON-DOPES.....	62
II.1 Effet de la concentration de solution	62
II.1.1 Propriétés structurales	62
II.1.2 Propriétés morphologiques.....	65
II.1.3 Propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman.....	66
II.1.4 Propriétés optiques	69
II.1.4.1 Transmittance optique et épaisseurs de films	69
II.1.4.2 Gap optique et énergie d'Urbach.....	70
II.1.5 Propriétés électriques	75
II.1.5.1 Indices de réfractions (n), coefficients (k) d'extinction et porosités(p)	75

II.1.5.2	Constantes optiques et électriques extraites de la fonction diélectrique	77
II.2	Effet de la température de substrat sur les films minces de ZnO non dopes	80
II.2.1	Propriétés structurales	80
II.2.2	Propriétés morphologiques.....	84
II.2.3	Propriétés topographiques	85
II.2.4	Propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman.....	86
II.2.5	Propriétés optiques	88
II.2.5.1	Transmittance optique et épaisseurs de films	88
II.2.5.2	Gap optique et énergie d'Urbach.....	89
II.2.6	Propriétés électriques	94
II.2.6.1	Indices de réfractions, coefficients d'extinctions et porosités de films.....	94
II.2.6.2	Constantes optiques et électrique extraites de la fonction diélectrique.....	96
III.	FILMS MINCES ZnO DOPES.....	98
III.1	Effet de la concentration du dopage en aluminium sur les propriétés de films minces de ZnO (AZO)	98
III.1.1	Propriétés structurales	98
III.1.2	Propriétés morphologiques.....	101
III.1.3	Propriétés topographiques	102
III.1.4	Propriétés vibrationnelles par Spectroscopie Raman	103
III.1.5	Propriétés optiques	104
III.1.5.1	Transmittance optique et épaisseurs de films	104
III.1.5.2	Gap optique et énergie d'Urbach.....	106
III.1.5.3	Indices de réfraction et coefficients d'extinctions	109
III.1.6	Propriétés électriques	111
III.2	Effet de la concentration du dopage en fluor sur les propriétés de films minces du ZnO (FZO)	112
III.2.1	Propriétés structurales	113
III.2.2	Propriétés morphologiques.....	114
III.2.3	Propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman.....	115
III.2.4	Propriétés optiques	116
III.2.5	Gap optique et l'énergie d'Urbache	117
IV.	CONCLUSION.....	119

Chapitre IV.

I. INTRODUCTION	128
II. DESCRIPTION DU LOGICIEL SCAPS-1D.....	129
II.1 Bref aperçu sur le SCAPS-1D	129
II.1.1 Présentation du logiciel SCAPS-1D.....	129
III. ÉDITION D'UNE CELLULE SUR SCAPS-1D	130
IV. STRUCTURE DE LA CELLULE MODELISEE ET PARAMETRES DE SIMULATIO .	133
IV.1 Structure modélisée	133
IV.2 Paramètres de la cellule utilisée, (n-ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/CZTSe/Mo)	134
V. OPTIMISATION DE LA CELLULE n^+ - ZnO/ i- ZnO / CdS / CZTS / CZTSe /Mo	137
V.1 Évolution des performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur à différentes densités des défauts	137
V.2 Évolution des performances de la cellule en fonction de la densité d'accepteur de CZTS à différentes valeurs de bande interdites.....	138
VI. OPTIMISATION DE LA COUCHE BSF (Back Surface Field)	141
VI.1 Optimisation de d_{CZTSe} et $E_{g\ CZTSe}$	141
VI.2 Optimisation de $N_{A(CZTSe)}$	142
VI.3 Influence de l'épaisseur et de la densité des porteurs accepteurs de la couche absorbeur en présence de la couche BSF	143
VII. CONCLUSION	146
Conclusion générale et perspectives.	149

Liste des abréviations

PLD	Ablation laser.
MBE	Épitaxie par faisceau moléculaire.
SP	Spray pyrolyse.
TCO	Oxydes transparent conducteur.
F-B	Forouhi et Bloomer.
SCAPS-1D	Solar Cell Capacitance Simulator.
BSF	Back Surface Field.
Ts	Temperature de substrate.
ZnO	Oxide de Zinc.
MO	Molybdène.
CZTS	Sulfure de Cuivre, de Zinc et d'Étain (acronyme de Copper Zinc Tin Sulfide).
CZTSe	Copper Zinc Tin Selenide.
Cds	Sulfure de cadmium (acronyme de Cadmium sulfide).
AZO	ZnO dopé en Aluminium.
FZO	ZnO dopé en Fluor.
i-ZnO	ZnO pur.
CBD	Bain chimique.
ZnS	Sulfure de Zinc.
ZnSe	Sélénure de Zinc.
ZnTe	Tellurure de Zinc.
CdSe	Sélénure de cadmium.
CdTe	Tellurure de cadmium.
LED	Diode électroluminescente.
GaAs	Arséniure de gallium.
ALD	Dépôt de couche atomique (acronyme de Atomic Layer Deposition).
CVD	Chimique en phase vapeur.
DRX	Diffraction des rayons X.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
AFM	Microscopie à force atomique.
λ (nm)	longueur d'onde.
2θ	Angle d'incidence des rayons X ou angle de diffraction.

hkl	Indices de Miller.
$d_{(hkl)}$	distance interréticulaire.
FWHM	largeur a mis hauteur (Full width half maximum en anglais).
D (nm)	Taille de grain ou diamètre de cristallite.
T_c (hkl)	Coefficient de texture suivant le plant (hkl).
σ(GPa)	La contrainte.
T	transmittance.
A	Absorbance.
R	Réfectance.
ϵ	La fonction diélectrique.
E_g (eV)	Bande interdite.
$n(E)$	Indice de refraction.
$k(E)$	Coefficient d'extinction.
E_u (mev)	Énergie d'Urbach.
W_P	Fréquence de plasma.
N (cm⁻³)	Densité des porteurs libers.
e (C)	Charge d'électron (1.6 10 ⁻¹⁹ C).
ϵ_∞	Permittivité à haute fréquence.
ϵ_0 (F.m⁻¹)	Constante diélectrique dans le vide (8.854 187 82 x 10 ⁻¹²).
m^* (kg)	Masse effective d'électron (9.11x10 ⁻³¹).
τ (s)	Temps de relaxation.
c (m/s)	Vitesse de la lumière dans le vide (3 x 10 ⁸).
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Résistivité électriaue.
RMS (nm)	Rugosité quadratique moyenne (acronyme de root mean square roughness).
μ (cm² V⁻¹S⁻¹)	Mobilité.
R_s (Ω/\square)	Résistance surfacique.
Φ_{TC} (Ω^{-1})	Facteur de mérite.
η (%)	Rendement.
J_{sc} (mA/cm²)	Courant de court-circuit.
FF (%)	Facteur de remplissage.
V_{oc} (V)	Tension de circuit ouvert.

Liste des figures.

Chapitre I.

Figure I. 1 : Croissance annuelle du marché mondial du photovoltaïque (Gigawatts).	8
Figure I. 2 : Le processus de conversion d'une cellule solaire.	10
Figure I. 3 : Cellule solaire à base de silicium : (a)- Monocristalline, (b)- Polycristalline....	10
Figure I. 4 : Cellule solaire à base de CIGS.	11
Figure I. 5 : Cellule solaire pérovskite.	12
Figure I. 6 : Schéma Récapitulatif des rendements des différentes technologies photovoltaïques présentes à l'échelle du laboratoire ou de l'industrie depuis 1975 jusqu'à 2020 [13].	12
Figure I. 7 : Structure d'une cellule solaire à base de CZTS : a) schéma de l'empilement des différentes couches. b) image MEB de la tranche d'une cellule.	14
Figure I. 8 : Structures cristallines des matériaux II-VI : a) diamant et zinc blende (cubique), b) wurzite (hexagonale).	17
Figure I. 9 : Augmentation du nombre de publications et de brevets sur ZnO selon la base de données bibliographiques « SCOPUS » et la base de données « ORBIT».	19
Figure I. 10 : La consommation mondiale d'oxyde de zinc par région.	19
Figure I. 11 : Représentation schématique de la structures de ZnO : (a)- zinc blende ; (b)- wurzite ; (c)- rocksalt.	21
Figure I. 12 : Propriété électrique des couches minces de TZO.	23
Figure I. 13 : Représentation schématique des applications du ZnO.	25
Figure I. 14 : Image d'une Section transversale par MEB pour la région de contact arrière d'absorbeur CZTS avec une couche intermédiaire AZO de 20 nm.	26

Chapitre II.

Figure II. 1 : Schéma typique d'un dispositif de pulvérisation.	35
Figure II. 2 : Bâti de dépôt Spray Holmarc.	37
Figure II. 3: Diagramme schématique de la diffraction de Bragg à partir de deux plans parallèles.	40
Figure II. 4 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre Raman.	42
Figure II. 5 : Deux spectres Raman de nos couches ZnO non dopées.	43
Figure II. 6 : Métalliseur utilisé pour le dépôt d'une fine couche d'or.	44
Figure II. 7: Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique.	45

Figure II. 8 : Photo de l'AFM « nano compact ».....	46
Figure II. 9 : Schéma de principe du spectromètre UV-visible.....	47
Figure II. 10 : schéma de la structure modélisée.....	49
Figure II. 11 : Tracé $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie d'onde pour les films AZO.....	52
Figure II. 12 : Tracé $dT/d\lambda$ et $dR/d\lambda$ en fonction de l'énergie d'onde pour deux couches de AZO.....	53
Figure II. 13 : Le tracé $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie d'onde pour deux couches de AZO.....	54

Chapitre III.

Figure III. 1 : Organigramme général des objectifs de la thèse.....	61
Figure III. 2. Spectres des rayons X des couches minces de ZnO développés sur des substrats en verre chauffés à 350 °C à diverses concentrations de solution.....	62
Figure III. 3 : L'évolution du coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ avec la concentration de solution.	63
Figure III. 4 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la molarité.	64
Figure III. 5 : L'évolution de la taille des cristallites et les contraintes en fonction de la concentration de solution.....	65
Figure III. 6 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB des couches minces de ZnO non dopé: (a) 0.1mol, (b) 0.2mol, (c) 0.3 mol et (d) 0.4 mol.	66
Figure III. 7 : Influence de la concentration de la solution sur les spectres Raman	67
Figure III. 8 : Déconvolution de la bande située de 520 à 620 cm^{-1} des spectres Raman des couches minces de ZnO pur développées sur des substrats en verre chauffés à 350 °C.....	68
Figure III. 9: Spectres de transmittance des couches minces de ZnO à différentes concentration.	69
Figure III. 10 : Détermination de E_g : (a)- tracé de la première dérivée de la transmittance $(dT/d\lambda)$, (b)- tracé de la première dérivée de la réflectance $(dR/d\lambda)$ en fonction de (λ)	71
Figure III. 11 : Détermination de la bande interdite par l'approche de T_{auc}	72
Figure III. 12: Tracé $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction d'énergie de photon $(h\nu)$ à différent concentration.	73
Figure III. 13 : Estimation de l'énergie d'Urbach de couches minces d'oxyde de zinc à l'aide de la partie droite de la courbe $\text{Ln}(\alpha)=f(h\nu)$	74
Figure III. 14 : Effet de la concentration de solution sur l'évolution de : (a) la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach, (b) L'intensité du pic E_{2high} et l'énergie d'Urbach.....	75

Figure III. 15 : L'évolution avec la longueur d'onde de : (a) - l'indice de réfraction,	76
Figure III. 16 : Variation de l'indice de réfraction et la porosité en fonction de la concentration pour les couches minces de ZnO pures.	77
Figure III. 17 : Tracé de ϵ_1 en fonction à des longueur d'onde élevées pour	78
Figure III. 18 : Spectres de rayons X des couches minces de ZnO non dopés élaborées à différentes températures de substrats.	81
Figure III. 19 : Variation du coefficient de texture T_C (hkl) avec la Température de substrat des films minces de ZnO non dopés.	81
Figure III. 20 : L'évolution de la taille de cristallite et les contraintes en fonction de la température du substrat.	82
Figure III. 21 : Variation de la taille de cristallites des pics (100), (002), (101) et (100) avec T_s pour les films ZnO non dopés.	83
Figure III. 22 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de ZnO non dopé : (a)- 300 °C, (b)- 350 °C, (c)- 400 °C et (d)-450 °C.	84
Figure III. 23 : Les images typiques AFM en 3D des couches minces de ZnO pur : (a)- 300 °C, (b)- 350 °C, (c)- 400 °C et (d)-450 °C.	85
Figure III. 24 : variation de la rugosité de surface en fonction de T_s pour les films ZnO non dopés.	85
Figure III. 25 : Spectres Raman des couches minces de ZnO non dopé développés sur des substrats en verre chauffés à diverses températures de substrat.	86
Figure III. 26 : Déconvolution de la bande située entre 520 et 630 des spectres Raman des couches minces de ZnO développées sur des substrats en verre chauffés de 300 à 450 °C.	87
Figure III. 27 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO à différentes températures de dépôt : théoriques (lignes pointillées) et expérimentales (lignes continues).	88
Figure III. 28 : Détermination de la bande interdite : (a)- tracé de la première dérivée de la transmittance ($dT/d\lambda$), (b)-tracé de la première dérivée de la réflectance ($dR/d\lambda$) en fonction de (λ).	90
Figure III. 29 : Détermination de la bande interdite par la proche de Tauc.	91
Figure III. 30 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du gap optique.	92
Figure III. 31 : Estimation de l'énergie d'Urbach de couches minces d'oxyde en fonction de température de dépôt.	93
Figure III. 32 : Variation de E_u et E_{2high} en fonction de température de dépôt.	94

Figure III. 33 : L'évolution avec la longueur d'onde de : (a) - l'indice de réfraction, (b) - coefficient d'extinction des couches minces de ZnO pour différentes température de dépôt.	95
Figure III. 34 : L'évolution de la porosité et l'indice de réfraction en fonction de la température de dépôt.	95
Figure III. 35 : Tracé de ϵ_1 en fonction à haut longueur d'onde pour différentes couches. .	96
Figure III. 36 : L'évolution de la résistivité électrique, la densité des porteurs des charges et la porosité avec la température de dépôt.	97
Figure III. 37 : Spectres des rayons X de films minces du ZnO, AZO.	99
Figure III. 38 : Variation du coefficient de texture T_c (hkl) des pics (100), (002), (101) et (100) de films AZO.	100
Figure III. 39 : Variation de la taille des cristallites $D_{(002)}$, la constraint et le décalage de pic(002) de ZnO pur et AZO.	101
Figure III. 40 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de AZO : (a)- 0%, (b)- 1%, (c)- 5% et (d)- 10%.	102
Figure III. 41 : : Images typiques AFM en 3D des couches minces de ZnO de AZO : (a)- 0%, (b)- 1%, (c)- 5% et (d)- 10%.	103
Figure III. 42 : Les spectres Raman des films minces de ZnO pur et AZO.	104
Figure III. 43 : Superposition entre les spectres de la transmittance expérimentale et théorique de films AZO.	105
Figure III. 44 : : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO pure et AZO.	106
Figure III. 45 : Tracé de la première dérivée de la transmittance ($dT/d\lambda$ et réflectance ($dR/d\lambda$) en fonction de (λ) des couches AZO.	106
Figure III. 46 : Tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon pour les films minces de AZO.	107
Figure III. 47 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du gap optique des couches AZO.	108
Figure III. 48 : Estimation de l'énergie d'Urbach des couches minces AZO : tracé $\ln(\alpha)$ en fonction de (hv).	108
Figure III. 49 : L'évolution de l'énergie d'Urbach et des contraintes en fonction du taux de dopage en Al.	109
Figure III. 50 : L'évolution des constantes optiques des couches minces de ZnO pur et AZO avec la longueur d'onde : (a) - L'indice de réfraction, (b) - Coefficient d'extinction.	110

Figure III. 51: L'évolution de la porosité et l'indice de réfraction en fonction du Taux de dopage en Al.....	110
Figure III. 52: Estimation des constantes optique à partir de tracé ϵ_1 à haut longueur d'onde pour différentes couches AZO.	111
Figure III. 53 : L'évolution de la résistivité électrique, la densité des charges libres et la mobilité électrique des couches minces AZO.....	112
Figure III. 54 : Spectres de rayons X de films minces du ZnO, FZO.....	113
Figure III. 55 : Variation du coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ de films FZO.	114
Figure III. 56 : Variation de la taille de cristallites en fonction de la teneur en fluor.....	114
Figure III. 57 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de FZO : (a)- 0%, (b)- 1%, (c)- 5% et (d)- 7.5%.	115
Figure III. 58 : Les spectres Raman de films minces dopés à différentes taux de fluor.	116
Figure III. 59 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO pur et AZO.....	117
Figure III. 60: Tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon pour les films minces de FZO.....	117
Figure III. 61 : Estimation de l'énergie d'Urbach des couches minces AZO : tracé $\ln(\alpha)$ en fonction de (hv)	118
Figure III. 62 : L'évolution de E_g et E_u en fonction de concentration du dopant F.....	118

Chapitre IV.

Figure IV. 1 : Fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.	130
Figure IV. 2 : Panneau de définition du problème.....	131
Figure IV. 3: Panneau de modification des propriétés des contacts métalliques.	132
Figure IV. 4 : Propriétés de la couche ajoutée.....	132
Figure IV. 5 : Fenêtre d'ajouter ou de supprimer des défauts.....	133
Figure IV. 6 : Schéma symbolique de la structure modélisée par SCAPS 1-D.	134
Figure IV. 7 : Coefficient d'absorption $\alpha(hv)$ des deux couches i-ZnO et AZO.....	135
Figure IV. 8 : Comparaison des résultats de simulation par SCAPS-1D avec des données expérimentales.	136
Figure IV. 9 : Les paramètres de performance photovoltaïque simulés en fonction d'épaisseurs d'absorbeur CZTS à différentes densités des défauts allant de 8×10^{14} à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	138

Figure IV. 10 : L'évolution de rendement de la cellule et : a) l'épaisseur de l'absorbeur CZTS à différentes de la bande interdite. b) la bande interdite (E_g (CZTS)) à une épaisseur de 2.5 μm.	139
Figure IV. 11: Les performances photovoltaïque simulés en fonction de la concentration en porteurs de charge (N_A) de l'accepteur (échelle logarithmique) à différentes band interdits d'absorbeur CZTS allant de 1.1 à 1.4 eV.	140
Figure IV. 12 : L'évolution de rendement de la cellule avec : a)- l'épaisseur de la couche BSF à différents gap optique ; b)- gap optique de la couche BSF à différents épaisseur.	141
Figure IV. 13 : Effet de l'épaisseur de la couche BSF à une bande interdite de 1.3 eV sur les performances de la cellule.	142
Figure IV. 14 : Les performances photovoltaïque simulés en fonction de la densité des porteurs de charge (N_A) (échelle logarithmique) de la couche BSF.	143
Figure IV. 15 : L'évolution de rendement de la cellule avec : a)- l'épaisseur de la couche CZTS à différents densité des accepteurs ; b)- densité des accepteurs N_A (CZTS) à différents épaisseur.	144
Figure IV. 16 : L'évolution des performances de la cellule et la densité des accepteurs à une épaisseur de 0.7 μm.	145
Figure IV. 17 : Structure de la cellule solaire étudiée.	145

Liste des tableaux

Chapitre I.

Tableau I. 1 : Evolution de cellules photovoltaïques et énergies solaires au fil des années.	9
Tableau I. 2 : Propriétés de certains semi-conducteurs des composés II – VI.	18

Chapitre II.

Tableau II. 1 : Conditions expérimentales de dépôt de films minces de ZnO dopés et non dopés.	38
--	----

Chapitre III.

Tableau III. 1 : Valeurs des paramètres structurales des couches minces de ZnO.	63
Tableau III. 2 : Effet de la concentration de précurseur sur les positions des pics des spectres Raman des couches minces de ZnO non dopé.	68
Tableau III. 3 : Paramètres optiques des films minces de ZnO.	70
Tableau III. 4 : Valeurs de E_g et E_u pour les films minces de ZnO.	73
Tableau III. 5 : Valeurs de n_{film} et P pour les films minces de ZnO.	76
Tableau III. 6 : Valeurs estimées et calculées des constantes optiques et électriques extraites de la fonction diélectrique.	79
Tableau III. 7 : Valeurs des paramètres structurales des couches mince de ZnO.	82
Tableau III. 8 : Attribution des pics à partir des spectres Raman de films ZnO.	87
Tableau III. 9 : Valeurs des constantes optiques de nos films minces de ZnO non dopés issues à partir du modèle F-B.	89
Tableau III. 10 : Valeurs de E_g et E_u à différentes températures de substrat.	91
Tableau III. 11 : Valeurs estimées et calculées des constantes optiques extraites de la fonction diélectrique.	97
Tableau III. 12: Diverses valeurs des : Texturation (T_c), Taille de cristallite D et D_{moy} de films ZnO et AZO.	100
Tableau III. 13 : Valeurs des paramètres structurales de films minces ZnO et AZO.	101
Tableau III. 14 : Effet de taux de dopage sur les positions des différents pics.	104
Tableau III. 15: Diverses valeurs de E_g et E_u extraites à différents taux de dopage d'Al.	107
Tableau III. 16 : Différentes valeurs estimées et calculées des constantes optiques extraites de la fonction diélectrique des couches AZO.	109

Tableau III. 17 : Différentes valeurs électriques des couches minces de ZnO pures et dopées en Al de 1% à 10%..... 112

Tableau III. 18 : Valeurs des paramètres structurales de films minces ZnO et AZO. 114

Tableau III. 19 : Valeurs de E_g et E_u à différentes tenures de dopage en F. 118

Chapitre IV.

Tableau IV. 1 : Paramètres des défauts utilisés dans la simulation. 135

Tableau IV. 2 : Paramètres des couches utilisées dans la simulation..... 135

Tableau IV. 3 : Paramètres optimaux de cellule n^+ -ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/CZTSe/Mo étudiée..... 146

Introduction générale.

Introduction générale.

La synthèse des matériaux de faible dimension constitués de films minces et de nanostructures à partir de matériaux primaires ergonomiques et respectueux de l'environnement ainsi que l'exploration des méthodes de dépôt rentables sont aujourd'hui des défis majeurs pour la science des matériaux. Les semi-conducteurs chalcogénures sous forme de couche mince ont attiré une attention considérable en raison de leurs modestes propriétés physiques et chimiques, qui ont fait l'objet de recherches approfondies. Récemment, les semi-conducteurs composés II-VI ont suscité un intérêt technologique et scientifique considérable en raison de la large gamme de ses propriétés physiques qu'ils présentent [1]. Ces matériaux sont caractérisés par différents degrés d'ionocité qui les rendent adaptés à un couplage électro-optique et électromécanique élevé [2].

En raison de la large et directe bande interdite les composés II-VI sont appliqués aux dispositifs optoélectroniques, en particulier aux dispositifs électroluminescents dans la région de faible longueur d'onde de la lumière visible, en effet le ZnS, ZnSe et ZnTe trouvent des applications comme des bleus-lasers et peuvent être utilisés dans la fabrication de guides d'ondes [1, 3].

De plus les couches minces à base des composés II-VI sont potentiellement utilisées dans la production des cellules solaires à faible coût [4]. En effet, la mise en juxtaposition de deux types de semi-conducteurs de conductivité opposée engendrant une jonction clé du fonctionnement de la cellule. Sur la base des propriétés physiques de ces matériaux, en particulier la bande interdite, nous pouvons déterminer l'étendue de leurs utilisations comme des matériaux absorbeurs tels que : CdSe, CdTe, CdO, CdS, ZnO, ZnS, ZnSe. Ces matériaux peuvent être synthétisés par diverses voies telles que : l'évaporation thermique [5], l'ablation laser (PLD) [6, 7], bain chimique [8, 9], l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) [10, 11] et le spray pyrolyse [12-15].

Cette dernière méthode (Spray pyrolyse (SP)) est une technique de traitement permettant de préparer des films denses et poreux, des revêtements céramiques et des poudres. De plus, elle présente également plusieurs avantages qui la distinguent par rapport à d'autres techniques de dépôt. Parmi eux, la méthode SP est considérée comme une technique très simple et relativement rentable, peu coûteuse et elle ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Toutes ses caractéristiques ont largement contribué à la polyvalence et à l'étendue des utilisations de cette technique depuis plusieurs décennies dans l'industrie du

verre et dans la production de cellules solaires pour déposer des électrodes ayant d'une conductivité notable [16].

En raison des avantages susmentionnés, le procédé de spray pyrolyse a été largement utilisé dans le domaine des cellules solaires, notamment dans la production de films d'oxydes transparents conducteurs (TCOs) destinés comme couches fenêtres, en particulier l'oxyde de zinc (ZnO) qui a été largement utilisé ces dernières années grâce à ses modestes propriétés.

L'oxyde de zinc est un composé binaire II-VI qui combine la propriété de semi-conductivité (type n), forte transparence (> 80%) avec une large bande interdite (3.37 eV) [17], les expériences ont montré que ses propriétés peuvent être améliorées en dopant le matériau avec des éléments appropriés tels que (Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} , F^{+1} , Sn, etc...) [18].

De point de vue physique, les couches minces de ZnO pur et dopés montrant des propriétés optiques et électriques qui confèrent une large facilité d'utilisation dans le domaine de photovoltaïque, cette observation a émergé dans plusieurs recherches [19-21]. Il convient de rappeler que les films minces d'oxyde de zinc dopés en aluminium sont intensivement étudiés en raison de son : faible coût, bonnes propriétés optiques et électriques, stabilité thermique, non-toxicité et la haute transparence dans le proche infrarouge (IR) et les régions invisibles (90 %) [22].

Cette étude vise à extraire des paramètres optimaux, obtenus à partir de films minces ZnO (purs et dopés) élaborés à différentes concentrations et températures de substrat par la technique SP. Dans le but d'obtenir un film mince de ZnO utilisé comme couche fenêtre optique dans les dispositifs photovoltaïques. De ce fait, le film choisi doit répondre aux exigences de cette application : à une bonne conductivité, une haute transparence et une large bande interdite.

Une étude structurale, morphologique, vibrationnelle, optique et électrique a été menée sur les films déposés afin d'approfondir les connaissances qui nous permettent de répondre aux questions suivantes :

- ❖ Quelle est l'influence de la concentration du précurseur sur les propriétés physiques de films minces de ZnO pur, et qu'elle est la concentration optimale ?
- ❖ Quel est l'effet de température du substrat (T_s) sur les propriétés physiques de films élaborés et qu'elle sera la T_s optimale ?
- ❖ Quel est le meilleur taux de dopage et type de dopant (Aluminium et Fluor) qui contribuent à fournir les propriétés électriques souhaitées ?

Pour répondre à ces questions et d'autres, nous avons organisé cette étude en quatre chapitres :

Le premier chapitre, présente des généralités sur les composites II-VI et plus précisément sur les oxydes de zinc (ZnO). Nous présentons sa structure cristallographique, ses propriétés physico-chimiques, optiques et électriques. Ensuite, nous exposons les domaines d'application, notamment dans le domaine photovoltaïque. En outre, le principe de fonctionnement et les différentes générations de cellules solaires seront cités. Enfin, un intérêt particulier sera porté sur la cellule solaire en couche mince (CZTS) qui fera l'objet du dernier chapitre.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'élaboration et les techniques de caractérisation de films minces ZnO. Nous citons les différentes méthodes de dépôt, en particulier la technique utilisée spray pyrolyse. Ensuite, nous exposons également les conditions empiriques d'élaboration choisies dans cadre de ce travail et nous présentons les différentes techniques de caractérisation. Enfin, nous développons la méthode de calcul des épaisseurs des couches déposées à partir des résultats de mesures optiques à l'aide du modèle de **Forouhi et Bloomer (F-B)**.

Le troisième, chapitre sera dédié à l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus dans ce travail, concernant la caractérisation de films minces de ZnO déposés par la technique pyrolyse spray. Dans un premier temps, nous présentons l'influence de la concentration de solution sur les propriétés structurales, morphologiques, et optiques des couches minces élaborées. Par la suite, nous abordons l'influence de la température de substrat sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films déposés. En outre, nous étudierons également l'effet de la concentration du dopage et du type de dopant (Al et F) sur les propriétés physiques de films AZO et FZO. Finalement, une optimisation des conditions d'élaboration sera établie.

Dans le quatrième chapitre nous allons utiliser le logiciel SCAPS-1D version 3.3.07, pour simuler et optimiser notre cellule solaire n-ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/CZTSe /Mo. Un aperçu sur le logiciel et sur son mode d'utilisation sera présenté. En revanche, pour concrétiser nos résultats de simulation une étude bibliographique sur les paramètres expérimentaux des différentes couches de la cellule (CZTS, CdS, etc) sera menée et validée. Par ailleurs, nous allons optimiser les effets majeurs qui influent sur les performances de la cellule solaire telles que l'épaisseur, la concentration de porteurs et le gap optique de la couche absorbeur. Enfin, pour améliorer le rendement un ajout d'une couche BSF (**Back Surface Field**) avec une optimisation de ses paramètres sera également étudié.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui rappelle les principaux résultats obtenus et les principaux acquis originaux réalisés dans cette étude tout en proposant quelques perspectives futures.

Références.

- [1] **J. Wang and M. Isshiki**, "Wide-Bandgap II–VI Semiconductors: Growth and Properties," in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Eds. Boston, MA: Springer US, 2007, pp. 325-342.
- [2] **S. K. Tripathy and A. Pattanaik**, "Optical and electronic properties of some semiconductors from energy gaps," *Optical Materials*, vol. 53, pp. 123-133, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.012>
- [3] **R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshak, H. Baltache, and M. Rabah**, "Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure," *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 1, pp. 29-38, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.01.013>
- [4] **T. M. Razykov, S. Z. Karazhanov, A. Y. Leiderman, N. F. Khusainova, and K. Kouchkarov**, "Effect of the grain boundaries on the conductivity and current transport in II–VI films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2255-2262, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.025>
- [5] **P. Sahay, R. Nath, S. J. C. R. Tewari, T. J. o. Experimental, and I. Crystallography**, "Optical properties of thermally evaporated CdS thin films," *Crystal Research and Technology* vol. 42, no. 3, pp. 275-280, 2007. doi: <https://doi.org/10.1002/crat.200610812>
- [6] **M. Yan, M. Lane, C. Kannewurf, and R. J. A. P. L. Chang**, "Highly conductive epitaxial CdO thin films prepared by pulsed laser deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 16, pp. 2342-2344, 2001. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1365410>
- [7] **Y.-Z. Yoo, Z.-W. Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. J. A. p. I. Koinuma**, "S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 20, pp. 3798-3800, 2002. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1521577>
- [8] **S.-H. Yi, S.-K. Choi, J.-M. Jang, J.-A. Kim, and W.-G. Jung**, "Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 313, no. 2, pp. 705-710, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.006>
- [9] **A. Buba and D. J. I. J. C. R. A. R. Samson**, "Synthesis and Characterization of Cadmium Oxide (CdO) Deposited by Chemical Bath Deposition Technique,"

- International Journal of Current Research and Academic Review* vol. 3, no. 9, pp. 116-123, 2015.
- [10] **S. Petillon et al.**, "Molecular beam epitaxy of CdS/ZnSe heterostructures," *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202, pp. 453-456, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01374-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01374-8)
- [11] **J. P. Faurie and A. Million**, "Molecular beam epitaxy of II–VI compounds: $Cd_xHg_{1-x}Te$," *Journal of Crystal Growth*, vol. 54, no. 3, pp. 582-585, 1981. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90516-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90516-9)
- [12] **H. H. Afifi, S. A. Mahmoud, and A. Ashour**, "Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 263, no. 2, pp. 248-251, 1995. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06565-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06565-2)
- [13] **M. Ajili and N. J. M. T. Kamoun**, "Elaboration and characterisation of $CuInS_2/\beta\text{-In}_{2-x}Al_xS_3/ZnO$ sprayed solar cell," *Materials Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 282-287, 2015. doi: <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000260>
- [14] **T. Sall**, "Preparation and Characterization of SnS thin films by Chemical Spray Pyrolysis for fabrication of solar cells," Thesis, University of València, 2018.
- [15] **A. Djelloul et al.**, "Properties of Undoped and (Al, In) Doped ZnO Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2018. doi: [10.21272/jnep.10\(2\).02036](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02036)
- [16] **T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, and M. D. Dramićanin**, "Chapter 2 - Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials: From Micrometer to Nanometer Dimensions," in *Nanomaterials for Green Energy*: Elsevier, 2018, pp. 55-81.
- [17] **C. Moditswe, C. M. Muiva, and A. Juma**, "Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis," *Optik*, vol. 127, no. 20, pp. 8317-8325, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.033>
- [18] **E. M. Mkawi, K. Ibrahim, M. K. M. Ali, M. A. Farrukh, and A. S. Mohamed**, "The effect of dopant concentration on properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films for efficient Cu_2ZnSnS_4 thin-film solar cells prepared by electrodeposition method," *Applied Nanoscience*, vol. 5, no. 8, pp. 993-1001, 2015. doi: [10.1007/s13204-015-0400-3](https://doi.org/10.1007/s13204-015-0400-3)
- [19] **A. R. Babar, P. R. Deshamukh, R. J. Deokate, D. Haranath, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure**, "Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 135404, 2008. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/13/135404>
- [20] **A. Crossay et al.**, "Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, pp. 283-288, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.008>

- [21] **A. Amala Rani and S. Ernest**, "Structural, morphological, optical and compositional characterization of spray deposited Ga doped ZnO thin film for Dye-Sensitized Solar Cell application," *Superlattices and Microstructures*, vol. 75, pp. 398-408, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.048>
- [22] **K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck, and S. Fiechter**, "Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films," *Thin Solid Films*, vol. 247, no. 1, pp. 15-23, 1994. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90470-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90470-7)

Chapitre I.

Etat de l'art.

I. INTRODUCTION :

Ce chapitre est destiné à fournir une base bibliographique pour nous soutenir à comprendre les chapitres suivants. En guise d'introduction à ce chapitre, nous avons d'abord ciblé les énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire. Où nous avons passé en revue le principe de fonctionnement des cellules solaires et leurs différentes générations, en mettant en évidence la structure de base d'une cellule solaire en couche minces.

Dans la deuxième partie, nous avons donné un bref aperçu sur les semi-conducteurs II-VI, où nous allons brièvement aborder leurs méthodes d'élaboration, leurs caractéristiques et leurs domaines d'applications. Comme nous avons expliqué en détail les propriétés physico-chimique des films minces d'oxyde de zinc ZnO et leurs diverses utilisations, notamment dans le domaine des cellules solaires.

II. L'ENERGIE RENOUVELABLE :

Ces dernières années, le monde a connu une augmentation significative de la consommation de ressources énergétiques traditionnelles telles que les combustibles fossiles, cela est dû à l'expansion de la consommation due aux programmes de développement des pays émergents. Face à cette situation énergétique, l'humanité semblait avoir besoin d'alternatives aux sources des énergies traditionnelles, son objectif étant atteint dans les énergies renouvelables.

Les énergies renouvelables sont toutes les sources d'énergie qui se renouvellent automatiquement à une vitesse appropriée, ce qui en fait des sources inépuisables. Ces sources d'énergie sont continuellement reconstituées par la nature telle que : le soleil, le vent, l'eau et la chaleur de la Terre [1]. Les techniques des énergies renouvelables transforment ces combustibles en forme d'énergies utilisables, le plus souvent de l'électricité, mais aussi de la chaleur, des produits chimiques ou de l'énergie mécanique [2]. Parmi ces ressources renouvelables, l'énergie solaire est la plus abondante avec 162 000 térawatts atteignant la Terre depuis le soleil, théoriquement une heure d'ensoleillement pourrait répondre aux besoins énergétiques du monde pendant une année [3]. Toutes ses caractéristiques ont fait sentir à l'humanité que l'énergie solaire est une alternative pleine d'espoir, car son utilisation s'est étendue comme le montre la **Figure I. 1** . EPIA (l'Association Européenne de l'industrie photovoltaïque) rapporté que, entre 2014 et 2018, la capacité totale installée est passée de 180 gigawatts à 509 gigawatts et elle devrait atteindre 1.3 tws d'ici 2023 [4].

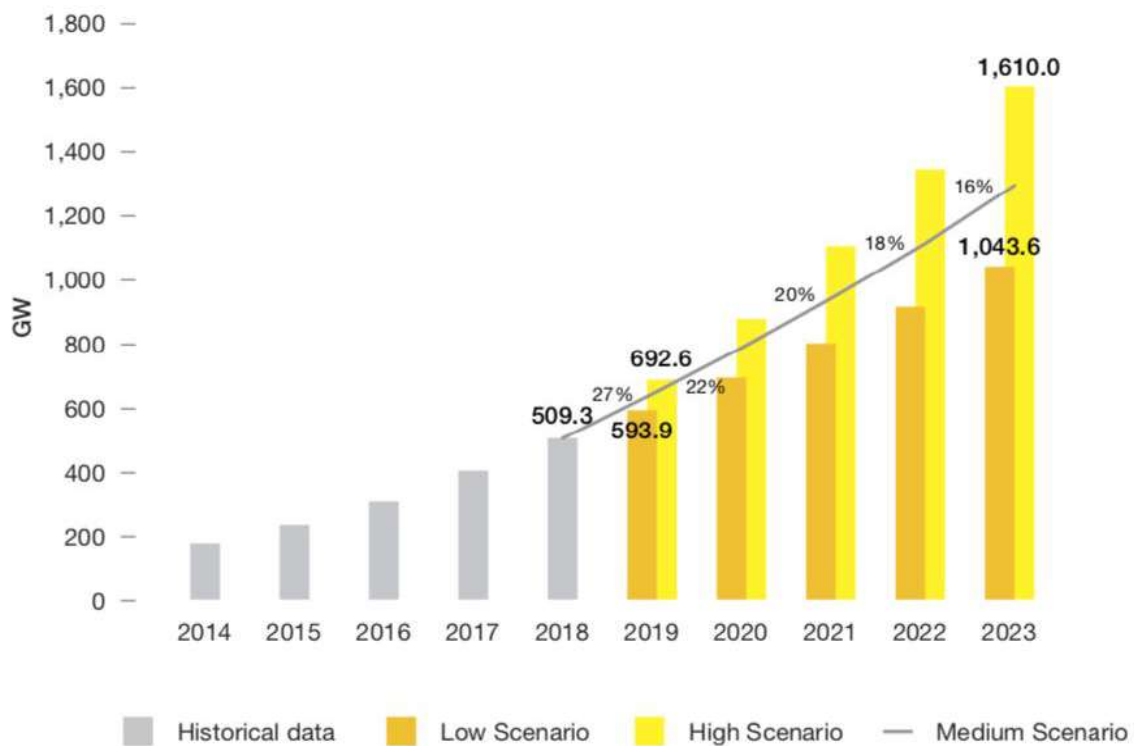


Figure I. 1 : Croissance annuelle du marché mondial du photovoltaïque (Gigawatts).

III. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE :

Les physiciens Antoine et Edmond Becquerel (Père et fils), après avoir observé la production de l'énergie à partir de certaines plaques métalliques dans des solutions électrolytiques, ils ont présenté à l'Académie des Sciences en 1839 une découverte confirmant que certains matériaux peuvent générer des tensions sous l'influence de la lumière ou d'un rayonnement similaire [5]. Des années plus tard, la photoconductivité du sélénium a été découverte en 1873 par W. Smith. La première cellule solaire a été fabriquée par Charles Fritz en 1883. Il a appliqué cet effet pour la première fois à une cellule composée de sélénium et d'or, obtenant une efficacité de conversion énergétique 1% [6]. En 1954, aux Bell Labs (laboratoire américain de la recherche industrielle et scientifique) Chapin et al [7] ont développé une cellule solaire à base de silicium développée qui avait un rendement de 6% et l'année suivante, l'efficacité a été améliorée à 15%. Les premières applications de ces cellules ont été difficiles en raison de leur faible rendement et de leur coût. Il a fallu attendre l'année 1954 et l'apparition de cellules photovoltaïques présentant un rendement de 6%, afin que plusieurs applications apparaissent. La première application a eu lieu en 1958 où des cellules de rendement de 9% ont été utilisées pour alimenter les émetteurs radios du satellite Vanguard 1. Cette application s'est développée dans les années 60. Le **Tableau I. 1** résume l'évolution de cellules photovoltaïques et énergies solaires au fil des années.

1839	Becquerel, découvre l'effet photo galvanique dans les électrolytes liquides.
1876	W. Smith, découvre la photoconductivité du sélénium.
1883	Charles Fritts, fabrique la première cellule solaire de grande surface à l'aide de Se et or.
1939	Russel Ohl, a montré que le silicium dopé une alternative efficace au sélénium pour l'effet photovoltaïque.
1954	L'apparition d'une cellule photovoltaïque à base de silicium présente un rendement de 6%
1958	La première application de la cellule photovoltaïque comme alimentation des émetteurs radios du satellite
Les années 70	Une forte baisse du coût des panneaux solaires grâce au Dr Elliott Berman et le début de leur utilisation dans des endroits éloignés.
Les années 80	Le début d'utilisation des panneaux photovoltaïque comme alternative aux centrales électriques.
Les années 90	Le pourcentage de consommation mondiale d'énergie solaire s'élève au niveau des mégawatts (100 MW en 1997 et 1000 MW en 1999), plus l'apparition de la cellule solaire à couche mince Cu (InGa) Se ₂ d'un rendement de 19%.
2000	Le photovoltaïque est devenu suffisamment rentable pour constituer une alternative immédiate aux autres sources de production du réseau électrique.
2010	À cette époque, la photovoltaïque est devenu une source importante de production d'énergie électrique, la production passant de 450MW et plus de 10.2GW en 2019.
2023	Les chercheurs prévoient une capacité solaire devra être comprise entre 18,2 et 20,2 GW.

Tableau I. 1 : Evolution de cellules photovoltaïques et énergies solaires au fil des années.

III.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

Le processus de conversion dans la cellule peut être considéré comme une séquence des étapes suivantes (voir **Figure I. 2**) :

- a) **Génération des paire électron-trou** : L'absorption de la lumière provoquant la transition d'un état fondamental à un état excité dans un matériau.
- b) **La recombinaison électrons-trous.**
- c) **Séparation des porteurs** : En raison du potentiel et du champ électrique intégré, les électrons se déplacent vers la région (n) et les trous vers la région (p).
- d) **Collecte des porteurs** : Les porteurs de charges sont extraits des cellules solaires avec des contacts électriques afin qu'ils puissent effectuer des travaux dans un circuit externe.
- e) **Recombinaison** : Une fois que les électrons ont traversé le circuit, ils se recombineront avec des trous à une interface métal-absorbeur.

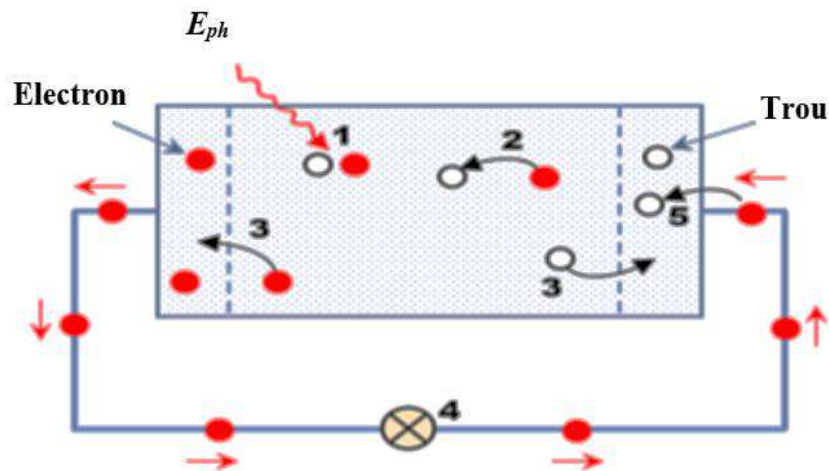


Figure I. 2 : Le processus de conversion d'une cellule solaire.

III.2 Les différentes générations de cellules photovoltaïques :

Les cellules solaires sont classées en Trois générations en fonction du temps et des catégories de matériaux utilisés pour leur fabrication [1, 8, 9] :

III.2.1 Première génération :

Cette génération fondée particulièrement sur les différents types de wafers de silicium (monocristallines, polycristalline et amorphes), et généralement offre des rendements de 15 à 20% d'environ pour les modules commerciaux et 25% en laboratoire. Cette filière représente de 85 % des modules PV produits dans le monde, l'inconvénient majeur de cette technologie est le coût de fabrication élevé.

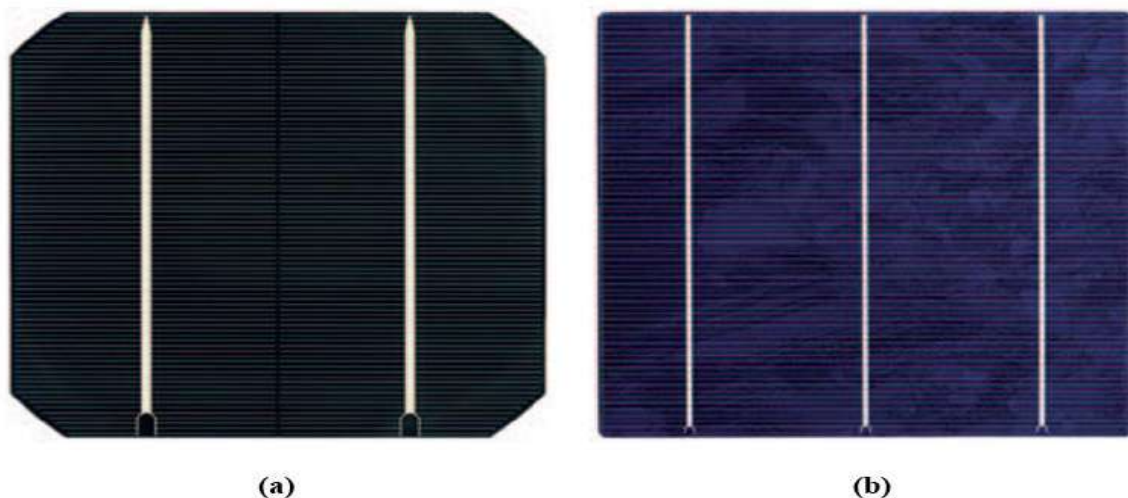


Figure I. 3 : Cellule solaire à base de silicium : (a)- Monocristalline, (b)- Polycristalline.

[10]

III.2.2 Deuxième génération :

Les coûts de production élevés des modules photovoltaïques au silicium ont motivé la recherche de nouvelles méthodes et de nouveaux matériaux à utiliser comme cellules photovoltaïques. Cette deuxième de génération de cellules est également connue sous le nom de cellules solaires à couche mince. Elle est basée sur les matériaux semi-conducteur II-IV, à savoir le Cuivre/Indium/Sélénium (CIS), tellurure de cadmium (CdTe), Cuivre /Indium/Galium/Sélénium (CIGS) et le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS), ces matériaux montrant un rendement d'environ de 10-16 % [11]. Cependant, la production de dispositif de cette génération est encore limitée en raison d'utilisation des éléments rares et de traitements à haute température. Ainsi, la complexité de leur mise en œuvre et la méconnaissance de physique des matériaux utilisés (en comparant au Si) est une indication de l'immaturité de ces technologies.

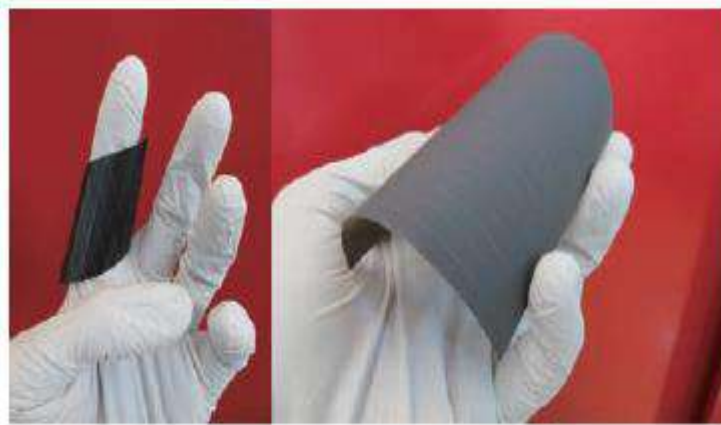


Figure I. 4 : Cellule solaire à base de CIGS [12].

III.2.3 Troisième génération :

Cette génération s'appuie sur un ensemble de technologies pour proposer des alternatives qui répondent aux problématiques soulevées au cours des deux générations précédentes les processus de solution devaient apporter une combinaison de haute efficacité et de faible coût de fabrication. Pour ce faire, les chercheurs ont proposé plusieurs concepts de production de la future cellule telle que les cellules nanostructures, cellules organiques, cellules sensibilisées aux colorants, cellule III/V multi-jonctions et cellule solaire pérovskite. Les systèmes hybrides organiques inorganiques comme les hétérojonctions en volume associant un polymère. Les cellules de cette filière montrant des bons rendements aillent je jusqu' à 41% [13, 14].

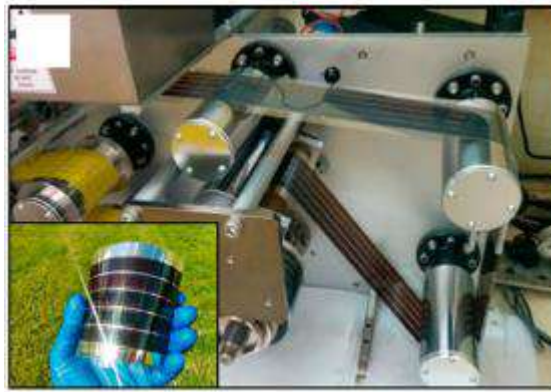


Figure I. 5 : Cellule solaire pérovskite [15].

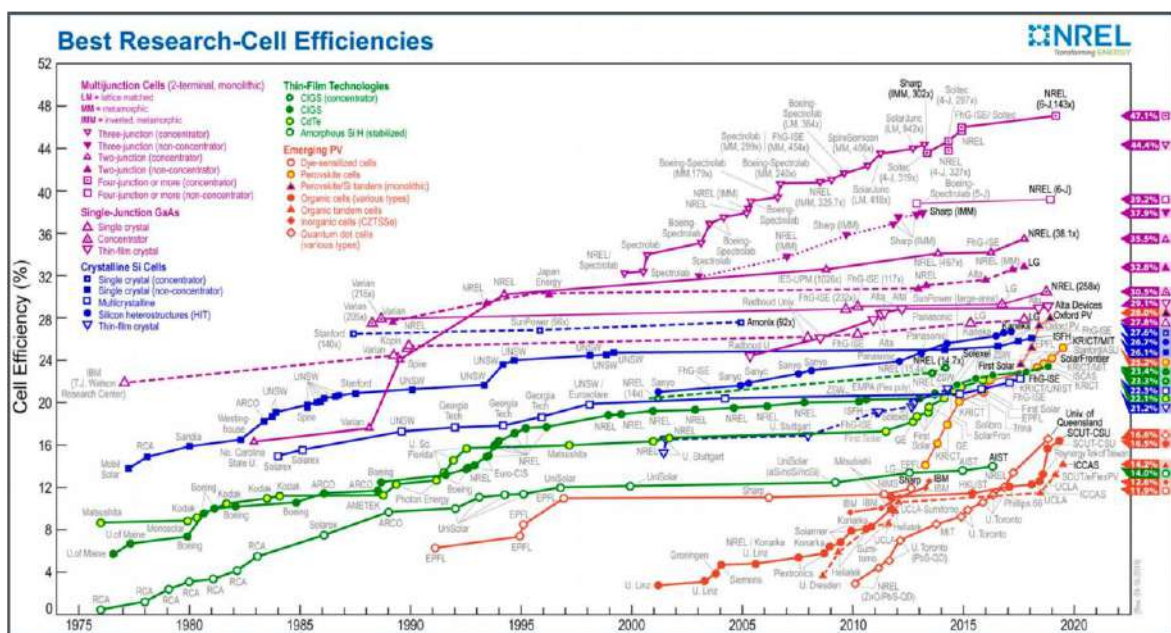


Figure I. 6 : Schéma Récapitulatif des rendements des différentes technologies photovoltaïques présentes à l'échelle du laboratoire ou de l'industrie depuis 1975 jusqu'à 2020 [13].

IV. LES COUCHES MINCES :

La filière des couches minces est une branche importante de la science en raison de son expansion et de la demande accrue, notamment en microélectronique et en sciences technologiques. Par définition un film mince est une couche de matériau allant de quelques fractions de nanomètre (monocouche) à plusieurs micromètres d'épaisseur ce qui engendre une bi-dimensionnalité influencé intensivement les différentes propriétés du matériau. Cela contribue de manière significative à la multiplicité des propriétés physiques des couches minces selon la méthode de dépôt, qui est considérée comme une étape fondamentale dans de nombreuses applications [16].

Les propriétés physico-chimiques d'une couche mince sont étroitement liées aux processus et aux conditions de préparation. En effet, il est souvent difficile de prévoir la forme finale des films déposés, ceci est dû à la possibilité d'obtenir des films minces de structure amorphe ou cristalline. Les expériences ont montré que l'adaptation des propriétés physiques des couches minces nécessite une connaissance préalable des conditions de dépôt, qui évoluent selon la technique de dépôt. Cela contribue grandement à l'élaboration des films minces adaptés à des usages spécifiques.

V. LES CELLULES EN COUCHES MINCES :

Les cellules solaires photovoltaïques à couche mince appartiennent à la technologie des cellules solaires de deuxième et troisième génération, elle nécessite le dépôt des couches à faible épaisseur (de quelques nm à des dizaines de μm) sur un substrat métallique, plastique ou de verre, pour cette raison, ces types de cellules solaires sont flexibles et de poids faible. Les dispositifs de cette filière, sont basés sur différents types de matériaux des coefficients d'absorption plus élevé. Généralement la jonction de cette structure formée par la juxtaposition d'un matériaux II-VI de type n à large bande interdite (CdS, CdO) avec d'autres matériaux II-VI (CdSe, CdTe) ou certains ternaires (CIGS) de type p de forte absorption optique [17]. À l'échelle de la recherche et du développement, ces technologies ont une efficacité de conversion de puissance allant jusqu'à 18% [18], alors qu'en pratique le rendement varie de 14 à 16% [11]. Ces derniers temps, les matériaux absorbants à base de Kesterite telles que le sulfure de cuivre-zinc-étain $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) [19] sont devenus intensivement l'objet de nombreuses recherches pour la fabrication et le développement de cellules photovoltaïques à faible coût et durables.

V.1 Composition d'une cellule solaire en couche mince :

Les cellules solaires en couche mince sont principalement constituées d'un empilement des matériaux aux propriétés appropriées déposés régulièrement sur un substrat. La **Figure I. 7** expose une structure courante d'une cellule à base de CZTS. Le processus de dépôt nécessite une lame de verre de quelques millimètres d'épaisseur, sur laquelle sont déposés d'autres matériaux.

V.1.1 Le substrat :

Le substrat le plus couramment utilisé pour la fabrication de la cellule à base de CZTS est le verre soda calcique (SLG) en raison de ses nombreux avantages tels que son prix bas, sa résistance à la corrosion, mécaniquement durable et sa dilatation thermique qui correspond à

CZTS et ses dérivés. De plus, le verre est une source de sodium qui se diffuse dans la cellule durant le recuit ce qui améliore légèrement l'efficacité de la cellule [20].

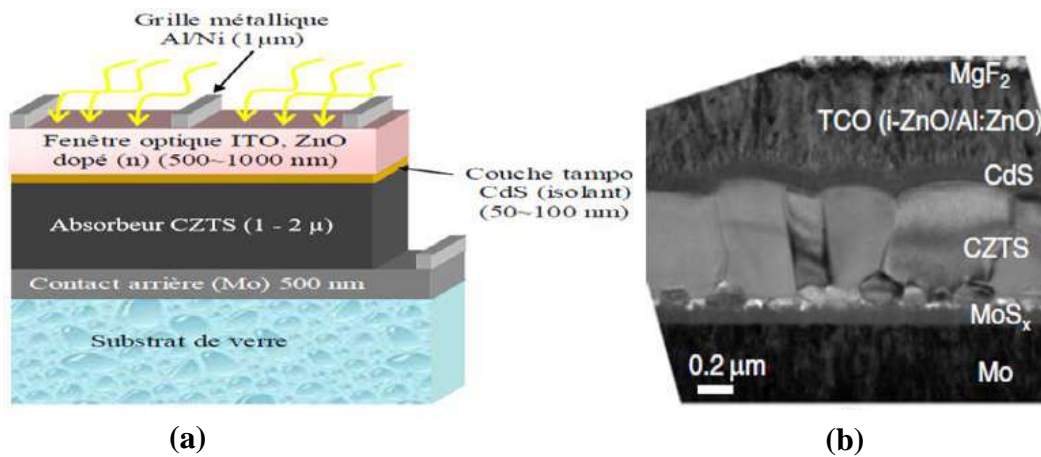


Figure I. 7 : Structure d'une cellule solaire à base de CZTS : a) schéma de l'empilement des différentes couches. b) image MEB de la tranche d'une cellule. [21]

V.1.2 Le contact arrière :

Dans les cellules solaires en couche mince, le contact arrière est la première couche déposée sur le substrat. Le rôle de cette couche est de collecter et d'accélérer les porteurs de charges de la couche absorbante qui résultent de l'absorption des photons. Le molybdène (Mo) est le meilleur choix car il répond presque à toutes les exigences et il reste inerte pendant le dépôt des autres couches. A une température de fusion très élevée (2623 °C) adaptée aux différents traitements thermiques nécessaires à la fabrication des cellules, un contact ohmique est également formé à travers une couche intermédiaire de MoS_x. De plus, les couches minces de (Mo) peuvent être déposées sur différents types de substrats en utilisant des techniques simples telles que la pulvérisation cathodique. Cependant, la faible réflexion optique du Mo est devenue un problème lors de la réduction d'épaisseur de la couche absorbante [22, 23].

V.1.3 L'absorbeur :

La couche absorbeur et le matériau de base dans la cellule photovoltaïque, c'est l'incubateur principal pour la génération de la dualité électron-trous après avoir absorbé les rayons solaires [22]. Cette couche se compose d'un semi-conducteur de type p de phase III-VI avec une bande interdite directe de 1.36 eV et se caractérise par un coefficient d'absorption importante, qui permet d'absorber suffisamment l'énergie maximale générée par le spectre.

V.1.4 Couche tampon :

Afin de former une jonction ($p-n$) dans la cellule solaire, un semi-conducteur type (n) sous forme d'une couche mince doit être déposé au-dessus de la couche absorbeur, c'est ce qu'on appelle la couche tampon. La sélection de cette couche se fait selon certains critères afin de remplir leur rôle considéré lors de l'élaboration et pendant le fonctionnement de la cellule également. Structuralement, il doit y avoir une correspondance entre les constantes de réseau de la couche absorbeur, afin d'éviter l'apparition de défauts interstitiels qui conduit la recombinaison des porteurs, ce qui n'est pas désirable. Du point de vue optique, la bande interdite agit comme un médiateur entre la couche absorbante et la fenêtre optique cela contribue à optimiser l'alignement de ces bandes. Il contribue également à protéger la surface de l'absorbeur CZTS durant l'élaboration de la couche TCO (**Oxyde transparent conducteur**) avec certaines techniques qui peut engendrer des défauts à la surface de CZTS (Sputtering, Pulvérisation cathodique, Bain chimique (CBD)). Dans le cas d'une cellule à base de CZTS, le sulfure de cadmium (CdS) en couche mince répond à toutes les exigences souhaitées de la couche tampon en le comparant aux autres matériaux utilisés comme le ZnS et ZnO.

V.1.5 La couche fenêtre :

La philosophie adoptée dans la fabrication des cellules photovoltaïques en couche mince, exige que la fenêtre optique (l'interface qui reçoit les rayons solaires) dispose d'une bonne conductivité électrique et d'une grande transparence dans le domaine visible et proche infrarouge. Cette particularité est largement disponible dans les films minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO). Les TCOs les plus couramment utilisés dans le domaine photovoltaïque sont les oxydes binaires tels que les composés du groupe II-VI comme le ZnS, ZnO intrinsèque (i-ZnO) et ZnO dopé. La fenêtre optique effectue deux rôles principaux dans la conversation photovoltaïque, l'un optique et l'autre électrique. D'un point de vue optique, la couche fenêtre doit être suffisamment transparente, de telle sorte que le maximum du spectre lumineux atteigne la couche absorbante de dispositif, ceci nécessite une band interdite suffisamment large. La forte conductivité du TCO permette de faciliter le transfert du photocourant généré vers le circuit externe avec un minimum des pertes. Généralement la couche TCO est composée de deux couches différentes. L'une qui couvre la couche tampon fortement résistive afin de limiter le phénomène de courant du court-circuit entre les électrodes de la cellule et l'autre fortement conductrice.

V.2 Cellule à champ arrière :

L'une des techniques les plus utilisées pour l'amélioration des performances d'une cellule solaire en couches minces est la réduction de la vitesse et le processus de recombinaison des porteurs minoritaires, ceci par la création d'un champ répulsif en face arrière. En effet, la passivation du contact arrière ou l'ajout d'une couche fortement dopée au milieu de l'absorbeur et le contact métallique permette la formation d'une jonction (p+/p) ou (n+/n), cela crée un champ de surface arrière (Back Surface Field, BSF) qui se traduit par une barrière de potentiel entre la couche additive et l'absorbeur. Le champ électrique puissant au contact arrière peut balayer ces porteurs générés très rapidement vers la région de charge d'espace de la jonction. De plus, elle améliore la réponse spectrale des photons à faible énergie. Les conditions qui régissent le choix de ces matériaux semi-conducteur sont [11, 24] :

- Une structure cristalline a des paramètres de maille proche de l'absorbeur.
- Une bande interdite supérieure à celles de la base.
- Un dopage type (p) très élevé, pour créer une jonction (p+/p).

VI. MATERIAUX II-VI :

Les composés des groupes II-VI sont des semi-conducteurs à large bande interdite formée par la combinaison d'un métal II-b (Zn, Cd et Hg) avec un cation du groupe VI-a (O, S, Se, et Te) du tableau périodique. Parmi les plus célèbres de ces composés, nous citons : le sulfure de zinc (ZnS), le séléniure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe), le sulfure de cadmium (CdS), le séléniure de cadmium (CdSe) et le tellure de cadmium (CdTe). En termes de composition structurale, presque tous les semi-conducteurs II-VI se cristallisent dans les structures de zinc-blende ou wurtzite (hexagonale) (**Figure I. 8**). La caractéristique commune et dominante de ces structures est que chaque atome d'un élément est lié de manière tétraédrique à quatre atomes de l'autre élément. Dans le réseau cristallin des composés, les atomes de la colonne II (cation) sont situés dans les positions $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, tandis que les atomes de la colonne VI (anion) sont situés dans les sites $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$ [25]. En général, les éléments du groupe II ont deux électrons de valence sur leur dernière orbital s^2 , tandis que les atomes des éléments du groupe VI ont six électrons dans une configuration s^2 et p^4 . Cela rend la liaison II-VI iono covalente, cette ionicité contribue à doter les matériaux II-VI de propriétés attractives telles qu'une large bande interdite avec des constantes de réseau (interactions coulombiennes) remarquable, ses deux propriétés sont les principaux facteurs qui ont offert aux semi-

conducteurs II-VI un intérêt de recherche généralisé. La plupart des matériaux des groupes II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe [26, 27]. Du point de vue électrique, certains composés II-VI ont une conductivité de type (n), d'autres une conductivité de type (p) et les deux types de conductivité peuvent se rencontrer dans une classe.

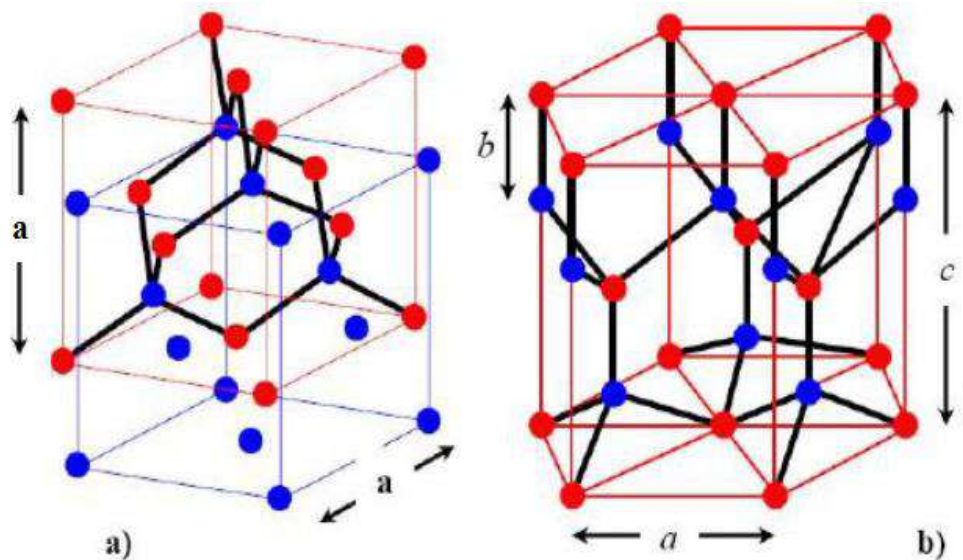


Figure I. 8 : Structures cristallines des matériaux II-VI : a) diamant et zinc blende (cubique), b) wurzite (hexagonale). [25]

La recherche a prouvé que : les semi-conducteurs ZnO, CdS, CdSe et ZnS sont des composés II-VI de type (n), la production de ZnTe avec une conductivité de type (p) est plus facile, tandis que CdTe et ZnSe peuvent être produits avec les deux types de conductivité (type (n) et (p)). Comme tous les autres semi-conducteurs, les semi-conducteurs II-VI ont le potentiel d'améliorer leurs propriétés physiques et chimiques par l'introduction des impuretés (dopage). Les recherches ont montré que le ZnSe, CdSe et le CdS peuvent être facilement dopés uniquement par le type (n), contrairement au ZnTe où le dopage n'est pas facile par le type (p). Les principaux obstacles limitant l'effet de dopage sur les propriétés des composés II-VI sont l'auto-compensation par des défauts natifs, la limite de solubilité chimique des dopants, le manque d'accepteurs et de donneurs peu profonds appropriés, la désactivation des dopants due à la relaxation du réseau et à la limite imposée par la formation d'une seconde phase. Ces bouleversements sont les principaux obstacles à l'utilisation de ces composés. Le **Tableau I. 2** résume quelques propriétés de certains semi-conducteurs II-VI dans les deux structures zinc blende et wurzite [27]. Depuis leurs découvertes, les semi-conducteurs II-VI ont été produits par différentes techniques physiques et chimiques. Les techniques physiques comprennent : épitaxie par jet moléculaire (MBE) [28], Ablation laser (PLD) [29, 30], rf magnetron sputtering [31] et l'épitaxie en phase vapeur croissance (*Vapor phase épitaxie (VPE)*) [32]. Ces techniques

présentent l'inconvénient d'être très coûteuse et elles nécessitent parfois une quantité importante de matières premières.

Propriété du matériau		ZnS	ZnO	ZnSe	ZnTe	CdS	Cdse	CdTe	
Structure		ZB/WZ	WZ	ZB/WZ	ZB	ZB/WZ	ZB/WZ	ZB	
E _g (eV) a 350 °C		3.68/3.91	3.37	2.71 /-	2.394	2.50	-/1 .571	1.475	
Paramètre de maille	a ₀ (Å)	ZB	0.541	-	0.567	0.61	0.582	0.608	0.648
		WZ	0.38	0.324	0.398	-	0.413	0.43	-
	c ₀ (Å)	0.6234	0.52	0.653	0.699	0.6749	0.702	-	
c ₀ /a ₀		1.636	1.602	1.641	1.637	1.632	1.633	-	
L'énergie d'exciton (m eV)		36	60	21	10	30.5	15	12	
Constante diélectrique	ε ₀	8.6	8.6	9.2	9.3	8.6	9.5	2.27	
	ε _∞	5.2	4	5.8	6.9	5.3	6.2	-	
Indice de réfraction (n)	ZB	2.368	-	2.5	2.72	-	2.5	2.72	
	WZ	2.378	2.029	-	-	2.529	-	-	

Tableau I. 2 : Propriétés de certains semi-conducteurs des composés II – VI [32].

Contrairement aux techniques physiques, les méthodes chimiques se caractérisent par un faible coût économique et la possibilité de produire des films minces de haute qualité, ce qui a contribué à leurs nombreuses utilisations telles que : Bain chimique (CBD) [33], sol-gel [34], spray pyrolyse et chimique en phase vapeur (CVD) [35, 36].

Grâce à la variété de leurs propriétés et les différentes méthodes de dépôt, les semi-conducteurs II-VI sont particulièrement attractifs pour une large gamme d'application telles que les dispositifs optoélectroniques [37], les lasers infrarouges, les détecteurs, les lasers bleus et verts, les diodes électroluminescentes (LED) et les matériaux optiques [32]. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) devient l'un des semi-conducteurs II-VI les plus importants, en raison de ses propriétés physiques, ce qui lui a donné un large éventail d'utilisations différentes.

VII. PROPRIETES GENERALES DE ZnO :

Alessandro Volta a inventé le terme « semi-conducteur » en 1782 comme nouveau type de classification pour les métaux. Ce type de matériaux a contribué sans aucun doute au fait que la recherche scientifique a changé au-delà de tout ce qui aurait pu être imaginé avant eux. Ce changement a été documenté dans un grand nombre d'articles et livres car des mutations se produisent de temps en temps. Par exemple, en 1833, Michael Faraday a observé la propriété des semi-conducteurs au sulfure d'argent et a documenté la corrélation de la résistance électrique avec la température. Depuis, l'industrie des semi-conducteurs s'est répandue intensivement dans le monde et s'est épanouie dans la vie quotidienne de l'être humain. En tant que semi-conducteur des composés II-VI typique, le cristal d'oxyde de zinc (ZnO) a été étudié

de manière approfondie au début des années 1950. Après des périodes de recherche intense dans les années 50 et 70, les recherches sur le ZnO en tant que matériau semi-conducteur ont été impressionnantes. L'oxyde de zinc a été préparé dans les années 1970 sous forme de couches minces de haute qualité par dépôt chimique en phase vapeur, cela a incité les chercheurs à intensifier leurs recherches dans ce domaine, car les années 1990 ont vu une augmentation du nombre de publications sur le ZnO (voir la **Figure I. 9**) et des revues plus récentes ont été publiées sur le ZnO [16].

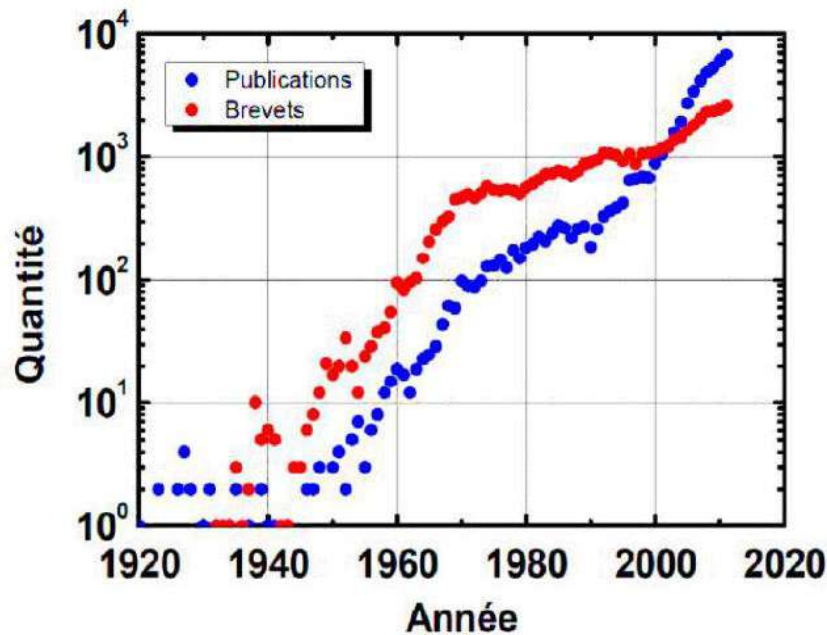


Figure I. 9 : Augmentation du nombre de publications et de brevets sur ZnO selon la base de données bibliographiques « SCOPUS » et la base de données « ORBIT » [38].

En raison de la variété de ses propriétés chimiques et physiques, l'oxyde de zinc est admirablement utilisé dans de nombreux domaines. En effet, se forme de couches minces l'oxyde de zinc est un élément clé des nombreux processus de fabrication industrielle, la **Figure I. 10** montre la consommation mondiale d'oxyde de zinc par région.

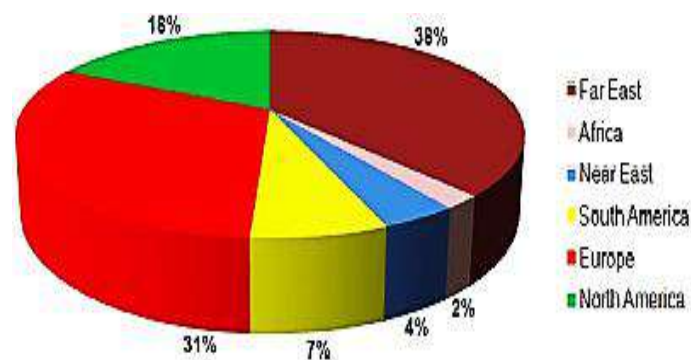


Figure I. 10 : La consommation mondiale d'oxyde de zinc par région [39].

VII.1 Propriétés structurales :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur des composés II-VI. La plupart des semi-conducteurs des composés binaires des groupes II-VI se cristallisent dans une structure de zinc blende (cubique) ou de structure wurtzite (hexagonale) où chaque anion est entouré de quatre cations aux coins d'un tétraèdre, et vice-versa (**Figure I. 8**). À des conditions ambiantes, l'oxyde de zinc présente une structure wurtzite, qui est la structure la plus stable et la plus courante [40], tandis que la structure zinc blende peut être formée sous forme de phase métastable au moyen d'une croissance épitaxiale sur des substrats cubiques [41, 42]. Une autre structure rocksalt (NaCl) de ZnO est obtenue en utilisant expérimentalement des pressions élevées de 9,0 à 9,5 GPa [43].

VII.1.1 Structure Zinc blende (cubique) :

Cette structure de ZnO est composée de deux réseaux cubiques à faces centrées de Zn et O de sorte qu'ils forment entre eux un régulier dans lequel chaque atome de zinc est éloigné de l'atome d'oxygène d'une distance estimée au¹/₄ de diagonale. Cela forme une maille élémentaire composée de quatre atomes de zinc relié par une liaison tétraédrique avec quatre atomes d'oxygène. La métastable dans ce type peut être évité par la technique hétéro-épitaxie en utilisant des substrats cubiques telle que : ZnS, GaAs/ZnS et Pt/Ti/SiO₂/Si [43-45].

VII.1.2 Structure wurtzite :

La structure wurtzite est un empilement d'une cellule unitaire hexagonale avec deux paramètres de réseau a et c , dans une structure idéale $a = 0,3296$, $c = 0,52065$ nm [45] et le rapport $\frac{c}{a} = 1,633$ [46]. Il est caractérisé par deux sous-réseaux de Zn⁺² et O⁻² interconnectés, de sorte que chaque ion Zn est entouré de tétraèdres d'ions O, et vice-versa. Cette distribution se traduit par une symétrie polaire selon l'axe hexagonal ZnO, cela explique de nombreuses propriétés physiques et chimiques du ZnO, en particulier la piézoélectricité [47, 48].

VII.1.3 Structure rocksalt :

Comme les autres semi-conducteurs II-VI, la structure wurtzite de ZnO peut être transformée en structure rocksalt (NaCl) à travers l'application des pressions hydrostatiques externes relativement modestes (environ 10 GPa), ceci engendre un changement des paramètres de réseaux.

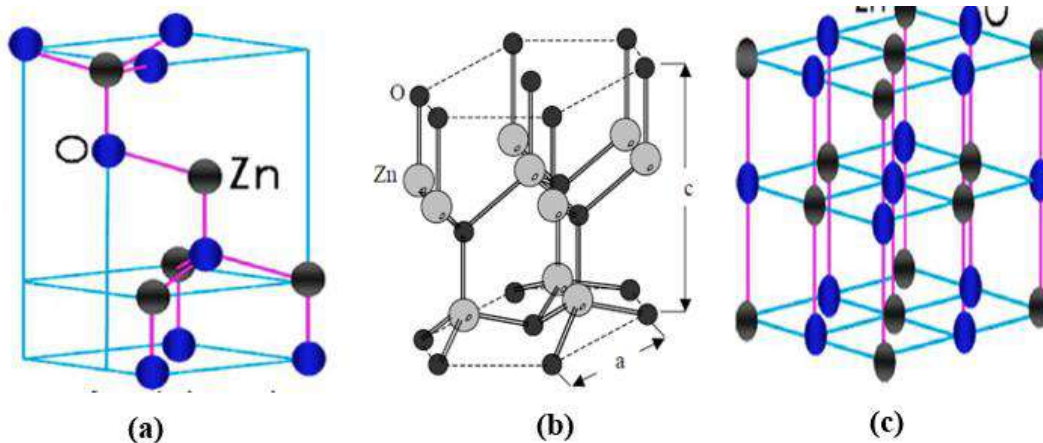


Figure I. 11 : Représentation schématique de la structures de ZnO : (a)- zinc blende ; (b)- wurtzite ; (c)- rocksalt [44, 49].

VII.2 Propriétés optiques :

De point de vue optique, l'oxyde de zinc possède plusieurs caractéristiques qui le distinguent des semi-conducteurs ou autres oxydes et le rendent flexible dans de nombreuses applications :

- ✓ La grande énergie de liaison des excitons libres du ZnO (60 meV contre 21-25 meV pour GaN) [50, 51] permet une émission excitatrice efficace en ZnO qui peut persister à température ambiante et plus. Étant donné que la force de l'oscillateur des excitons est généralement bien supérieure à celle des transitions directes électrons-trous dans les semi-conducteurs à gap direct [52], la grande énergie de liaison des excitons fait du ZnO un matériau prometteur pour les dispositifs optiques qui reposent sur cet effet.
- ✓ Le ZnO a une bande interdite directe de 3,44 V à basse température et de 3,37 V à température ambiante [53, 54], ce qui est cohérent avec une émission dans la région UV. Ce qui lui attribue de nombreux avantages tels que la tension de claquage élevée, la capacité de supporter de grands champs électriques et un fonctionnement à haute température et à haute puissance [55]. De plus, la grande valeur de la bande interdite, rend le ZnO transparent à la lumière visible et prometteuse pour les applications photovoltaïques dans le domaine spectral ultraviolet.

VII.3 Propriétés électriques :

Naturellement le ZnO est un semi-conducteur de type (n) en raison d'un écart par rapport à la stœchiométrie dû à la présence de défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène (V_o) et les interstitiels de zinc (Zn_i) [54, 56] en utilisant des simulations de Monte Carlo, Albrecht et al. ont prédit une mobilité électronique du ZnO à température ambiante de $300 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ [57].

La concentration de porteurs libres de ZnO est située généralement entre 10^{15} à 10^{21} cm⁻³, sous l'effet d'un dopage avec des éléments du groupe III, tels que Al et Ga, sa résistivité peut être réduite à 10^{-4} cm⁻³ [42, 58].

VIII. DOPAGE DU ZnO : [42, 59]

La dernière décennie a été témoin d'une croissance considérable de la recherche liée au ZnO. La recherche a prouvé que les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc sont grandement affectées lorsque les atomes de zinc ou l'oxygène sont remplacé par un élément proportionnel au réseau cristallin de ZnO. Comme mentionné précédemment, l'oxyde de zinc naturellement a une conductivité (n) en raison de défauts créés pendant le processus de dépôt (un excès de zinc, des lacunes en oxygène). Plusieurs travaux montrent l'existence de deux procédures pour réaliser un dopage d'une couche mince de ZnO, dans la première technique en introduisant un excès d'atomes de zinc en position interstitielle, soit en créant des lacunes d'oxygène, ce qui constitue un écart par rapport au ZnO stœchiométrique, la deuxième méthode nécessite l'introduction des éléments de valence différents comme substitués du zinc ou de l'oxygène dans le réseau. En effet, les propriétés physiques des couches changent en fonction de la qualité et la quantité des éléments introduits, là où il est possible d'obtenir des films minces ayant une conductivité (n) ou (p), et on peut également modifier les propriétés optiques ou magnétiques.

Généralement on peut renforcer la conduction intrinsèque d'un film mince de ZnO de deux manières. L'une est basée sur l'utilisation d'un élément du groupe III A (Al, Ga, In, etc.) comme substitut du zinc, tandis que l'autre est par lequel l'un des éléments du groupe VII A (F, Br, Cl, I) est introduit comme alternative à l'oxygène [60]. Ces éléments engendrent des électrons libres qui soutiennent à la conduction des films dopés. De plus, la conductivité (n) de ZnO peut être obtenue avec un co-dopage par les éléments des groupes III A et VII A.

D'autre part, le dopage de type (p) est effectué en intégrant des éléments du groupe IA (Li, Na et K) et du groupe VI A (N, P et As) dans une matrice ZnO en tant que substitués du zinc et d'oxygène, respectivement. Un dopage avec les terres rares (dopage comme Yb, Tm, Nd) peut être utilisé pour des propriétés optiques désirées, tandis que les propriétés magnétiques sont modifiées par l'incorporation du Cu, Fe et Co dans le réseau du ZnO.

Il convient de souligner ici que pour obtenir les caractéristiques souhaitées de dopage, il est nécessaire d'optimiser le taux dopage, car des expériences ont prouvé que le processus de dopage est lié aux conditions d'élaboration, à titre d'exemple :

- Lors de l'étude de l'effet de dopage par l'aluminium sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO développées sur un substrat de silicium Si (100) par la technique ALD (Atomic Layer Deposition), Geng et al [61] ont observé une détérioration de la cristallisation du film et une diminution de la résistivité lors de l'augmentation de la concentration d'Al ($9,36 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à une concentration maximale du dopage 2,7 at%.)
- Doyoung Kim et al [62], ont notés que la relation entre la teneur en Al et la résistivité n'est pas monotone, la résistivité du film AZO (couche de ZnO dopé en Al) a diminué avec une l'augmentation de la teneur en Al jusqu'à 7 at % puis augmenté à une teneur élevée de 8 at %.
- Y. Liu et al.[60] ont noté, à haute concentration du dopage l'apparition de la phase Al_2O_3 dans la matrice de ZnO ce qui entraîne des effets négatifs sur les propriétés électriques des films. Généralement les couches AZO sont caractérisées par une large bande interdite, forte transmittance optique dans la région visible et proche de l'infrarouge, et une surface lisse en raison de l'augmentation des sites de nucléation [63-65].
- A. Abdel-Galil et al [66] ont étudié l'effet de la concentration du fluor sur les propriétés physiques des films d'oxyde de zinc déposés par la technique spray, et ils ont remarqué une diminution des valeurs de bande interdite de 3.283 eV pour ZnO pur à 3.267 eV pour un taux de dopage de 1%, puis elle se stabilise à une valeur de 3.27 eV lorsque le taux de dopage augmente de 2% à 10%. La même observation a été enregistrée dans le travail effectué par Douyar et al [67] où ils ont remarqué la réduction de la bande interdite de 3.28 à 3.18 eV, tandis que la valeur de la résistivité électrique est de 74.1×10^{-3} , 7.6×10^{-3} et $7.8 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})$.
- Mejda Ajili et al [68] ont observé une amélioration des propriétés électriques des couches mince d'oxyde de zinc déposée par la technologie spray lors de l'étude de l'effet de concentration de dopage avec étain (Sn) sur les propriétés physiques, où ils ont enregistré une valeur minimale de la résistivité à 0.6% de dopage, ce qui implique à une forte concentration de porteurs libres ($3.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (voir **Figure I. 12**)

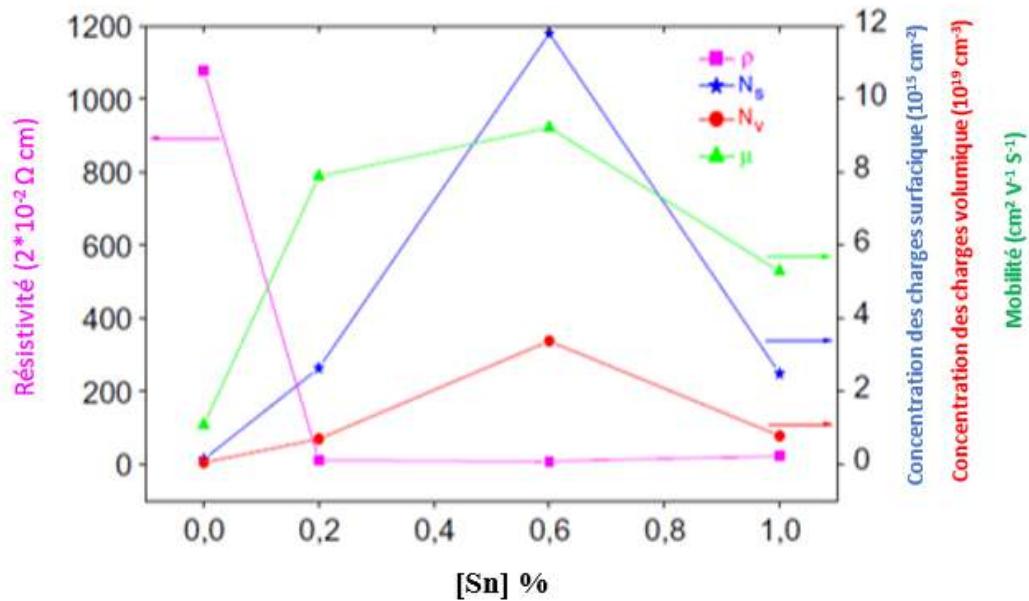


Figure I. 12 : Propriété électrique des couches minces de TZO [68].

IX. DOMAINES D'APPLICATION DU ZnO :

Le ZnO trouve de nombreuses applications dans différents domaines comme : industrie du caoutchouc, industries cosmétiques et pharmaceutiques et industrie textile, ...ect. En couches minces le ZnO purs et/ou dopés ont été largement utilisés pour les afficheurs, les dispositifs électroniques et optoélectroniques, les matériaux conducteurs transparents. De plus, ce matériau a attiré une attention significative vers la détection de gaz en raison de sa mise en œuvre simple, son faible coût et de sa bonne fiabilité pour les systèmes de contrôle en temps réel par rapport aux autres capteurs de gaz. La **Figure I. 13** montre une brève répartition des différentes utilisations expérimentales de l'oxyde de zinc.

L'une des caractéristiques intéressantes du ZnO, est qu'il peut être déposé en utilisant de nombreuses technologies différentes et peu coûteuses, et il peut être cultivé dans une grande variété de formes nanométriques. Cela, a contribué à la diffusion de ses usages, notamment dans le secteur de l'énergie solaire, où plusieurs types de cellules solaires ont été produits en combinant de l'oxyde de zinc avec des semi-conducteurs. Dans cette étude nous désirons appliquer nos films déposés comme couche fenêtre dans les cellules photovoltaïques.

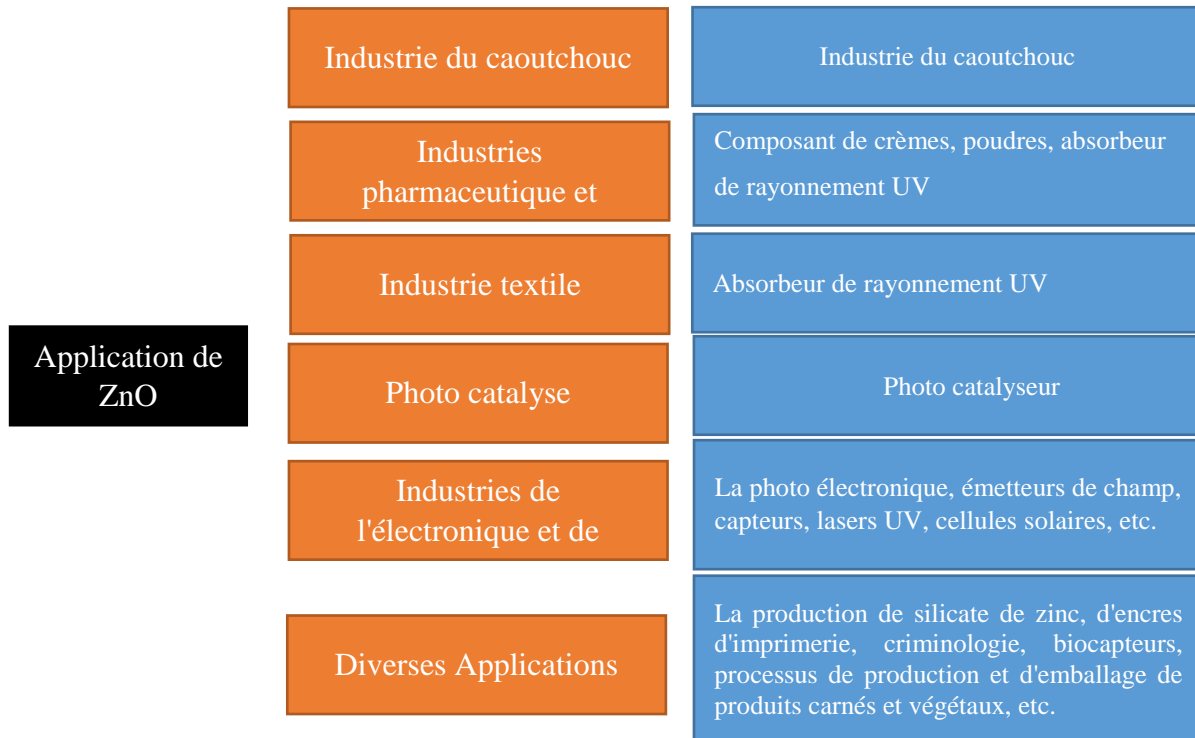


Figure I. 13: Représentation schématique des applications du ZnO.

IX.1 Couches minces du ZnO dans les cellules solaires :

Ces dernières années, la technologie photovoltaïque a montré un grand intérêt pour les oxydes conducteurs transparents(TCOs), ces derniers offrent la possibilité de fabriquer des cellules solaires avec des performances appropriées pour les applications terrestres. C'est parce qu'il a plusieurs avantages telle que :

- En principe, dans une cellule solaire a base des couches minces, les films transparents conducteurs (TCOs)transmettent efficacement et fidèlement le rayonnement solaire directement vers la région active de la cellule solaire, la rendant très sensible aux photons lumineux de haute énergie du spectre solaire.
- Les TCOs peuvent servir comme des contacts à faible résistance à la jonction et d'autre part jouant le rôle des revêtements antireflet pour la région active.
- Sa nature électrique facilite la formation de la jonction à basse température.

La recherche a montré que les films mince d'oxyde de zinc remplissent les rôles susmentionnés de manière impressionnante, ce qui a augmenté la portée de leur utilisation dans ce domaine. A. N.Tiwari et al [69] ont fabriqué et analysé cellules solaires à hétérojonction de CuInS₂/ZnO. Le rendement obtenu ne dépasse pas 3% pour un taux de dopage des films de ZnO dopés à l'indium avec un rapport de concentration atomique [In]/[Zn] de 0,03 et des films de

CuInS₂ déposés avec 12% de cuivre en excès dans la solution de pulvérisation. E. M. Mkawi et al. ont étudié l'effet de taux de dopage avec l'aluminium de la couche d'oxyde de zinc sur les caractéristiques de la cellule solaire à base de CZTS déposées par la technique d'électrodéposition (voir **Figure I. 14**). En ajoutant un film ZnO dopé Al (concentration de dopage de 3 %) comme couche fenêtre à la cellule élaborée a montré un rendement de 2.3% avec un C_{ov} de 0.430 V, un J_{sc} de 8,24 mA cm⁻² et un FF de 68,1 %.

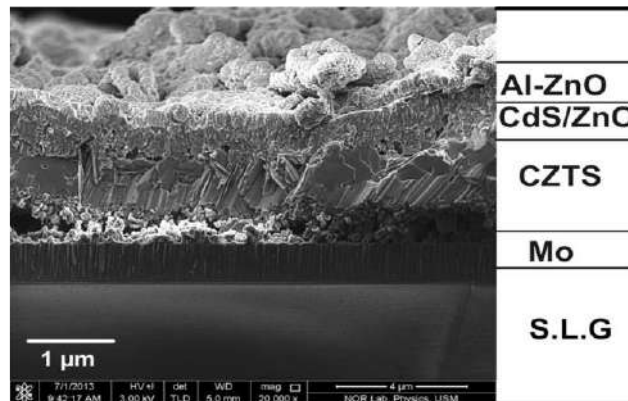


Figure I.14 : Section transversale par MEB d'une cellule solaire CZTS utilisée un film AZO comme couche de fenêtre [70].

Afin d'améliorer les performances des cellules solaires à base de CZTS déposées par la technique de pulvérisation, Xiaoshuang Lu et al [71] ont fait un nouvel usage des films d'oxyde de zinc, ou ils ont utilisé une couche de AZO comme couche intermédiaire dans l'interface Mo/CZTS pour améliorer la qualité de la région de contact arrière (Voir la **Figure I.15**), après avoir optimisé l'épaisseur de la couche AZO, ils ont remarqué une augmentation du rendement de la cellule de 7,1 % à 8,4 %.

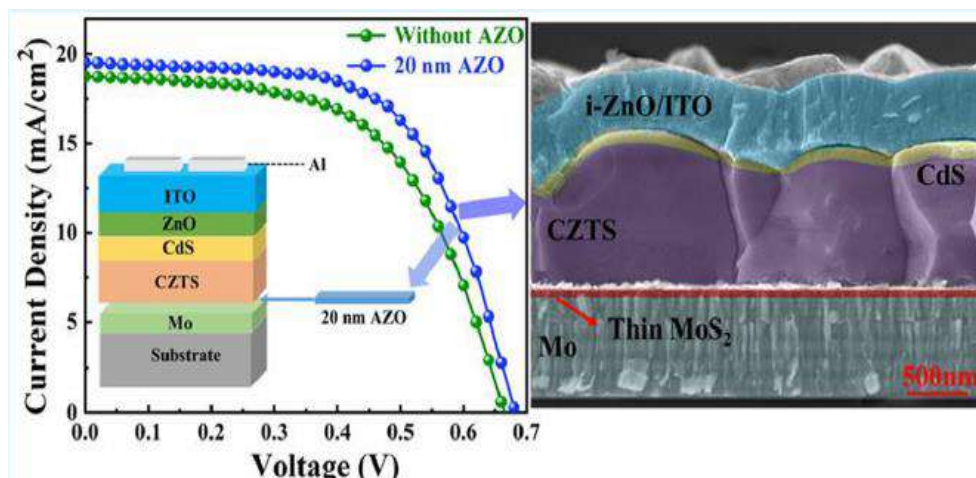


Figure I. 14 : Image d'une Section transversale par MEB pour la région de contact arrière d'absorbeur CZTS avec une couche intermédiaire AZO de 20 nm [71].

X. CONCLUSION :

Ce chapitre est principalement consacré à une recherche documentaire sur les matériaux à étudier dans ce travail. Où nous avons d'abord présenté une brève définition des couches minces. Ensuite, nous avons discuté en détail des propriétés physiques des films d'oxyde de zinc et de leurs diverses applications, notamment dans le domaine des cellules solaires et son principe de fonctionnement. Enfin, nous avons cité les différentes générations de cellules solaires en particulier la cellule à base de couches minces (CZTS) qui sera utilisée comme couche absorbeur dans la modélisation de notre structure proposée.

Références.

- [1] J. K. Walton, *Thin film group II-VI solar cells based on band-offsets*. Portland State University, 2010.
- [2] **K. Tromly**, "Renewable energy: An overview," <https://www.osti.gov/servlets/purl/778916>, 2001, .
- [3] **S. Price et al.**, "2008 solar technologies market report," Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA (United States)2010.
- [4] "Global Market Outlook For Solar Power / 2019 - 2023." <https://www.solarpowereurope.org/global-market-outlook-2019-2023/>.
- [5] **Becquerel**, "Memoire sur les effets d'électriques produits sous l'influence des rayons solaires," *Annalen der Physick und Chemie*, vol. 54, p. 35-42, 1841.,
- [6] **C. E. J. A. J. o. S. Fritts**, "On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use," *American Journal of Science*, vol. 3, no. 156, pp. 465-472, 1883. doi: <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.156.465>
- [7] **D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. J. J. o. A. P. Pearson**, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 676-677, 1954. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1721711>
- [8] **S. O.K, P. R. Nair, and A. M. Ashok**, "Chapter 41 - Engineered Nanomaterials for Energy Applications," in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, C. Mustansar Hussain, Ed.: Elsevier, 2018, pp. 751-767.
- [9] **V. Benda and L. Černá**, "PV cells and modules – State of the art, limits and trends," *Heliyon*, vol. 6, no. 12, p. e05666, 2020/12/01/ 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05666>
- [10] **T. J. n. a. m. Saga**, "Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production," *NPG Asia Materials volume*, vol. 2, no. 3, pp. 96-102, 2010.

- [11] **Y. H. Khattak**, "Modeling of high power conversion efficiency thin film solar cells," Thesis, University of València, 2019.
- [12] **M. Powalla et al.**, "Advances in Cost-Efficient Thin-Film Photovoltaics Based on Cu(In,Ga)Se₂," *Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 445-451, 2017/08/01/ 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.04.015>
- [13] **L. X. Chen**, "Organic Solar Cells: Recent Progress and Challenges," *ACS Energy Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 2537-2539, 2019. doi: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02071>
- [14] **N. Messei**, "Study of the effect of grading in composition on the performance of thin film solar cells based on AlGaAs and CZTSSe, a numerical simulation approach," *Thesis of Doctorate, University of University Freres Mentouri Constantine 1*, 2016.
- [15] **Y. Zhou and K. Zhu**, "Perovskite Solar Cells Shine in the "Valley of the Sun"," *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 64-67, 2016. doi: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00069>
- [16] **M. Akhter**, "Synthesis and characterization of copper doped zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique," *Thesis in Bangladesh University of Engineering and Technology*, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.478>
- [17] **T. L. Chu and S. S. Chu**, "Thin film II–VI photovoltaics," *Solid-State Electronics*, vol. 38, no. 3, pp. 533-549, 1995. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(94\)00203-R](https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)00203-R)
- [18] **B. Vermang, V. Fjällström, J. Pettersson, P. Salomé, and M. Edoff**, "Development of rear surface passivated Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with nano-sized local rear point contacts," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 117, pp. 505-511, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.025>
- [19] **J. O. Jeon et al.**, "Highly efficient copper–zinc–tin–selenide (CZTSe) solar cells by electrodeposition," *Chemistry Europe*, vol. 7, no. 4, pp. 1073-1077, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201301347>
- [20] **M. A. Hassan**, "Spray Pyrolysis Synthesized Cu (In, Ga/Al)(S, Se) 2 Thin Films for Photovoltaic Applications," Thesis, National University of Sciences & Technology, 2018.
- [21] **B. Shin et al.**, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* vol. 21, no. 1, pp. 72-76, 2013. doi: <https://doi.org/10.1002/pip.1174>
- [22] **N. Touafek**, "Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂," *Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri - Constantine 1*, 2015.
- [23] **K. Medjnoun**, "Etude et réalisation de semi conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des applications

- photovoltaïques," Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou - Mouloud Mammeri, Perpignan, 2015.
- [24] **A. Mahfoud**, "Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement," Thèse de Doctorat, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1 2018.
- [25] **N. A. MUSTAFFA**, "ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE SEMICONDUCTORS,(CdSe)(Se) x AND (CdS)(S) x ," *Thesis,Universiti Putra Malaysia*, 2008.
- [26] **T. M. Razykov, S. Z. Karazhanov, A. Y. Leiderman, N. F. Khusainova, and K. Kouchkarov**, "Effect of the grain boundaries on the conductivity and current transport in II–VI films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2255-2262, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.025>
- [27] **M. Afzaal and P. J. J. o. M. C. O'Brien**, "Recent developments in II–VI and III–VI semiconductors and their applications in solar cells," *Journal of Materials Chemistry* vol. 16, no. 17, pp. 1597-1602, 2006. doi: <https://doi.org/10.1039/B512182E>
- [28] **L. L. Chang and L. Esaki**, "Semiconductor superlattices by MBE and their characterization," *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 2, pp. 3-14, 1979. doi: [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(81\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0146-3535(81)90022-8)
- [29] **M. McLaughlin et al.**, "Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 14, pp. 1865-1867, 1993. doi: <https://doi.org/10.1063/1.110656>
- [30] **G. Perna et al.**, "Structural and optical characterization of undoped and indium-doped CdS films grown by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 453-454, pp. 187-194, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.105>
- [31] **I. Dolog, R. R. Mallik, D. Malz, and A. J. J. o. a. p. Mozynski**, "Spectroscopic, topological, and electronic characterization of ultrathin a-CdTe: O tunnel barriers," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 6, pp. 3075-3080, 2004. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1647259>
- [32] **J. Wang and M. Isshiki**, "Wide-Bandgap II–VI Semiconductors: Growth and Properties," in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Eds. Boston, MA: Springer US, 2007, pp. 325-342.
- [33] **H. Khallaf**, "Chemical bath deposition of group II-VI semiconductor thin films for solar cells applications," *Thesis, University of Central Florida*, 2009.
- [34] **E. Nowak et al.**, "A comprehensive study of structural and optical properties of ZnO bulk crystals and polycrystalline films grown by sol-gel method," *Applied Physics A*, vol. 126, no. 7, pp. 1-12, 2020. doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03711-2>
- [35] **M. Kamruzzaman, K. U. Azad, and J. J. A. J. A. S. Podder**, "Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Cd_xS$ thin films prepared by the spray pyrolysis technique,"

- Asian Journal of Applied Sciences*, vol. 7, pp. 607-620, 2014. doi: 10.3923/ajaps.2014.607.620
- [36] **P. V. Radovanovic, C. J. Barrelet, S. Gradecak, F. Qian, and C. M. J. N. I. Lieber**, "General synthesis of manganese-doped II–VI and III–V semiconductor nanowires," *American Chemical Society*, vol. 5, no. 7, pp. 1407-1411, 2005. doi: <https://doi.org/10.1021/nl050747t>
- [37] M. C. Tamargo, *II-VI semiconductor materials and their applications*. Book, CRC Press, 2002.
- [38] **M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.-H. J. A. P. L. Fischer**, "Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 19, pp. 3518-3520, 2002. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1479211>
- [39] **A. Kołodziejczak-Radzimska and T. J. M. Jesionowski**, "Zinc oxide—from synthesis to application: a review," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 4, pp. 2833-2881, 2014. doi: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- [40] **O. Farhat, M. Hisham, M. Bououdina, A. A. Oglat, and N. J. J. S. Mohammed**, "Growth of ZnO Nanostructures by Wet Oxidation of Zn Thin Film Deposited on Heat-Resistant Flexible Substrates at Low Temperature," *Semiconductors*, vol. 54, no. 10, pp. 1220-1223, 2020.
- [41] **Z. Xin-Yu et al.**, "Ab Initio Comparative Study of Zincblende and Wurtzite ZnO," *Chinese Physics Letters*, vol. 24, no. 4, pp. 1032-1034, 2007/04 2007. doi: <https://doi.org/10.1088/0256-307X/24/4/051>
- [42] **Ü. Özgür et al.**, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 11, 2005. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [43] **S.-K. Kim, S.-Y. Jeong, and C.-R. J. A. P. L. Cho**, "Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 4, pp. 562-564, 2003. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1536253>
- [44] **A. Ashrafi and C. J. J. o. A. P. Jagadish**, "Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 7, p. 4, 2007. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2787957>
- [45] **S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane**, "Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films," *Journal of Semiconductors*, vol. 33, no. 9, p. 093001, 2012. doi: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/33/9/093001>
- [46] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Book, John Wiley & Sons, 2008.
- [47] **K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech**, "Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells," *Book*, 2007.

- [48] S. S. Alias and A. A. Mohamad, *Synthesis of zinc oxide by sol-gel method for photoelectrochemical cells*. Book in Springer, 2014.
- [49] **T. Adel**, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films de ZnO obtenus par ablation laser," *Mémoire de Magister, Université Des Frères Mentouri - Constantine 1*, 2017.
- [50] **D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai**, "Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO," *Solid State Communications*, vol. 99, no. 12, pp. 873-875, 1996. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00340-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00340-7)
- [51] **D. Bagnall et al.**, "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 17, pp. 2230-2232, 1997. doi: <https://doi.org/10.1063/1.118824>
- [52] M. Cardona and Y. Y. Peter, *Fundamentals of semiconductors*. Book, Springer, 2005.
- [53] **N. N. Jandow, F. K. Yam, S. M. Thahab, K. Ibrahim, and H. A. Hassan**, "The characteristics of ZnO deposited on PPC plastic substrate," *Materials Letters*, vol. 64, no. 21, pp. 2366-2368, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.025>
- [54] **A. Janotti and C. G. Van de Walle**, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009. doi: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
- [55] **W. Bekhti**, "Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc," Lyon 1, Thèse Doctorat, Université Ahmed ben Bella Oran, 2015.
- [56] **C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, and X. Gao**, "Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films," *Solid State Communications*, vol. 132, no. 2, pp. 75-78, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.033>
- [57] **J. Albrecht, P. Ruden, S. Limpijumnong, W. Lambrecht, and K. J. J. o. A. P. Brennan**, "High field electron transport properties of bulk ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 12, pp. 6864-6867, 1999.
- [58] **S.-M. Park, T. Ikegami, and K. J. T. S. F. Ebihara**, "Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1-2, pp. 90-94, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.051>
- [59] **K. Ellmer and A. Bikowski**, "Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, no. 41, p. 413002, 2016. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/41/413002>
- [60] **Y. Liu, Y. Li, and H. J. J. o. N. Zeng**, "ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013. doi: <https://doi.org/10.1155/2013/196521>

- [61] **Y. Geng et al.**, "Influence of Al Doping on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 25, pp. 12317-12321, 2011. doi: <https://doi.org/10.1021/jp2023567>
- [62] **D. Kim, H. Kim, K. Jang, S. Park, K. Pillai, and J. J. J. o. t. E. S. Yi**, "Electrical and optical properties of low pressure chemical vapor deposited Al-doped ZnO transparent conductive oxide for thin film solar cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 4, p. D191, 2011. doi: <https://doi.org/10.1149/1.3546850>
- [63] Z. C. Feng, *Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering*. CRC press, 2012.
- [64] **H. Kim et al.**, "Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 3, pp. 259-261, 2000. doi: <https://doi.org/10.1063/1.125740>
- [65] **A. Singh, R. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, and A. J. J. o. A. P. Yoshida**, "Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 11, pp. 5661-5665, 2001. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1415544>
- [66] **A. Abdel-Galil, M. S. A. Hussien, and I. S. Yahia**, "Synthesis and optical analysis of nanostructured F-doped ZnO thin films by spray pyrolysis: Transparent electrode for photocatalytic applications," *Optical Materials*, vol. 114, p. 110894, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110894>
- [67] **A. Douayar, R. Diaz, P. Prieto, and M. Abd-Lefdil**, "Structural, optical and electrical properties of ZnO sprayed thin films doped with fluorine," in *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 324, pp. 253-256: Trans Tech Publ.
- [68] **M. Ajili, M. Castagné, and N. K. Turki**, "Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films," *Superlattices and Microstructures*, vol. 53, pp. 213-222, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.10.012>
- [69] **A. N. Tiwari, D. K. Pandya, and K. L. Chopra**, "Fabrication and analysis of all-sprayed CuInS₂/ZnO solar cells," *Solar Cells*, vol. 22, no. 4, pp. 263-273, 1987. doi: [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(87\)90056-1](https://doi.org/10.1016/0379-6787(87)90056-1)
- [70] **E. Mkawi, K. Ibrahim, M. Ali, M. Farrukh, and A. J. A. N. Mohamed**, "The effect of dopant concentration on properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films for efficient Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells prepared by electrodeposition method," *Applied Nanoscience*, vol. 5, no. 8, pp. 993-1001, 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0400-3>
- [71] **X. Lu et al.**, "Modification of Back Contact in Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell by Inserting Al-Doped ZnO Intermediate Layer," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 52, pp. 58060-58071, 2020. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18799>

Chapitre II.

Élaboration et méthodes de caractérisation
de films minces ZnO.

I. INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes de dépôt de couches minces, puis nous présentons en particulier le cas de la méthode spray pyrolyse employée dans le cadre de cette étude. Nous décrivons l'essentiel du protocole expérimental que nous avons adopté pour obtenir des films minces TCO d'oxyde de zinc purs et dopés, puisque cette partie a été faite en détail durant le travail de la thèse de magister [1]. Finalement, nous présentons le principe et l'intérêt des différentes techniques telles que la diffraction de Rayons X (DRX), la Microscopie électronique à Balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la Spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-VIS-PIR et la technique de deux pointes.

Par ailleurs, nous détaillons les systèmes et les modèles optiques utilisés pour décrire le comportement optique de nos films : les lois de dispersion (travaux de Tauc-Lorentz et Forouhi-Bloomer et l'approximation des milieux effectifs (modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman). Puis nous décrivons également la méthode de régression que nous avons employée dans ce travail pour ajuster les spectres théoriques avec les spectres mesurés afin de déduire les grandeurs optiques, l'épaisseur, le gap optique des couches ZnO.

II. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES DE ZnO :

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, la méthode de croissance joue un rôle important dans le contrôle des propriétés des films de ZnO, puisque les défauts et les caractéristiques structurales du ZnO dépendent fortement de la méthode de dépôt et des paramètres spécifiques de méthode adaptée. De plus, les propriétés électriques et optiques de films dépendent fortement de la structure cristalline, la morphologie et de la nature des impuretés présentes. En outre, les propriétés des films développés en utilisant une technique peuvent différer en raison de différents paramètres de précipitation et ainsi les propriétés peuvent être adaptées en contrôlant ces paramètres. Pour les applications TCO en cellule solaire, la voie de dépôt doit produire des films minces ZnO de conductivité et de transparence appropriée.

Les méthodes de dépôt sont généralement divisées en deux catégories, la première est basée sur le vide, où les membranes sont cultivées à partir de composants en phase vapeur, tandis que l'autre est basée sur une solution, dans laquelle les membranes sont déposées à partir de solutions et impliquent généralement une réaction chimique près du substrat ou sur sa surface [2]. Les méthodes basées sur le vide offrent un excellent contrôle des conditions de sédimentation, et contribuent à produire des films minces à haute cristallinité, lisses et

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

homogènes, mais présentant généralement des défauts importants. Parmi ces technologies, nous mentionnons : dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt de couche atomique (ALD), l'ablation laser (PLD), etc. Par contre, dans un dépôt chimique, le contrôle des conditions de dépôt est difficile et les films déposés sont typiquement moins cristallins, plus rugueux et moins homogènes. Ce type de dépôt présente de nombreux avantages tels que : la rapidité de dépôt, faible coût, l'utilisation des précurseurs généralement moins coûteux et moins dangereux. Parmi ces techniques, nous citons : Dépôt par électrodéposition, la méthode sol gel et la méthode spray pyrolyse.

En raison de la multiplicité des techniques de dépôt d'oxyde de zinc en couche mince, de nombreux facteurs doivent être pris en considération comme :

- ✓ Nature du substrat sur lequel le film doit être déposé.
- ✓ Le matériau et l'épaisseur du film requis.
- ✓ L'application et diverses propriétés souhaitées.
- ✓ Faible coût et souple pour permettre une inclusion facile de différents dopants
- ✓ Garantit une utilisation réduite des précurseurs toxiques et des environnements à haute pression.

III. PULVERISATION CHIMIQUE SPRAY PYROLYSE :

La pulvérisation chimique par pyrolyse Spray pyrolyse (SP) est l'une des méthodes chimiques les plus largement utilisées pour déposer divers matériaux sous différentes formes, ce qui se traduit par des rendements élevés à partir d'un instrument simple. Cette technique a été utilisée pour la première fois en 1966 par Chamberlin et Skarman [3] pour élaborer des films CdS et CdSe destiné à des applications photovoltaïques. Par la suite, elle a connu un essor considérable dans la communauté scientifique. De nos jours, cette technique est largement utilisée pour fabriquer une classe importante des oxydes métalliques, les composés binaires et ternaires sous diverses formes telles que les couches minces denses ou poreuses et les poudres [4]. Cette méthode est fondée sur une idée simple et peu coûteuse, selon laquelle les matériaux souhaités sont conçus en pulvérisant des gouttelettes de la solution du précurseur sur des substrats chauds. Le processus de dépôt est simple, une solution d'un sel précurseur dissoute dans un solvant approprié est décomposée en un aérosol avec un gaz inerte (l'air) lorsqu'elle passe sur un gicleur mobile, afin de portée à la surface d'un substrat chauffé où elle est étendue thermiquement pour donner un film mince du matériau souhaité. Ce qui nécessite la disponibilité d'un dispositif de chauffage contrôlé, un atomiseur pour assurer des gouttes fines,

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

un compresseur d'air pour effectuer le processus de pulvérisation, ainsi qu'un porte-atomiseur pour essuyer toute la surface à recouvrir. La **Figure II. 1** montre un schéma typique d'un dispositif de pulvérisation. Pratiquement le processus d'un dépôt par spray implique plusieurs étapes primordiales : (1) Génération des gouttelettes plus fines, (2) Évaporation du solvant, (3) Condensation et décomposition du précurseur ou du soluté.

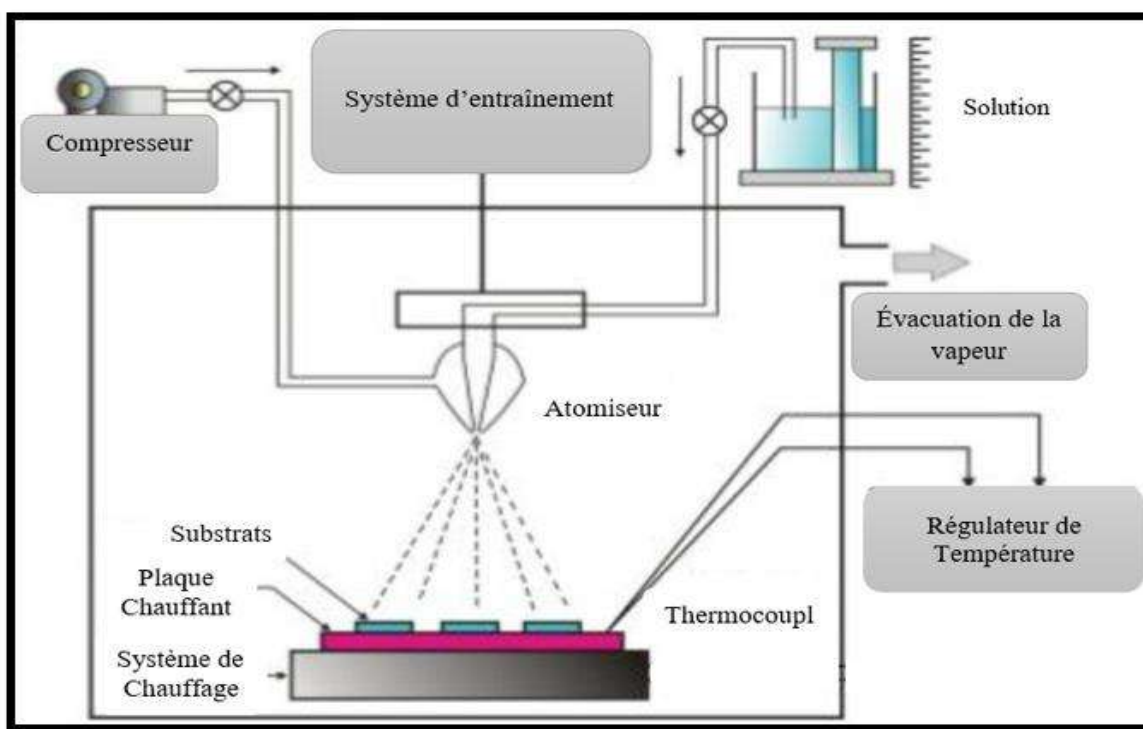


Figure II. 1 : Schéma typique d'un dispositif de pulvérisation.

Les propriétés des couches minces élaborées par la méthode spray pyrolyses sont influencées par plusieurs paramètres tels que : la nature du substrat, la composition de la solution et les propriétés de ses composants, les débits de gaz et de solution, le temps de dépôt, la quantité de solution, la distance Bec – substrat, la taille des gouttelettes et la température du substrat [5]. Cette dernière est le paramètre clé dans le processus de dépôt en raison de son effet sur le processus avant, pendant et après que le matériau atteigne la surface du substrat, et même après la fin du processus, et ceci est en raison de son effet sur les propriétés du substrat. Viguie et al [6] fournissent une approximation détaillée des probabilités qui se produisent avec un aérosol en augmentant la température du substrat. Les films déposés sur des substrats à haute température sont caractérisés par des surfaces plus rugueuses et plus poreuse, tandis que les films déposés sur des substrats à basse température présentent des craquelures. A des températures intermédiaires, des films souples et denses peuvent être obtenus. De plus, la quantité et la qualité des additifs à la solution de précurseur contribuent à la modification des

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

propriétés et de la morphologie du matériau déposée. Les réactifs chimiques sont également choisis de sorte que des autres produits que le composé requis se volatilisent à la température préférée. En général, l'effet des paramètres de dépôt se chevauche, par exemple l'épaisseur des films déposés est affectée par plusieurs paramètres, dont la température et la surface du substrat, la concentration et la quantité de la solution de précurseur, la distance bec-substrat et le temps de dépôt. Tandis que, les propriétés de la solution du précurseur peuvent être prépondérantes pour l'obtention d'une composition ou bien d'une morphologie souhaitée des films déposés [7, 8]. De plus, la forme finale des couches déposées est directement liée à la taille et à la densité des gouttelettes de solution s'échappant de gicleur, ce phénomène a été traité en détail par R. Rajan et A.B. Pandit [9].

Sur la base de tout ce qui précède, on peut dire qu'un suprême dépôt de certain matériau par spray pyrolyse nécessite une modélisation des conditions de dépôt de telle sorte qu'il y ait une synchronisation entre l'arrivée de la gouttelette à la surface du substrat et la volatilisation complète du solvant.

Bien que polyvalente, les avantages de cette technique peuvent être limités au fait que les revêtements sont plus durables que leurs analogues déposés sous vide, la variété des précurseurs utilisés et son coût faible par rapport au processus CVD et dépôt sous vide.

L'inconvénient majeur est l'incohérence d'épaisseur, en plus des nombreux paramètres affectant les propriétés physiques des films déposés, ce qui nécessite une étude approfondie de l'effet de chaque facteur séparément.

En raison de sa simplicité et ses divers avantages, l'utilisation de la technique SP s'est répandue pour produire des films minces d'oxydes simples, d'oxydes mixtes, d'oxydes de type spinelle métallique, les chalcogénure binaires des groupes I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VIII-VI et ternaires des groupes I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI et V-II-VI, etc... [8, 10]. Les composés déposés avec cette technique ont de nombreuses utilisations, étant donné qu'ils sont utilisés dans les dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques, les diodes laser, les dispositifs électrochimiques et les jauges de contrainte, etc [8, 10].

La **Figure II. 2** montre le bâti de dépôt utilisé durant cette étude pour l'élaboration de nos couches minces de ZnO pur et dopée. L'équipement est de modèle HO_TH_04 de compagnie (HOLMARC) acquis à notre laboratoire LEMEAMED.

La description et le rôle des principaux éléments du bâti ont été largement expliqués dans le mémoire de Magister, vu que le thème traité dans cette thèse s'inscrit dans le cadre de continuité de ces travaux de Magister [1].



Figure II. 2 : Bâti de dépôt Spray Holmarc.

IV. PROCÉDE D'ÉLABORATION ET CONDITIONS DE DÉPÔT :

Les films de ZnO ont été déposés sur des substrats en verre microscopie de taille de $7 \times 2,5 \text{ cm}^2 \times 0,1 \text{ cm}$ préalablement nettoyé, afin d'obtenir des dépôts bien adhérents, transparents et de bonne qualité cristalline. Le nettoyage consiste à tremper le substrat dans une solution d'acétone ($\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$) durant 15 mn, puis un rinçage à l'eau distillée pendant 15 mn suivi par un séchage des substrats à l'aide d'un papier optique. Enfin, il est déposé directement sur la plaquette chauffante du bâti. Quatre solutions ont été préparées pour déposer quatre séries de films, deux d'entre eux sont non dopées et les deux autres sont dopées :

- *Série de films ZnO non dopées :*

- ✚ *Première série de dépôts :* ce sont des films minces de ZnO non dopés : obtenus par l'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{OOCCH}_3, 2\text{H}_2\text{O}) / 98\%$], utilisé comme précurseur offrant les atomes de zinc selon le rapport molaire désiré avec un 100ml d'eau désionisée pour avoir des atomes d'oxygène. Afin, d'obtenir des films de ZnO à différentes molarités

- ✚ *Deuxième série de dépôts :* La solution a été préparée en mélangeant l'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{OOCCH}_3, 2\text{H}_2\text{O}) / 98\%$] utilisé comme précurseur offrant les atomes de zinc avec un rapport molaire fixe avec un 100ml d'eau désionisée.

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

Enfin, une agitation magnétique des solutions préparées (non dopés) durant 30min est réalisé pour bien dissoudre la masse et obtenir une solution homogène avant d'utiliser (voir **Tableau II. 1**).

- **Série de films ZnO dopés :**

✚ **Troisième série de dépôts :** La solution a été préparée en mélangeant une masse équivalente de 0,1 mol d'acétate de zinc dihydraté $[Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O]$ et une quantité spécifiée de chlorure d'aluminium $[AlCl_3, 6H_2O]$ dans le solvant contenant de l'eau désionisée et de l'éthanol avec un rapport de 4/2.

✚ **Quatrième série de dépôts :** La solution a été préparée en mélangeant une masse équivalente de 0,1 mol d'acétate de zinc dihydraté $[Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O]$ et une quantité spécifiée du fluorure d'ammonium (NH_4F) dans le solvant contenant de l'eau désionisée et de l'éthanol avec un rapport de 1/4.

Afin d'assurer la bonne solubilité du précurseur dans le solvant et obtenir une solution homogène. Nous avons effectué une agitation thermique du mélange pendant 120 min de pour l'élaboration des films AZO (Couche de ZnO dopée en aluminium) et FZO (Couche de ZnO dopée en Fluor) (Voir **Tableau II. 1**).

	Série des films non dopés				Série des films dopés													
					Aluminium (Al)					Fluor (F)								
Pression	1				1					1								
Distance bec-substrat (cm)	20				20					20								
Mouvement X/Y (mm/s)	10-10				10-10					10-10								
Débit (µl)	200				200					200								
T _a (mn)	15				15					15								
Molarités (Mol/L)	Effet de Molarité				Effet de T _s				0.1									
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.2													
Masses (g)	2.195	4.39	6.585	8.78	4.39				2.195									
Températures (°C)	350				300	350	400	450	350									
Taux de dopage	-				1					3	5	7.5	10	1			5	7.5
Masse de dopant (mg)	-				13.33					40	66.7	100	133.3	3.7			18.5	27.75

Tableau II. 1 : Conditions expérimentales de dépôt de films minces de ZnO dopés et non dopés.

V. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS :

Une que fois les films ZnO sont déposés sur des substrats en verre, suivant des conditions bien déterminées, par la technique spray pyrolyse, une série de caractérisations est réalisée afin de connaître leurs propriétés structurales, morphologiques, topographiques, vibrationnelles, optiques et électriques. Dans cette partie nous présentons les techniques utilisées pour la caractérisation des films ZnO à savoir : la diffractométrie des rayons X (DRX), Spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et la spectrophotométrie UV-VIS.

V.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La caractérisation structurale joue un rôle fondamental dans la connaissance du système d'arrangement des atomes dans les structures cristallines et les microstructures afin de comprendre les propriétés structurelles associées à la croissance des matériaux semi-conducteurs de faible dimension [11]. Il existe de différentes méthodes pour étudier la structure, mais les techniques expérimentales les plus puissantes impliquent la diffraction des rayons X (DRX). C'est l'une des techniques les plus anciennes et efficaces pour identifier de manière unique les phases cristallines présentes dans les matériaux et la détermination de l'arrangement atomique dans un cristal, elle fournit des informations substantielles sur la structure cristalline telles que : l'état de déformation, la taille des cristallites la composition des phases, la texturation et l'orientation préférée. Les principes de base de la diffraction des rayons X sont expliqués en détail dans ces manuels [12, 13].

Un réseau cristallin est une distribution tridimensionnelle régulière des atomes dans l'espace. Ceux-ci sont disposés pour former une série de plans parallèles séparés par une distance d , qui varie en fonction des informations structurelles et physiques du matériau.

L'expérience de diffraction consiste à sonder un cristal sous un angle θ avec un rayonnement de rayons X monochromatique ayant une longueur d'onde (λ) proche de l'espacement du réseau cristallin, comme le montre la **Figure II. 3**. Un pic de diffraction des rayons X ne sera détecté que si la loi de Bragg est satisfaite. La loi de Bragg, relie l'espacement entre les « plans » des atomes à partir desquels la diffraction se produit (d) à l'angle (θ) auquel le faisceau incident doit sonder le plan pour produire une interférence constructive par la relation suivant [1] :

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

Où : « n » est un nombre entier, « λ » est la longueur d'onde du rayonnement incident, « d_{hkl} » est la séparation entre les plans du réseau. Le sinus « θ_{hkl} » est l'angle de diffusion auquel le maximum d'intensité est observé. Les indices « hkl » décrivent les paramètres de réseau réciproque d'une structure cristalline, ils sont connus sous le nom d'indices Miller.

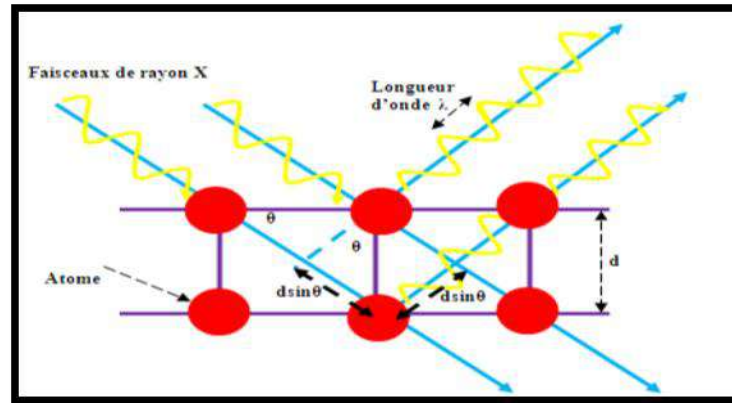


Figure II. 3: Diagramme schématisé de la diffraction de Bragg à partir de deux plans parallèles.

Généralement, le diffractomètre est l'instrument utilisé pour effectuer l'analyse XRD des matériaux. Au cours de cette étude, les données ont été collectées en utilisant une expérience de diffraction des rayons X dans une configuration géométrique 2θ avec un temps de balayage de 13.77 s, une longueur d'onde des rayons X (Cu-K α) environ 1,54060 Å et les données ont été collectés par une caméra Debye-Scherrer. Une tension d'accélération de 45 kv, un courant de 40 mA, une ouverture de 18 à 80°. Cette expérience est installée au niveau de la plateforme-ST université de Constantine 1.

V.1.1 Identification de phases :

L'une des utilisations les plus importantes du XRD à couche mince est l'identification de phases. Cette identification se fait en comparant les espacements atomique inter planaires mesurés dans le diagramme de diffraction avec les données standards connues dans le fichier de diffraction des poudres JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), et les pics de diffraction peuvent être indexés par les indices de Miller. De plus, les spectres XRD incluent la position et l'intensité maximales du faisceau diffracté, qui fournit une variété d'informations sur les films. Dans ce travail, nous étudions les propriétés de films de ZnO en couches minces qui se cristallisent suivant une structure hexagonale. Pour ce type de structure, la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille a et c sont relié via les indices de Miller hkl suivant la formule (II.2) [14, 15].

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

A partir de cette formule, en utilisant les données de deux pics (100) et (002) nous pouvons calculer les valeurs de paramètres de mailles a, b et c.

L'évaluation de la taille cristalline peut être effectuée par la formule de Scherer [15] en utilisant la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'angle (θ) des pics individuels.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{II. 3}$$

Des informations quantitatives concernant l'orientation préférentielle des cristallites peuvent être obtenues à partir du coefficient de texture « $T_{c(hkl)}$ » défini par [16] :

$$T_{c(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N-1 \sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad \text{II. 4}$$

Le chute dans les angles des pics diffractés par rapport à c'est positions originales exprime la présence des contraintes dans les matériaux, qui peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [17] :

$$\sigma = -453.6032 \frac{c_0 - c}{c_0} \text{ (GPa)} \quad \text{II. 5}$$

V.2 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique non destructive utilisée en physique et en chimie de la matière condensée pour étudier les modes vibrationnels, rotationnels et autres modes basse fréquence dans un système. Sa sensibilité à la structure cristalline des matériaux permet de donner des informations complémentaires aux techniques de spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X. La spectroscopie Raman est une technique importante pour identifier plusieurs matériaux qui peuvent être des solides, des liquides ou des gaz. Ces méthodes sont utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des échantillons. L'analyse qualitative peut être effectuée en mesurant la fréquence des radiations diffusées tandis que l'analyse quantitative peut être effectuée en mesurant l'intensité de ces radiations. Il repose sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique par son interaction avec des molécules vibrantes. Pendant le processus de diffusion, la fréquence des photons incidents est modifiée. Les photons de lumière incidente sont d'abord absorbés puis réémis par l'échantillon. La fréquence de ces photons réémis se décale soit vers le haut soit vers le bas par rapport à la fréquence monochromatique primaire. Ces décalages contiennent des informations précieuses

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

sur les modes vibrationnelles des molécules de matériaux. En termes simples, on peut dire que l'effet Raman dépend des déformations moléculaires du champ électrique influencées par la polarisabilité moléculaire.

Trois cas peuvent être distingués :

- La diffusion de Rayleigh : La molécule excitée revient à son état vibrationnel fondamental après avoir émis de la lumière de même fréquence.
- La diffusion Stokes : se produit lorsque les photons diffusés sont décalés vers des longueurs d'onde plus longues (niveau d'énergie final est supérieur au niveau initial).
- La diffusion anti-Stokes : Se produit lorsque les photons diffusés sont décalés vers des longueurs d'onde plus courtes (niveau d'énergie final inférieur au niveau initial)

Un spectre Raman est un graphique de l'intensité du rayonnement diffusé Raman en fonction de sa différence de fréquence par rapport au rayonnement incident (généralement en unités de nombre d'onde cm^{-1}). La spectroscopie Raman est utile pour l'analyse chimique pour plusieurs raisons, elle présente une spécificité élevée, elle est compatible avec les systèmes aqueux, aucune préparation particulière de l'échantillon n'est nécessaire et le calendrier de l'expérience est court.

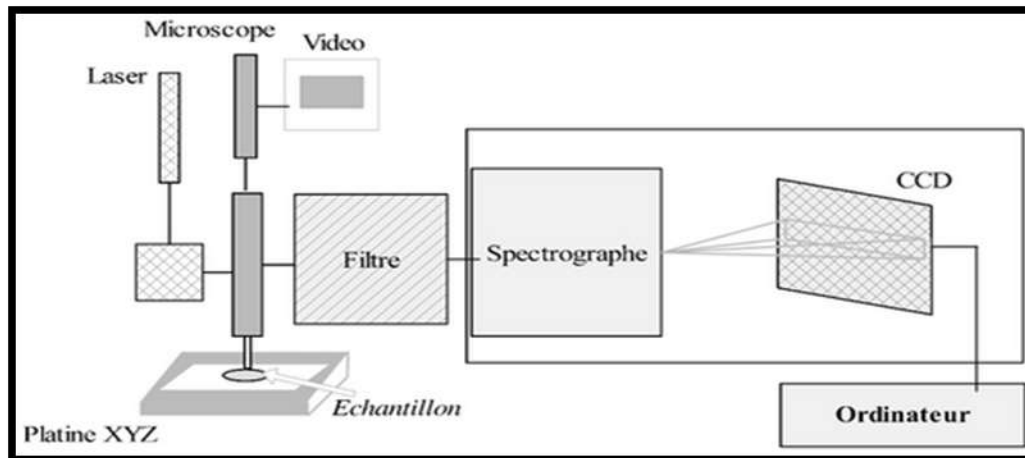


Figure II. 4 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre Raman.

La configuration générale des expériences de diffusion Raman est illustrée à la **Figure II. 4**, elle se compose de :

- ✓ Une source de lumière monochromatique pour l'excitation.
- ✓ Un équipement optique pour amener le faisceau laser sur l'échantillon et collecter la lumière diffusée.
- ✓ Un spectromètre pour analyser la lumière diffusée et un détecteur pour collecter le signal.

La lumière laser monochromatique est focalisée sur un échantillon, la lumière diffusée est collectée et analysée par un spectromètre et un détecteur CCD (Charge-Coupled device).

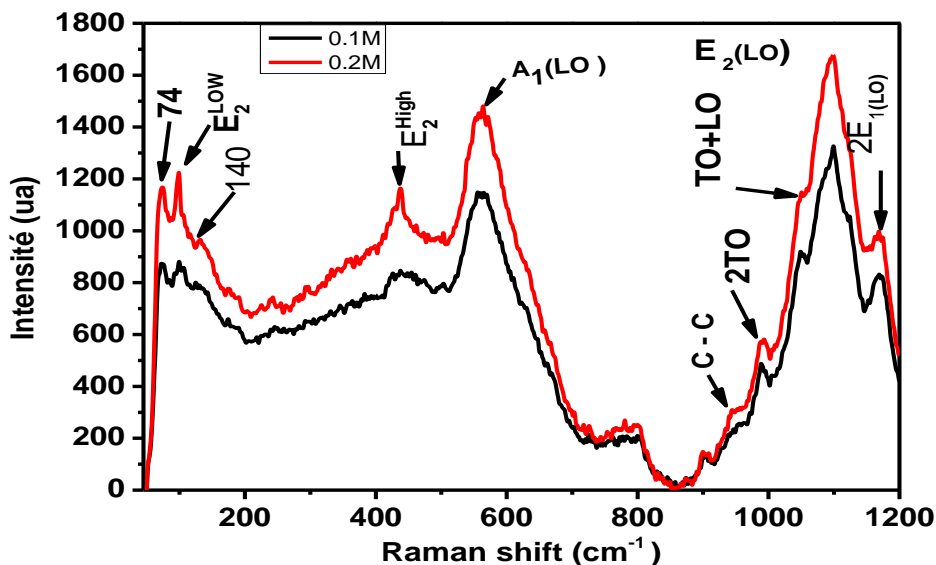


Figure II. 5 : Deux spectres Raman de nos couches ZnO non dopées.

V.3 Caractérisation MEB :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est considéré comme l'un des instruments les plus polyvalents pour mener une étude morphologique de surface, il produit une haute résolution avec un grossissement s'étendant à l'échelle nanométrique, ce qui contribue à donner des images à haute résolution avec une quantité considérable d'informations physiques et chimiques liées à la surface du matériau étudié [14]. En effet, les caractéristiques topographiques révélées par MEB aident à évaluer le diamètre, la longueur, la forme et la densité des nanoparticules formant la surface de la couche étudiée [18]. Il donne également un premier aperçu de la taille et la densité des pores. La technique utilise des conditions de vide poussé pour réduire le nombre de collisions entre le faisceau d'électrons et l'atmosphère dans la chambre d'échantillonnage. Le principe de la mesure repose sur la création d'une variété de signaux à une surface bombardée avec des électrons accélérés, ce qui entraîne de nombreuses interactions du faisceau d'électrons sur la surface bombardée. Ces signaux comprennent les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons rétrodiffusés diffractés, les photons (rayons X), la lumière visible (Cathodo luminescence) et la chaleur [19]. Les détecteurs de l'instrument collectent les électrons émis à chaque position dans la zone balayée et les convertissent en image.

En général, deux types d'analyse sont disponibles pour mener une étude d'un matériau via MEB :

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

- Analyse des électrons secondaires : sont des électrons de plus faibles énergies émis par les atomes qui occupent la surface supérieure (de 10 à 50 nanomètres de profondeur) et produisent une image de surface facile à interpréter. Dans ce mode, la forme de l'échantillon contrôle le contraste de l'image, en plus le petit diamètre du faisceau d'électrons élémentaire contribue à une image à haute résolution.
- Analyse des électrons rétrodiffusés : ce sont des électrons réfléchis par les atomes du solide. Le contraste de l'image résultante est déterminé par le numéro atomique des éléments de l'échantillon. Ainsi, l'image montrera la distribution des différentes phases chimiques dans l'échantillon. Étant donné que ces électrons sont émis au plus profond de l'échantillon (plusieurs centaines de nanomètres), la résolution de l'image n'est pas aussi bonne que celle des électrons secondaires.

Afin d'obtenir une image MEB à haute résolution, il devrait y avoir plus d'électrons rétrodiffusés et d'électrons secondaires près de la surface caractérisée, pour cela les échantillons doivent être électriquement conducteurs, pour éviter les effets de charge, ceci est disponible en déposant une couche conductrice très fine sur le film mince. Durant cette étude nous avons utilisé un métalliseur (**Figure II. 6**) pour déposer une très fine couche d'or sur la surface de nos films ZnO pour la rendre conductrice afin de faciliter la caractérisation MEB. La morphologie des couches élaborée dans le cadre de cette thèse en été examinée avec un dispositif MEB disponible au sein du laboratoire de transformation de phase, département de physique, Université Constantine 1.



Figure II. 6 : Métalliseur utilisé pour le dépôt d'une fine couche d'or.

V.4 Caractérisation AFM :

Afin d'avoir un aperçu de la structure de surface de nos couches minces, nous avons mené une étude en utilisant la Microscopie à Force Atomique (AFM). Cette technique a été utilisée en 1986 par G.Binnig, CF.Quate, et C.Gerber [20]. La microscopie à force atomique (AFM) est un élément crucial de la nanoscience qui présente un grand avantage en ce que presque tous les échantillons peuvent être imagés à la fois dans l'air et dans des liquides, tels que la surface d'un matériau céramique, des semi-conducteurs, des films minces, des semi-conducteurs et des polymères très flexibles [14]. Cette technique appartient à la famille de la microscopie à sonde à balayage, est utilisée pour imager les surfaces. Contrairement au MEB, qui fonctionne dans un environnement sous vide, l'AFM peut être réalisé dans l'air ambiant. De plus, le balayage fournit directement un profil de surface tridimensionnel, mais uniquement à partir d'une très petite région.

Le principe d'AFM est fondé sur la mesure des différentes forces attractives et répulsives causées aux interactions entre la surface de l'échantillon à étudier et une pointe sonde fixée sur un levier est balayée sur une surface d'intérêt.

En effet, ces forces dépendent de différentes grandeurs physico-chimiques des matériaux et de la distance pointe-échantillon. Une petite variation produit un déplacement de la pointe qui est enregistré à l'aide d'un faisceau laser focalisé à l'extrémité de la grue, où il est perpendiculaire à la pointe pour lui permettre d'être réfléchi sur un photo-détecteur (Figure II. 7). L'AFM peut également fournir des mesures quantitatives de la taille des grains et de la rugosité de la surface des films.

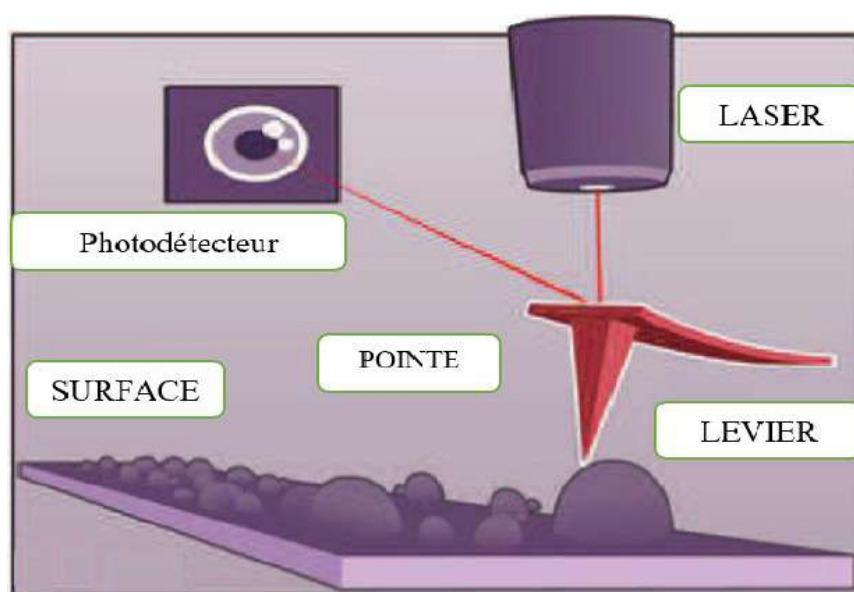


Figure II. 7: Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique.

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

Les expériences des surfaces des couches minces de ZnO ont été effectuées par un dispositif AFM « NANO COPPACT » disponible au sein du laboratoire « Thermodynamique et Traitement de Surface des Matériaux » département de physique, Université Constantine 1 (Figure II. 8).



Figure II. 8 : Photo de l'AFM « nano compact ».

V.5 Caractérisation par spectrophotométrie UV visible :

La spectrophotométrie UV visible est une technique analytique simple, rapide et pertinente. Nombreuses procédures consacrées à la caractérisation optique du matériau [21] ont été développées, afin de mesurer la transmittance (T), l'absorbance (A) et la réflectance (R) de films minces. Ceci est réalisé en dirigeant une source de lumière monochrome vers un film déposé sur un substrat transparent (Voire la Figure II. 9).

Le spectrophotomètre comprend :

- Des sources lumineuses : Généralement, il existe deux types de sources de lumière, les lampes halogènes au tungstène avec une plage de longueurs d'onde de 340 à 1100 nm et les lampes au deutérium avec une longueur d'onde comprise entre 185 et 360 nm.
- Des spectroscopes
- Une cellule d'échantillonnage et des détecteurs : (Une photodiode à semi-conducteur et / ou un photomultiplicateur peuvent être utilisés comme détecteurs).

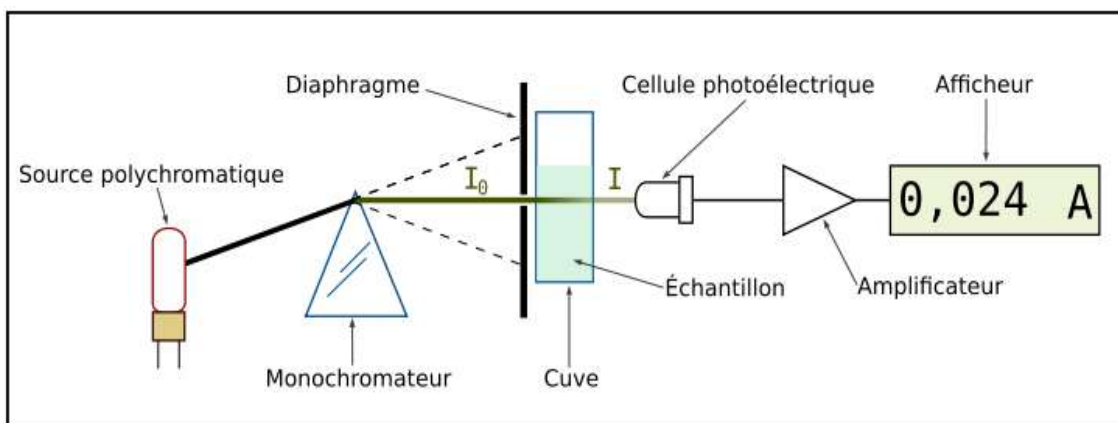


Figure II. 9 : Schéma de principe du spectromètre UV-visible.[22]

Les valeurs extraites sont : la transmittance (T), l'absorbance (A) et la réflectance (R)

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{II. 6}$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = -\log(T) \quad \text{II. 7}$$

$$T + A + R = 1 \quad \text{II. 8}$$

Où : I_0 l'intensité du faisceau incident, I_T l'intensité transmise et R la réflectance [22].

Dans cette thèse, les propriétés optiques des échantillons ont été caractérisées par un spectrophotomètre Hitachi, 3101 PC dans la gamme de longueurs d'onde de 300 nm à 1000 nm. L'UV-3101PC est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR de qualité qui peut mesurer l'absorbance, la transmittance, la réflectance ou les valeurs d'énergie dans une gamme de longueurs d'onde spécifique (190 - 3100 nm). C'est grâce à l'utilisation des ensembles de câbles de trois réseaux pour couvrir la large gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge avec une résolution de 0,1 nm de manière très précise et fiable. Un logiciel de spectroscopie personnelle de Shimadzu est conçu pour le contrôle de l'appareil et l'analyse des données tout en enregistrant les valeurs mesurées à chaque longueur d'onde de la plage balayée. Avant les mesures, il est nécessaire d'effectuer la correction de la ligne de base (mise à zéro) comme référence sur la plage de longueurs d'onde sélectionnée, ceci est donné par la commande AUTO ZÉRO. Une analyse bien adaptée des données de mesure spectrophotomètre permet d'extraire les épaisseurs et les constantes optiques des films étudiés (le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'énergie de la bande interdite et l'énergie d'Urbach).

V.5.1 Exploitation des données UV visibles :

La mesure spectrophotomètre traduit la réponse de propagation d'une onde électromagnétique dans un système optique multicouche qui est modélisé par un empilement des

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

couches minces sur un substrat semi-infini (**Figure II. 10**). Afin d'extraire l'épaisseur et les constantes optiques d'une couche mince à partir des données mesurées par le spectrophotomètre, Il est conseillé d'utiliser la méthode d'ajustement inversé. Les analyses appropriées effectuées dans cette méthode peuvent être résumées comme suit :

- Déterminer le modèle approprié pour la structure étudiée.
- Déterminer le modèle optique approprié pour les propriétés physiques et chimiques des matériaux étudiés. En effet, en fonction de la composition physique des matériaux, la modélisation des propriétés optiques peut se faire selon deux manières : la théorie des milieux effectifs (EMA) ou bien les lois de dispersion.
- Extraction des relations qui expriment la transmittance (la réflectance, l'absorbance) en fonction des paramètres du modèle définis précédemment (dans le cas d'une structure multicouches l'utilisation de la méthode **TM** est nécessaire).
- Ajustement les données théoriques aux spectres mesurés.

V.5.1.1 Transmittance optique d'une structure bicouche (couche /substrat) :

Dans notre travail, nous avons étudié une structure bicouche composée d'une couche mince de ZnO d'épaisseur d_f et d'indice de réfraction complexe n_f compris entre un milieu ambiant semi-infini (air) d'indice de réfraction n_0 et un substrat de (verre) également semi-infini d'indice de réfraction n_s , (voir **Figure II. 10 (a)**). Dans le cas où le film mince et le substrat en verre ont une surface uniforme, la transmittance est écrite [23] :

$$T = \frac{(n_s - ik_s)|E_t|^2(1 - r_{23}^2)}{n_0(1 - |r_{12}r_{23}^2|)} \quad \text{II. 9}$$

$$E_t = \frac{t_{01}t_{12}\exp(-i\delta)}{1 - r_{01}r_{12}\exp(-2i\delta)} \quad \text{II. 10}$$

Etant δ est le déphasage de phase pour un faisceau réfléchi successif au niveau des interfaces air / couche et couche / substrat [23] :

$$\delta = \frac{2\pi d_f(n_f - ik_f)}{\lambda} \quad \text{II. 11}$$

Où : n_f , k_f et d_f sont l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'épaisseur de film. r_{01} , r_{12} et r_{23} sont les coefficients de réflexion de Fresnel, t_{01} et t_{12} sont les coefficients de transmission de Fresnel à chaque interface de la structure. C'est coefficients sont déduisant après avoir appliqué les règles de la conservation des composantes transversales des champs électrique et magnétique aux interfaces air / couche, couche / substrat et substrat / air notés 01, 12 et 23 respectivement [24] :

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

$$r_{01} = \frac{n_0 \cos(\varphi_0) - n_1 \cos(\varphi_1)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad \text{II. 12 - a}$$

$$t_{01} = \frac{2n_0 \cos(\varphi_0)}{n_0 \cos(\varphi_0) + n_1 \cos(\varphi_1)} \quad \text{II. 12 - b}$$

$$r_{12} = \frac{n_1 \cos(\varphi_1) - n_2 \cos(\varphi_2)}{n_1 \cos(\varphi_1) + n_2 \cos(\varphi_2)} \quad \text{II. 12 - d}$$

$$t_{12} = \frac{2n_1 \cos(\varphi_1)}{n_1 \cos(\varphi_1) + n_2 \cos(\varphi_2)} \quad \text{II. 12 - e}$$

$$r_{23} = \frac{n_2 \cos(\varphi_2) - n_0 \cos(\varphi_3)}{n_2 \cos(\varphi_2) + n_0 \cos(\varphi_3)} \quad \text{II. 12 - f}$$

$$t_{23} = \frac{2n_2 \cos(\varphi_2)}{n_2 \cos(\varphi_2) + n_0 \cos(\varphi_3)} \quad \text{II. 12 - g}$$

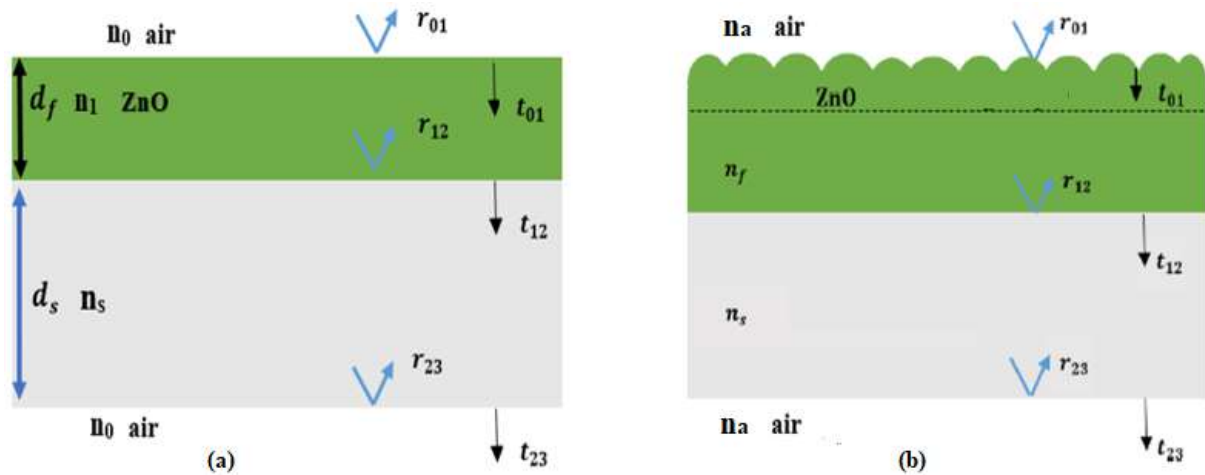


Figure II. 10 : schéma de la structure modélisée.

L'angle φ_0 est l'angle d'incidence de la lumière à la surface de la couche mince, dans le cas de Spectrophotomètre il est nul (incidence normale $\varphi_0 = 0^\circ$).

Les angles $(\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2)$ représentant respectivement les 'angles de réfraction dans la couche de ZnO/ substrat, et le milieu ambiant qui suit le verre, et extrait selon les lois de Snell-Descart comme suit [24] :

$$n_0 \sin(\varphi_0) = n_1 \sin(\varphi_1), \quad n_2 \sin(\varphi_2) = n_3 \sin(\varphi_3) \quad \text{II. 13}$$

Notre situation expérimentale est celle d'une couche mince transparente d'épaisseur d_f à une surface inhomogène déposée sur un substrat transparent épais d'épaisseur d_s , le tout étant à l'air comme indiqué sur la **Figure II. 10 (b)**. Dans ce cas, les coefficients de Fresnel au niveau air/couche sont définis comme suit [25] :

$$r'_{01} = r_{01} \exp(-2(2\pi\sigma/\lambda)^2 n_0^2) \quad \text{II. 14 - a}$$

$$t'_{01} = t_{01} \exp\left(-0.5(2\pi\sigma/\lambda)^2 (n_0^2 - n_f^2)\right) \quad \text{II. 14 - b}$$

Où : σ exprimer la rugosité du surface de la couche mince de ZnO.

V.5.1.2 Théorie des milieux effectifs (EMA) :

Afin de donner une vraie représentation de la matière, il est important de donner une description complète de ses propriétés physiques, qui sont influencées par la méthode de dépôt. En fait, il existe des ouvrages de référence dans lesquels les propriétés physiques d'un grand nombre des matériaux sont répertoriées. En effet, l'approximation du milieu effectif (EMA : Effectif Medium Approximation) apporte une solution aux cas où les matériaux étudiés sont hétérogènes (il s'agit d'un mélange de différents matériaux aux propriétés connues). Cette théorie repose principalement sur l'approche qui considère la matière hétérogène à l'échelle microscopique comme un milieu effectif et homogène à l'échelle macroscopique. Cette approximation donne une grande possibilité de déduire la fonction diélectrique du mélange à partir des fractions volumiques et des fonctions diélectriques de toutes les molécules qui composent le mélange. Il faut garder à l'esprit que cette théorie est applicable dans le cas où la longueur d'onde est petite par rapport aux dimensions de toutes les inclusions formant le milieu. Alors que le cas inverse prend en compte les règles d'interférence optique dans les milieux stratifiés. Trois théories communes d'approximation du milieu effectif (EMA) peuvent être exprimées conjointement par [24, 26] :

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle - \varepsilon_h}{\langle \varepsilon \rangle + \gamma \varepsilon_h} = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_h}{\varepsilon_j + \gamma \varepsilon_h} \quad \text{II. 15}$$

Où : $\langle \varepsilon \rangle$ est la fonction diélectrique du milieu effective, ε_h est la fonction diélectrique de l'hôte, f_j est la fraction du $j^{\text{ème}}$ constituant, et γ est un facteur lié à la forme des inclusions ($\gamma = 2$ pour un Sphères tridimensionnelles).

La seule différence entre les trois modèles EMA est le choix du matériau hôte.

- **Model de Lorentz-Lorentz:** $\varepsilon_h = 1$ dans ce cas-là, l'hôte est choisi comme air.
- **Maxwell-Garnett** $\varepsilon_h = \varepsilon_1$, où le matériau hôte est le matériau qui a la plus grande fraction constitutive.
- **Bruggeman** $\varepsilon_h = \langle \varepsilon \rangle$, L'EMA de Bruggeman ne fait aucune hypothèse concernant le matériau qui a la fraction constitutive la plus élevée, et est donc auto-cohérent.

V.5.1.3 Loi de dispersion :

Par définition, l'indice de réfraction d'un milieu est le rapport entre la vitesse de phase de propagation des ondes dans un milieu de référence et la vitesse de phase dans le milieu lui-même. Il est à noter qu'il existe plusieurs références considérées comme des bases de la

recherche, auxquelles elles se réfèrent aux index de réfraction d'une large gamme de matériaux. Comme pour les matériaux d'indice de réfraction inconnu, les lois de dispersion peuvent être utilisées, ces lois sont des relations qui résument la propagation d'une onde magnétique dans la matière. Dans la littérature [26-28], il existe un nombre considérable des modèles de dispersions des constantes optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction) à la longueur d'onde et parfois à l'énergie de photon. Nous mentionnons, à titre d'exemple : Cauchy, Selleimer, Tauc- Lorentz, Forouhi-Bloomer, Drude et le modèle d'Adachi. Nous utilisons ici le modèle de Forouhi-Bloomer (F-B) qui a été conçu sur la base des équations de Kramers-Kronig. Forouhi et Bloomer ont publié une série de formules sur les fonctions optiques des semi-conducteurs et isolants amorphes. Plus tard, en utilisant la même théorie, ils ont étendu leurs travaux aux semi-conducteurs cristallins [29, 30]. Ils ont obtenu une expression de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction. Ceci est illustré dans ce qui suit [31] :

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad \text{II. 16 - a}$$

$$n(E) = N_{inf} + \frac{B_0E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad \text{II. 16 - b}$$

$$B_0 = \frac{2A}{\sqrt{4C - B^2}} \left(-\frac{B^2}{2} + BE_g + C \right) \quad \text{II. 18 - c}$$

$$C_0 = \frac{2A}{\sqrt{4C - B^2}} \left(\frac{B}{2} (E_g^2 + C) - 2E_g C \right) \quad \text{II. 18 - d}$$

Avec n_0 l'indice de réfraction aux hautes énergies, E_g l'énergie de gab et A, B et C étant des paramètres liés à la configuration électronique du matériau.

V.5.1.4 Algorithme de minimisation :

Comme cela est applicable dans l'exploitation des données ellipso-métrique, l'exploitation des mesures de spectrophotomètre consiste à revenir aux valeurs réelles des propriétés de l'échantillon en modifiant les paramètres du modèle théorique jusqu'à ce que l'écart entre les points de mesure et les points de simulation soit réduit. Autrement dit, l'ajustement est un processus de minimisation de l'écart avec les valeurs optimisées des constantes de dispersion. Dans notre travail, il existe sept paramètres d'ajustement, dont cinq sont liés au modèle de F-B (A, B, C, n_0 et E_g), ainsi que l'épaisseur et la rugosité de la surface.

Nous avons utilisé l'algorithme de Simplex [32], qui est un algorithme d'optimisation approprié pour minimiser la fonction de l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Cette procédure de minimisation a été implémentée sous environnement MATLAB. Pour que l'ajustement

réussisse, les valeurs des paramètres qui définissent le système visuel doivent être raisonnables, car le choix des hypothèses est décisif pour déterminer l'efficacité du processus. La fonction suivante est considérablement préposée pour les calculs des erreurs [33] :

$$X^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (T_{Theo_i} - T_{Expt_i})^2 \quad \text{II. 17}$$

Où m est le nombre de points auxquels la minimisation a été effectuée (environ 1401 points), T_{Theo_i} et T_{Expt_i} se réfèrent respectivement aux transmissions calculées et expérimentales aux i -èmes données de m longueurs d'onde.

V.5.1.5 Extraction de la bande interdite et des queues de bande :

La détermination de la bande interdite optique (par exemple) est souvent nécessaire pour effectuer une étude précise des propriétés physiques d'un matériau mince. Cependant, pour des matériaux à des transitions inter bande directe, les valeurs E_g des couches minces peuvent être déterminées à partir du bord d'absorption en utilisant les méthodes d'extrapolation. En effet, dans les semi-conducteurs l'absorption optique a un maximum pour des énergies élevées et diminue avec l'énergie du photon d'une manière similaire au bord d'absorption. Alors le coefficient d'absorption α et l'énergie de photon sont liés par une relation pour un schéma parabolique simple comme suit [34] :

$$(\alpha hv) = B(hv - E_g)^{1/2} \quad \text{II. 18}$$

Comme le montre la **Figure II. 11**, l'extrapolation de la région linéaire de la courbe montrant le graphe $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (αhv) donne la valeur de l'énergie de la bande interdite.

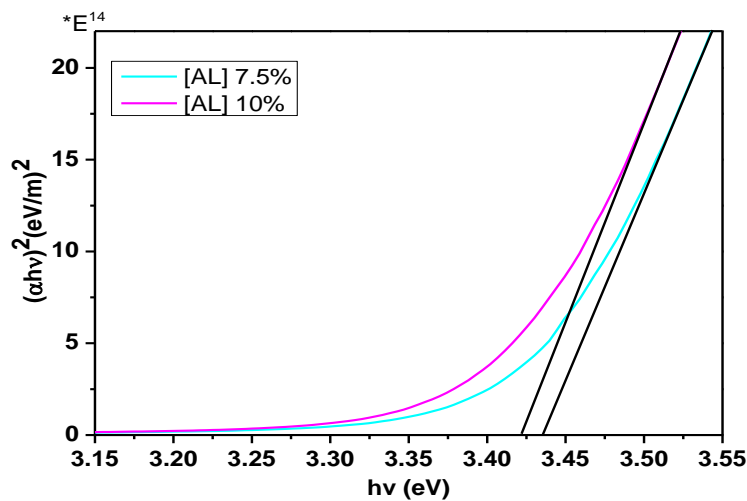


Figure II. 11 : Tracé (αhv) en fonction de l'énergie d'onde pour les films AZO.

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

De plus, la transmittance et la réflectance optique sont des variations en fonction de la longueur d'onde de la quantité de la lumière transmis ou réfléchies quand un spectre de lumière éclaire un matériau. La position du maximum et du minimum de la première dérivée des spectres de la transmittance $dT/d\lambda$ et des spectres de la réflectance $dR/d\lambda$ peut être déterminée le bord de la bande d'absorption des couches minces de ZnO [35, 36], comme montre la figure suivante.

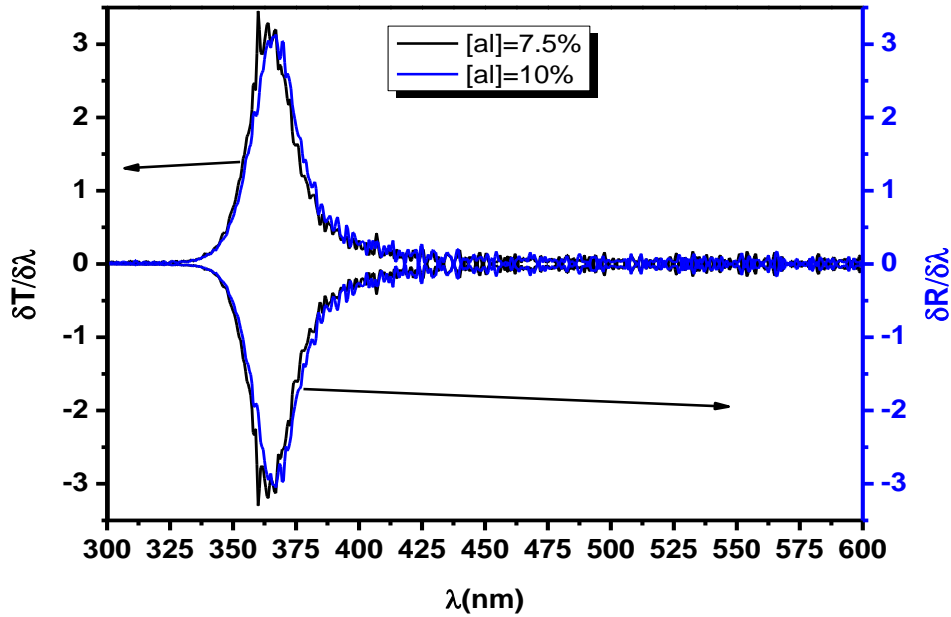


Figure II. 12 : Tracé $dT/d\lambda$ et $dR/d\lambda$ en fonction de l'énergie d'onde pour deux couches de AZO.

Le degré de désordre structural présent dans le film est calculé par une quantité appelée énergie d'Urbach (E_u). En effet, selon la théorie D'URBACH, les transitions optiques entre les états occupés des queues de bande de valence et les états inoccupés de la bande de conduction induisent une corrélation exponentielle du coefficient d'absorption α et l'énergie des photons près de la bande interdite illustrée par la relation suivante [37] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{II. 19}$$

La valeur de E_u , a été déterminée à partir de la pente inverse de la partie linéaire de du graphique $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

$$\ln(\alpha) = \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{II. 20}$$

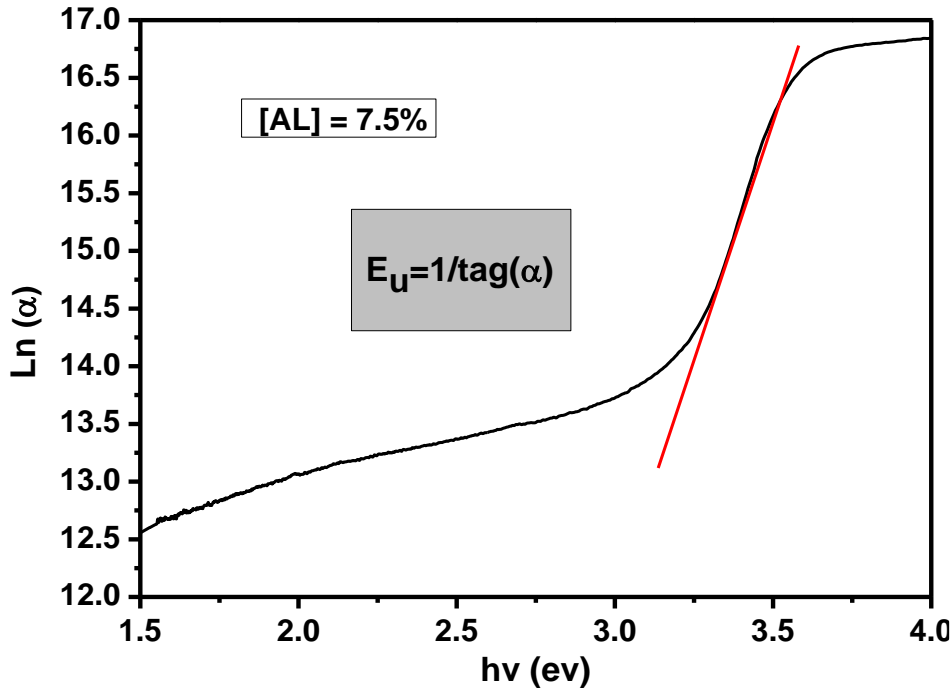


Figure II. 13 : Le tracé $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie d'onde pour deux couches de AZO.

V.5.2 Fonction diélectrique d'un TCO :

La fonction diélectrique (la permittivité électrique complexe) peut décrire le comportement d'un matériau soumis à une onde électromagnétique. En effet, la fonction diélectrique est une fonction complexe de l'impulsion de l'onde, la partie réelle symbolise la force de la polarisation induite par un champ électrique externe, et sa partie imaginaire reflète le taux des pertes optiques issues de la polarisation du matériau. Les relations suivantes décrivent la corrélation de la fonction diélectrique et les constantes optiques $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ du matériau :

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad \text{II. 21}$$

$$\varepsilon_1(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2 \quad \text{II. 22}$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda) \quad \text{II. 23}$$

Les mécanismes de perte dans les fréquences optiques peuvent résulter d'effets intra-bande, d'effets inter-bandes et de vibrations de réseau appelées interactions phonons. Sous l'effet des énergies de photons, les électrons oscillent séparément puis reviennent à leur position d'équilibre, après une vibration collective se produit après avoir atteint une fréquence w_p appelée fréquence de plasma [38, 39].

$$w_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*} \quad \text{II. 24}$$

Chapitre II. Élaboration et méthodes de caractérisation de films minces ZnO.

Où : N est la densité des porteurs libres, e est la charge d'électron (C), ϵ_{∞} la permittivité à haute fréquence, ϵ_0 la constante diélectrique dans le vide ($F.m^{-1}$) et m^* la masse effective d'électron (Kg). Tandis que la fonction diélectrique est exprimée comme suit [39] :

$$\epsilon_1(\lambda) \approx \epsilon_{\infty} - \frac{\epsilon_{\infty} W_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \quad \text{II. 25 - a}$$

$$\epsilon_2(\lambda) \approx \frac{\epsilon_{\infty} W_p^2}{8\pi^3 c^3 \tau} \lambda^3 \quad \text{II. 25 - b}$$

Où : c'est la vitesse de la lumière dans le vide, τ est le temps de relaxation.

La modélisation des équations exprimant la fonction diélectrique à haute fréquence facilite l'extraction des valeurs des constantes (ϵ_{∞} , W_p , $\frac{N}{m^*}$ et τ), ces constantes peuvent être utilisées pour calculer la mobilité optique (la mobilité théorique) des nos couches.

V.6 Caractérisation par la méthode de deux pointes :

La résistivité électrique de nos couches a été mesurée par la technique des deux points au sein de laboratoire LCMI. Le principe de cette méthode repose sur l'application de la loi d'Ohm. L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques, crée un champ électrique oriente les porteurs d'une manière bien arrangée. Le courant de conduction produit par cette procédure est proportionnel aux valeurs de la tension de polarisation transmise entre les électrodes qui forment une structure coplanaire. Après avoir déposé par un métalliseur deux électrodes métalliques en or séparées par une distance de 1cm au sein de laboratoire LEMEAMED. Des mesures ont été effectuées à la température ambiante, en créant une tension de polarisation de 0 à 8V, on mesure le courant qui résulte dans l'échantillon et on extrait la pente ($\frac{1}{R}$) de la courbe I (V). La conductivité électrique (σ) et par conséquent la résistivité (ρ) peut être calculée par les équations suivantes :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{w d} \quad \text{II. 26}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{II. 27}$$

Où ; L : est la distance entre électrodes, d : est l'épaisseur de la couche mince, w est la largeur de la couche mince et R est la résistance de la couche mince.

VI. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons abordé le premier volet de notre étude concernant les procédures expérimentales. Pour cela, nous avons porté un intérêt considérable au procédé de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en utilisant la technique spray pyrolyse, ce qui a mené à déduire que la molarité et la température sont les conditions clés pour réussir un dépôt. De plus, les techniques de caractérisation mis en œuvre dans cette étude ont été présentées. Ces caractérisations permettent de connaître les propriétés structurales (morphologie, taille des grains, orientation, etc...), électriques (résistivité, densité de charge des porteurs et la mobilité des électrons), optiques (transmittance, absorbance, énergie de gap et les défauts), etc.

Par ailleurs, nous avons présenté les outils nécessaires de la procédure théorique pour l'exploitation des mesures de transmittances optiques, afin de pouvoir accéder aux grandeurs optiques (l'indice de réfraction, à l'épaisseur, et au gap optique, la fonction diélectrique) des films ZnO. Nous avons choisi un modèle approprié : le modèle de forouhi et bloomer (FB) qui est basé sur les formules de dispersion. Puis, nous avons procédé à un ajustement de paramètres avec l'algorithme de Simplex. Il permet de converger de façon efficace vers la solution recherchée sans le calcul de dérivées partielles de la fonction à minimiser.

Références.

- [1] **B. Salah**, "Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse," *Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri Constantine I*, 2015.
- [2] **R. Maller**, "Defects and Dopants in Zinc Oxide : A study of the optoelectronic properties of thin films prepared by spray pyrolysis," Thesis, Imperial College London, 2016.
- [3] **R. Chamberlin and J. J. J. o. t. E. S. Skarman**, "Chemical spray deposition process for inorganic films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 113, no. 1, p. 86, 1966.
- [4] **Y. Wang, W. Chen, Q. Luo, S. Xie, and C. H. Chen**, "Columnar-grown porous films of lithium manganese oxide spinel (LiMn₂O₄) prepared by ultrasonic spray deposition," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 23, pp. 8096-8101, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.020>

- [5] **B. C. H. Steele**, "Oxygen ion conductors and their technological applications," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 13, no. 2, pp. 79-87, 1992. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90146-Z](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90146-Z)
- [6] **J. Viguie and J. J. J. e. S. Spitz**, "Chemical vapor deposition at low temperatures," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, no. 4, pp. 585-588, 1975. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2134266>
- [7] **C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, and K. Maabong**, "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications," *Ceramics International*, vol. 37, no. 2, pp. 555-560, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.042>
- [8] **P. S. Patil**, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 185-198, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8)
- [9] **R. Rajan and A. B. Pandit**, "Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation," *Ultrasonics*, vol. 39, no. 4, pp. 235-255, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(01\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0041-624X(01)00054-3)
- [10] **Z. M. Lamri**, "Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application," *Thesis of Doctorat, University Freres Mentouri Constantine 1*, 2016.
- [11] D. Bimberg, *Semiconductor nanostructures*. Book, Springer Science & Business Media, 2008.
- [12] **H. Stanjek and W. J. H. i. Häusler**, "Basics of X-ray Diffraction," *Hyperfine Interactions*, vol. 154, no. 1, pp. 107-119, 2004. doi: <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38>
- [13] J. R. Fryer, *The chemical applications of transmission electron microscopy*. Book, University of Glasgow 1983.
- [14] **A. B. Djurišić and Y. H. J. s. Leung**, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small - Wiley Online Library*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944-961, 2006. doi: <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>
- [15] **G. K. Williamson and W. H. Hall**, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22-31, 1953. doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [16] **S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure**, "Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films," *Solid State Sciences*, vol. 10, no. 9, pp. 1209-1214, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.031>
- [17] **H. Benzarouk et al.**, "Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by

- spray pyrolysis (SP)," *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, no. 3, pp. 594-604, 2012.
- [18] **L. L. Yang**, "Synthesis and Characterization of ZnO nanostructures," Doctoral thesis, Linköping University Electronic Press, 2010.
- [19] **H. Rahal, R. Kihal, A. M. Affoune, M. Ghers, and F. J. J. o. S. Djazi**, "Electrodeposition and characterization of ZnO thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells," *Journal of Semiconductors*, vol. 38, no. 5, p. 053002, 2017. doi: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/5/053002>
- [20] **G. Binnig, C. F. Quate, and C. J. P. r. I. Gerber**, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [21] O. Thomas and C. Burgess, *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*. Book • Second Edition, Elsevier, 2017.
- [22] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotom%C3%A9trie>.
- [23] **H.-Y. Joo, H. J. Kim, S. J. Kim, S. Y. J. J. o. V. S. Kim, S. Technology A: Vacuum, and Films**, "Spectrophotometric analysis of aluminum nitride thin films," vol. 17, no. 3, pp. 862-870, 1999. doi: <https://doi.org/10.1116/1.582035>
- [24] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [25] **G. Yin, C. Merschjann, and M. J. J. o. A. P. Schmid**, "The effect of surface roughness on the determination of optical constants of CuInSe₂ and CuGaSe₂ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 21, p. 213510, 2013.
- [26] **B. Kaghouché**, "Etude et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de Silicium pour applications en microtechnologies," *Thèse de Doctorat, Université Des Frères Mentouri - Constantine 1*, 2014.
- [27] **F. Filsan Ahmed Youssef**, "Etude des réponses optiques de nanocristaux à base de semiconducteurs II-VI: znTe, ZnS et de ZnS: mn," *Thèse de Doctorat, Université Paul Verlainemetz*, 2011.
- [28] **H. Fujiwara and M. J. P. R. B. Kondo**, "Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO: Ga and In 2 O 3: Sn studied by spectroscopic ellipsometry: analysis of free-carrier and band-edge absorption," *Physical Review B*, vol. 71, no. 7, p. 075109, 2005.
- [29] **A. Forouhi and I. J. P. r. B. Bloomer**, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics," *Physical Review B*, vol. 34, no. 10, p. 7018, 1986. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7018>
- [30] **A. Forouhi and I. J. P. r. B. Bloomer**, "Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics," *Physical Review B*, vol. 38, no. 3, p. 1865, 1988. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1865>

- [31] **D. Davazoglou**, "Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor deposited silicon oxynitride films from $\text{SiCl}_2\text{H}_2\text{NH}_3\text{N}_2\text{O}$ mixtures," *Thin Solid Films*, vol. 437, no. 1, pp. 266-271, 2003. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00683-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00683-7)
- [32] **T. Gungor, E. Gungor, B. J. N. Saka, and Nanotechnology**, "Fast and interference fringe independent optical characterization of zinc oxide nano thin films using model-based genetic algorithm for optoelectronic applications," *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 6, p. 1847980416673785, 2016. doi: <https://doi.org/10.1177/1847980416673785>
- [33] **C. H. Peng and S. B. J. J. o. t. A. C. S. Desu**, "Modified envelope method for obtaining optical properties of weakly absorbing thin films and its application to thin films of Pb (Zr, Ti) O₃ solid solutions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 4, pp. 929-938, 1994. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07249.x>
- [34] **T. R. Rao et al.**, "Correlation between physical and structural properties of Co²⁺ doped mixed alkali zinc borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 18, pp. 3373-3380, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.004>
- [35] **I. S. Yahia, A. A. M. Farag, M. Cavas, and F. Yakuphanoglu**, "Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films," *Superlattices and Microstructures*, vol. 53, pp. 63-75, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.09.008>
- [36] **A. A. M. Farag, M. Cavaş, F. Yakuphanoglu, and F. M. Amanullah**, "Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 30, pp. 7900-7908, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.009>
- [37] **F. J. P. R. Urbach**, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids," *Physical Review* vol. 92, no. 5, p. 1324, 1953. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
- [38] **F. Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, and B. Benyoucef**, "Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 616, pp. 312-318, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.086>
- [39] **A. Mhamdi, B. Ouni, A. Amlouk, K. Boubaker, and M. Amlouk**, "Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, pp. 810-822, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.080>

Résultats et Discussion.

I. INTRODUCTION :

Ce chapitre est principalement consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux de deux groupes de séries de films minces de ZnO déposés sur des substrats en verre par la technique Spray pyrolyse. Dans le but d'avoir un film qui regroupe toutes les conditions optimales qui sera utilisé, comme couche fenêtre dans une cellule solaire bien définie (chapitre IV).

Le premier groupe de films sera dédié, aux films minces ZnO non dopés où, nous allons étudier deux séries de films. Dans la première série, nous allons fixer la température du substrat ($T_s=350^\circ\text{C}$) et étudier l'effet de la variation de la concentration de molarité (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4M). Dans la deuxième série de films, nous allons, fixer la molarité à 0.2 M et étudier l'effet de la température du substrat (300, 350, 400 et 450°C). Afin de comprendre l'effet de ces paramètres (molarité et T_s) sur les propriétés structurales, morphologiques, vibrationnelles, topographiques et optiques de films déposés.

Le deuxième groupement de films sera dédié aux films minces ZnO dopés, élaborés à partir des conditions optimales issues du premier groupement (films ZnO non dopés). Ce groupement de films sera également réparti en deux séries, où nous montrons l'effet, du taux de dopage et du type de dopants (aluminium et en fluor).

De plus, nous précisons que les résultats exposés dans ce chapitre sont obtenus par fixation de plusieurs paramètres, comme la distance entre le bec et le porte substrat à 20 cm, le débit de pulvérisation de la solution est maintenu à 0.2 ml / min sous une pression de 1 bar. La durée de dépôt est maintenue à 15 minutes au cours desquels le processus de pulvérisation est effectué en essuyant la zone du substrat (verre) en déplaçant le gicleur dans les deux sens (x et y) à une vitesse de 10 mm/s, grâce à un moteur d'entraînement. Toutes ces valeurs ont été bien définies et durant mon parcours de magister [1], pour mieux comprendre la structure de notre étude un organigramme général des objectifs de la thèse est présenté en **Figure III. 1**.

Dans tout ce qui précède, les films déposés ont été soumis à une étude des propriétés physiques, grâce à laquelle un diagnostic de l'état cristallin a été réalisé au moyen de DRX, la composition chimique a été étudiée en soumettant les films à la spectroscopie Raman, Les propriétés morphologiques ont été extraites à l'aide des deux techniques MEB et AFM, les propriétés optiques ont été extraites en analysant les données obtenues à partir des mesures de la transmittance par un par spectrophotomètre UV visible. En ce qui concerne les propriétés électriques, nous avons effectué des mesures de résistivité des différents films en utilisant la technique à deux points.

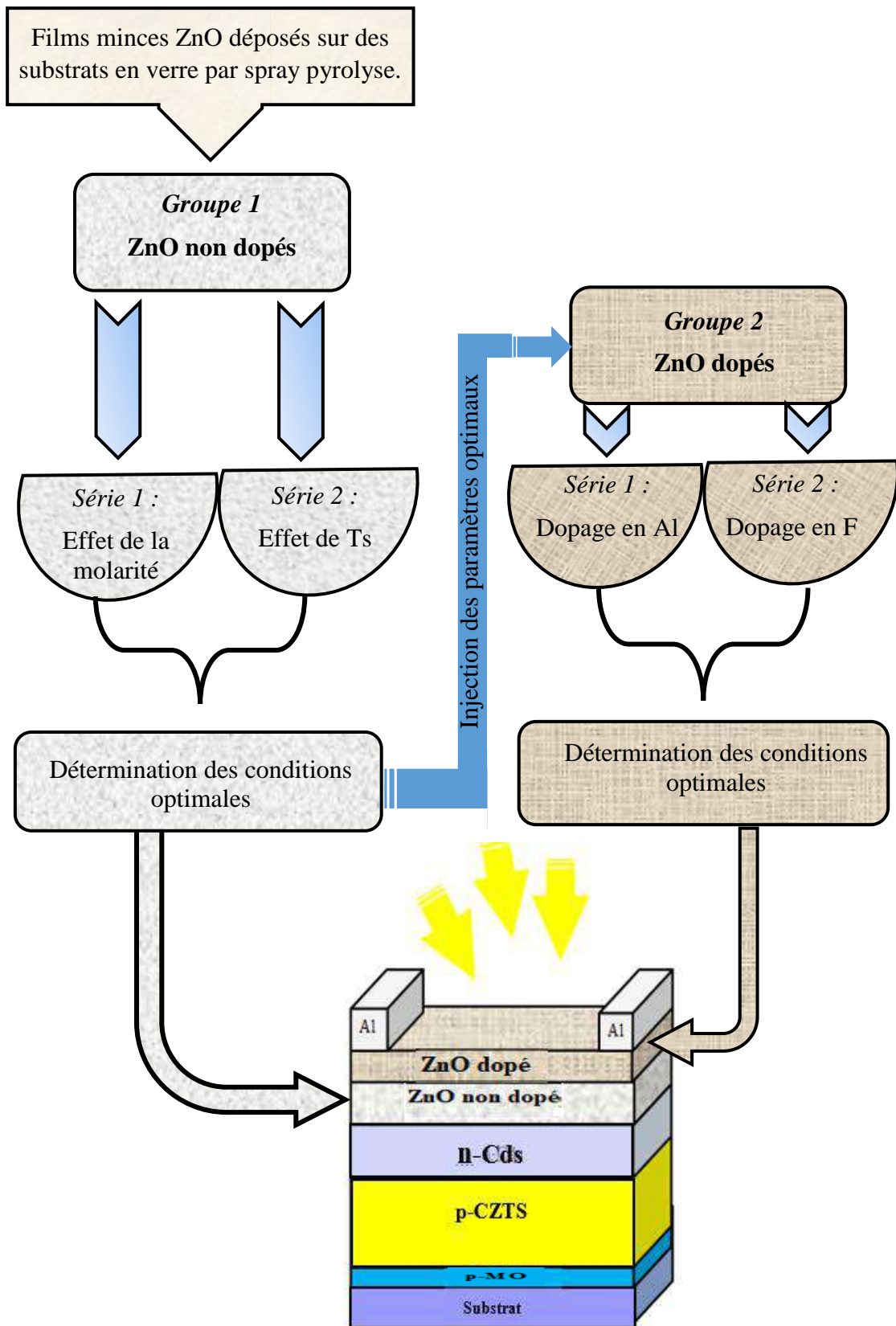


Figure III. 1 : Organigramme général des objectifs de la thèse.

II. FILMS MINCES ZnO NON-DOPES :

II.1 Effet de la concentration de solution :

II.1.1 Propriétés structurales :

La structure cristalline de couches minces de ZnO non dopées a été étudiée par diffraction des rayons X en utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction X des échantillons avec les différentes concentrations de la solution sont représentés sur la **Figure III. 2**.

Nous remarquons sur tous les films élaborés ont une apparence proéminente des pics (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) localisés autour de $2\theta = 31.79^\circ$, 34.45° , 36.30° , 48° , 56.61° , 63° , 66.53° , 68.10° et 69.24° respectivement. Ces résultats comparés aux fichiers JCPD (fiche N°36-1451) ont permis de confirmer que les films ont une structure polycristalline, appartenant au type hexagonal (wurtzite) avec orientation préférentielle selon la direction (100). De plus, il est clair que l'intensité des pics augmente lorsque la concentration de la solution augmente. Ceci coïncide avec les résultats obtenus par Xu et al [2], où ils ont considéré que cette augmentation est due à l'augmentation de l'épaisseur des films.

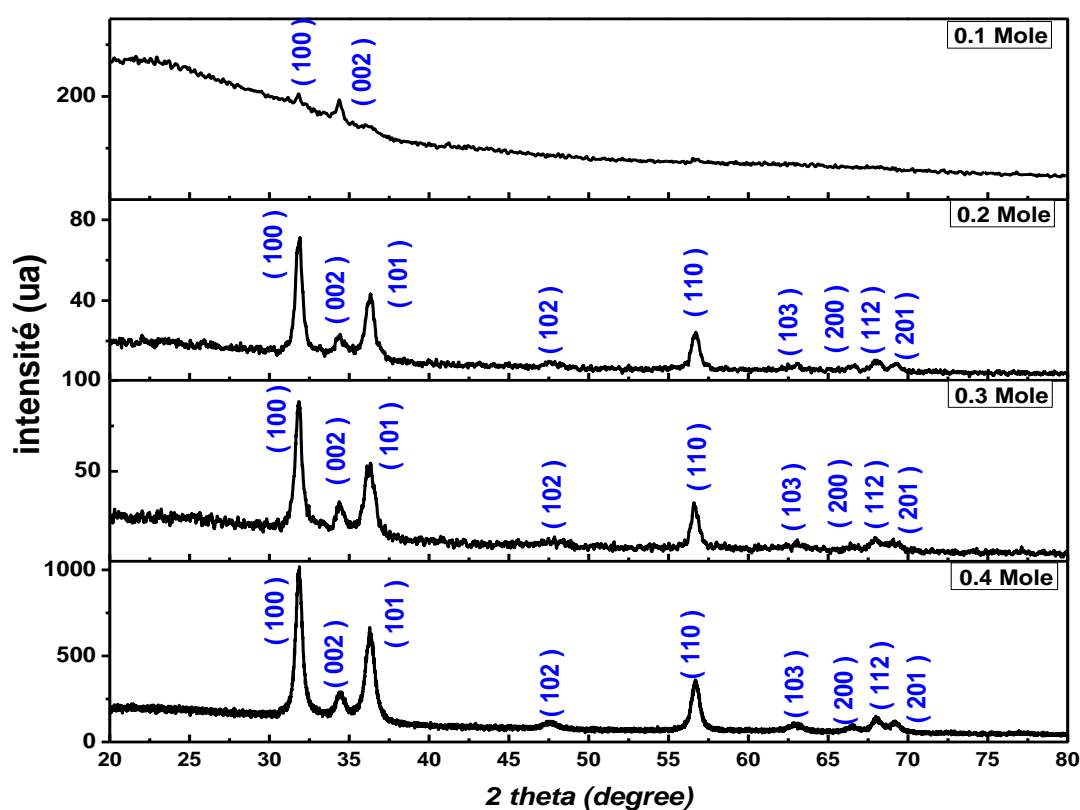


Figure III. 2. Spectres des rayons X des couches minces de ZnO développés sur des substrats en verre chauffés à 350°C à diverses concentrations de solution.

La **Figure III. 3** montre l'évolution du coefficient de texture du plan hkl ($T_{C(hkl)}$) en fonction de la concentration de la solution. Il est bien clair que la texturation de films ZnO non dopé s'améliore en fonction de l'augmentation de la concentration de la solution. Toutes les valeurs de $T_c(100)$ sont maximales et supérieures à un. Ce qui révèle que les films déposés sont polycristallins avec une orientation préférentielle suivant le plan (100). En outre, à forte concentration de solution (0.4 mol) nous remarquons une croissance de valeurs du coefficient de texture pour $T_c(200)$ et $T_c(112)$, ce qui explique la génération de nouvelles cristallites selon d'autres directions.

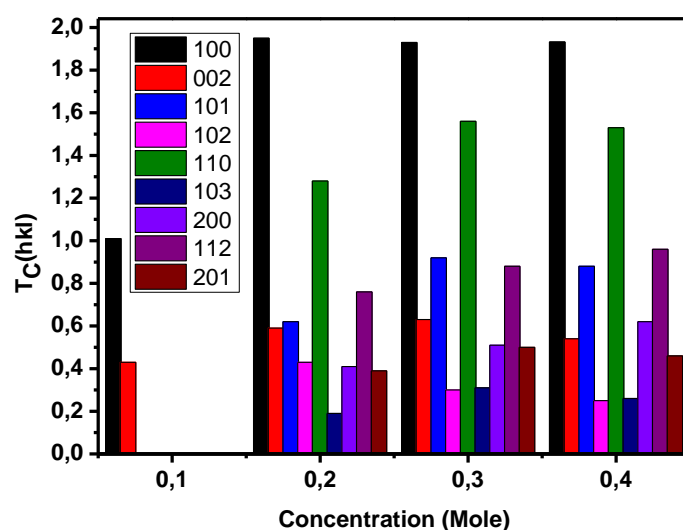


Figure III. 3 : L'évolution du coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ avec la concentration de solution.

Concentration de solution (mol)	a=b (Å)	c (Å)	c/a (Å)	FHWM (rad)	D (nm)				D_{moy}	ϵ_{zz}	C_{33}^{Film}	σ (GPa)
					(100)	(002)	(101)	(110)				
0.1	3.247	5.214	1.606	0.330	24.98	30.18	-	-	27.58	-0.0016	210.34	0.73
0.2	3.247	5.214	1.609	0.386	21.43	21.5	17	18	19.48	-0.0015	210.37	0.71
0.3	3.242	5.213	1.608	0.385	21.43	16.8	13.8	18	17.55	-0.0015	210.42	0.68
0.4	3.240	5.205	1.605	0.386	21.42	15.78	14.20	18.2	17.40	0.00267	211.89	-0.12

Tableau III. 1 : Valeurs des paramètres structurales des couches minces de ZnO.

Le **Tableau III. 1** regroupe les différents paramètres structuraux obtenus par l'analyse DRX. Nous remarquons, que les paramètres de maille sont : $a=b=3.24 \text{ \AA}$ et $c = 5.21 \text{ \AA}$. Les valeurs du rapport c/a obtenues pour tous les films élaborés sont aux alentours de 1.60. De plus, les valeurs des constantes de maille sont proches à celles du fichier ASTM (carte 36 1451).

La **Figure III. 4** montres, la variation de la taille des cristallites pour les plans (100), (002), (101) et (110) en fonction de molarité. Nous remarquons que la taille des cristallites est dans la gamme de 13.8 nm jusqu'à 30.18 nm (voir **Tableau III. 1**).

La taille de cristallite moyenne (D_{moy}) est autour de 18 nm, sauf pour le film préparé à 0.1 mol où D prend une valeur maximum de 27.58 nm. Ceci est traduit par la présence des nanostructures dans le film. À partir de 0.1 mol, nous remarquons une diminution de la taille des cristallites en fonction de l'augmentation de la molarité, elle passe de 19.48 nm à 17.40 nm. Cette faible variation est expliquée par la formation ou accroissement des cristaux ou granules suivant des orientations mineures comme (002), (101), (102), (110), (103) et (112). D'autres chercheurs [3] ont interprété cette observation comme le résultat de l'intervention du facteur de nucléation, car l'augmentation de la concentration conduit à une accélération du processus de formation du noyau primaire. Cela a des conséquences sur la morphologie et la densité des couches minces. De plus, la figure insérer à droite de la **Figure III. 4** montre l'évolution de e_{zz} en fonction de la molarité. Il est clair que pour les concentrations de solution inférieures à 0.3 mol les valeurs de e_{zz} sont inférieures à zéro d'où l'écart (C_0-C) est négatif (voir chapitre II (V.1.1)). Ceci signifie que les films déposés sont soumis à des contraintes de traction perpendiculaire à l'axe c [4].

Par contre à 0.4 mol, nous constatons que la valeur de e_{zz} devient supérieure à zéro. Dans ce cas, l'écart (C_0-C) devient positif et le film est soumis à des contraintes de compression perpendiculaire à l'axe c [4, 5]. Ce qui explique les valeurs positives et négatives des contraintes présentées sur le **Tableau III. 1**.

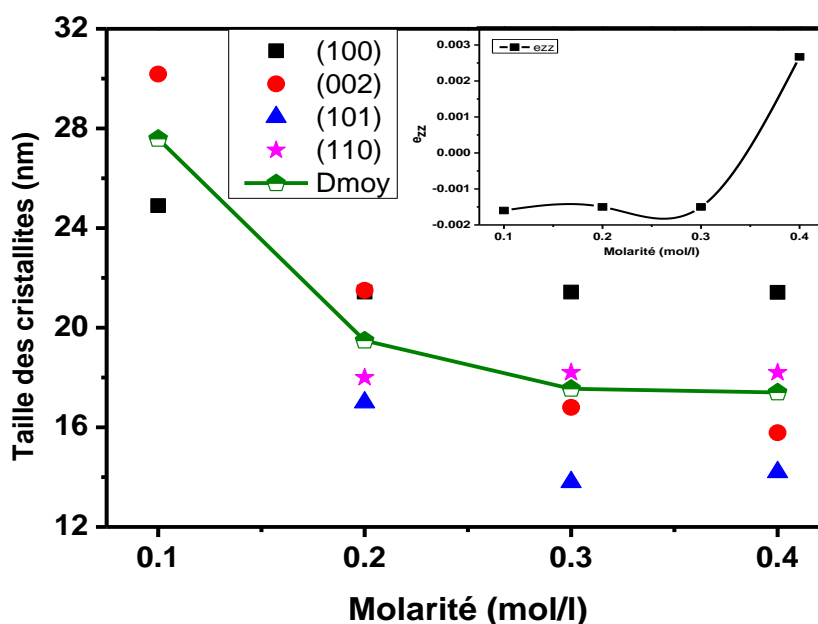


Figure III. 4 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la molarité.

Les valeurs des contraintes dans nos films ZnO en fonction de la concentration de la solution sont mentionnées sur le **Tableau III. 1**. Nous avons remarqué un léger décalage entre les valeurs calculées et théoriques des constantes du réseau pour les films ZnO mentionnées

dans la carte JPCDS (sans contraintes). Ceci est traduit par la présence des contraintes résiduelles dans nos films minces de ZnO. La **Figure III. 5** montre également que les valeurs de stress diminuent avec l'augmentation de la molarité.

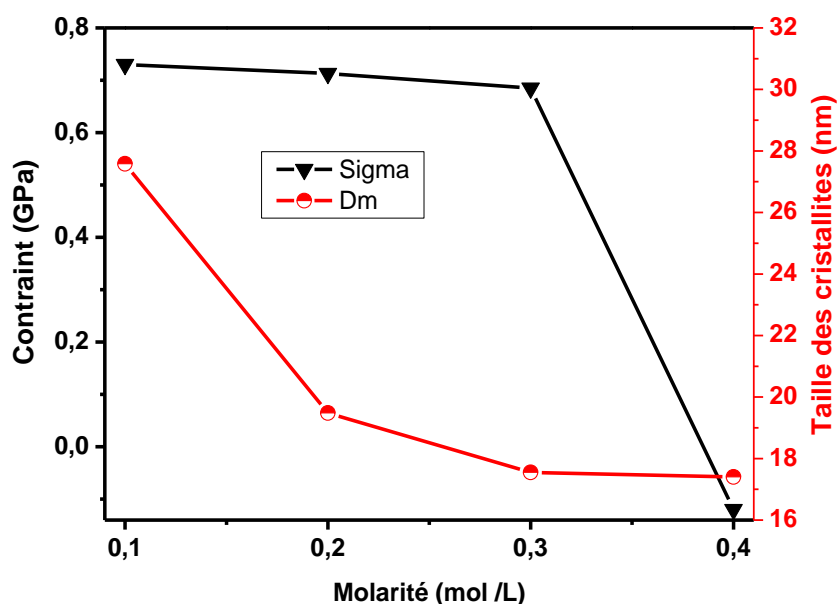


Figure III. 5 : L'évolution de la taille des cristallites et les contraintes en fonction de la concentration de solution.

II.1.2 Propriétés morphologiques :

Une étude morphologique des échantillons ZnO a été faite par microscopie électronique à balayage (MEB). La **Figure III. 6** montre les images de la surface des couches minces ZnO non dopées déposées avec différentes concentrations de solution de 0,1 à 0,4 mol. On constate un changement d'état de la surface des films en fonction de l'augmentation de la concentration. Le film mince préparé à 0,1 mol révèle qu'il est composé de fines particules de plusieurs nanomètres séparées par un vide, ce qui confirme la présence d'une phase polycristalline conformément aux résultats de DRX. Contrairement au film préparé à 0,2 mol, le substrat devient bien recouvert avec la présence de nano agglomérations sur toute la surface du substrat. À partir de 0,3 mol, le substrat devient complètement recouvert de ZnO, et les nano-agglomérations continuent leur formation pour se transformer en micro-agglomérations sur la surface des échantillons en fonction de l'augmentation de la concentration. En effet, lors de l'augmentation de la concentration de la solution, la probabilité d'un réarrangement du matériau devient plus faible, ce qui engendre l'augmentation de l'inhomogénéité induisant la formation de petits amas [6], ceci est constaté sur l'image (d) où l'on constate la formation de quelques agglomérats.

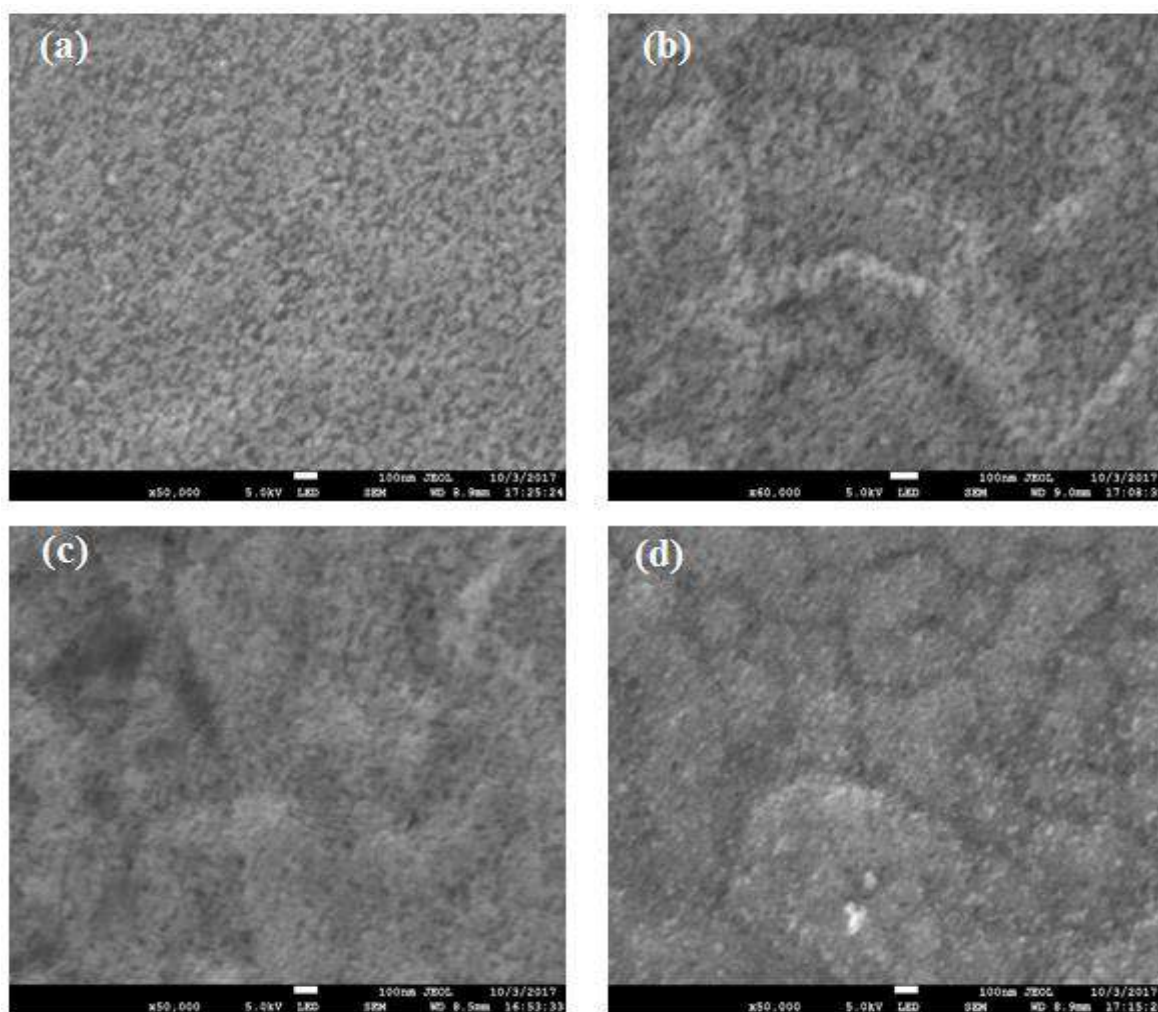


Figure III. 6 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB des couches minces de ZnO non dopé: (a) 0.1mol, (b) 0.2mol, (c) 0.3 mol et (d) 0.4 mol.

II.1.3 Propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de spectroscopie vibrationnelle qui permet d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La **Figure III. 7** représente des spectres Raman obtenus dans la gamme de 80 à 700 cm^{-1} .

Des séries de pics de phonons sont observées à différentes fréquences. Les pics détectés autour de 98.5 cm^{-1} et 437 cm^{-1} sont attribués aux modes de faible fréquence (E_2^{low}) et de haute fréquence (E_2^{high}) de vibration respectivement [7, 8] (voir **Tableau III. 2**). Ces deux principaux modes de vibration sont les plus importants dans les spectres Raman, car le pic E_2^{low} est attribué aux vibrations du réseau des atomes du zinc tandis que, le pic E_2^{high} est attribué à la vibration du réseau des atomes d'oxygène.

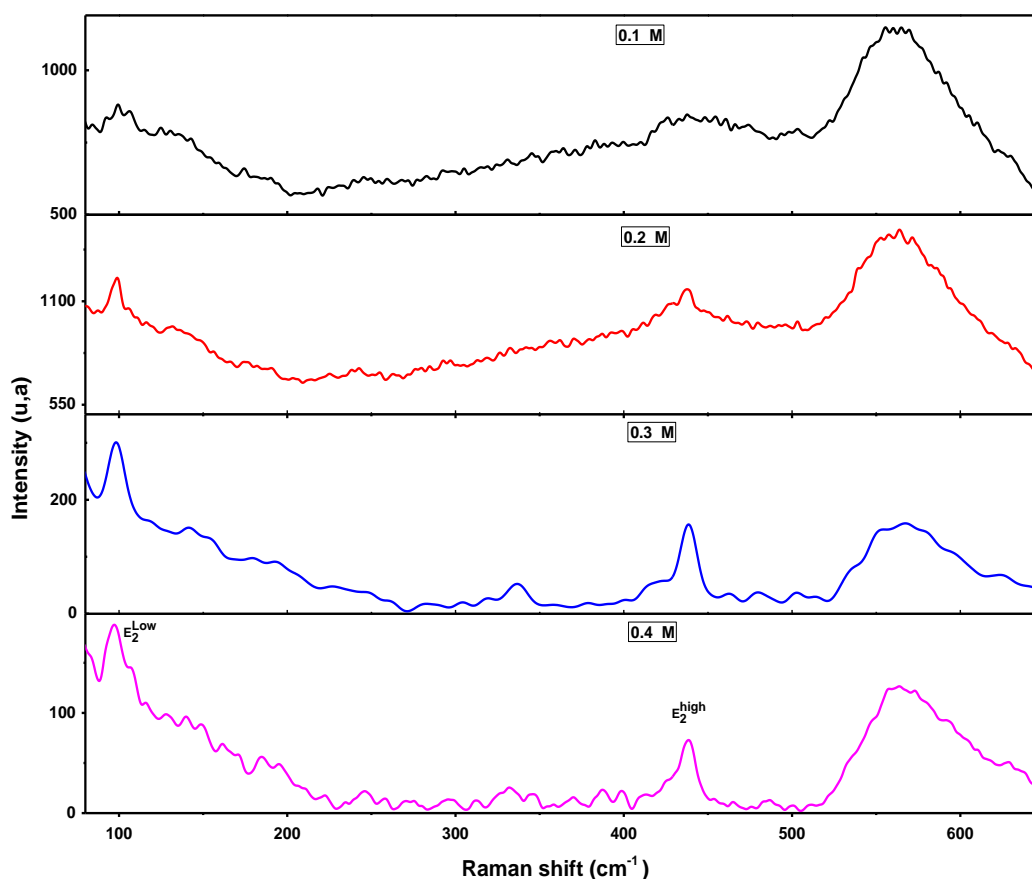


Figure III. 7 : Influence de la concentration de la solution sur les spectres Raman des films ZnO.

Le large pic détecté autour de 567 cm^{-1} est attribué au substrat de verre, puisqu'il a une faible intensité à forte concentration de solution, en accord avec les valeurs rapportées pour le substrat ZnO en couche mince et nanocristalline [7, 9]. Ce large pic peut encore être déconvolué en trois pics [9, 10]. Les résultats répertoriés dans le **Tableau III. 2** présentent l'effet de la molarité de la solution sur l'attribution des pics à partir des spectres Raman de films minces d'oxyde de zinc non dopé déposé sur des substrats de verre chauffés à 350°C .

La **Figure III. 8** montrée les résultats de la déconvolution (Lorentz) de la bande située entre 520 et 620 cm^{-1} . Trois pics utilisés pour la déconvolution sont attribués à différentes phases. Le premier pic est situé à 560 cm^{-1} , il est attribué au substrat du verre, puisqu'il présente une faible intensité en forte concentration de solution [10]. Tandis que les deux autres pics positionnés à 543 et 583 cm^{-1} sont assignés aux modes A1 (Lo) et E1 (Lo) respectivement [11], selon le **Tableau III. 2** la position du mode A1 (Lo) se décale vers le côté de faible nombre d'onde et le mode E1 (Lo) se déplace légèrement vers le côté de forte longueur d'onde. L'existence des contributions E1 (Lo) et A1 (Lo) dans les nanoparticules de ZnO indique une orientation aléatoire conforme aux résultats de DRX [12].

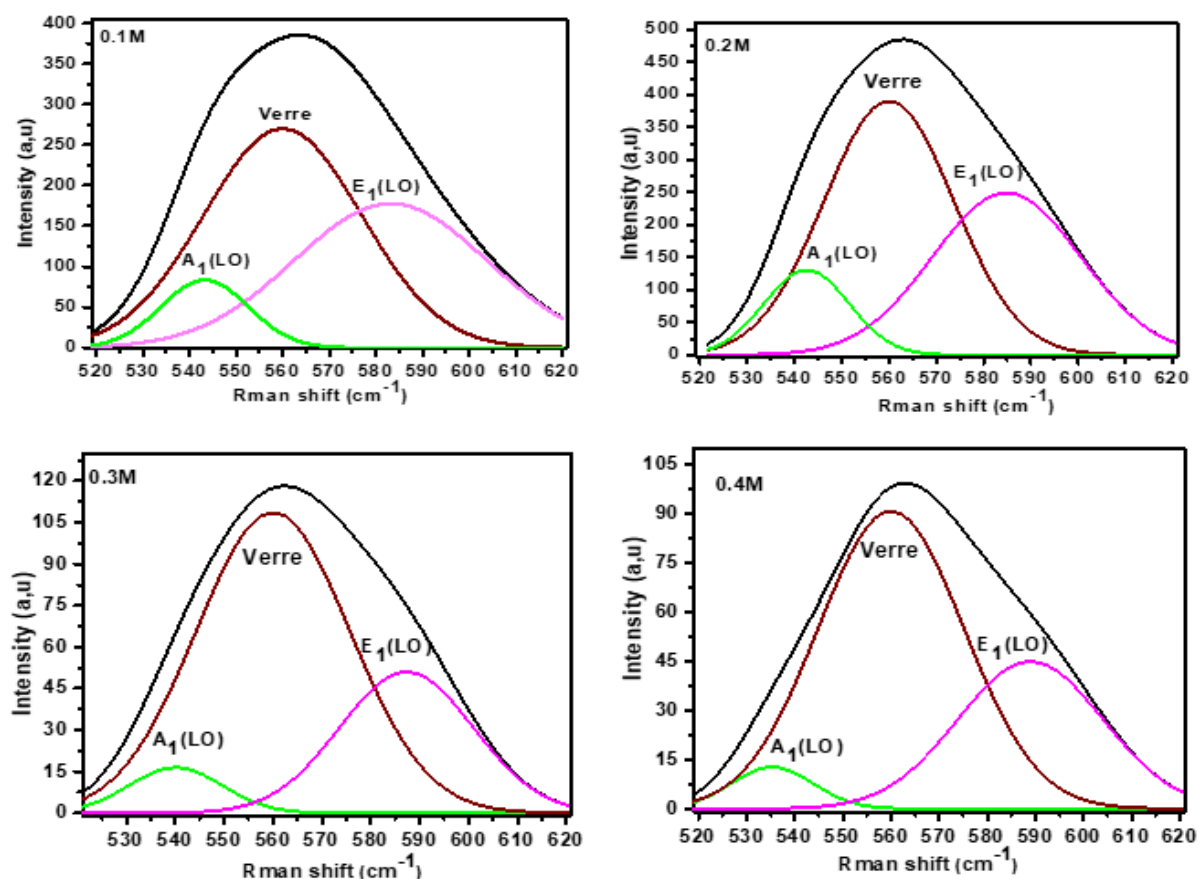


Figure III. 8 : Déconvolution de la bande située de 520 à 620 cm^{-1} des spectres Raman des couches minces de ZnO pur développées sur des substrats en verre chauffés à 350 °C.

Molarité (M)	Fréquences (cm^{-1})			
	E_2^{Low}	E_2^{High}	$A_1(\text{Lo})$	$E_1(\text{Lo})$
0.1	100.5	438.5	543.24	583.16
0.2	98	437.5	542.56	584.85
0.3	98.5	438.5	540.83	587.27
0.4	97.5	437.5	535.33	588.93

Tableau III. 2 : Effet de la concentration de précurseur sur les positions des pics des spectres Raman des couches minces de ZnO non dopé.

Les résultats répertoriés dans le **Tableau III. 2** présentent l'effet de la molarité de la solution sur l'attribution des pics à partir des spectres Raman de films minces d'oxyde de zinc non dopé déposé sur des substrats de verre chauffés à 350°C. Au fur et à mesure que la concentration de solution augmente, la séparation entre le mode $A_1(\text{Lo})$ et $E_1(\text{Lo})$ est également augmentée et indique la meilleure cristallinité des échantillons. Théoriquement, le mode $A_1(\text{LO})$ est observable lorsque, l'axe c de la structure wurtzite de ZnO est parallèle à la face de l'échantillon, tandis que le mode $E_1(\text{LO})$ est détecté si l'axe c est perpendiculaire à la face de l'échantillon [13], ce pic, est imputable à la formation des défauts intrinsèques de réseau tels qu'une absence d'oxygène et de Zn interstitiel [14].

De plus, à une concentration inférieure ou égale à 0.2 M nous notons, une forte intensité correspond au mode E_2 et une faible intensité attribuée au mode E_1 (LO), ce qui présente une bonne qualité cristalline avec moins de défauts structuraux et d'impuretés dans ce film. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de l'analyse DRX où nous avons trouvé une valeur élevée du coefficient de texture.

II.1.4 Propriétés optiques :

II.1.4.1 Transmittance optique et épaisseurs de films :

Les spectres de transmittance optiques des films minces de ZnO, obtenus à différentes molarités de 0.1 jusqu'à 0.4 M, sont présentés sur la **Figure III. 9** dans la gamme de 300-1000 nm. Il est clair que les valeurs moyennes de transmittance varient de 95% à 30% en fonction de l'augmentation des concentrations de précurseurs. De plus, l'épaisseur et les constantes optiques des couches minces ZnO déposées ont calculées sur la base des spectres de transmission optique expérimentaux et du modèle de Forouhi et Bloomer (F-B), divers paramètres des films déposés de ZnO peuvent être extraits tels que : l'épaisseur (d), l'indice de réfraction dans les hautes fréquences (n_∞), énergie de gap de la bande interdite (E_g), la rugosité (RMS) et les constantes A, B, C (Voir le paragraphe V.5.1 de chapitre II).

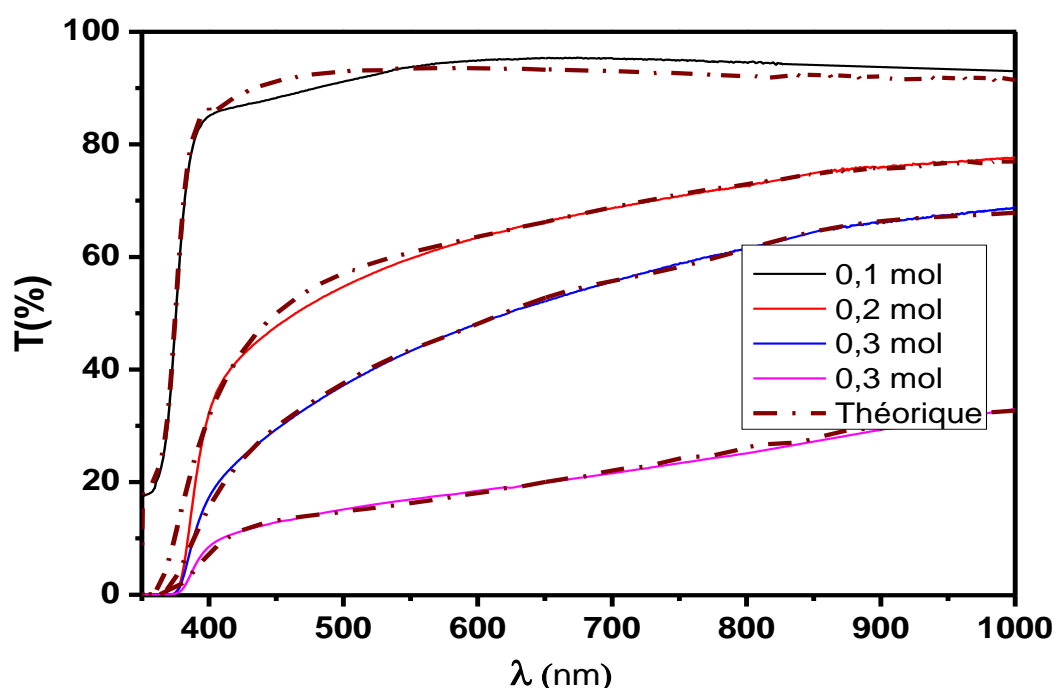


Figure III. 9 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO à différentes concentration.

Au moyen du modèle de F-B et en agissant sur ces paramètres de réglage, nous pouvons obtenir un bon ajustement entre les spectres de transmittance expérimentaux et théoriques (voir la

Figure III. 9). L'amélioration d'ajustement entre ces spectres s'est produite chaque fois qu'une régression est effectuée (Minimisation de Mean Squar error). Le **Tableau III. 3** regroupe les différents paramètres issus du modèle F-B.

Molarité (mol/l)	Constantes optiques du modèle F-B						
	n_{∞}	A	B	C	Eg (eV)	d (nm)	RMS (nm)
0.1	1.758	0.039	7.082	12.548	3.048	204	18
0.2	1.6727	0.063	7.326	13.426	3.082	483	50
0.3	1.752	0.013	7.422	13.775	3.15	714	68
0.4	1.883	0.036	7.362	13.637	3.126	1250	98

Tableau III. 3 : Paramètres optiques des films minces de ZnO.

D'après le **Tableau III. 3**, nous remarquons une augmentation de l'épaisseur et de la rugosité de la surface avec l'augmentation de la concentration de solution. Ceci est logique, car il est dû à l'augmentation de la quantité de matière (ZnO) ajoutée. De plus, la diminution de la transmittance de 95% à 30% avec l'augmentation de la concentration de la solution peut être expliquée par l'augmentation de l'épaisseur des films et de la rugosité de surface en fonction de l'augmentation de la concentration. Ces résultats sont cohérents avec la relation citée dans la référence [15] d'où la transmittance est étroitement liée à la quantité $\exp(-\alpha d)$, avec d : l'épaisseur du film et α : est le coefficient d'absorption. Via cette équation, nous notons que l'augmentation de l'épaisseur engendre une réduction de la transmittance. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature [3, 4].

II.1.4.2 Gap optique et énergie d'Urbach :

Vu que la valeur de la bande interdite est un paramètre très important pour estimer la limite de la bande d'absorption des films minces. Dans cette étude nous avons calculé E_g de films minces ZnO par trois méthodes, dans le but de faire une comparaison entre les différentes techniques et d'obtenir des résultats optimaux. La première et la seconde méthode consistent à calculer la dérivée de la transmission et de la réflexion par rapport à la longueur d'onde ($dT/d\lambda$), ($dR/d\lambda$) respectivement, et la dernière c'est au moyen du modèle Tauc [16-18].

La variation de $dT/d\lambda$ et $dR/d\lambda$ en fonction de λ sont exposées sur la **Figure III. 10** (a et b). L'énergie de gap de chaque couche mince est déterminée à partir du pic maximal de la premier dérivé du spectre de transmission et du pic minimal de la premier dérivé du spectre de réflexion. Comme on le voit sur les zooms de la **Figure III. 10** (a, b) le pic maximum est situé de 371 nm à 391 nm et de 350 nm à 391 nm correspond au bord de la bande d'absorption.

Par ailleurs, la transition optique dans les TCOs peut se produire via des transitions directes (Bande à Bande) ou indirectes (interbande), ce qui offre la possibilité d'évaluer la valeur

exacte des bandes interdites en utilisant le modèle Tauc [16]. Ainsi, nous avons extrait les valeurs de E_g pour chaque film mince de ZnO en appliquant le modèle de Tauc, et cela, à partir de l'intersection de la partie linéaire du tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ avec l'axe d'énergie du photon, comme le montre la **Figure III. 11**.

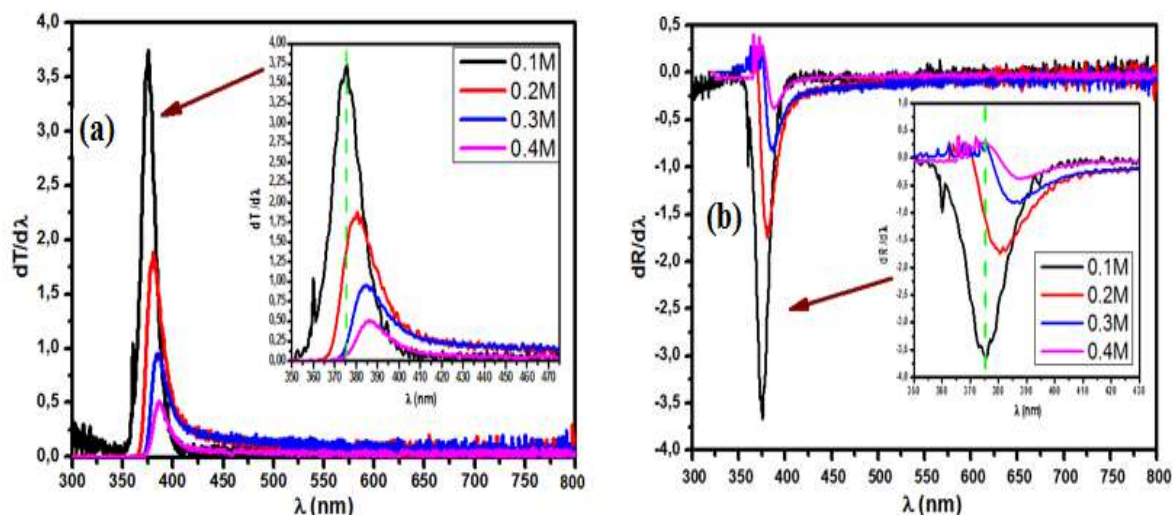


Figure III. 10 : Détermination de E_g : (a)- tracé de la première dérivée de la transmittance ($dT/d\lambda$), (b)- tracé de la première dérivée de la réflectance ($dR/d\lambda$) en fonction de (λ).

Les valeurs de l'énergie de gap pour les différentes couches élaborées sont regroupées dans le **Tableau III. 4**. Nous remarquons, que l'énergie du gap estimée à partir $dT/d\lambda$ (et $dR/d\lambda$) diminue légèrement de 3.302 eV (3.302eV) à 3.224 eV (3.200 eV) en fonction de l'augmentation de la concentration de la solution. À partir de ces résultats, on peut conclure que les valeurs de E_g obtenues par ces deux méthodes sont très rapprochées.

En revanche, concernant les valeurs exactes de E_g obtenu par la méthode de Tauc elles diminuent de 3.29 eV à 3.22 eV en fonction de l'augmentation de la concentration du précurseur de 0.1mol à 0.4mol, comme indiqué dans le **Tableau III. 4**. Ceci peut être dû, au désordre qui était engendré par l'augmentation des concentrations et par l'augmentation de l'épaisseur de films élaborés. Cette dernière conduit à augmenter la présence d'oxygène adsorbé qui conduit à la réduction de la concentration des porteurs libres [19, 20]. Finalement, les valeurs de l'énergie de gap théorique obtenu par le modèle de F-B ont été comparées avec celle obtenue par le modèle de Tauc. Nous pouvons dire que les résultats sont assez proches surtout en forte concentration.

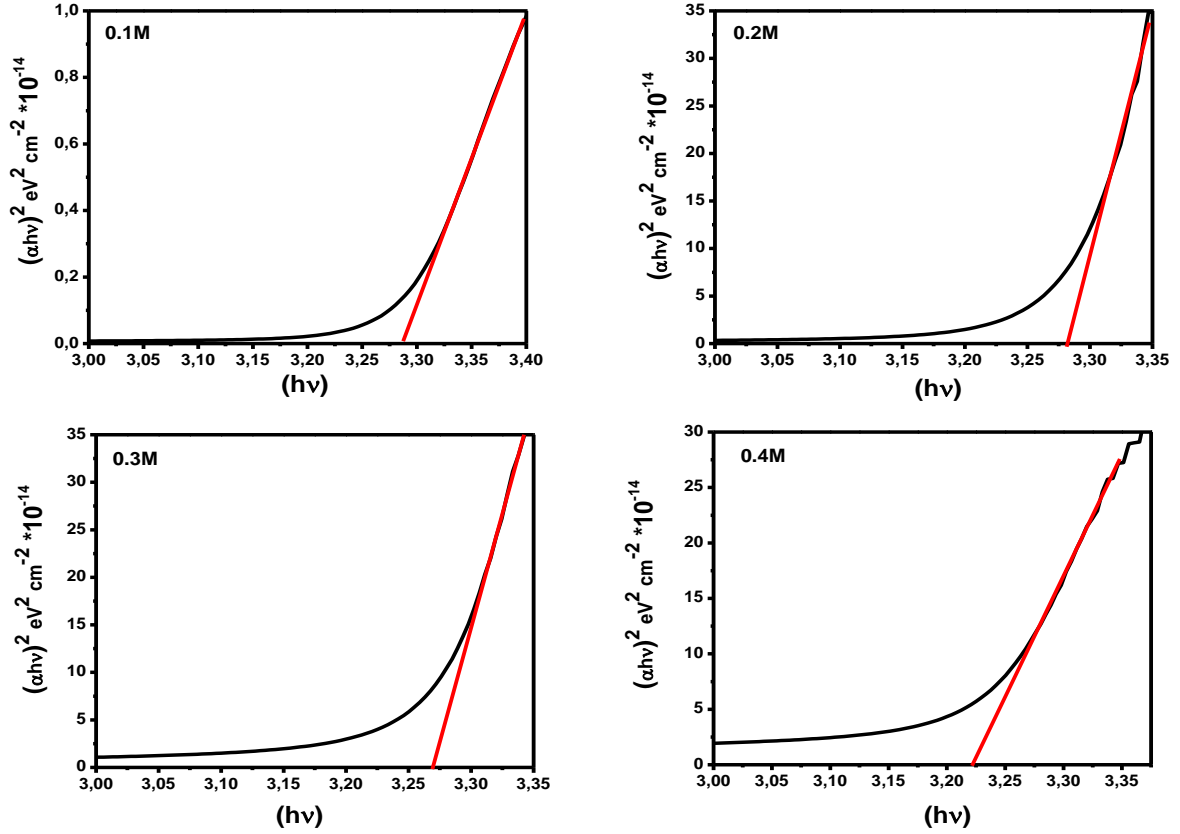


Figure III. 11 : Détermination de la bande interdite par l'approche de Tauc.

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) des films minces de ZnO peuvent être déduits en traçant la variation du coefficient d'absorption (α) à échelle logarithmique en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) comme le montre la **Figure III. 12**. La relation entre α et E_u est donnée par l'équation suivante [21]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{III. 1}$$

Où : α_0 est une constante.

Dans ce travail, nous allons extraire les valeurs de E_u et α_0 de chaque film mince de ZnO en utilisant la méthode suivante : nous avons travaillé sur la partie linéaire (la partie qui est au-dessus de 3.1 eV de chaque courbe de la **Figure III. 12**), puis introduire la forme de l'équation dans le logiciel Origin (dans notre cas est une équation linéaire de la forme $\ln(\alpha) = a(h\nu) + b$). Les constantes a et b, sont obtenus après ajustement (voir **Figure III. 13**).

De plus, l'augmentation de la concentration de solution dans les films ZnO provoque la réduction de l'énergie de gap et l'élargissement de la queue d'Urbach. Donc, à partir de l'énergie d'Urbach, le paramètre de pente (β_u) peut être calculé en utilisant la relation [22] :

$$\beta_u = \frac{kT}{E_u} \quad \text{III. 2}$$

Où k est la constante de Boltzmann, T : la température à 300° K

Les valeurs calculées de β_u pour $T = 300^\circ\text{K}$ à différentes concentrations de solution sont et les valeurs de l'énergie E_u sont regroupées sur le **Tableau III. 4**. Ces résultats confirment la dépendance du seuil d'absorption avec la concentration de solution. Un bon accord a été obtenu entre les résultats obtenus et celles déterminées à partir du traçage de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$. D'après ces résultats, on observe que l'énergie d'Urbach est influencée par l'augmentation de la concentration de solution. Nous avons obtenu des valeurs maximales qui dépassent 100 meV à forte concentration de solution (0.3 et 0.4 mol). Par contre, à faible concentration de solution (0.1 et 0.2 mol) les valeurs du désordre sont comprises entre 66 meV et 86 meV respectivement. L'augmentation du désordre dans les films est attribuée par l'accroissement de l'épaisseur, une valeur maximale de 1250 nm obtenue à 0.4 mol.

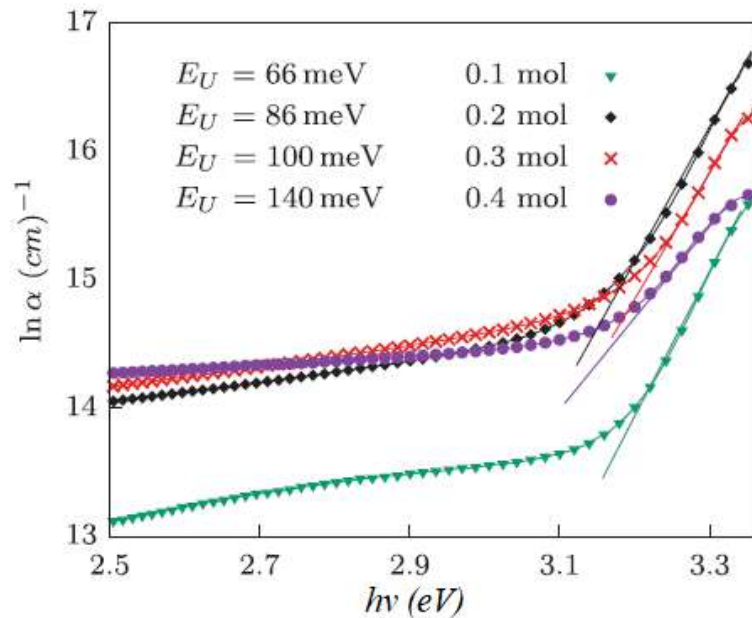


Figure III. 12: Tracé $\ln(\alpha)$ en fonction d'énergie de photon ($h\nu$) à différent concentration.

Molarité (mol)	Energie du gap (eV)			Energie d'Urbach (meV)		
	Tauc	dT/dλ	dR/dλ	α_0 (ua)	Eu	β_u
	Eg	Eg	Eg			
0.1	3.29	3.302	3.302	3.48×10^{-14}	66	0.38
0.2	3.275	3.276	3.276	4.64×10^{-10}	86	0.29
0.3	3.27	3.267	3.225	2.05×10^{-7}	100	0.25
0.4	3.22	3.224	3.200	3.35×10^{-4}	140	0.18

Tableau III. 4 : Valeurs de E_g et E_u pour les films minces de ZnO.

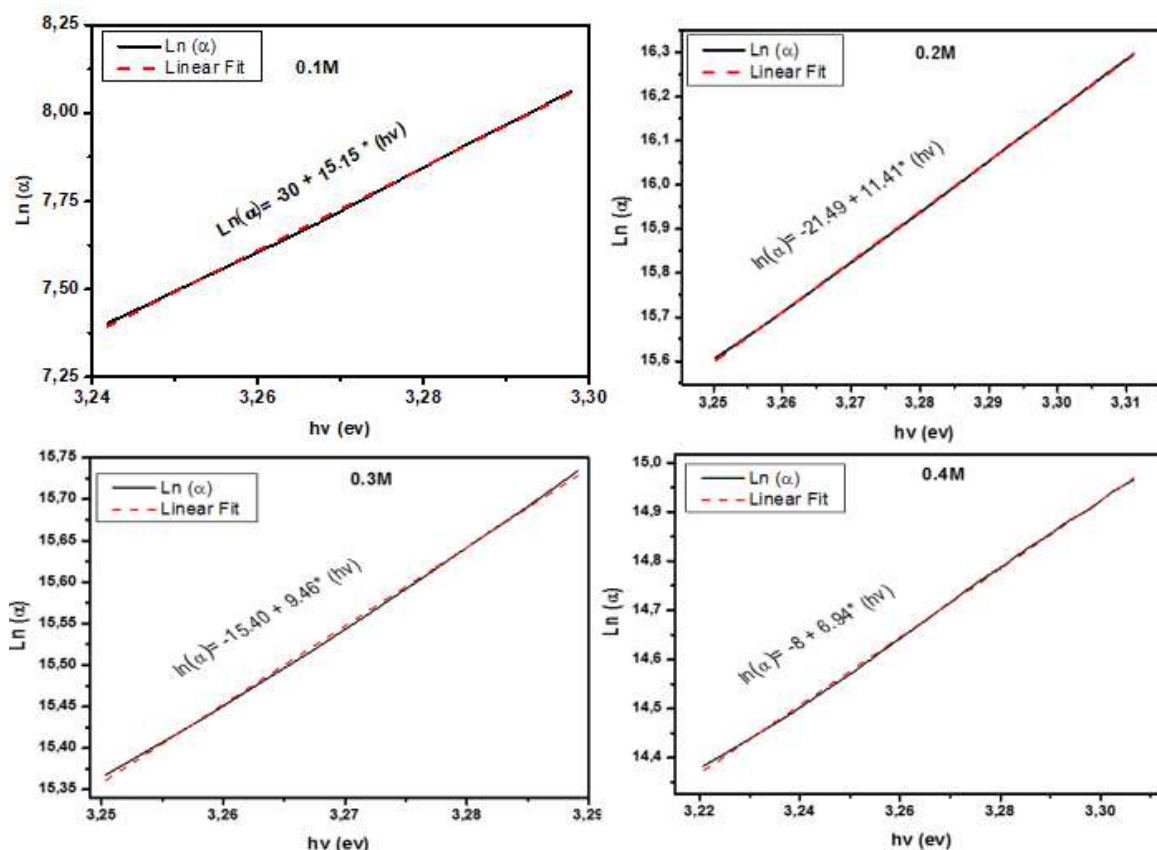


Figure III. 13 : Estimation de l'énergie d'Urbach de couches minces d'oxyde de zinc à l'aide de la partie droite de la courbe $\text{Ln}(\alpha) = f(h\nu)$.

La Figure III. 14 (a) montre la variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration de la solution. Nous remarquons une augmentation du désordre dans les films de 66 à 140 meV. En parallèle, une diminution E_g est observée également de 3.302 eV à 3.224 eV en fonction de l'augmentation de la concentration de la solution. Il est clair que ces deux paramètres réagissent d'une façon opposée l'un par rapport à l'autre. De plus, le désordre est caractérisé par le largueur des bords de bande. Tant que, les bords d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde, une réduction de la bande interdite et une augmentation du désordre est observée [23]. Donc, la diminution du gap optique implique une augmentation du désordre et d'épaisseur de films. Ceci engendre une dégradation de la qualité de couches déposées et deviennent moins transparents.

De plus, et sur la base des résultats Raman, les valeurs obtenues de l'intensité du pic E_2^{high} (situés près de 438 cm^{-1}) et l'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO en fonction de la concentration de la solution sont représentées sur la Figure III. 14 (b). On remarque qu'à partir de 0.2 mol l'intensité du pic E_2^{high} diminue, ceci est expliqué par l'augmentation de E_u d'où l'accroissement du désordre dans les films. En outre, les résultats indiquent que la diminution de l'intensité E_2^{high} peut être utilisée comme une indication de la réduction de la bande interdite

(**Figure III. 14 (a)**). Finalement, nous pouvons conclure que la valeur de l'intensité la plus élevée du pic E_2^{high} peut indiquer la valeur optimale de la concentration de la solution et de l'énergie de gap le mieux adapté suivant le domaine d'utilisation.

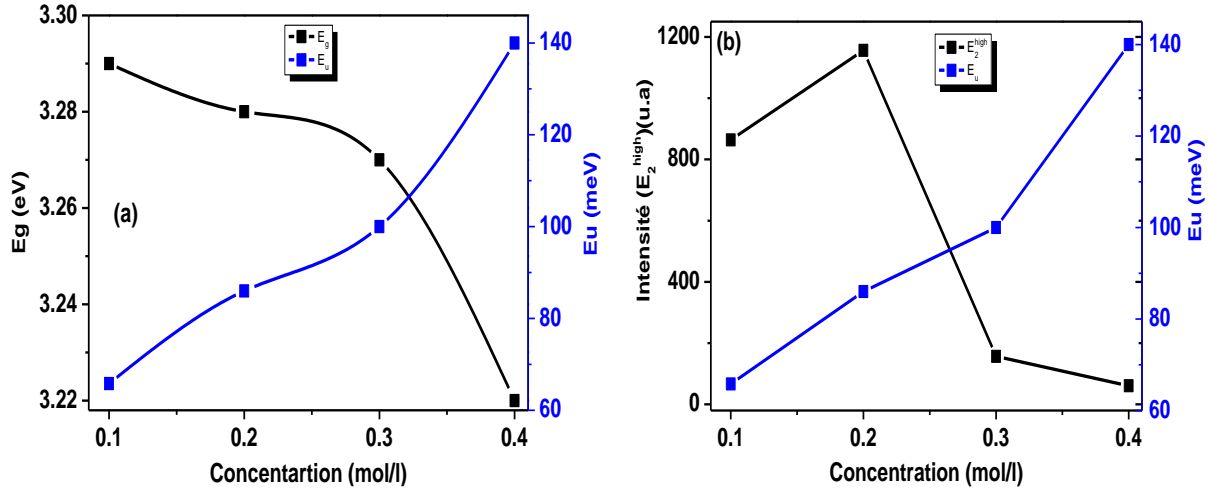


Figure III. 14 : Effet de la concentration de solution sur l'évolution de : (a) la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach, (b) L'intensité du pic E_2^{high} et l'énergie d'Urbach.

II.1.5 Propriétés électriques :

II.1.5.1 Indices de réfractons (n), coefficients (k) d'extinction et porosités(p) :

L'indice de réfraction du semi-conducteur est une mesure de sa transparence au rayonnement spectral incident. Les valeurs de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ont été estimés à l'aide des résultats obtenus par le modèle F-B. L'évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de ZnO sont représentée sur la **Figure III. 15 (a, b)**. Une diminution des valeurs n et k est observé sur tous les films élaborés, qui peut être expliqué par, la diffusion de la lumière et à la diminution de l'absorbance.

Par ailleurs, et en fonction de la molarité, les valeurs de ces deux paramètres (n et k) augmentent dans la région du visible, qui peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur du film. La relation III.3 donne la relation entre l'énergie de photons E et reliée à la longueur d'onde λ par :

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{III. 3}$$

Où, h : est la constante de Plank et c : vitesse de la lumière.

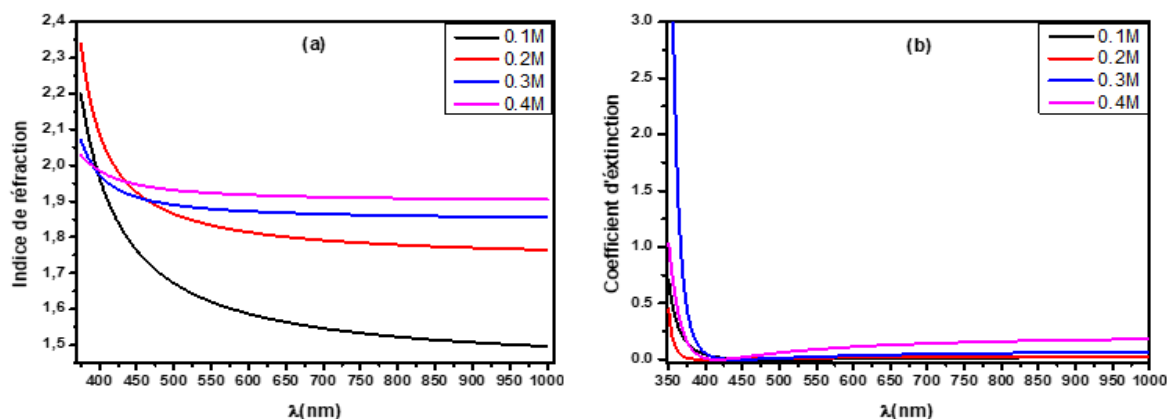


Figure III. 15 : L'évolution avec la longueur d'onde de : (a) - l'indice de réfraction, (b) - coefficient d'extinction.

Donc, la variation du coefficient d'extinction est proportionnelle avec énergie du photon incident. Cela confirme que toutes les couches élaborées sont transparentes.

En outre, la porosité P de films ZnO est calculée à partir des constantes optiques en utilisant l'équation de Lorentz – Lorenz [24].

$$P = 1 - \frac{(n_{\text{film}}^2 - 1) * (n_{\text{bulk}}^2 + 2)}{(n_{\text{film}}^2 + 2) * (n_{\text{bulk}}^2 - 1)} \quad \text{III. 4}$$

Où : n_{film} et n_{substrat} sont les indices du film et du substrat respectivement. Les valeurs de l'indice de films à 632nm sont regroupées sur le **Tableau III. 5**. Ces valeurs augmentent en fonction de la concentration de la solution, ceci est expliqué par l'augmentation des épaisseurs.

Pour expliquer la relation entre la porosité et l'indice de films à 632.5nm, nous avons tracé leurs évolutions en fonction de l'augmentation de la concentration de solution. D'après la **Figure III. 16**, nous remarquons que ces deux paramètres réagissent d'une façon opposée. Une diminution rapide de la porosité de 34% à 7% reflète, que les films élaborés sont recouverts, denses et de bonnes qualités comme déjà expliqué par les images MEB. En revanche, n_{film} augmente de 1.57 à 1.92 nm, ceci est expliqué par l'augmentation de l'épaisseur de films. (Voir **Tableau III. 5**).

Molarité (mol)	n_{film} (Pour $\lambda = 632\text{nm}$)	P %
0.1	1.57	34.65
0.2	1.79	15.27
0.3	1.87	9.7
0.4	1.92	7.62

Tableau III. 5 : Valeurs de n_{film} et P pour les films minces de ZnO.

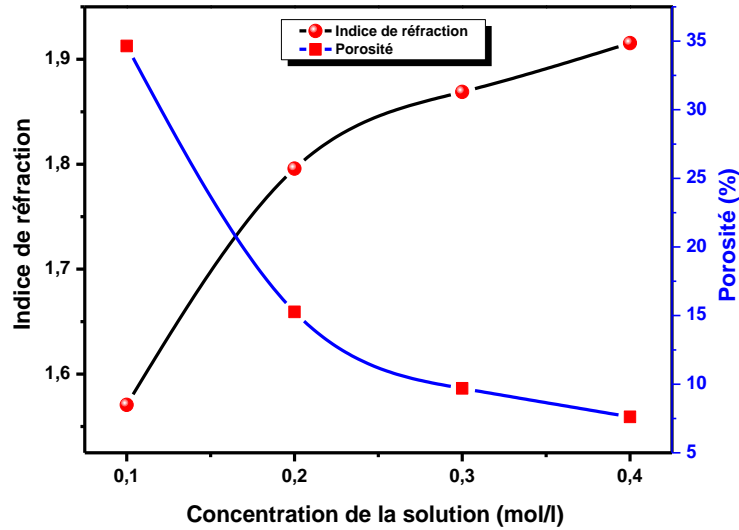


Figure III. 16 : Variation de l'indice de réfraction et la porosité en fonction de la concentration pour les couches minces de ZnO pures.

II.1.5.2 Constantes optiques et électriques extraites de la fonction diélectrique :

La constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega)$ caractérise les propriétés optiques du matériau solide. La partie réelle, ε_1 et imaginaire, ε_2 de la constante diélectrique pour les couches minces de ZnO avec différentes épaisseurs sont déterminées dans le deuxième chapitre. Ces deux expressions sont liées à certaines constantes comme (c , e , ε_0).

Pour simplifier ces expressions, nous avons calculé toutes les constantes de chaque formule de $\varepsilon_1(\lambda)$ et $\varepsilon_2(\lambda)$ et les notons par A et B respectivement donc, les deux équations II.25 (a) et II.25 (b) deviennent III. 5 et III.6.

$$\varepsilon_1(\lambda) = \varepsilon_\infty - A \frac{N}{m^*} \lambda^2, A = 8.137634908402504 \times 10^{-41} \text{ g.cm} \quad \text{III. 5}$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = B \tau^{-1} \lambda^3, B = 4.317149402498072 \times 10^{-52} \text{ g.S}^{-1} \quad \text{III. 6}$$

Nous avons tiré λ^2 de l'équation III.6 et la remplacé dans l'équation III.5

$$\lambda^2 = \frac{\tau \varepsilon_2}{B \lambda} \quad \text{III. 7}$$

En remplaçant III.5 dans III.3 l'équation de $\varepsilon_1(\lambda)$:

$$\varepsilon_1(\lambda) = \varepsilon_\infty - \frac{A}{B} \frac{N}{m^*} \frac{\tau \varepsilon_2}{\lambda} \quad \text{III. 8}$$

Sur la base d'équation III.5 et les données expérimentales, nous avons extrait les valeurs des paramètres ε_∞ , ω_p , N/m^* , et τ après avoir obtenu un bon ajustement numérique entre (MATLAB). Pour minimiser l'erreur quadratique, nous avons procédé par l'algorithme du

Simplex, où nous avons considéré le rapport $\frac{N}{m^*}$, la constante τ et ϵ_∞ comme des paramètres d'ajustement. La **Figure III. 17** montre une bonne superposition obtenue entre les données de la partie réelle ϵ_1 en fonction de λ^2 à haute fréquence pour différentes concentrations. Il convient de mentionner que les valeurs de l'erreur quadratique obtenues sont de l'ordre de 10^{-6} .

Les valeurs des différentes constantes optiques (ϵ_∞ , $\frac{N}{m^*}$, ω_p et τ) des couches minces de ZnO non dopés déposées à différentes concentrations sont regroupées sur le tableau III.7. Les valeurs obtenues de $\frac{N}{m^*}$ et de la densité du porteur, diminuent de 3.05×10^{46} à $1.29 \times 10^{46} \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3}$ et de 7.87×10^{18} à $1.27 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ respectivement. Ceci est dû à la diminution de la densité des porteurs libre à cause de l'augmentation de leur molarité, ce résultat est en bon accord avec la littérature [25].

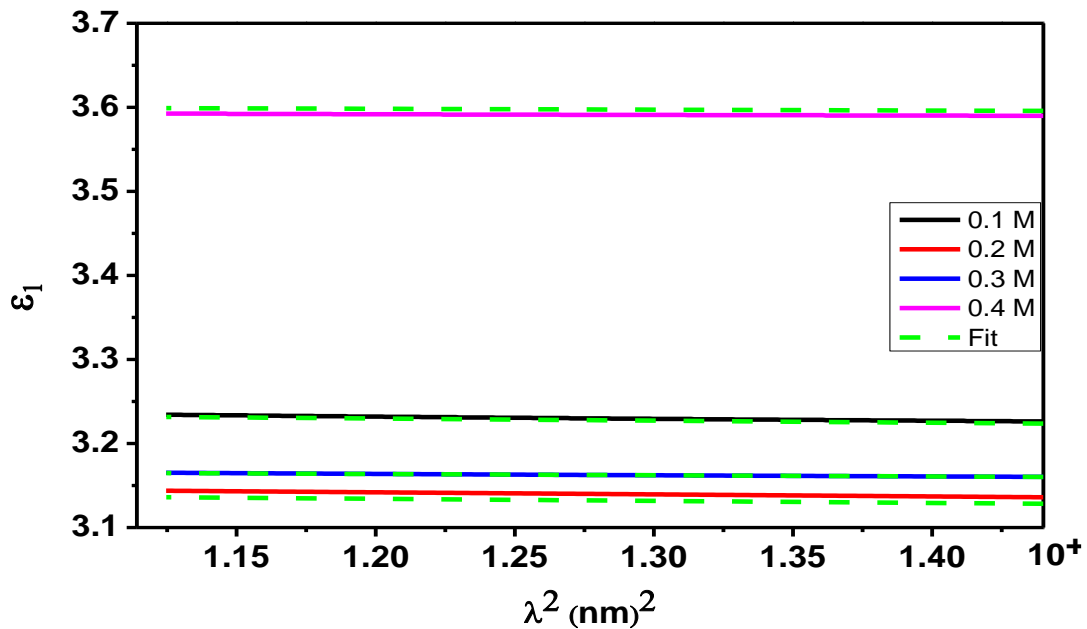


Figure III. 17 : Tracé de ϵ_1 en fonction à des longueur d'onde élevées pour différentes couches.

Les paramètres électriques de films ZnO non dopés sont déduits à partir des paramètres optiques. Les valeurs de la mobilité (μ) et de la résistivité (ρ) représentée sur le **Tableau III. 6** sont obtenues suivant les deux relations III. 9 et III.10 respectivement.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \text{III. 9}$$

$$\rho = \frac{1}{n e \mu} \quad \text{III. 10}$$

Où, n est la concentration de porteurs libres dans les films ZnO non dopés et e est la charge d'électron. D'après les résultats mentionnés sur le **Tableau III. 6**, on remarque, que la

résistivité électrique augmente lorsque les valeurs de concentration augmentent, ceci peut être attribué à l'augmentation de la rugosité des films qui contribue à l'adsorption de l'oxygène à la surface. Les molécules d'oxygène adhèrent à la surface captent des électrons de conduction et les fixent à la surface, ce qui conduit à une augmentation de la résistivité électrique [19]. Les valeurs obtenues de la résistivité pour les films ZnO non dopés sont en bon accord avec la littérature [26-29].

M	ϵ_{∞}	$\frac{N}{m^*}$ ($10^{46} \text{g}^{-1} \text{cm}^{-3}$)	ω_p (10^{14}rad^{-1})	N (10^{18}cm^{-3})	τ (10^{-14}s)	μ ($10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	ρ_{th} ($10^4 \Omega \text{Cm}$)	R_s ($10^{10} \Omega/\square$)	Φ_{TC} (Ω^{-1})
0.1	3.25	3.05	4.12	7.87	3.27	3.38	3.86	0.18	$7.4 \cdot 10^{-7}$
0.2	3.01	3.02	5.24	7.70	2.85	2.19	4.55	0.095	$1.3 \cdot 10^{-7}$
0.3	3.18	1.77	4.1	4.51	3.04	1.93	7.16	0.10	$1.3 \cdot 10^{-8}$
0.4	3.61	1.29	3.23	3.31	3.29	2.06	9.14	0.07	$9 \cdot 10^{-10}$

Tableau III. 6 : Valeurs estimées et calculées des constantes optiques et électriques extraites de la fonction diélectrique.

Pour estimer l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés de nos films ZnO, nous avons calculé le facteur de mérite en utilisant l'équation de Haacke [30] :

$$Q_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s}, R_s = \frac{\rho}{d_{film}} \quad \text{III. 11}$$

Avec, T est la valeur de la transmittance à 550 nm, R_s est la résistance surfacique et d_{film} est l'épaisseur de films.

Nous notons que les valeurs du facteur de mérite diminuent de 10^{-7} pour les concentrations 0.1 et 0.2 mol et de 10^{-8} et 10^{-10} pour les concentrations 0.3 et 0.4 mol respectivement. Ce qui suggère la possibilité d'utiliser les films réalisés avec les deux premières concentrations comme des TCO's pour des dispositifs photovoltaïques.

Sur la base des différents résultats remportés dans cette première partie, nous pouvons considérer les films déposés avec une concentration inférieure ou égale à 0,2 mol sont suprêmes pour une utilisation en couche fenêtre dans les cellules solaires par rapport au reste des couches, est cela est dû à plusieurs considérations, notamment :

- Les films ont une structure wurtzite hexagonale polycristalline.
- Une bonne moyenne taille de cristallite.
- Une excellente transparence dans la gamme du visible
- Large bande interdite et faible valeur de désordre.

- Les valeurs des constantes électriques (densité des charges et la résistivité électrique) calculées théoriquement garantissent l'obtention de la plus grande valeur du facteur de mérite. De plus, il montre une grande densité des charges libres, et une faible résistivité électrique.

II.2 Effet de la température de substrat sur les films minces de ZnO non dopés :

Dans cette section, nous exposons les différents résultats de films ZnO non dopés élaborés à 0.2 mol. Ces films ont été déposés par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à différentes températures (T_s) de 300°C à 450°C. Afin de déterminer la température optimale du substrat, les films élaborés ont été étudiés par différentes techniques (DRX, MEB, AFM, RAMAN, UV et Deux points).

II.2.1 Propriétés structurales :

La **Figure III. 18** montre, l'évolution des spectres de diffraction de rayons X de films ZnO déposés pour les températures du substrat 300°C, 350°C, 400°C et 450°C à une concentration de la solution fixée à 0.2 mol/l.

Tous les spectres de XRD présentent neuf pics cristallographiques correspond aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) détectés aux angles $2\theta = 31.86^\circ$, 34.45° , 36.30° , 48° , 56.86° , 63° , 66.53° , 68.10° et 69.24° respectivement. Cela implique que les couches minces sont polycristallines avec une structure hexagonale Wurtzite du ZnO (fiche JCPDS No.36-1451) [31]. À partir du spectre de diffraction rayon X obtenu à $T_s = 300^\circ\text{C}$ nous observons, deux pics principaux attribués aux plans (100) et (101) qui ont la même intensité et se démarquent nettement par rapport aux autres. De ce fait, à basse température (300°C) aucune direction préférentielle n'est notée. Cependant quand la température du dépôt s'élève de 350°C à 450°C le pic correspond au plan (100), commence à augmenter et devient le plus significative et plus intense par rapport à l'intensité des deux autres pics (002) et (101). Donc, l'augmentation de la température du substrat donne une énergie cinétique suffisante aux atomes pour s'arranger entre eux à la surface du substrat, donc nos couches orientées préférentiellement suivant le plan cristallographique (100).

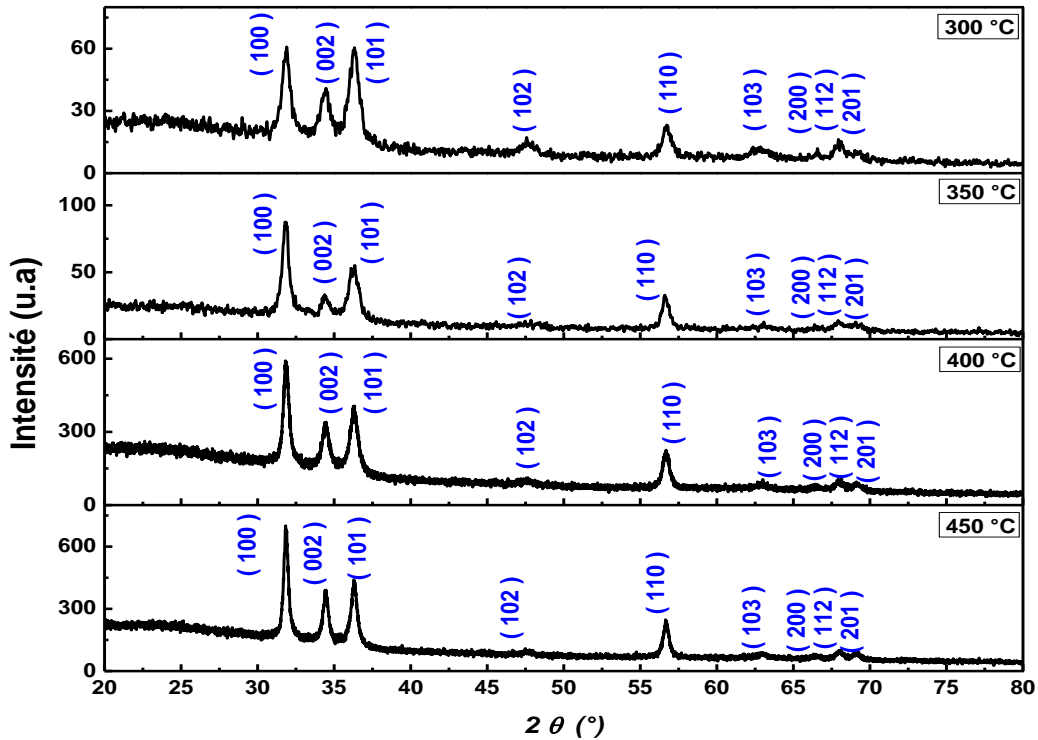


Figure III. 18 : Spectres de rayons X des couches minces de ZnO non dopés élaborées à différentes températures de substrats.

La Figure III. 19 illustre la variation du coefficient de texture (T_C) en fonction de la température du substrat. Nous notons que le coefficient de la texture du plan (100) est plus important par rapport aux autres plans, puisque sa valeur est supérieure à 1. Cela indique que ces couches ont une orientation préférentielle suivant l'axe cristallographique c . De plus, la valeur maximale de T_C est repérée pour le film élaboré à 350°C, ceci révèle une abondance de cristallites dans une direction donnée (100).

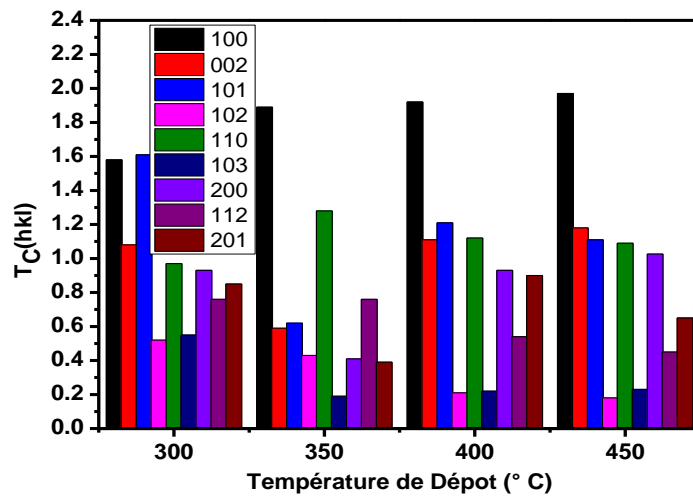


Figure III. 19 : Variation du coefficient de texture T_C (hkl) avec la Température de substrat des films minces de ZnO non dopés.

Le **Tableau III. 7**, résume la variation des propriétés structurales en fonction de la température du substrat (les paramètres cristallins (a, c et c/a), la taille de cristallites (D), la largeur à mi-hauteur de même angle (FWHM), la taille moyenne de cristallites (D_{moy}), e_{zz} et les contraintes (σ).

Température de dépôt (°C)	a=b (Å)	c (Å)	c/a (Å)	FWHM (rad)	D (nm)				D_{moy} (nm)	e_{zz}	C_{33}^{Film}	σ (GPa)
					(100)	(002)	(101)	(110)				
300	3.2418	5.218	1.609	0.44085	19	15	14	16	16	-0.0016	210.34	0.7297
350	3.247	5.214	1.605	0.386	21.43	21.5	17	18	19.5	-0.0015	210.37	0.71
400	3.2418	5.209	1.606	0.3306	25	25	19	23.5	23.125	-0.0005	210.42	0.2313
450	3.2418	5.202	1.604	0.275	30	26	21.67	27.5	26.3	0.0008	210.98	-0.125

Tableau III. 7 : Valeurs des paramètres structurales des couches mince de ZnO.

Selon le tableau ci-dessus, les valeurs des paramètres de la maille a, b et c sont légèrement influencés par l'augmentation de la température de 300°C à 450°C. Les positions des pics sont en bon accord avec JCPDS 36–1451 card et le léger décalage est probablement due à la présence des contraintes liées à la méthode de dépôt et aux conditions d'élaboration [32]. Par ailleurs, la **Figure III. 20** montre l'évolution des contraintes et le décalage du pic (002) par rapport à la position typique (ZnO massif) en fonction de T_s . Il est évident que les valeurs des contraintes diminuent avec l'augmentation de la température du substrat, ceci est dû à l'amélioration de la structure cristalline des films élaborés.

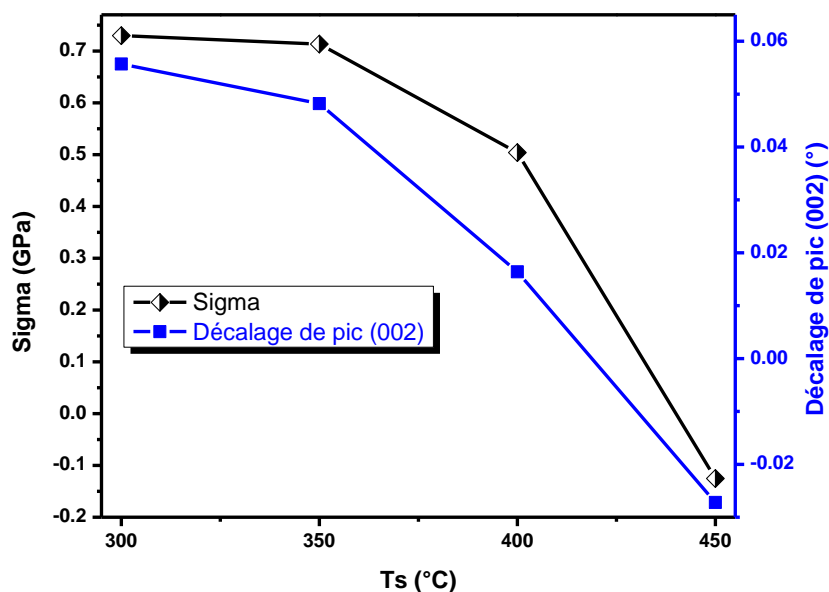


Figure III. 20 : L'évolution de la taille de cristallite et les contraintes en fonction de la température du substrat.

La **Figure III. 21** représente la variation des valeurs de la taille des cristallites des plans (100), (002), (101), (110) en fonction de la variation de la température du substrat. Nous observons une augmentation de la taille de cristallites de 16 à 26 nm, ceci peut être dû à l'amélioration de la qualité cristalline des couches de ZnO dans le plan (100) par la coalescence de cristallites plus petites. On peut également dire que la température élevée du substrat peut jouer le rôle d'un recuit, ce qui donne une meilleure cristallisation et améliore la qualité cristalline de films ZnO [33, 34]. Nabeel A. Bakr [35] ont montré que la taille des grains est augmentée avec la température du substrat. En outre, pour tracer la taille moyenne des cristallites avec la température du substrat un ajustement linéaire est établi. Le modèle proposé dans cette étude [$T_s = 300, 350, 400$ et 450 °C] est exprimé par l'équation III.12 et le résultat obtenu est exposé sur la **Figure III. 21**.

$$D = -4.6625 + 0.06905 * T_s \quad \text{III. 12}$$

En revanche, l'évolution de e_{zz} en fonction de T_s est montrée sur la **Figure III. 21**. Il est clair que pour les températures inférieures à 400 °C les valeurs de e_{zz} sont inférieures à zéro d'où l'écart (C_0-C) est négatif (voir chapitre II). Ceci signifie que les films déposés sont soumis à des contraintes de traction perpendiculaire à l'axe c [4]. Par ailleurs, à $T_s = 450$ °C nous constatons que la valeur de e_{zz} devient supérieure à zéro. Dans ce cas, l'écart (C_0-C) devient positif et le film dans ce cas est soumis à des contraintes de compression perpendiculaire à l'axe c [4]. Ce qui explique les valeurs positives et négatives des contraintes présentées sur le **Tableau III. 7**.

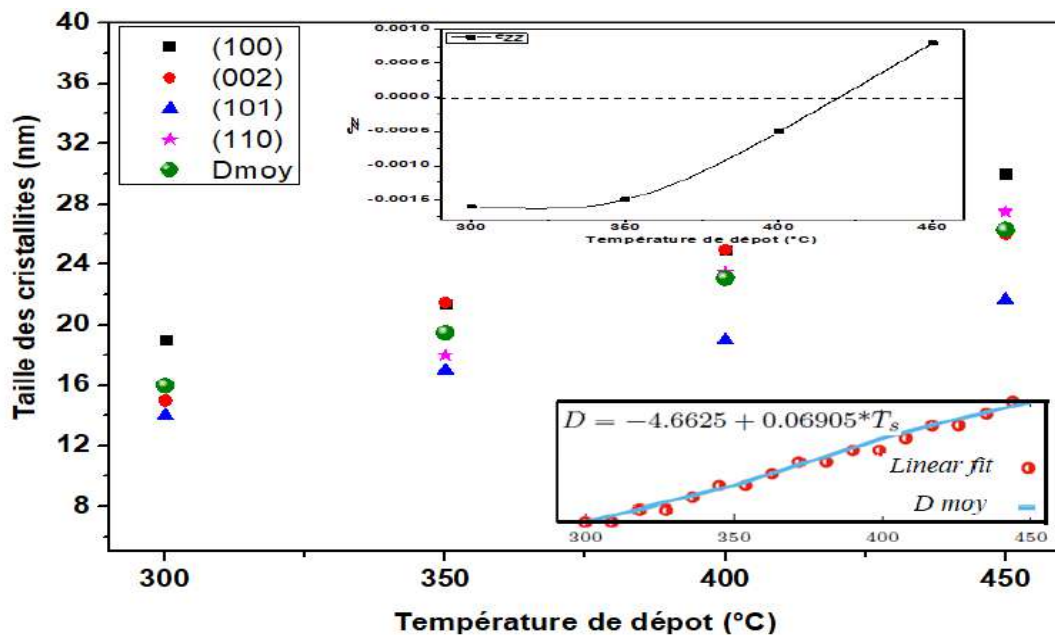


Figure III. 21 : Variation de la taille de cristallites des pics (100), (002), (101) et (100) avec T_s pour les films ZnO non dopés.

II.2.2 Propriétés morphologiques :

La **Figure III. 22** représente les images de la surface des couches minces de ZnO non dopées pour différentes températures de substrat obtenues par microscopie électronique à balayage MEB. On constate une structure polycristalline hexagonale de type wurtzite, qui a évolué considérablement lors de l'augmentation de la température de substrat. En effet, le film préparé à basse température (300 °C) produit l'apparence d'une structure granulaire composée de petits grains séparés par des vides (présence des pores). À 350°C on observe une surface homogène, uniforme et dense avec une faible présence des pores. Au-delà, la surface de films devient plus dense et les nano composites continuent à se développer en fonction de l'élévation de T_s pour devenir des micros-agrégats au sommet de la surface de l'échantillon (voir **Figure III. 22** (c et d). Ayouchi et al [34], interprètent ce phénomène par l'évaporation rapide du solvant qui se produit loin du substrat cela, contribue à la condensation du précurseur sous forme de cristaux fins qui forment de petits grains.

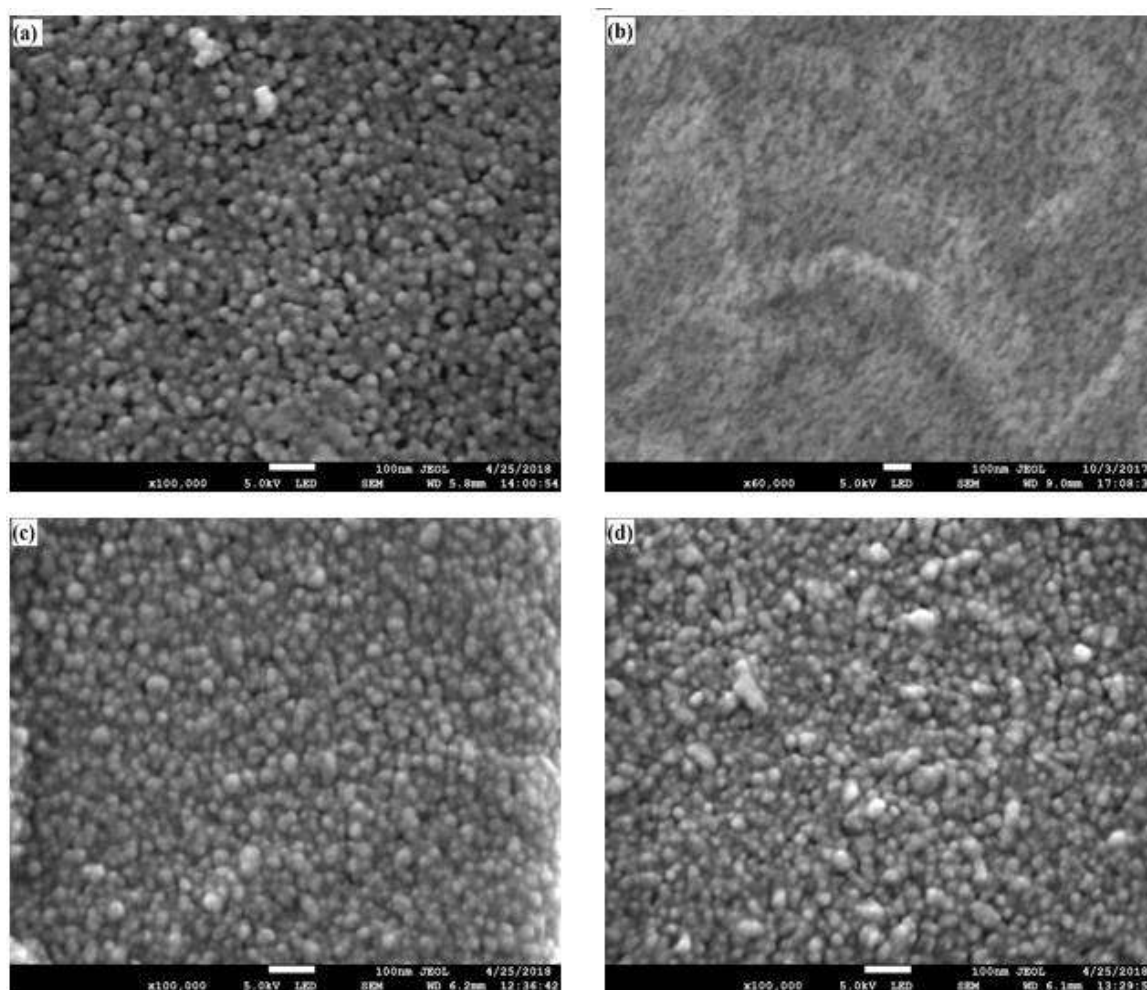


Figure III. 22 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de ZnO non dopé : (a)- 300 °C, (b)- 350 °C, (c)- 400 °C et (d)-450 °C.

II.2.3 Propriétés topographiques :

La **Figure III. 23** montre les images AFM en 3D des couches minces de ZnO non dopées sur des substrats de verre chauffés à différentes températures. On remarque une diminution assez rapide de la rugosité RMS de 36 nm à 15 nm lorsque la T_s passe de 300°C à 450°C (voir **Figure III. 24**). Cette dépendance a été attribuée à une meilleure diffusion en surface obtenue à des températures de substrat élevées et donc une amélioration de la qualité cristalline.

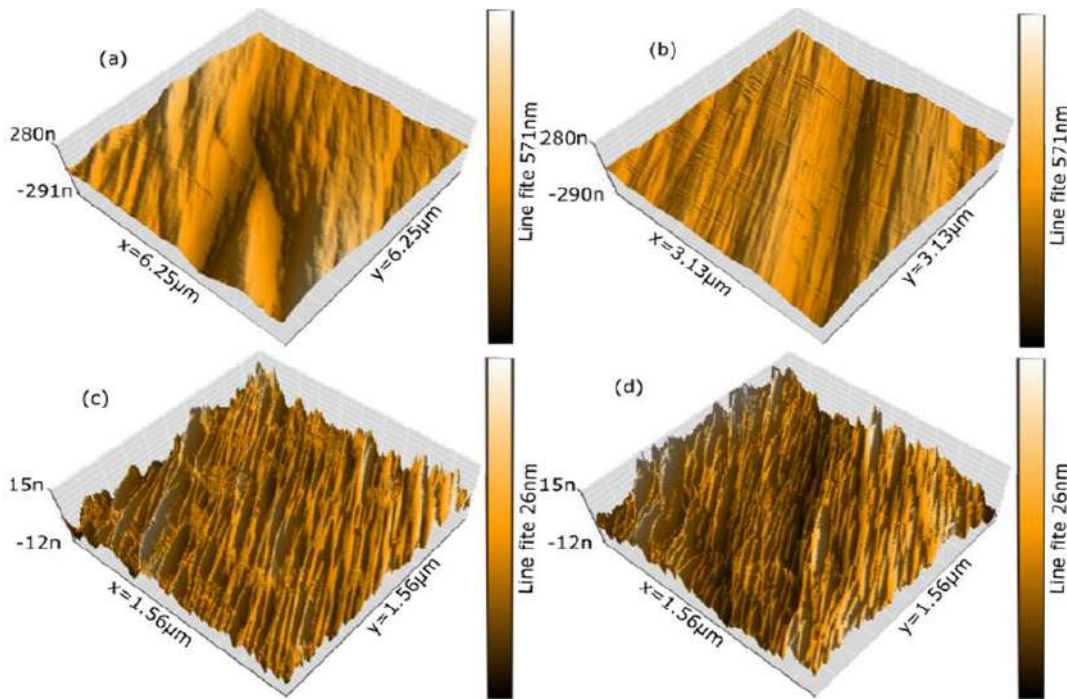


Figure III. 23 : Les images typiques AFM en 3D des couches minces de ZnO pur : (a)- 300 °C, (b)- 350 °C, (c)- 400 °C et (d)-450 °C.

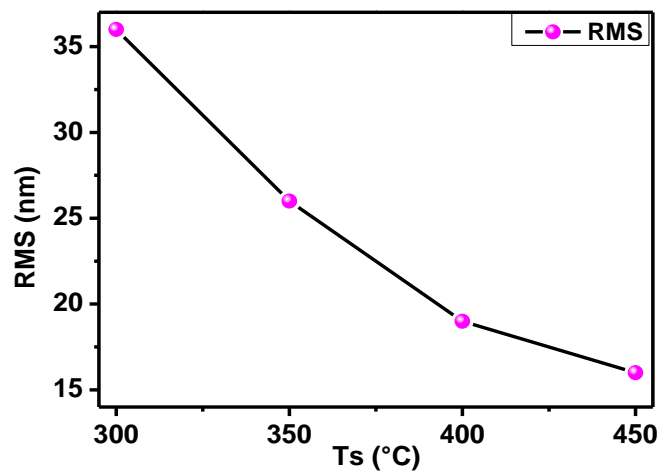


Figure III. 24 : variation de la rugosité de surface en fonction de T_s pour les films ZnO non dopés.

II.2.4 Propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman :

Tous les spectres Raman montrent la présence du mode actif non polaire E_2 qui a deux fréquences E_2^{high} et E_2^{low} (voir **Figure III. 25**). Cette présence est un signe clair d'apparition d'une structure hexagonale wurtzite [4, 36], ceci est très cohérent avec les résultats obtenus à partir de l'étude structurale aux rayons X. les pics E_2^{high} et E_2^{low} sont situés autour 437 cm^{-1} et 98 cm^{-1} respectivement (voir **Tableau III. 8**), dont le mode basse fréquence (E_2^{low}) est assimilé aux vibrations du sous-réseau du zinc tandis que le mode (E_2^{high}) est relatifs aux vibrations des oxygènes plus légers. De plus, nous avons constaté une diminution de l'intensité du pic E_2 en fonction de l'augmentation de la température du substrat, c'est une indication claire de la variance des états de défaut [37]. En revanche, un autre pic est détecté autour de 384 cm^{-1} attribué au mode optique transversal $A_1(\text{TO})$.

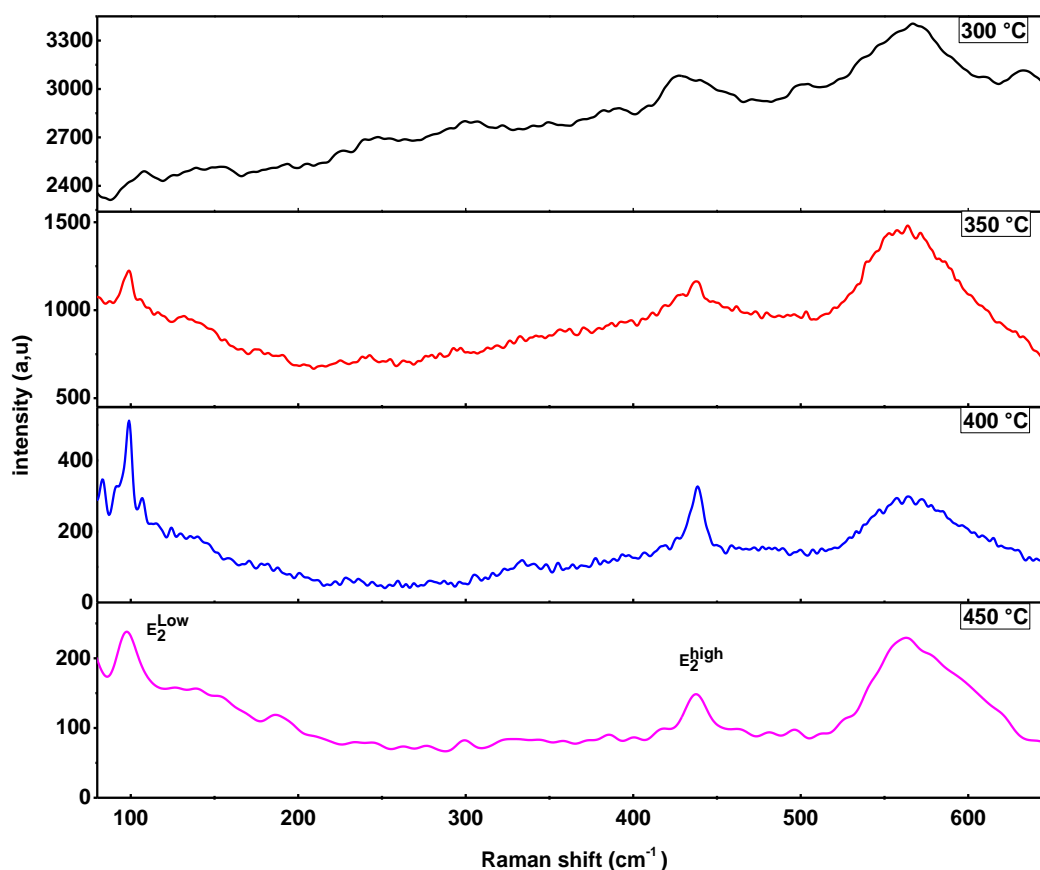


Figure III. 25 : Spectres Raman des couches minces de ZnO non dopé développés sur des substrats en verre chauffés à diverses températures de substrat.

En outre, un large pic situé autour de 520 cm^{-1} à 620 cm^{-1} est apparait sur tous les spectres, ce qui nécessite une déconvolution avec le modèle de Lorentz. Les résultats de la déconvolution sont représentés sur la **Figure III. 26**, où nous constatons l'émergence de deux pics $A_1(\text{Lo})$ et $E_1(\text{Lo})$ situés autour de 550 cm^{-1} et 579 cm^{-1} respectivement.

D'après le **Tableau III. 8** la position du mode $E_1(Lo)$ se déplace plus rapide vers les grands nombres d'ondes quand T_s augmente tandis que la variation du mode $A_1(Lo)$ sont plus lentes vers les longueurs d'onde les plus fortes. Lorsque la température de substrat augmente, la séparation entre les modes $A_1(Lo)$ et $E_1(Lo)$ est également augmentée ce qui indique une meilleure cristallinité des échantillons [10].

$T_s(^{\circ}C)$	Fréquences (cm^{-1})	
	$A_1(Lo)$	$E_1(Lo)$
300	549	579
350	542	584
400	541	588
450	540	589

Tableau III. 8 : Attribution des pics à partir des spectres Raman de films ZnO.

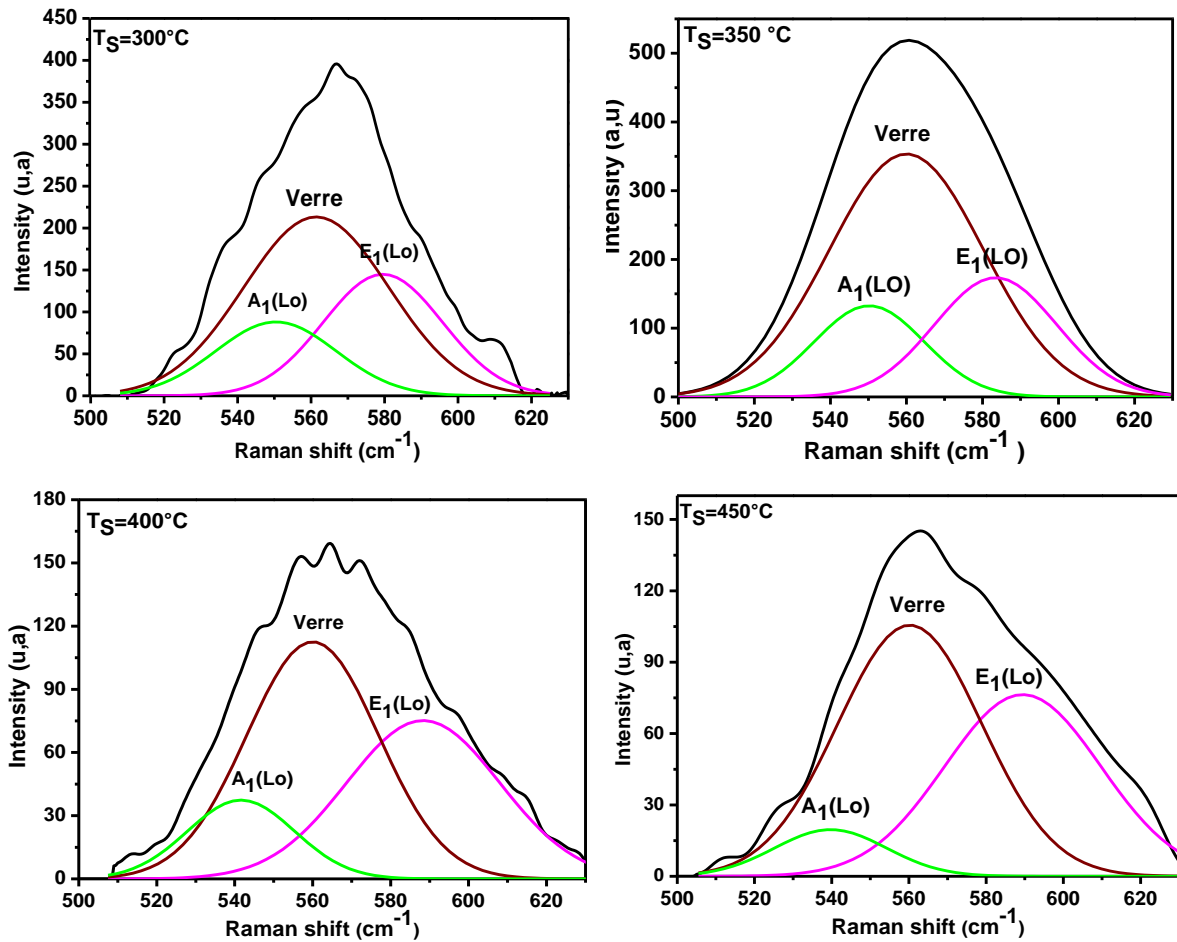


Figure III. 26 : Déconvolution de la bande située entre 520 et 630 des spectres Raman des couches minces de ZnO développées sur des substrats en verre chauffés de 300 à 450 °C.

II.2.5 Propriétés optiques :

II.2.5.1 Transmittance optique et épaisseurs de films :

Les spectres de transmission des films minces de ZnO non dopé, déposés sur des substrats en verre préalablement chauffés à différentes températures sont représentés sur la Figure III. 27.

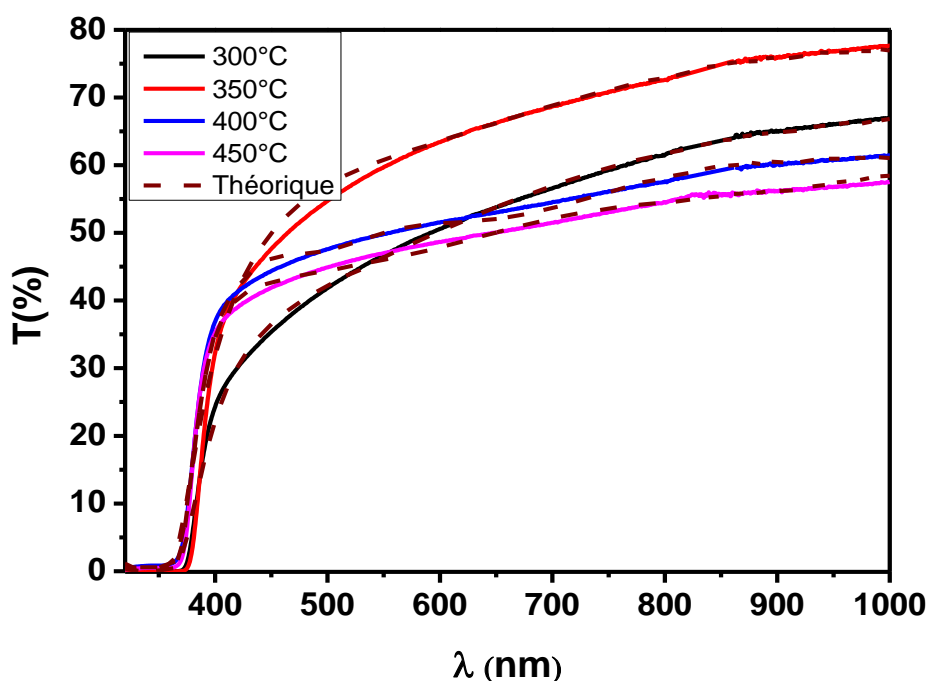


Figure III. 27 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO à différentes températures de dépôt : théoriques (lignes pointillées) et expérimentales (lignes continues).

Les mesures sont obtenues dans une gamme de longueurs d'onde de 300 à 1000 nm. On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne à l'ordre de 45% à 70% pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Ceci donne, aux couches de ZnO non dopé, le caractère de transparence dans le visible. La valeur de transmission la plus élevée (70 %) est détectée pour l'échantillon déposé à $T_s = 350^\circ\text{C}$ dans le domaine du visible. Donc, transparence élevée, est une propriété qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

De plus, une diminution de la valeur de la transmittance est observée quand la température augmente de 350 à 450°C, selon la littérature [28, 38-40] cette diminution est due au fait que le phénomène de transmission est contrôlé par la morphologie de surface et/ou, l'épaisseur des films et/ou et l'indice de réfraction. Donc, pour désigner la cause de cette réduction de transmission nous avons extrait l'épaisseur de films déposés (d), la rugosité de surface (RMS), et l'énergie de gap (E_g), l'indice de réfraction à haute fréquence (n_∞) et les

constantes A, B, C au moyen du modèle F-B (même procédure de calcul voir paragraphe II.4), après avoir obtenu un bon ajustement entre les spectres de transmittances expérimentaux et théoriques (voir **Figure III. 27**). Les valeurs des constantes optiques de nos films minces de ZnO non dopé issu à partir du modèle F-B sont regroupées sur le **Tableau III. 9**.

Ts (°C)	Constantes optiques du modèle F-B						
	n_{∞}	A	B	C	E_g (eV)	d (nm)	RMS (nm)
300	1.758	0.039	7.082	12.548	3.048	451	66
350	1.6727	0.063	7.326	13.426	3.082	244	50
400	1.659	0.0892	7.042	12.403	3.116	338	40
450	1.785	0.084	7.054	12.443	3.126	334	37

Tableau III. 9 : Valeurs des constantes optiques de nos films minces de ZnO non dopés issues à partir du modèle F-B.

Nous remarquons une diminution des valeurs RMS en fonction de l'accroissement de la température, même allure a été décelée par la technique AFM, ce qui valide les résultats du modèle F-B adapté. De plus, nous notons une décroissance des épaisseurs des films déposés sous l'effet de la croissance de la température du substrat. Ce qui implique que la diminution de la transmittance n'est pas gouvernée ni par l'épaisseur ni par la rugosité vue que ces deux paramètres diminuent en même temps. Selon la littérature, l'accroissement de température donne une meilleure organisation des atomes donc l'obtention des couches plus denses [41-43]. Ceci engendre une élévation de l'indice de réfraction et une réduction du taux de transparence.

II.2.5.2 Gap optique et énergie d'Urbach :

Lors de l'étude des propriétés optiques des couches minces ZnO non dopées, il est nécessaire de connaître la valeur de gap optique pour estimer la limite d'absorption. Les valeurs de l'énergie de gap obtenues par le modèle F-B (**Tableau III. 9**) vont être comparées par trois autres méthodes expérimentales, dans le but obtenir des résultats optimaux de E_g .

Nous rappelons que la validité des valeurs de E_g peut être obtenue en identifiant la position du pic maximal du $(dT(\lambda)/d\lambda)$ du spectre de la transmittance et la position du pic minimal du spectre de $(dR(\lambda)/d\lambda)$ comme le montre la **Figure III. 28**. Les résultats sont regroupés sur le **Tableau III. 10**.

De plus, vu que les couches minces de ZnO sont des semi-conducteurs à gap directs, la valeur de bande interdite peut être extraite à l'aide de modèles de Tauc. La valeur précise de E_g est alors déduite de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ avec l'axe de l'énergie, comme le montre la **Figure III. 29** et les résultats obtenus sont récapitulés sur le **Tableau III. 10**.

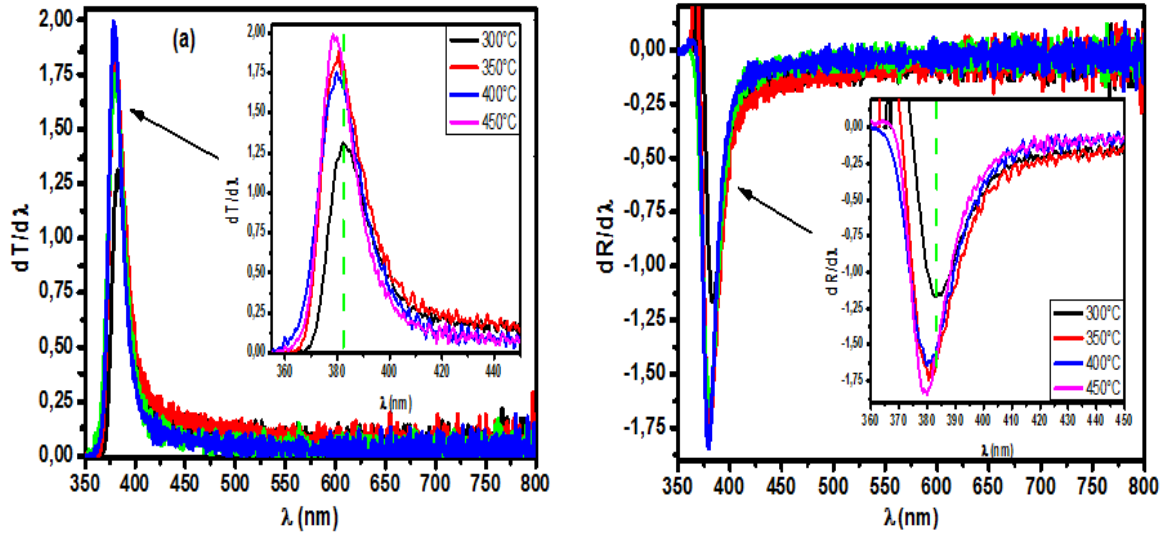


Figure III. 28 : Détermination de la bande interdite : (a)- tracé de la première dérivée de la transmittance ($dT/d\lambda$), (b)-tracé de la première dérivée de la réflectance ($dR/d\lambda$) en fonction de (λ).

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues par les trois méthodes semblent très similaires à celles reportées par d'autres auteurs [44, 45]. De plus, les résultats de E_g issus du modèle F-B sont comparables avec celles déduites expérimentalement dans une marge d'erreur relative inférieure à 6% ce qui valide notre modèle. En outre, d'après le **Tableau III. 10**, les valeurs de E_g issus par les trois méthodes ($\frac{dR}{d\lambda}$, $\frac{dT}{d\lambda}$, $(\alpha h\nu)^2$) sont très rapprochées. Les valeurs exactes de l'énergie de gap déterminé par le modèle de Tauc montrent un léger déplacement de E_g vers les hautes énergies (bleu-shift) en fonction de l'augmentation de la température de substrat.

La variation de la bande interdite optique (E_g) dans les films minces ZnO est régie par deux phénomènes concurrents :

Premièrement, l'effet Burstein-Moss résultant du décalage du niveau de Fermi vers une énergie plus élevée et l'occupation de la bande de conduction conduisant à un élargissement de la bande interdite (ΔE_{BM}) avec une croissance de la densité de porteurs en fonction de l'augmentation de la température [43, 46].

Deuxièmement, le rétrécissement de la bande interdite (ΔE_{BGN}) a une influence importante sur les propriétés optiques et les performances des dispositifs dans tous les semi-conducteurs. Le rétrécissement de la bande interdite [47, 48] est causé par la fusion du niveau donneur et la bande de conduction.

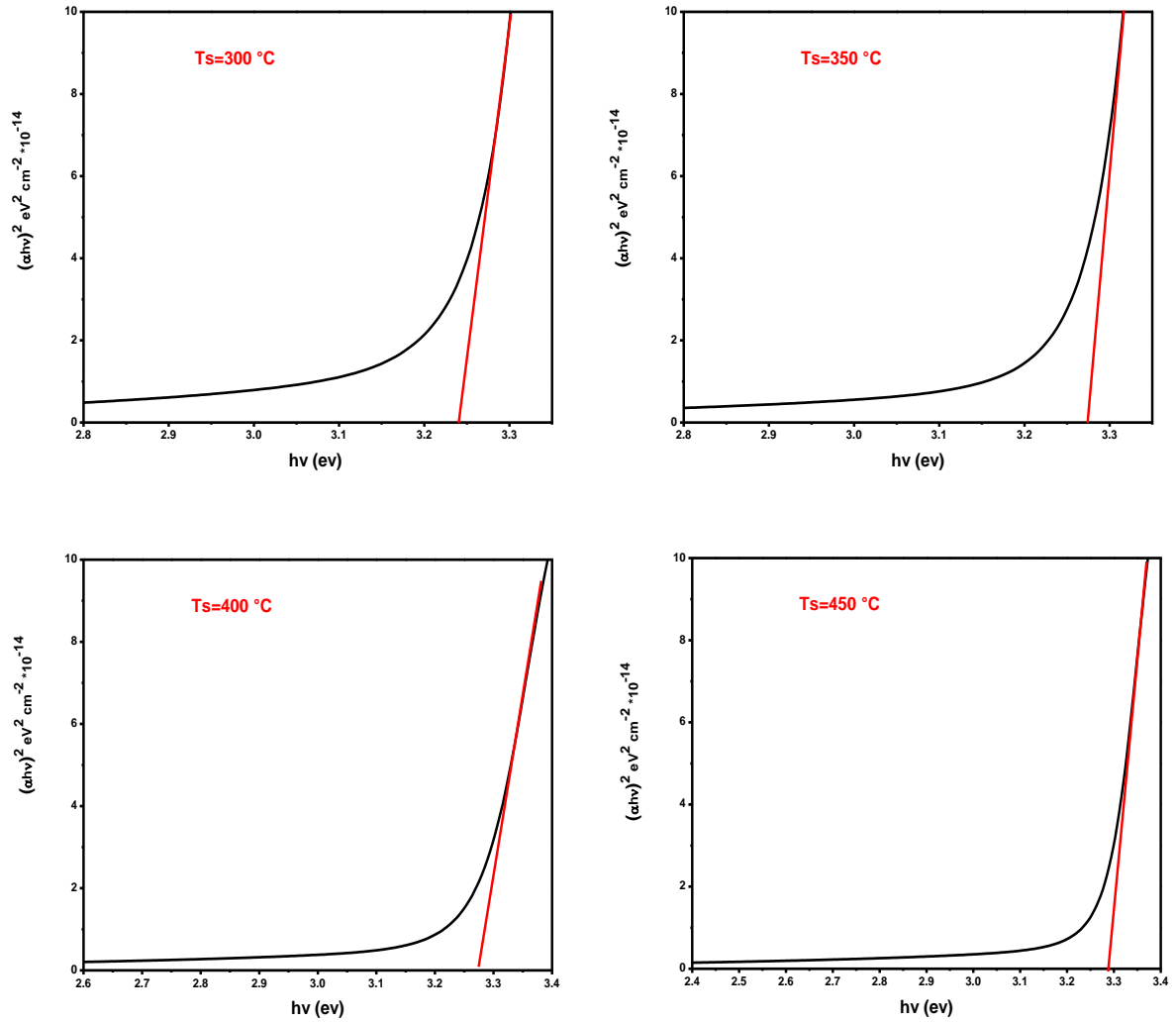


Figure III. 29 : Détermination de la bande interdite par la proche de Tauc.

T_s (°C)	E_g (eV)				E_u (meV)		
	$(\alpha hv)^2$	$\frac{dT}{d\lambda}$	$\frac{dR}{d\lambda}$	F-B	α_0 (u.a)	E_u	β_u
300	3.24	3.246	3.246	3.048	2.86×10^{-8}	99	0.25
350	3.27	3.276	3.276	3.082	4.65×10^{-10}	86	0.29
400	3.28	3.281	3.263	3.116	1.79×10^{-4}	132	0.19
450	3.29	3.285	3.281	3.126	1.77×10^{-7}	108	0.23

Tableau III. 10 : Valeurs de E_g et E_u à différentes températures de substrat.

Le gap optique net mesuré ($E_{g\ op}$) est donc exprimé par la relation suivante :

$$E_{g\ op} = E_0 + \Delta E_{BM} - \Delta E_{BGN} \quad \text{III. 13}$$

Où : E_0 est la bande gap du ZnO massif soit 3.37 eV [49], ΔE_{BM} est l'élargissement du gap causé par l'effet B-M, ΔE_{BGN} est le rétrécissement du gap.

Avec :

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{III. 14}$$

$$\Delta E_{BGN} = k_0 (n)^{\frac{1}{3}} \quad \text{III. 15}$$

D'où l'équation III.13 devienne :

$$E_{g\ op} = E_0 + \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} - k_0 (n)^{\frac{1}{3}} \quad \text{III. 16}$$

Notons que : h est la constante de Planck, n : la densité des porteurs libres (voir le **Tableau III. 11**), m * (m * = 0.28 m_e, m_e c'est la masse de l'électron libre) est la masse effective des électrons dans la bande de conduction et k₀ est une constante utilisée comme paramètre d'ajustement. La valeur de k₀ obtenue selon nos calculs est égale à 1,65 x 10⁻⁷ eV.cm, proche de la valeur trouvée par Roth et al qui égale à k₀ = 0.36 x 10⁻⁷ eV.cm [47].

La **Figure III. 30** montres, la variation des valeurs expérimentales de la bande interdite E_g et celles calculées qui prennent en compte à la fois le BM et le BGN (équation (III.16)). Il est observé que l'énergie de gap augmente en fonction de l'augmentation de E_g. Les valeurs expérimentales de E_{g,Tauc} diffèrent fortement de celles théoriques ΔE_{BM}. Ce résultat indique que l'effet de Burnstein-Moss n'est pas bien adapté pour expliquer le déplacement de l'énergie de gap dans nos couches minces de ZnO. Par ailleurs, les valeurs l'énergie de E_{g op} de toutes les couches qui envisagent des effets BM et BGN sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Par conséquent, on démontre que l'augmentation de E_g de toutes les couches est due à la combinaison des deux phénomènes BM et BGN.

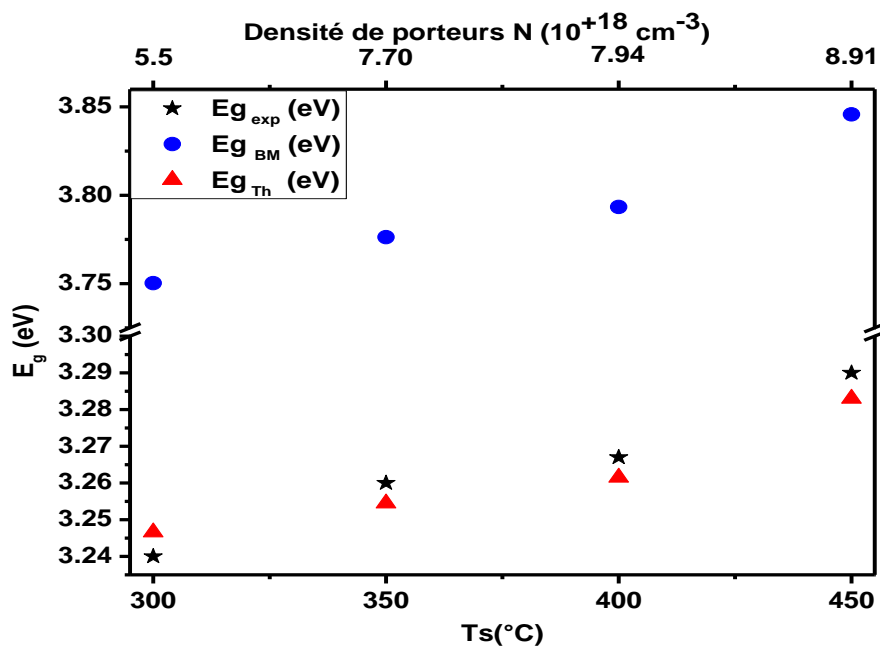


Figure III. 30 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du gap optique.

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ (**Figure III. 31**), on peut accéder aux valeurs d'énergie d'Urbach pour les couches minces du ZnO. Le calcul de E_u est effectué de la même manière citée précédemment (page 73).

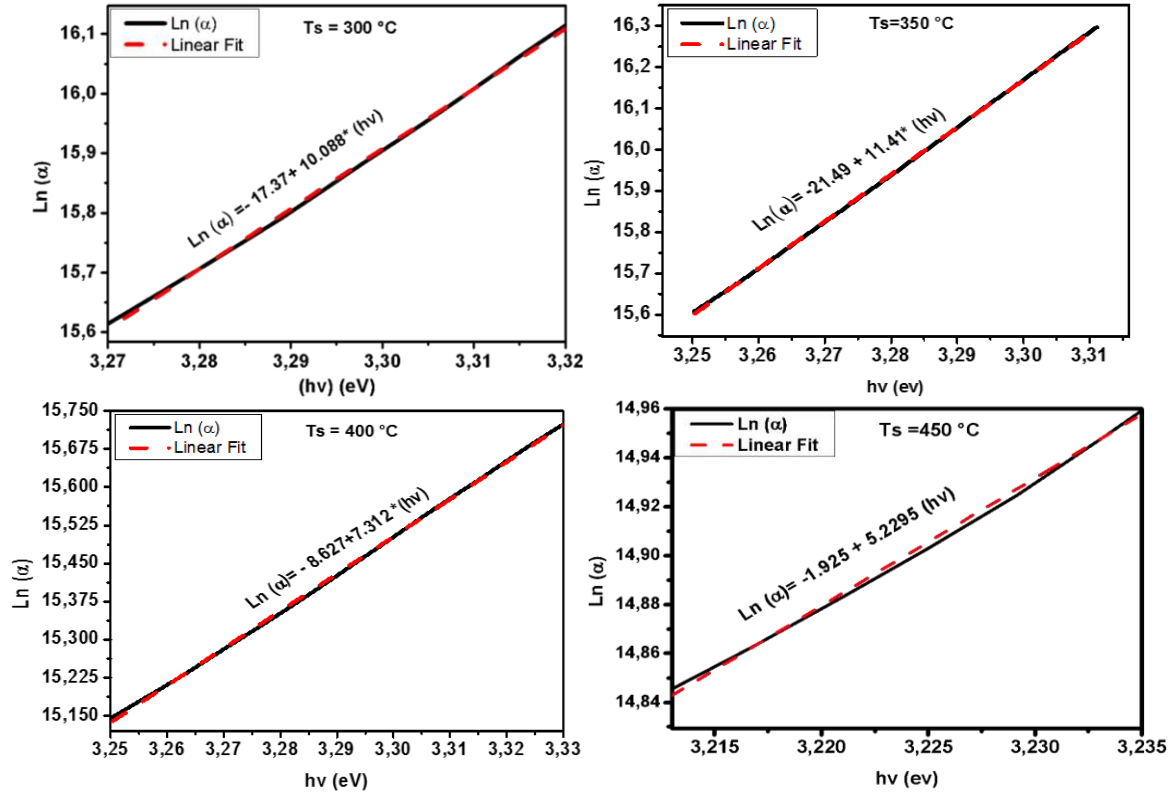


Figure III. 31 : Estimation de l'énergie d'Urbach de couches minces d'oxyde en fonction de température de dépôt.

Les valeurs des paramètres α_0 , β_u et le désordre E_u qui sont montrées sur le **Tableau III. 10** ont été obtenus après avoir réussi une bonne superposition entre la partie linéaire de chaque courbe expérimental et le modèle proposé.

Les valeurs calculées de β_u , qui caractérise l'élargissement du seuil d'absorption, à différente température de dépôts sont affectées par la température de substrat ce qui confirme la bonne qualité structurale du film préparé à 350°C.

L'énergie d'Urbach, varie avec la température de substrat et montre une valeur minimale de 86 meV pour une Ts de 350°C ce qui signifie que ce niveau de température du substrat (350°C) conduit à moins de désordre, une meilleure cristallinité et une bande interdite optimale. Par contre, E_u prend des valeurs maximales à haute température, ce résultat est similaire que ceux trouvés par F. Bouaichi et al [50], ont lié l'augmentation du désordre aux défauts créés durant le dépôt des films.

De plus et sur la base des résultats Raman, la **Figure III. 32** montre, l'évolution de l'énergie d'Urbach et intensité du pic E_2^{high} (situé à 437 cm^{-1}) en fonction de la température. Nous notons, la présence d'une, relation inverse entre ces deux paramètres, l'intensité la plus élevée du pic E_2^{high} correspond à la valeur minimale du désordre pour une température de substrat égale à 350°C . Donc, la valeur d'intensité la plus élevée du pic E_2^{high} peut indiquer la température du substrat pour une valeur optimale de E_g des films déposés [51].

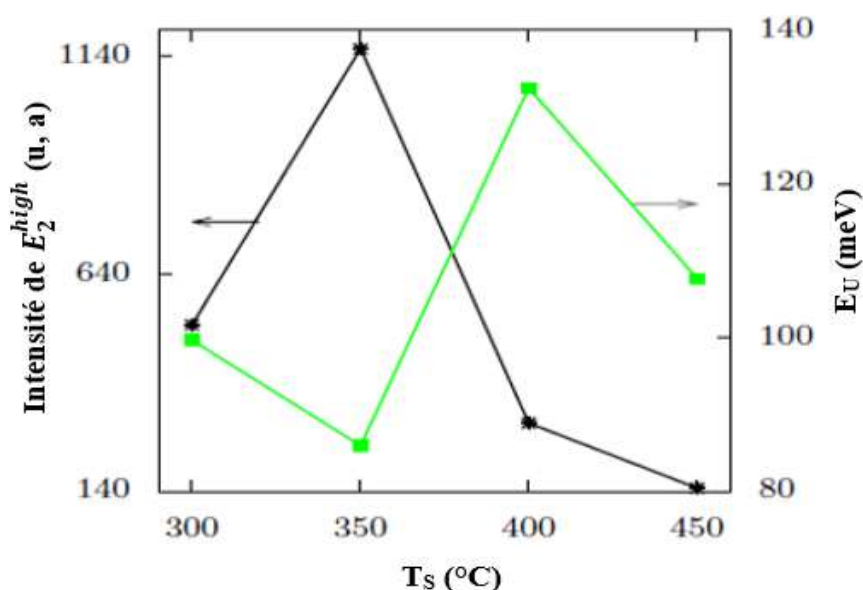


Figure III. 32 : Variation de E_u et E_2^{high} en fonction de température de dépôt.

II.2.6 Propriétés électriques :

II.2.6.1 Indices de réfractons, coefficients d'extinctions et porosités de films :

La **Figure III. 33** montre la dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde à différentes températures de substrat pour les films minces ZnO non dopés. Les paramètres optiques $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ ont été estimés à partir du modèle Forouhi – Bloomer et calculés à partir des paramètres énumérés dans le **Tableau III. 9**. En évidence, l'indice de réfraction est marginal dans la région visible et commence à augmenter rapidement dans la région UV montrant une courbe de dispersion typique près de la transition de bande électronique. Toutes les couches montrant des valeurs d'indice de réfraction variant entre 1.75 et 2.4, ces valeurs sont similaires à celles rapportées dans les références [52, 53]. On peut voir que les valeurs de n sont fortement influencées par la température de dépôt, et prend sa valeur minimale pour une température de 350°C . Il est évident que les films déposés à haute température présentent un indice de réfraction élevé, ceci s'explique par le fait qu'elles possèdent une grande densité [54]. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la température du

substrat améliore la structure morphologique et réduit la porosité dans les différentes couches comme le montre la **Figure III. 34**.

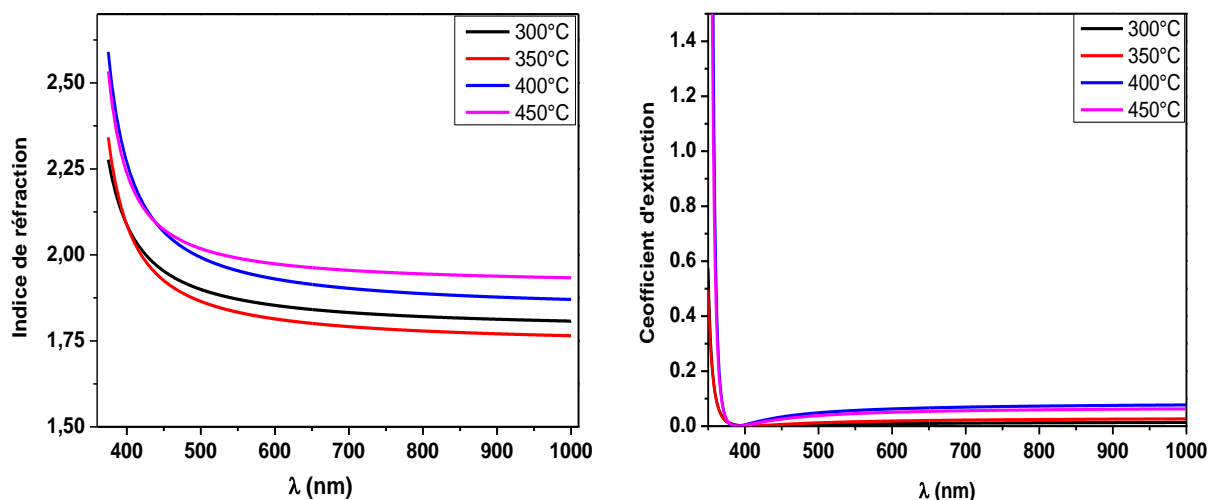


Figure III. 33 : L'évolution avec la longueur d'onde de : (a) - l'indice de réfraction, (b) - coefficient d'extinction des couches minces de ZnO pour différentes température de dépôt.

La **Figure III. 34** montre que la porosité de nos films diminue fortement de 16% à 6 % quand la température augmente de 300°C à 450°C. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des cristaux, qui se traduit par une réduction de la taille des espaces qui les séparent. Ce résultat est en bon argument avec MEB. Notons que dans la gamme visible les valeurs du coefficient d'extinction obtenue sont inférieures à 0.08, ce qui indique que les films ZnO sont transparents avec une faible absorption dans cette gamme.

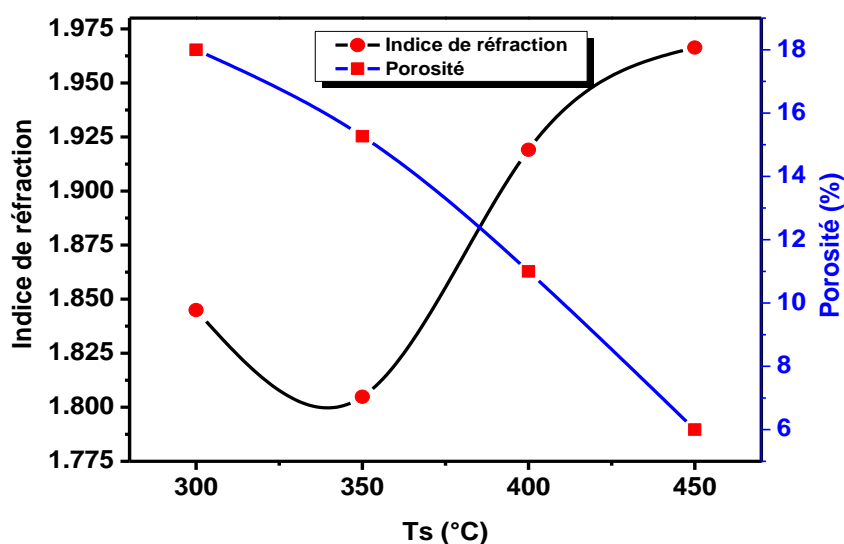


Figure III. 34 : L'évolution de la porosité et l'indice de réfraction en fonction de la température de dépôt.

II.2.6.2 Constantes optiques et électrique extraites de la fonction diélectrique :

Pour déduire les différentes constantes diélectriques (ϵ_∞ , w_p , τ et $\frac{N}{m^*}$) de films minces ZnO, nous avons utilisé les valeurs de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour ajuster la fonction diélectrique à haute fréquence (voir équation III. 6). Après avoir réussi une bonne superposition entre les valeurs théoriques et expérimentales (**Figure III. 35**), les valeurs des constantes optiques obtenues sont regroupées dans le **Tableau III. 11**.

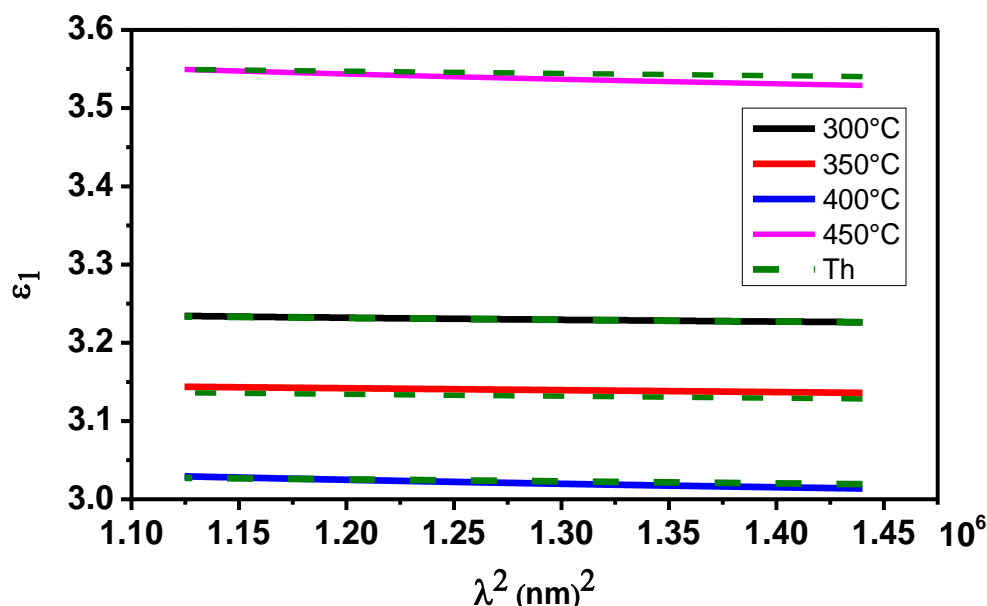


Figure III. 35 : Tracé de ϵ_1 en fonction de λ^2 en haut longueur d'onde pour différentes couches.

Il convient également de noter que le rapport (N/m^*) augmente en fonction de l'augmentation de la température de dépôt, atteignant une valeur maximale à 450 °C, cette augmentation peut être due à l'amélioration de la cristallinité du film qui engendre une augmentation de porteurs libres. Ces constantes extraites seront utilisées dans la section suivante, car elles contribuent au calcul de certains paramètres électriques. Les valeurs obtenues sont comparables avec la littérature [25, 26].

La **Figure III. 36** montre l'évolution de la résistance électrique et la concentration des porteurs avec la température de dépôt. Nous notons une diminution de la résistivité électrique de 11×10^4 à 1.6×10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$) lorsque la température du substrat augmente de 300 à 450 °C. Cette diminution est expliquée par l'élévation de la densité de porteurs de charge, due à l'amélioration de la structure cristalline des films déposés conduisant à une réduction de la densité des joints de grains et la porosité du film. Ces résultats coïncident avec celles obtenues par Zaier et al [27].

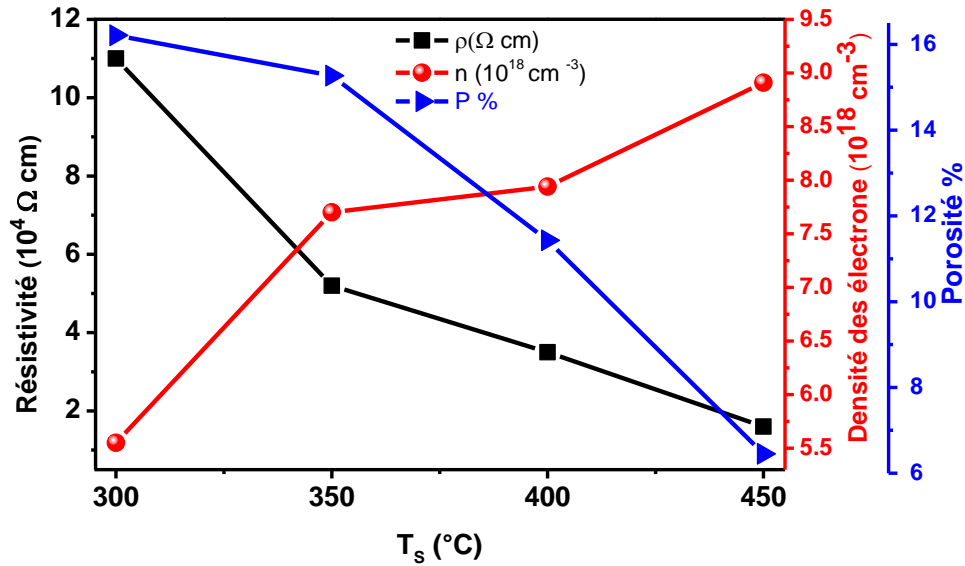


Figure III. 36 : L'évolution de la résistivité électrique, la densité des porteurs des charges et la porosité avec la température de dépôt.

Le **Tableau III. 11** résume les différentes propriétés électriques de films ZnO non dopés déposés à différentes températures. Nous notons l'existence d'un écart entre les valeurs expérimentales et théoriques de la résistivité électrique, cette différence peut s'expliquer par la contribution de la dispersion aux joints de grains lors des mesures expérimentales [55-58]. De plus, le facteur de mérite des couches déposées a été calculé, il est de l'ordre de 10^{-7} qui correspond bien aux résultats obtenus par S. Zargou et al. [26]

T _s (°C)	ϵ_{∞}	$\frac{N}{m^*}$ (10 ⁴⁶ g ⁻¹ cm ⁻³)	ω_p (10 ¹⁴ rad ⁻¹)	N (10 ¹⁸ cm ⁻³)	τ (10 ⁻¹⁴ s)	μ (10 ⁻⁵ cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	ρ_{th} (10 ⁴ ΩCm)	ρ_{exp} (10 ⁴ ΩCm)	R _s (10 ⁺¹⁰ Ω/□)	Φ_{TC} (10 ⁻⁷ Ω ⁻¹)
300	3.26	2.187	4.39	5.55	2.15	1.39	8.33	11	0.20	0.13
350	3.01	3.02	5.24	7.70	2.85	2.19	4.55	5.2	0.21	0.64
400	3.05	3.12	5.43	7.94	3.83	2.38	3.22	3.6	0.10	0.57
450	3.48	3.48	5.68	8.91	5.92	3.71	1.89	1.6	0.04	0.08

Tableau III. 11 : Valeurs estimées et calculées des constantes optiques extraites de la fonction diélectrique.

III. FILMS MINCES ZnO DOPES :

D'après les résultats électriques obtenus des films minces ZnO non dopés. Il est clair que les films présentent un caractère assez résistif. Afin d'améliorer la conductivité des couches déposées, il faut introduire des atomes d'impuretés à différentes concentrations pour augmenter le nombre d'électrons libres. Le choix de dopants et du pourcentage de dopage sont des facteurs importants à bien maîtriser pour une application couche fenêtre d'une cellule solaire. D'après la littérature, le dopage du type n de films ZnO s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes d'impuretés. Les éléments du groupe III B (Al, Ga, B et In) et du groupe IV B (Sn, Si, Ge) sont les éléments substitutions pour le Zn et les éléments du groupe VII B (F, Cl et I) sont les éléments substitutions pour l'O. Nous avons étudié l'effet des trois dopants : Aluminium (Al), le Fluor (F) et Étain (Sn) sur les propriétés structurale, morphologique et électrique. Les couches minces ont été déposées par spray pyrolyse pour une température fixée à 350°C, une molarité fixée à 0.1M et un temps de dépôt de 15min.

III.1 Effet de la concentration du dopage en aluminium sur les propriétés de films minces de ZnO (AZO) :

Après avoir optimisé les conditions de dépôt, la concentration de précurseur et la température de substrat. Nous visons dans cette section à étudier l'effet du dopage l'aluminium sur les propriétés physiques et électriques de films minces ZnO. À cet effet, les films minces de ZnO pur et autres dopées en aluminium (AZO) ont été déposés dans les conditions choisies comme indiqué dans le tableau II.1.

III.1.1 Propriétés structurales :

La **Figure III. 37** montre les spectres de diffraction des rayons X de films ZnO et AZO obtenus à différents taux de dopage de 1% jusqu'à 10% d'aluminium. Tous les spectres indiquent la présence de différents des pics situés à $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 56.6^\circ$ et 67.9° attribués aux directions (100), (002), (101), (110) et (112) respectivement. Les raies détectées sont en bon accord avec la fiche JCPDS N° 36-1451, appartenant à la structure hexagonale ZnO. Ce qui implique, que tous les films déposés ont une structure polycristalline, et le remplacement de Zn^{+2} par des ions Al^{+3} ne change pas la structure hexagonale wurtzite [59].

De plus, aucune autre phase correspondant à l'aluminium (Al) ou à l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) n'a été enregistré, cela indique la haute pureté des films déposés [60]. En outre, nous notons que l'intensité du pic (002) des films AZO décroît en fonction de l'augmentation du dopage. Ceci s'explique par la détérioration de la cristallisation du film en raison de la

contrainte provoquée par l'incorporation substitutionnelle dans le réseau cristallin entre les ions Al^{+3} et Zn^{+2} [61]. Ces résultats sont cohérents avec les études menées sur l'effet de l'aluminium, nickel et le vanadium sur les propriétés cristallines des couches minces de l'oxyde de zinc [62-64]. En effet, la différence entre le rayon atomique des ions de Al^{+3} et Zn^{+2} conduit à la génération des contraintes qui provoquent des modifications de la structure, ce qui se traduit par un décalage de la position du pic (002) [65, 66], comme le montre la **Figure III. 37**. Afin de donner une vision plus claire sur l'orientation préférentielle des films AZO, nous avons calculé le coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ qui représente la texture sur les quatre plans (100), (002), (101) et (110). En utilisant la formule de Debye – Scherrer, la taille des cristallites de nos films déposés, a été estimée à partir des positions (2θ) et de FWHM des quatre pics de diffraction.

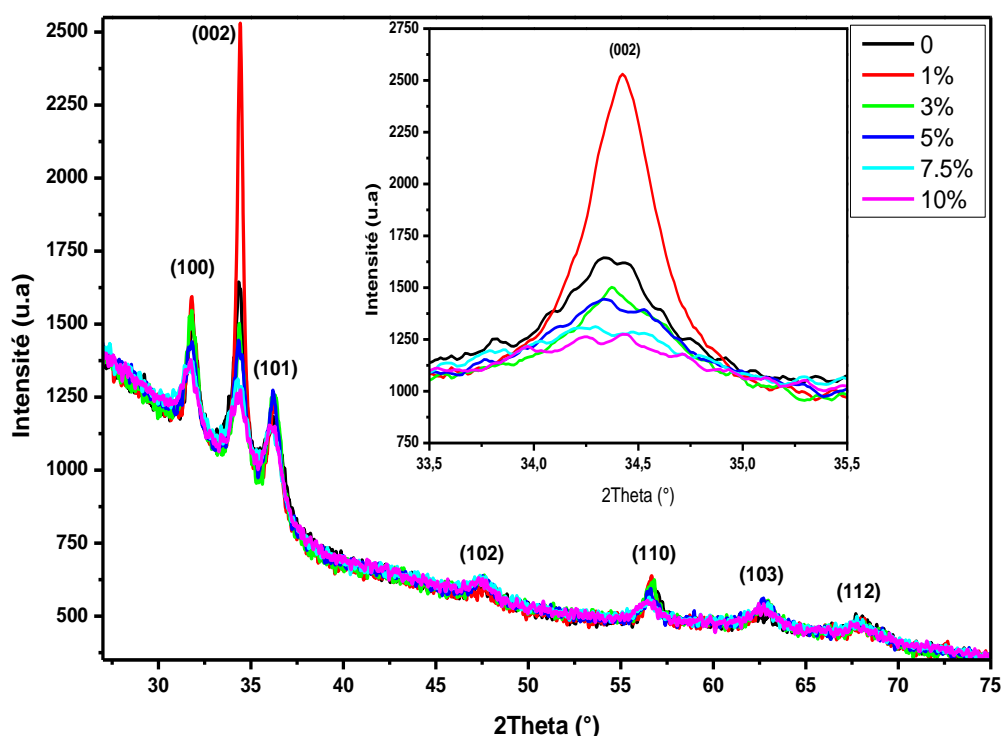


Figure III. 37 : Spectres des rayons X de films minces du ZnO, AZO.

La **Figure III. 38** montre l'évolution de coefficient de texture des quatre pics intenses de films AZO en fonction du dopage. Il est évident que $T_C(002)$ prend des valeurs maximales qui diminuent avec l'augmentation de la concentration, Y. Caglar et al [67] ont obtenu des résultats similaires. De plus, la haute valeur de T_C détectée à 1% révèle une meilleure cristallinité des films déposés.

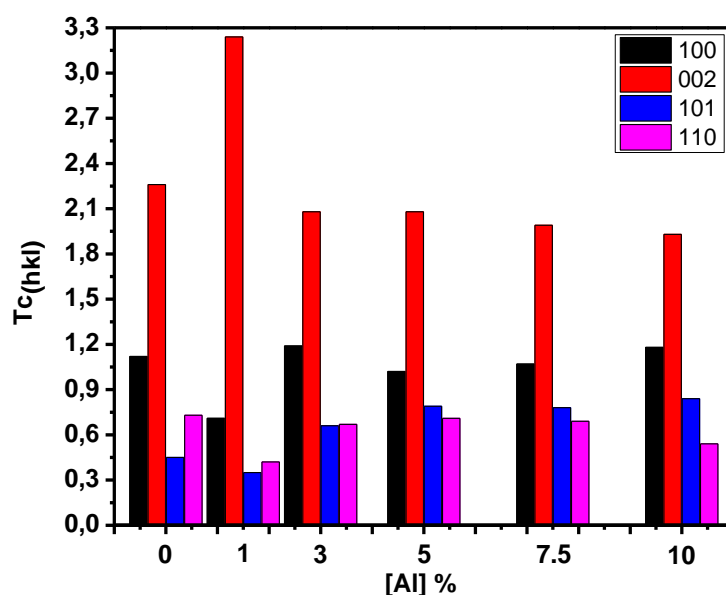


Figure III. 38 : Variation du coefficient de texture T_c (hkl) des pics (100), (002), (101) et (110) de films AZO.

Al %	T_C (hkl)				D (hkl) (nm)				D_{moy} (nm)
	(100)	(002)	(101)	(110)	(100)	(002)	(101)	(110)	
0	1.12	2.26	0.45	0.73	40.35	27.08	9.10	35.28	27.95
1	0.71	3.24	0.35	0.42	64.59	108.3	32.67	19.60	56.29
3	1.19	2.08	0.66	0.67	32.29	65.02	32.66	17.64	34.40
5	1.02	2.08	0.79	0.71	16.14	46.43	27.22	29.39	29.79
7.5	1.07	1.99	0.78	0.69	11.53	11.60	11.66	29.37	16
10	1.18	1.93	0.84	0.54	13.44	11.60	11.66	29.39	16

Tableau III. 12: Diverses valeurs des : Texturation (T_c), Taille de cristallite D et D_{moy} de films ZnO et AZO.

La Figure III. 39 montre la variation de la taille des cristallites du pic (002) et les contraintes en fonction de la concentration d'aluminium. Nous notons que la taille de cristallites augmente rapidement de 0% à 1% où elle prend une valeur maximale de 108.3 nm. Cette valeur correspond à la valeur minimale de contrainte, ce qui révèle une meilleure cristallisation de ce film. De plus, à partir de cette concentration de dopage (1%), une diminution rapide de la taille des cristallites puis une stabilisation à partir de 7.5% sont observées. Ceci est expliqué par l'augmentation des centres de nucléation pendant le processus de dépôt, ce qui entraîne de multiples directions cristallines et une diminution de la taille des cristaux [25, 67]. Ce phénomène induit un accroissement rapide des contraintes jusqu'à 7.5% puis une chute de cette valeur quand D devient stable. Le Tableau III. 13 résume les différentes constantes cristallines extraites par l'étude DRX. On note, une différence entre les constantes extraites et celles de l'oxyde de zinc pur, ce qui confirme la présence de contraintes au sein du film.

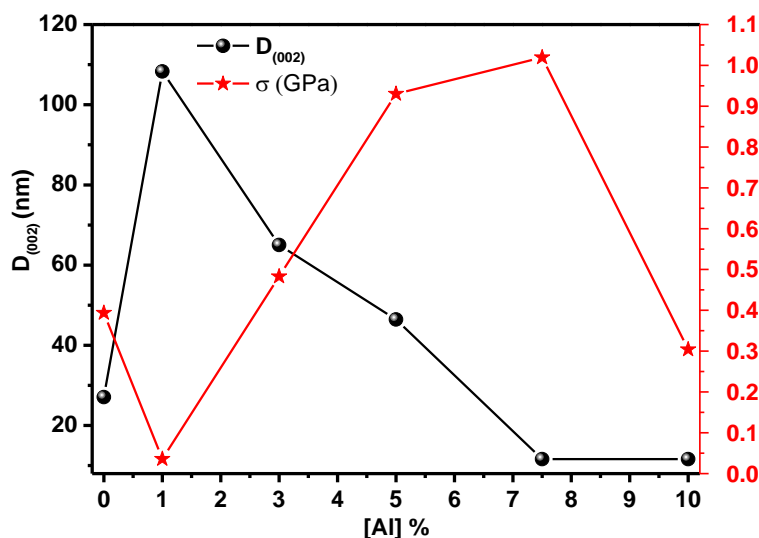


Figure III. 39 : Variation de la taille des cristallites $D_{(002)}$, la contrainte et le décalage de pic(002) de ZnO pur et AZO.

[Al] %	$\Delta(2\theta)$	d (Å)	$a=b$ (Å)	c (Å)	e_{zz} (10^{-4})	C_{33}^{Film}	σ (GPa)
0	0.0352	2.60804	3.242	5.211	-0.84	212.3790	0.3935
1	0.0032	2.60569	3.24	5.207	-0.77	211.7271	0.0358
3	0.0395	2.60836	3.252	5.212	-15	212.5424	0.4829
5	0.0731	2.61083	3.248	5.217	-20	213.3616	0.9301
7.5	0.107	2.49093	3.241	5.218	-23	213.6030	1.0195
10	0.0233	2.60717	3.259	5.210	-6.53	212.2158	0.3041

Tableau III. 13 : Valeurs des paramètres structurales de films minces ZnO et AZO.

III.1.2 Propriétés morphologiques :

Sur la **Figure III. 40** nous avons représenté les images MEB des couches minces de ZnO non dopé et dopé Al à 1%, 5% et 10 %. L'image (a) de la **Figure III. 40** montre que la couche de ZnO non dopé est constituée de granulés de tailles convergentes avec une distribution irrégulière. Cette irrégularité s'estompe au niveau de la couche dopée avec 1% d'aluminium, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la taille des cristallites et l'amélioration de la structure cristalline de la couche comme le montrent les résultats du DRX. Au-delà de 1% on constate que la surface des couches est formée de particules de petite taille, cela est dû à l'augmentation des centres de nucléation, et la rugosité de surface augmente. Erica et al [68], ont constaté que la rugosité de surface augmente avec l'augmentation de la concentration d'Al et les films sont devenus plus denses, ceci est en bon accord avec nos résultats.

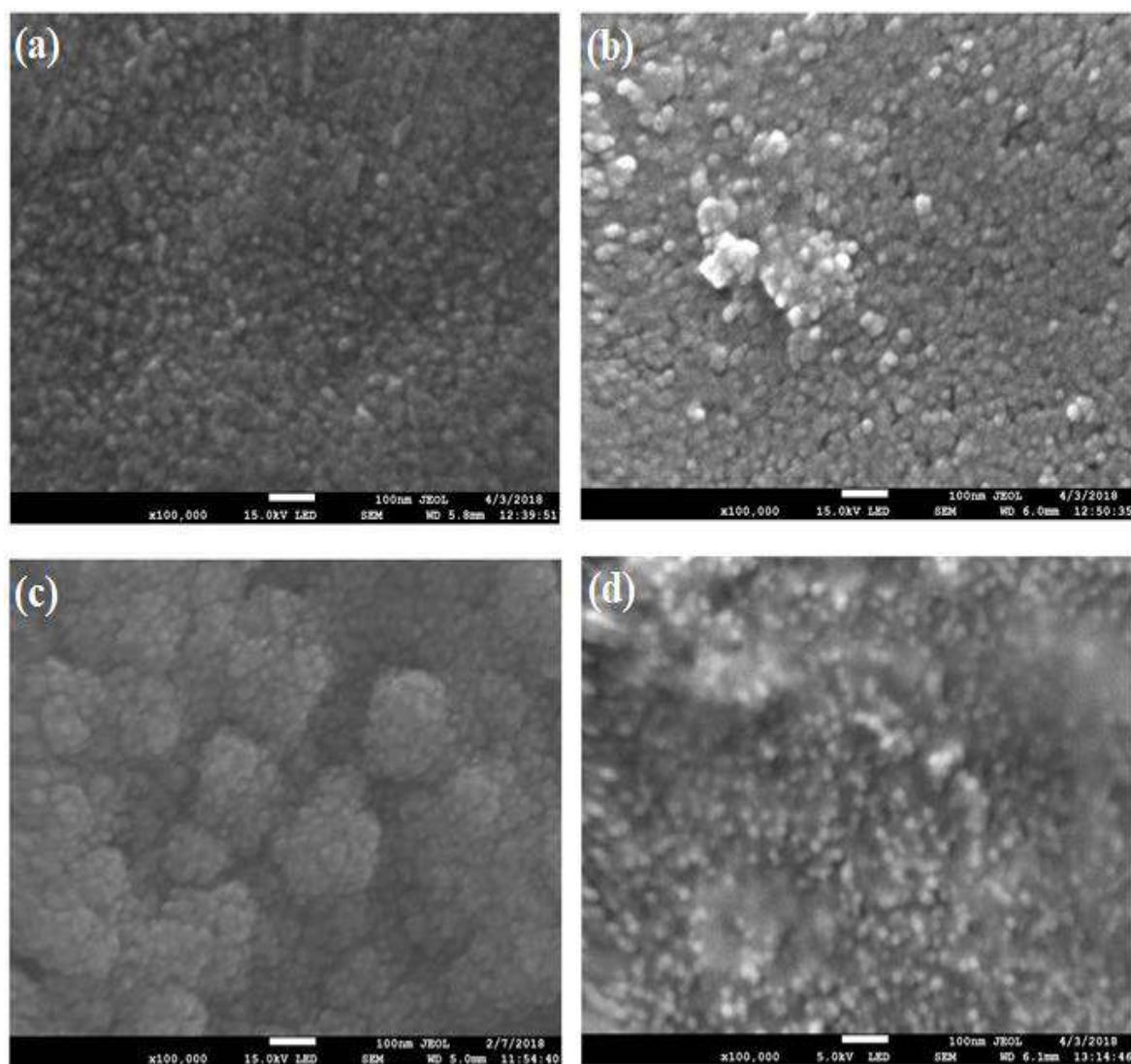


Figure III. 40 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de AZO : (a)- 0%, (b)- 1%, (c)- 5% et (d)- 10%.

III.1.3 Propriétés topographiques :

La topographie des couches minces du ZnO est investiguée par microscopie à force atomique (AFM). La **Figure III. 41** montre les images AFM en 3D des couches minces de ZnO non dopée et AZO élaborées avec différentes teneurs d'aluminium (1%, 5% et 10%). On remarque une augmentation de la rugosité de la surface via l'augmentation de la concentration de dopage en Al, ce qui est cohérent avec les résultats de l'étude MEB. De plus, les deux films dopés avec 5 et 10% montrent l'apparition de quelques germes sous forme de pyramides.

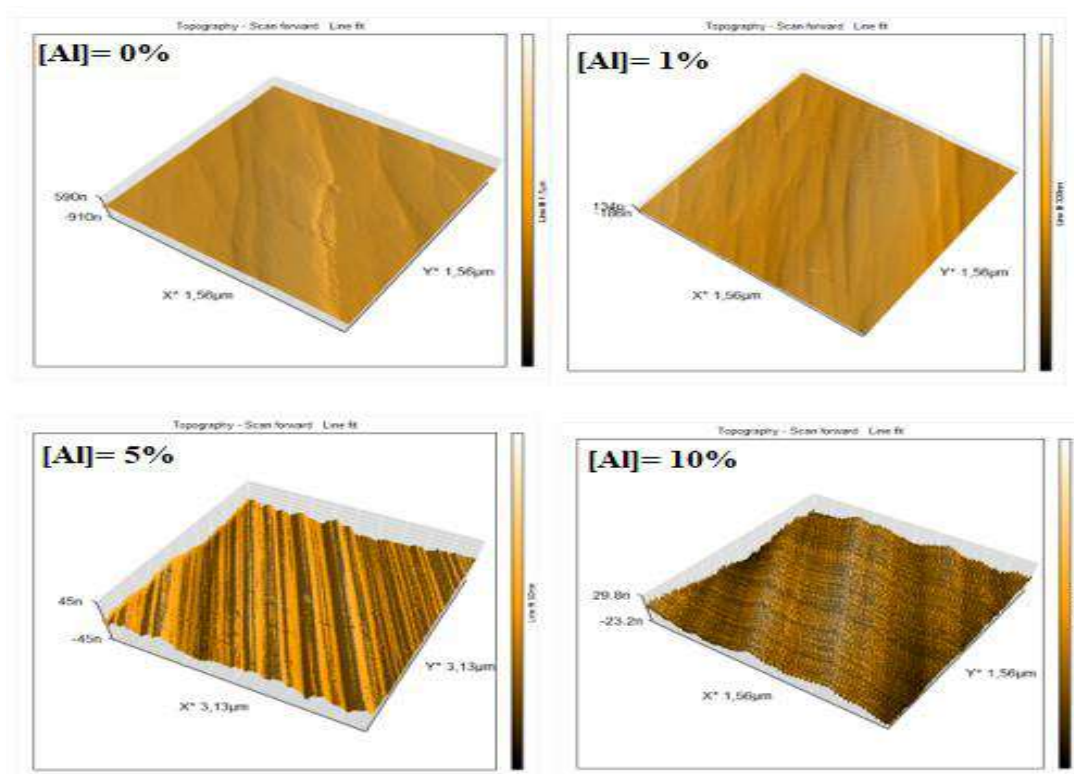


Figure III. 41 : Images typiques AFM en 3D des couches minces de ZnO de AZO : (a)- 0%, (b)- 1%, (c)- 5% et (d)- 10%.

III.1.4 Propriétés vibrationnelles par Spectroscopie Raman :

Comme mentionné précédemment, la spectroscopie Raman est l'un des dispositifs les plus importants utilisés dans l'étude de la structure microscopique et la détection de compositions chimiques qui constitue le matériau (les impuretés et les phases secondaires). La **Figure III. 42** montre les spectres typiques de la spectroscopie Raman des films du ZnO pur et de AZO avec différents pourcentages d'aluminium (1%, 3%, 5%, 7.5% et 10%). Deux modes Raman ont été observés sur tous les films situés autour de 97 et 436 cm^{-1} attribués aux modes phonons E_2^{low} et E_2^{high} respectivement. Où le premier est attribué aux vibrations du réseau des atomes de zinc et le second est lié aux vibrations du sous-réseau des atomes d'oxygène ce qui indique la présence d'une phase wurtzite ZnO [69, 70]. Le pic situé aux environs de 560 cm^{-1} est attribué au substrat de verre tandis que, le pic situé à 578 cm^{-1} est attribué au mode Lo, ce pic englobe les deux modes A1 (Lo) et E1 (Lo) associés respectivement aux deux fréquences 565 cm^{-1} et 571 cm^{-1} respectivement. De plus, l'apparition de ces deux derniers modes indique l'existence d'une phase polycristalline dans tous les films déposés. Ce résultat, est en accord avec la littérature [70, 71]. De plus, nous notons que les pics les plus intenses ont été détectés à 7.5 % d'aluminium, ceci est expliqué par la transparence de film [12, 72]. D'autres travaux [71]

expliquent l'amélioration de ces pics par l'augmentation de concentration de porteurs libres dans les films.

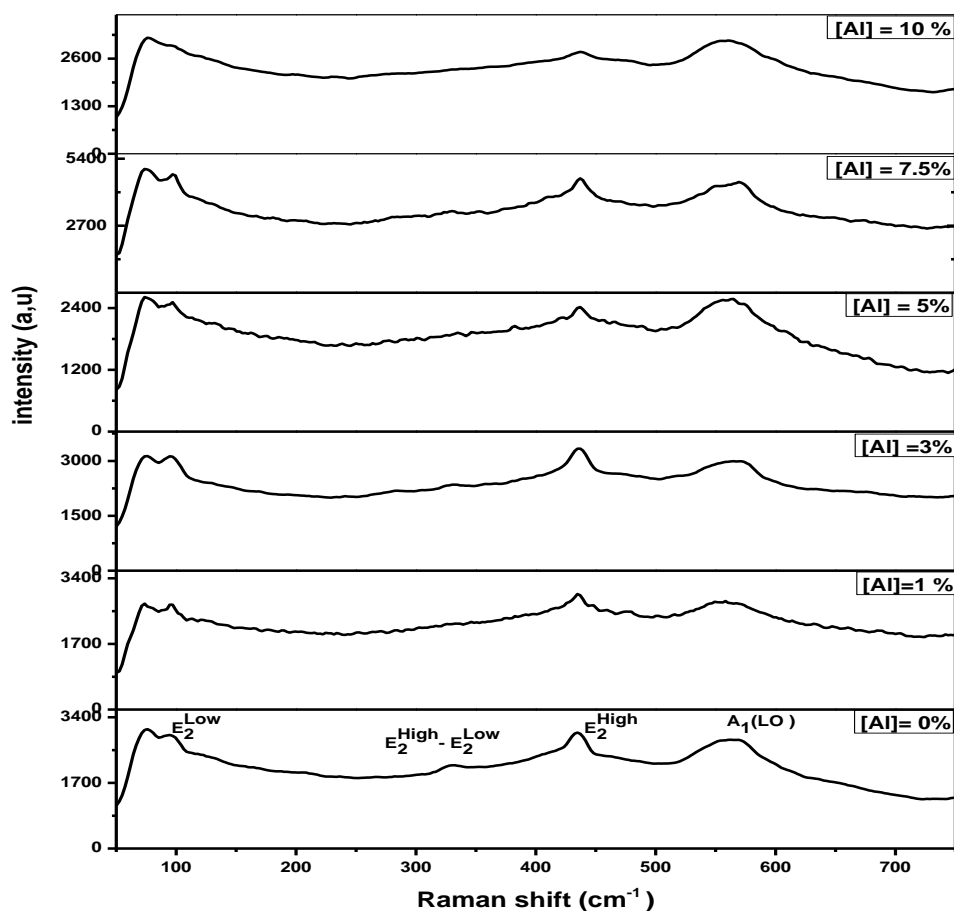


Figure III. 42 : Les spectres Raman des films minces de ZnO pur et AZO.

Mode	Taux de dopage ([Al] %)					
	0	1	3	5	7.5	10
E_2^{Low}	100.5	98	98.5	97.5	97	99
$2E_2^{Low}$	-	-	180	186	186	186
$E_2^{Low} - E_2^{high}$	-	-	336.5	332	-	-
E_2^{high}	438.5	437.5	438.5	437.5	437	438
$A_1(LO)$	543.24	542.56	540.83	535.33	-	-

Tableau III. 14 : Effet de taux de dopage sur les positions des différents pics des spectres Raman des couches minces de ZnO pur et dopée en Al de 1 à 10%.

III.1.5 Propriétés optiques :

III.1.5.1 Transmittance optique et épaisseurs de films :

Au départ, les données extraites avec la technique UV ont été combinées pour calculer les épaisseurs et les constantes optiques ($n(\lambda)$ et $k(\lambda)$) des couches minces de ZnO pures et dopée Al. Dans la **Figure III. 43**, nous montrons l'adéquation entre les valeurs expérimentales de la transmittance de couches déposées à différentes concentrations d'aluminium (1%, 5%,

7,5% et 10%) et son analogue théorique calculé par le modèle F-B sur une plage de longueur d'onde située entre 300 et 900 nm.

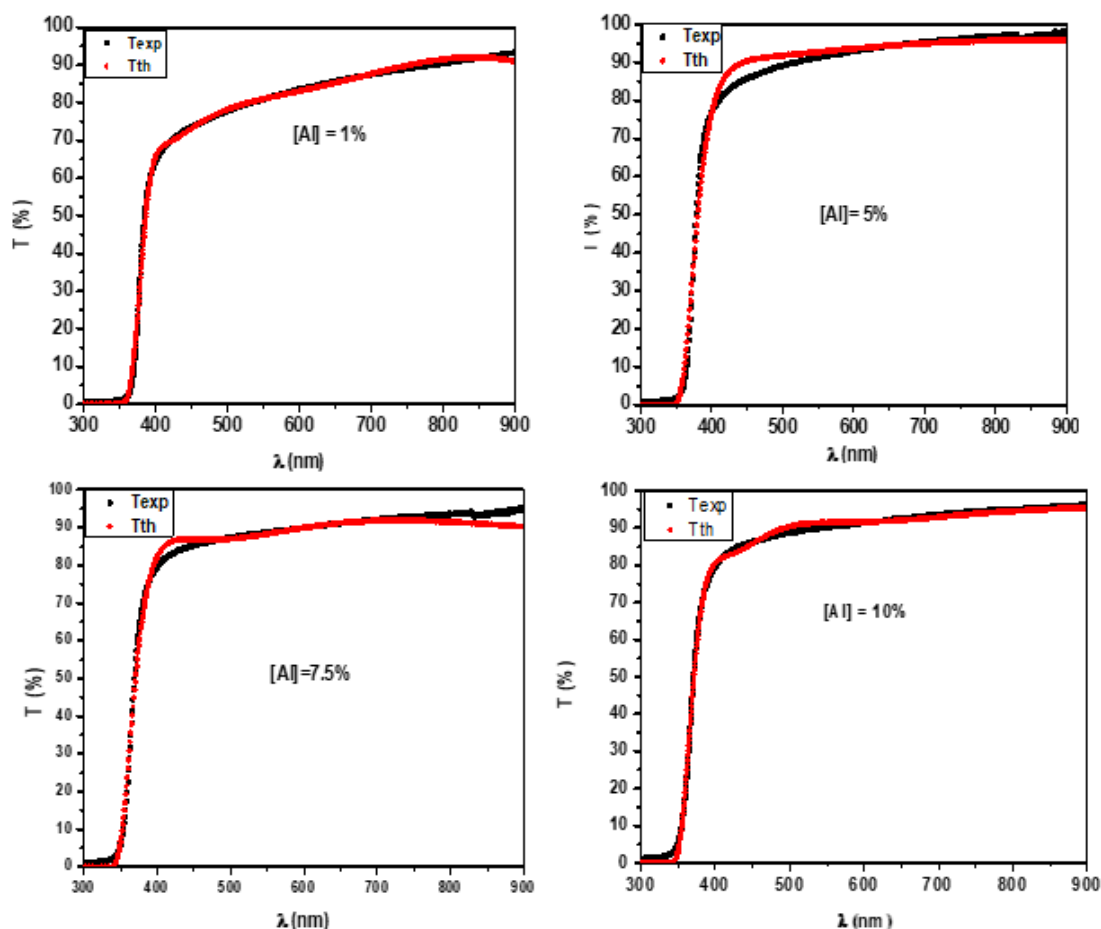


Figure III. 43 : *Superposition entre les spectres de la transmittance expérimentale et théorique de films AZO.*

Il est clair que tous les films minces AZO sont transparents dans le domaine du visible, où les valeurs de transmittances varient entre 70% et 95%. De plus, nous constatons que l'augmentation du taux de dopage en Al augmente la transparence des couches élaborées. Les films élaborés à partir de 5% d'aluminium ont une transmittance qui dépasse 90%.

Sur l'insert de la **Figure III. 44**, la région de forte absorption présente un décalage du seuil d'absorption vers le bleu (faibles longueurs d'onde) avec l'augmentation du taux de dopage, cet écart est dû à l'augmentation de la concentration de porteurs libres dans les matériaux [73]. Ce décalage est traduit par une faible variation du gap ΔE_g exprimé par la loi de Burstein–Moss [69]. Dans cette région, on a constaté que la transmission diminue en raison de l'absorption fondamentale de début dans la région comprise entre 365 et 395 nm.

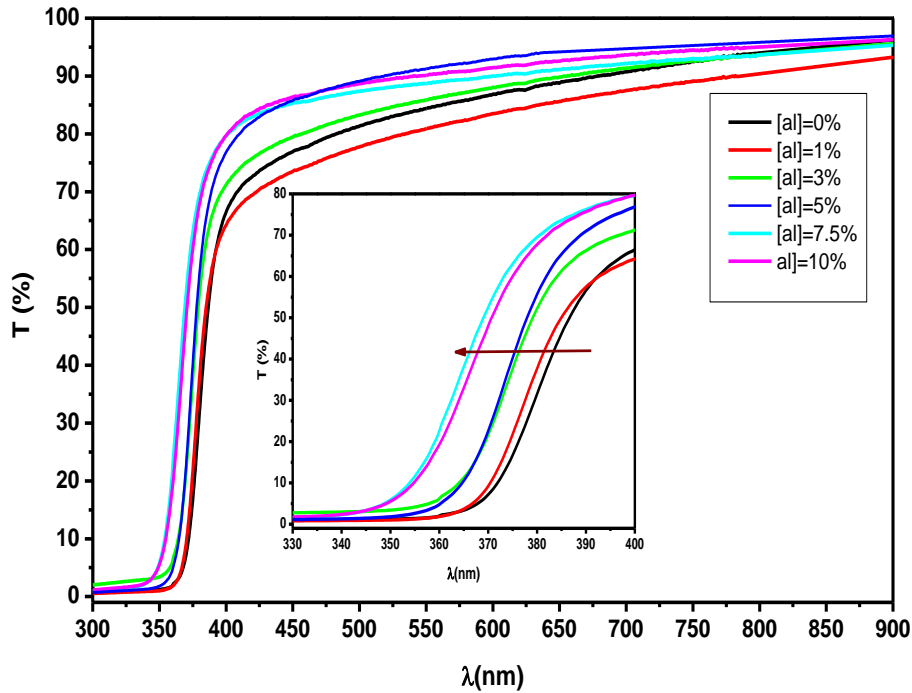


Figure III. 44 : : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO pure et AZO.

III.1.5.2 Gap optique et énergie d'Urbach :

La détermination du seuil d'absorption est un moyen efficace pour déterminer le rôle du greffage dans l'amélioration des propriétés optiques des couches minces. La limite de la bande d'absorption des couches minces et peut être estimée en déterminant, le pic maximum et minimum de la première dérivée de la transmission et de la réflectance, par rapport à la longueur d'onde. Cette suggestion de détermination de la bande interdite a été utilisée dans nombreux travaux [16, 17]. Sur la Figure III. 45, nous illustrons les deux courbes de la variation de la première dérivée de la transmittance $dT/d\lambda$ et de la réflectance $dR/d\lambda$ en termes de longueur d'onde. Sur l'insert illustré sur Figure III. 45 (a, b) nous montrons la longueur d'onde correspondant à l'énergie du gap pour chaque couche.

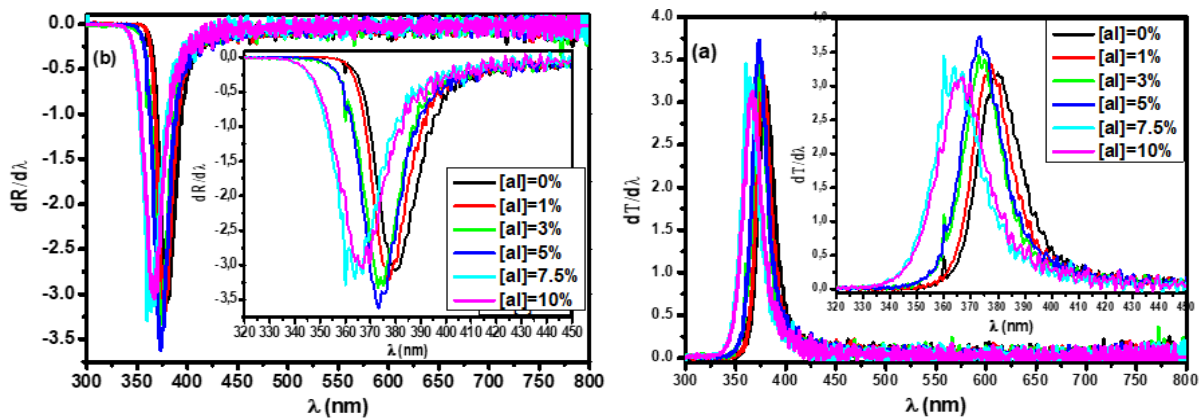


Figure III. 45 : Tracé de la première dérivée de la transmittance ($dT/d\lambda$ et réflectance ($dR/d\lambda$) en fonction de (λ) des couches AZO.

De plus, nous avons appliqué la théorie de Tauc ($(\alpha hv)^2$ vs (hv)) sur la zone de forte absorption afin d'extraire l'écart de gap optique (voir la **Figure III. 46**).

D'après les courbes précédentes (**Figure III. 45** et **Figure III. 46**), il est clair que le seuil d'absorption des films déposés change d'un film à un autre en fonction du taux de dopage effectué, le **Tableau III. 15** regroupe les valeurs E_g extraites par ces méthodes.

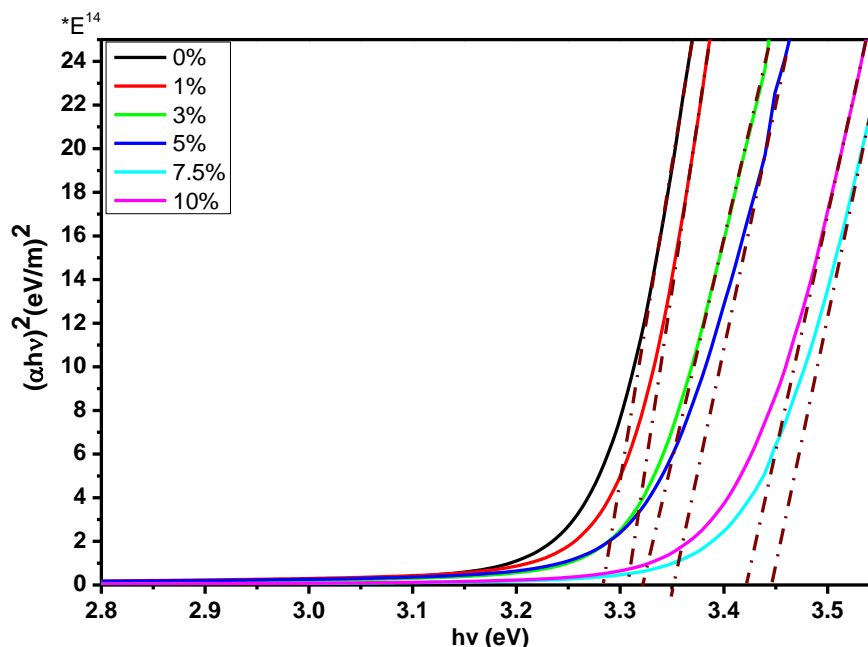


Figure III. 46 : Tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon pour les films minces de AZO.

[Al] %	Energie du gap (eV)			Energie d'Urbach (m eV)		
	Tauc	dT/dλ	dR/dλ	α_0 (ua)	Eu	β_u
0	3.28	3.263	3.263	2.91×10^{-08}	101.8	0.312
1	3.30	3.285	3.285	1.21×10^{-08}	97	0.257
3	3.32	3.324	3.324	2.09×10^{-8}	125.8	0.198
5	3.33	3.324	3.320	7.81×10^{-10}	130.2	0.191
7.5	3.44	3.444	3.444	4.24×10^{-4}	144.8	0.172
10	3.42	3.379	3.379	1.67×10^{-6}	157.5	0.158

Tableau III. 15: Diverses valeurs de E_g et E_u extraites à différents taux de dopage d'Al.

D'après le tableau ci-dessus, il est clair que les valeurs obtenues de E_g sont rapprochées, la bande interdite augmente de 3,28 à 3,44 eV lorsque la concentration en Al augmente de 1 à 7.5%, à partir de cette concentration le gap optique diminue pour atteindre 3.42 eV. Cette variation de E_g dans les films mince AZO est régie soit par l'effet Burstein-Moss soit par le rétrécissement de la bande interdite. La **Figure III. 47** illustre la variation de E_g obtenus expérimentalement et calculés par l'équation III.14 ($E_g = E_0 + \Delta_{BM} - \Delta_{EBGN}$). Nous remarquons que les valeurs expérimentales et théoriques de l'énergie de gap sont en bonne

concordance, ce qui implique que le déplacement de l'énergie de gap est expliqué par la présence des deux effets Burnstein-Moss et EBGN. Par contre, à forte concentration de dopage (10%) un décalage entre la valeur expérimentale et théorique du gap optique est observé. Mohanty et al [74] ont expliqué ce décalage par le mécanisme de relaxation des contraintes ou bien comme une conséquence d'une augmentation des défauts (augmentation de Eu voir **Figure III. 49**) où nous assistons à une substitution incomplète du dopant [75].

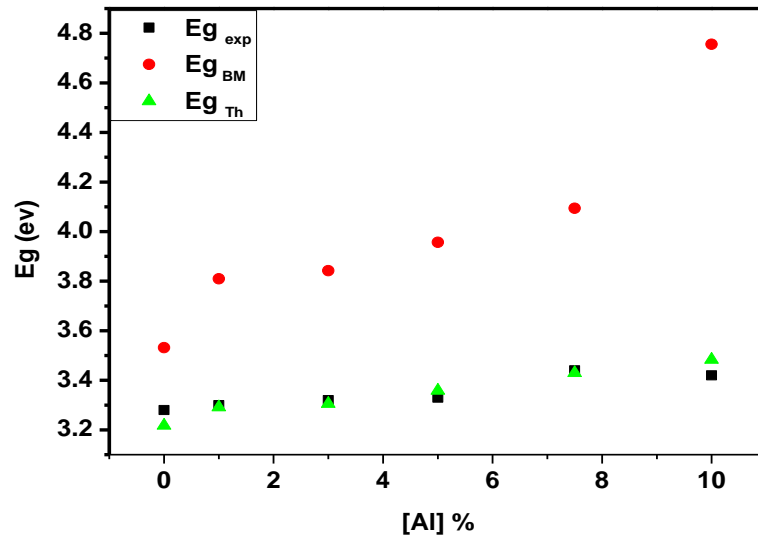


Figure III. 47 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du gap optique des couches AZO.

La **Figure III. 48** montre la variation de $\ln(\alpha)$ avec l'énergie de photon ($h\nu$) à différentes concentrations d'aluminium.

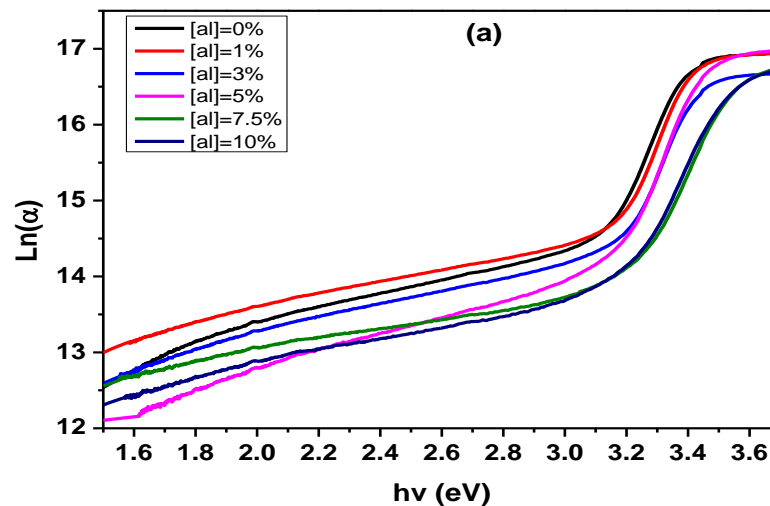


Figure III. 48 : Estimation de l'énergie d'Urbach des couches minces AZO : tracé $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$.

Comme il est indiqué sur le **Tableau III. 16** et la **Figure III. 49**, les valeurs calculées de l'énergie d'Urbach sont significativement affectées par la concentration d'aluminium. De plus, nous notons que pour une concentration [Al]=1%, les valeurs obtenues du désordre et des contraintes sont pratiquement faibles. Ce qui permet de confirmer la stabilité et la bonne structure cristalline de dépôt. Par contre, l'augmentation de Eu avec le taux de dopage est une forte indication de l'incorporation des atomes d'aluminium dans le réseau cristallin du ZnO. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs et il a été expliqué par le fait que la présence de fortes concentrations d'impuretés dans les films favorise la formation de défauts qui peuvent piéger les porteuses de charges [76, 77].

[Al]%	ϵ_{∞}	$\frac{N}{m^*}$ ($10^{17}g^{-1}cm^{-3}$)	wp($10^{14}rad^{-1}$)	n($10^{19}cm^{-3}$)	τ ($10^{-14}s$)
0	3.16	1.30	3.92	2.33	1.69
1	3.12	1.35	3.55	3.52	0.13
3	2.31	1.53	4.38	3.92	0.38
5	3.36	2.91	5.00	6.43	0.10
7.5	2.32	2.92	6.03	7.45	10.7
10	3.11	7.73	8.47	19.71	0.58

Tableau III. 16 : Différentes valeurs estimées et calculées des constantes optiques extraites de la fonction diélectrique des couches AZO.

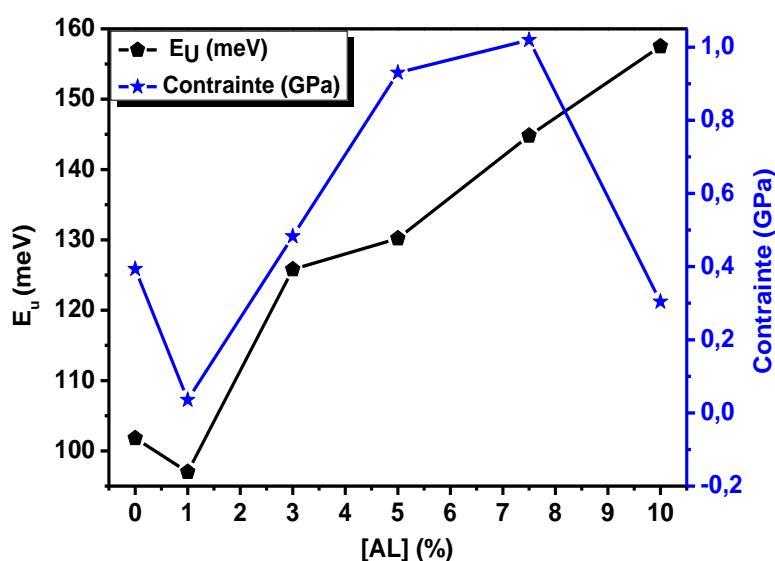


Figure III. 49 : L'évolution de l'énergie d'Urbach et des contraintes en fonction du taux de dopage en Al.

III.1.5.3 Indices de réfraction et coefficients d'extinctions :

Par ailleurs, les valeurs de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ ont été calculées pour chacun des films à partir des données extraites du modèle F-B dans la gamme de longueurs d'onde 300 – 900 nm (**Figure III. 50** (a, b)). Il apparaît que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction varient avec la longueur d'onde sous l'effet de l'évolution du taux de dopage.

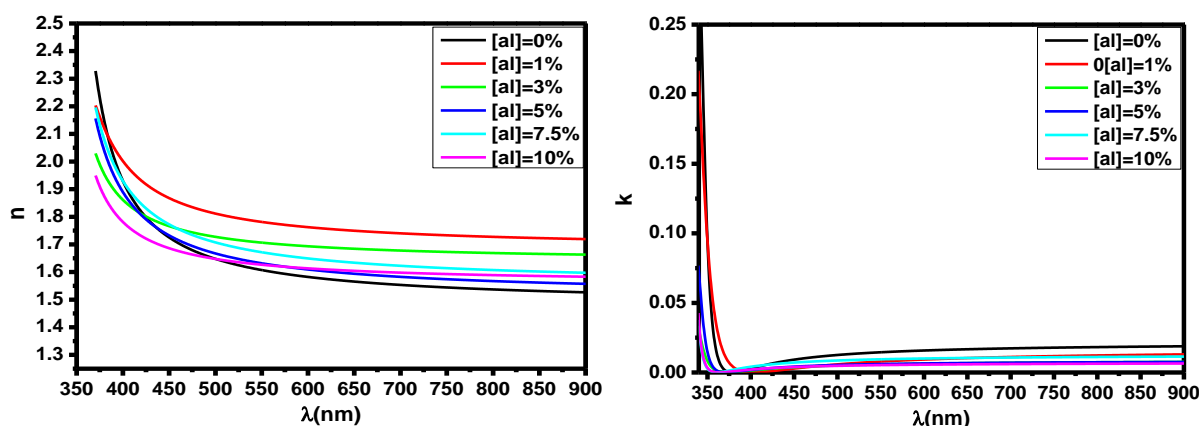


Figure III. 50: L'évolution des constantes optiques des couches minces de ZnO pur et AZO avec la longueur d'onde : (a) - L'indice de réfraction, (b) - Coefficient d'extinction.

On peut clairement constater que tous les films AZO ont présenté une dispersion normale de l'indice de réfraction dans la gamme de longueurs d'onde entre 400 et 900 nm. Or, les valeurs du coefficient d'extinction k sont très faibles en raison de la bonne transparence optique des films élaborés. De plus, la variation de la porosité et de l'indice de réfraction à 632.5 nm indiqués sur la **Figure III. 51**. Nous remarquons que le film AZO déposé à une concentration $[Al] = 1\%$ présente une faible porosité, cela s'explique par sa meilleure structure cristalline (un bon indice de réfraction). De plus, toutes les couches AZO ont des valeurs de porosités faibles par rapport aux films purs. Ceci pourrait être causé par l'incorporation d'aluminium dans la matrice de ZnO.

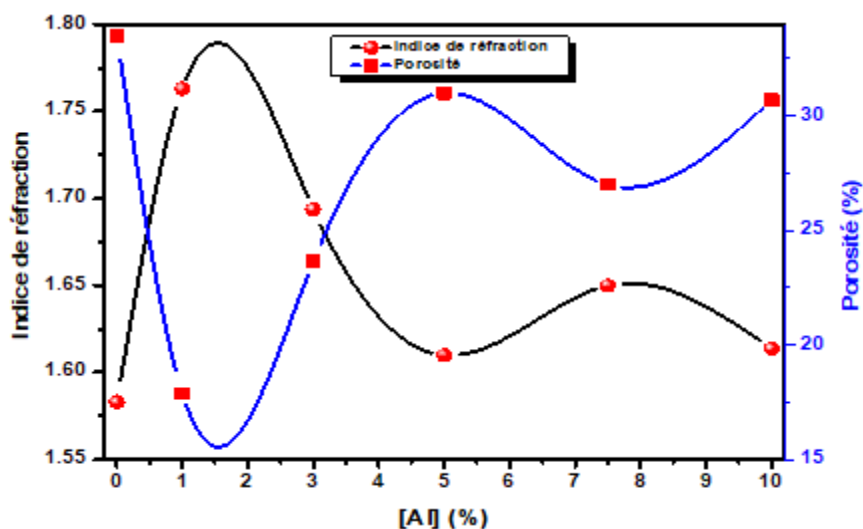


Figure III. 51: L'évolution de la porosité et l'indice de réfraction en fonction du Taux de dopage en Al.

Par ailleurs, une bonne superposition est obtenue entre les spectres expérimentaux et théoriques de la fonction diélectrique comme il est indiqué sur la **Figure III. 52**. L'ajustement

est réalisé par la procédure de minimisation de simplex (mentionnée précédemment) avec une erreur quadratique moyenne de 10^{-7} .

Le **Tableau III. 16**, récapitule l'ensemble des paramètres obtenus après ajustement. On peut clairement constater que tous les paramètres sont influencés par le taux de dopage où, nous notons que la concentration des porteurs libres a augmenté avec l'augmentation du taux de dopage, cela confirme l'incorporation d'aluminium dans la matrice de ZnO, un comportement similaire est observé dans des travaux expérimentaux cités dans la littérature [25, 78].

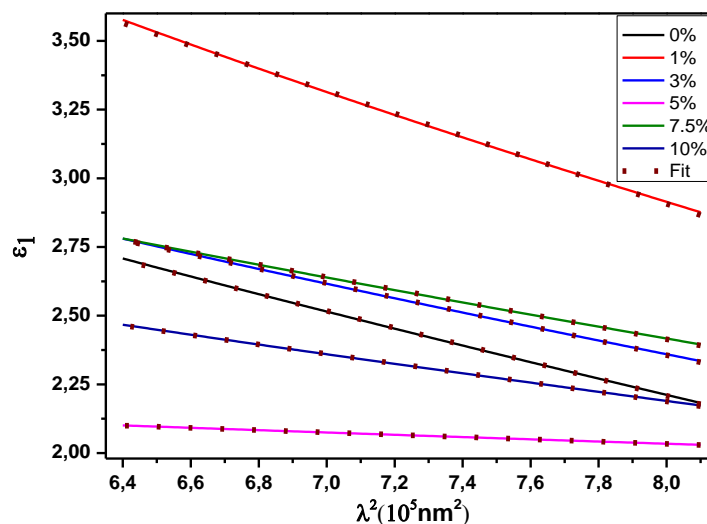


Figure III. 52: Estimation des constantes optiques à partir de tracé ϵ_1 à haut longueur d'onde pour différentes couches AZO.

III.1.6 Propriétés électriques :

Le **Tableau III. 17**, rassemble les différents paramètres électriques des couches minces de ZnO pures et dopées. La résistivité des films est mesurée par la méthode de deux pointes, et sur la base des différentes données précédemment extraites nous avons calculé la mobilité, la résistance surfacique et le facteur de mérite. Ce dernier est un paramètre important pour le choix d'une couche appropriée pour une application photovoltaïque.

La variation de la résistivité (ρ), la mobilité (μ) et la densité des porteurs (n) en fonction du taux de dopage en aluminium est illustrée sur la **Figure III. 53**.

La réduction de la résistivité est expliquée par l'augmentation du dopage c'est-à-dire par le renforcement du nombre de porteurs de charges libres (électrons) dérivant des ions donneurs Al^{+3} pénétré dans les sites des cations Zn^{+2} , ce qui engendre une amélioration de la mobilité [79]. Par contre, à $[\text{Al}]=10\%$ une légère augmentation de la résistivité est détectée, ce comportement est cohérent avec la littérature [80-82]. Selon ces auteurs, si le pourcentage de dopage Al augmente et dépasse une certaine valeur critique, la taille des cristallites devient plus

petite, cela entraîne une augmentation des joints de grains, ce qui rend la structure plus détériorée, puis la résistivité électrique passe à des valeurs plus importantes. Par ailleurs, notre but est de déposer des films TCO compétitifs donc, la plus grande valeur de Φ_{TC} est recherchée. D'après les résultats présentés dans le **Tableau III. 17**, l'échantillon AZO donne la plus grande valeur avec $\Phi_{TC} = 99 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ pour une concentration de 7.5% d'aluminium.

[Al]%	μ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)	ρ_{exp} ($\Omega \text{ Cm}$)	R_s (Ω/\square)	Φ_{TC} ($10^{-4} \Omega^{-1}$)
0	0.1	9×10^4	442	0.243×10^{-3}
1	0.65	930	422	2.54
3	0.85	207	99	19.88
5	6.70	145	72	43.30
7.5	8.82	50	25	99
10	3.68	210	50	62.64

Tableau III. 17: Différentes valeurs électriques des couches minces de ZnO pures et dopées en Al de 1% à 10%.

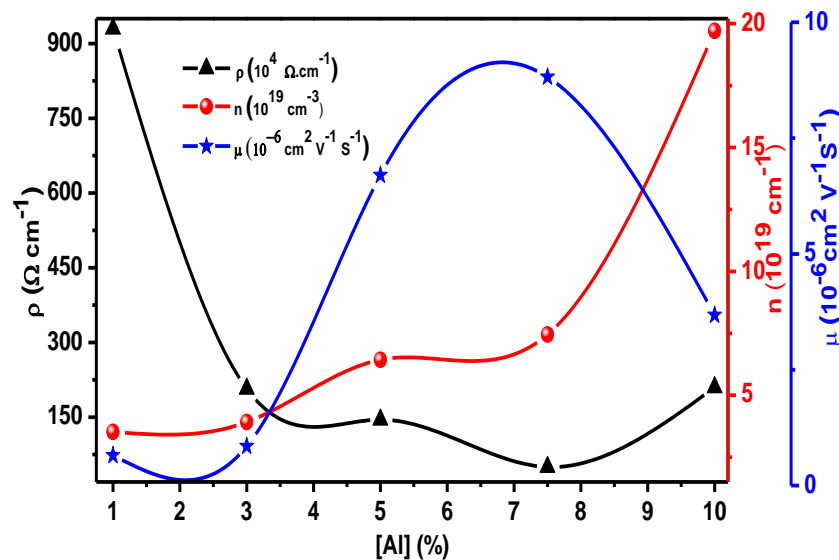


Figure III. 53 : L'évolution de la résistivité électrique, la densité des charges libres et la mobilité électrique des couches minces AZO.

III.2 Effet de la concentration du dopage en fluor sur les propriétés de films minces du ZnO (FZO) :

Une seconde série de films ZnO dopés en fluor est obtenus toute en maintenant les mêmes conditions d'élaboration de films AZO. Nous allons analyser et interpréter l'effet du dopage en fluor sur les propriétés physiques de films minces de ZnO. Sur la base de ces résultats obtenus, une comparaison des performances de ces deux séries de films (FZO et AZO) est avérée nécessaire, dans le but d'impliquer notre couche et d'améliorer les performances de notre cellule proposée.

III.2.1 Propriétés structurales :

La technique de diffraction des rayons X est utilisée pour étudier la structure cristalline et l'orientation cristallographique des films minces de ZnO purs et dopé au fluor (FZO). Le diagramme de diffraction des rayons X de couches minces de FZO à différentes concentrations de dopage est représenté sur la **Figure III. 54**.

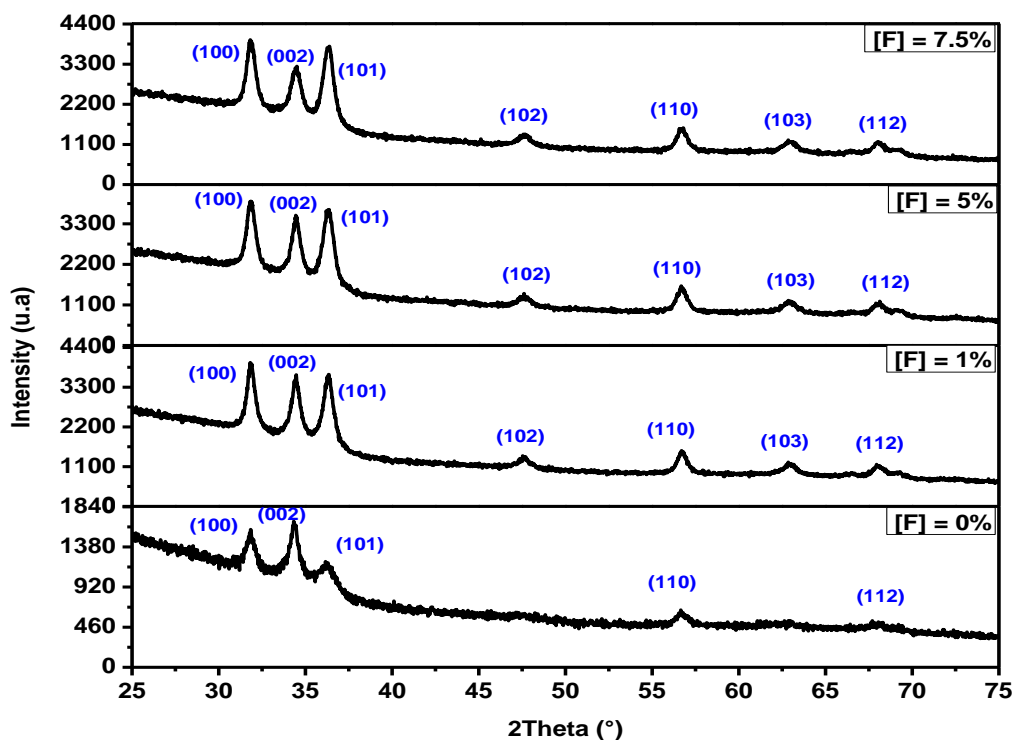


Figure III. 54 : Spectres de rayons X de films minces du ZnO, FZO.

Les films déposés présentent une structure typiquement polycristalline identifiée par l'apparition de différents pics, tel qu'il est indiqué sur la **Figure III. 54**. Malgré l'incorporation de l'atome du fluor dans la matrice du ZnO à différentes concentrations (0% à 7.5%) ces pics correspondent à la structure hexagonale avec une orientation préférentielle selon le plan (002). Ceci est confirmé d'une part, par les valeurs des paramètres de maille, qui restent inchangés ($a=b = 3.24 \text{ \AA}$, $c = 5.19 \text{ \AA}$) (voir **Tableau III. 18**) et d'autre part, à la correspondance de rayon ionique des ions de O^{2-} (140 pm) qui sont remplacés par les ions de F^{-1} (136 pm). Ce résultat a été également observé et décrit dans des travaux expérimentaux cités dans la littérature [83, 84]. En revanche, un bon coefficient de texturation $T_C(hkl)$ est obtenu pour le film ZnO pur selon le plan (002) (voir **Figure III. 55**). Cette bonne texturation tend à diminuer en fonction de l'augmentation du taux du fluor. Ceci est peut-être expliqué, par l'augmentation des défauts [83, 85]. Également, on observe une augmentation de la taille moyenne de cristallite (D_{moy}) de 28 nm pour le film pur (**Tableau III. 18**) à 74 nm après dopage. Cette augmentation reste

proportionnelle avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à 5%. Au-delà, une diminution de D_{moy} est détectée qui peut être causée par la présence des défauts [85].

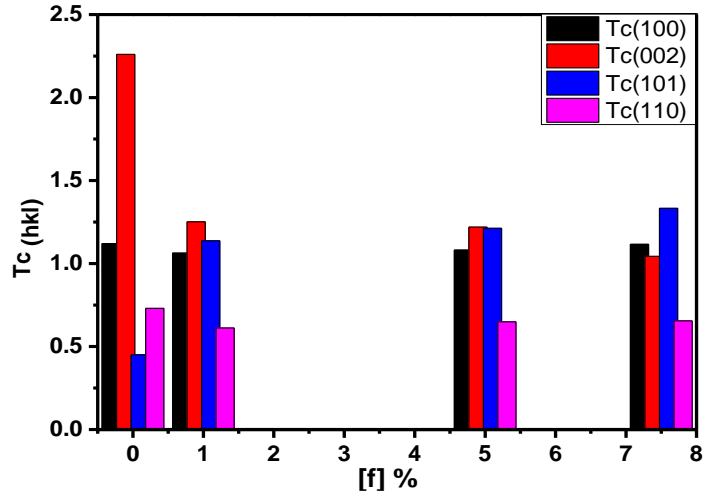


Figure III. 55 : Variation du coefficient de texture $Tc_{(hkl)}$ de films FZO.

[F] %	a=b (Å)	c (Å)	c/a (Å)	FWHM (rad)	D (nm)				D_{moy}	ϵ_{zz}	C_{33}^{Film}	σ (GPa)
					(100)	(002)	(101)	(110)				
0	3.242	5.211	1.609	0.44085	40.35	27.08	9.10	35.28	28	-0.84	212.37	0.3935
1	3.243	5.198	1.604	0.386	24.84	65.04	46.7	22.06	40	-0.0015	210.38	0.6901
5	3.244	5.202	1.61	0.3306	29.35 6	65.1	178.6	22.05	74	-0.0009	210.88	0.4208
7.5	3.244	5.195	1.602	0.275	40.35 6	16.26	67.00	48.23	43	-0.0002	209.78	1.0092

Tableau III. 18 : Valeurs des paramètres structurales de films minces ZnO et AZO.

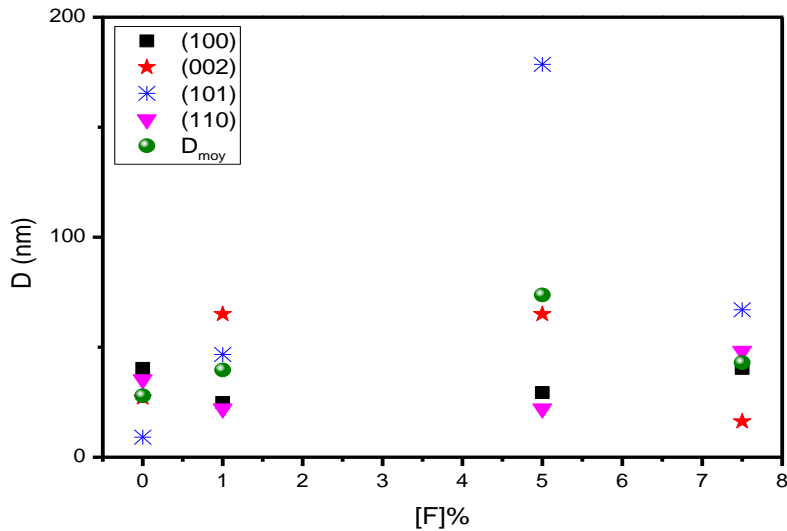


Figure III. 56 : Variation de la taille de cristallites en fonction de la teneur en fluor.

III.2.2 Propriétés morphologiques :

La morphologie de surface des films est étudiée par microscope électronique à balayage (MEB) (voir chapitre II). La surface de film ZnO pur (Figure III. 57- (a)) semble bien

recouverte par des petits granules répartis quasiment réguliers. Par contre, les films dopés aux fluors révèlent des surfaces relativement rugueuses avec une distribution irrégulière des particules, les clichés montrent également l'apparition des germes de formes hexagonales ce qui confirme les résultats des caractérisations structurales (DRX). À plus forte concentration de dopage (**Figure III. 57** - c, à 5%) un grossissement d'agglomération des nanoparticules sous forme hexagonale est obtenu.

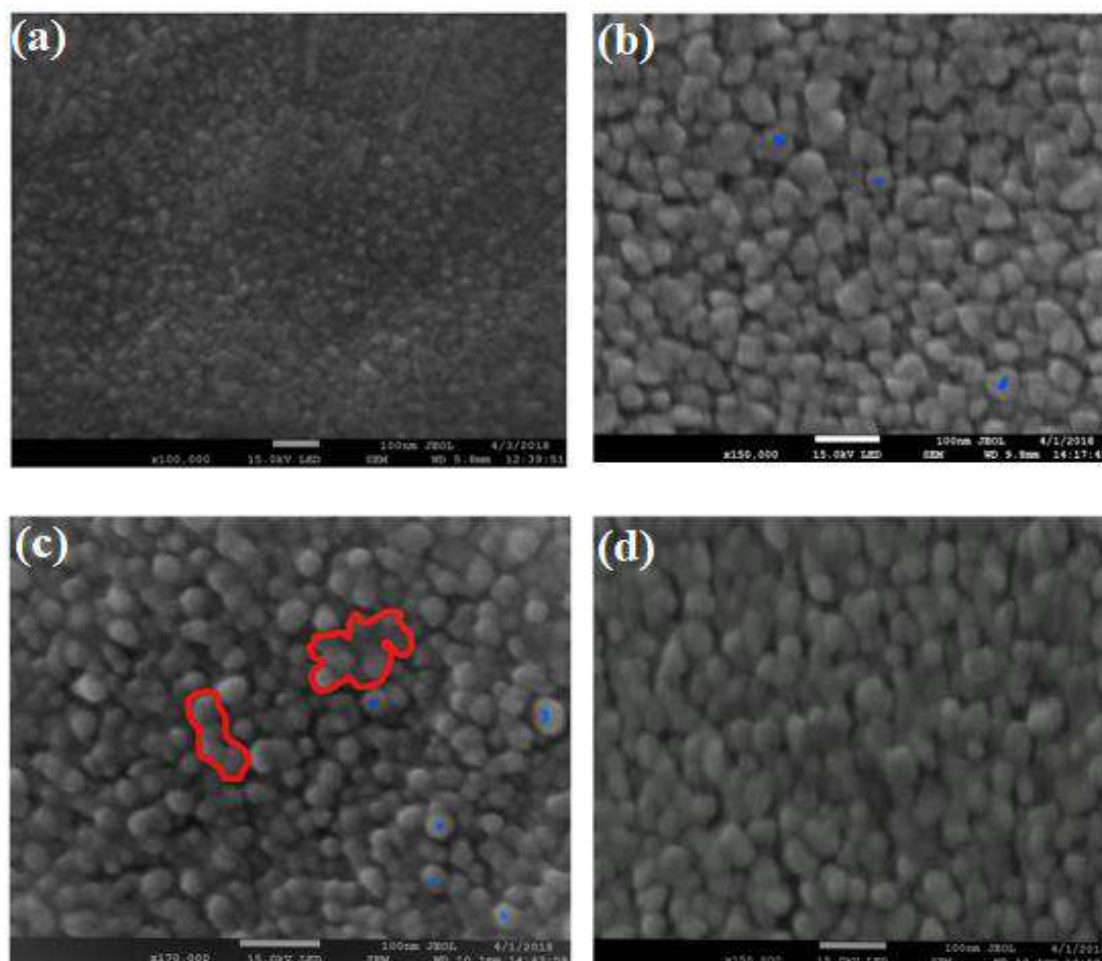


Figure III. 57 : Images typiques de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de FZO : (a)- 0%, (b)- 1%, (c)- 5% et (d)- 7.5%.

III.2.3 Propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman :

Afin de réaliser une étude plus complète, une caractérisation vibrationnelle par spectroscopies Raman a été effectuée. La **Figure III. 58**, illustre les spectres Raman de films minces du ZnO et FZO obtenus à différents taux de concentrations entre 150 cm^{-1} et 750 cm^{-1} . Nous observons, l'apparition deux modes situés à (96 et 434 cm^{-1}) et (92 et 432 cm^{-1}) qui correspond à l'émergence de E_2^{Low} et E_2^{high} respectivement. Ces modes sont principalement liés à la présence de la structure hexagonale wurtzite [69, 70]. De plus, la position des deux pics E_2^{Low} et E_2^{high} n'a pas été affectés par le pourcentage du fluor. Le même comportement a été

observé dans le cas des constantes du réseau. Ceci est probablement dû que le fluor n'affecte pas de manière significative la structure cristalline de l'oxyde de zinc. En revanche, les pics les plus intenses sont détectés à $[F] = 5\%$, ceci est dû à la grande taille des cristaux obtenus (74 nm).

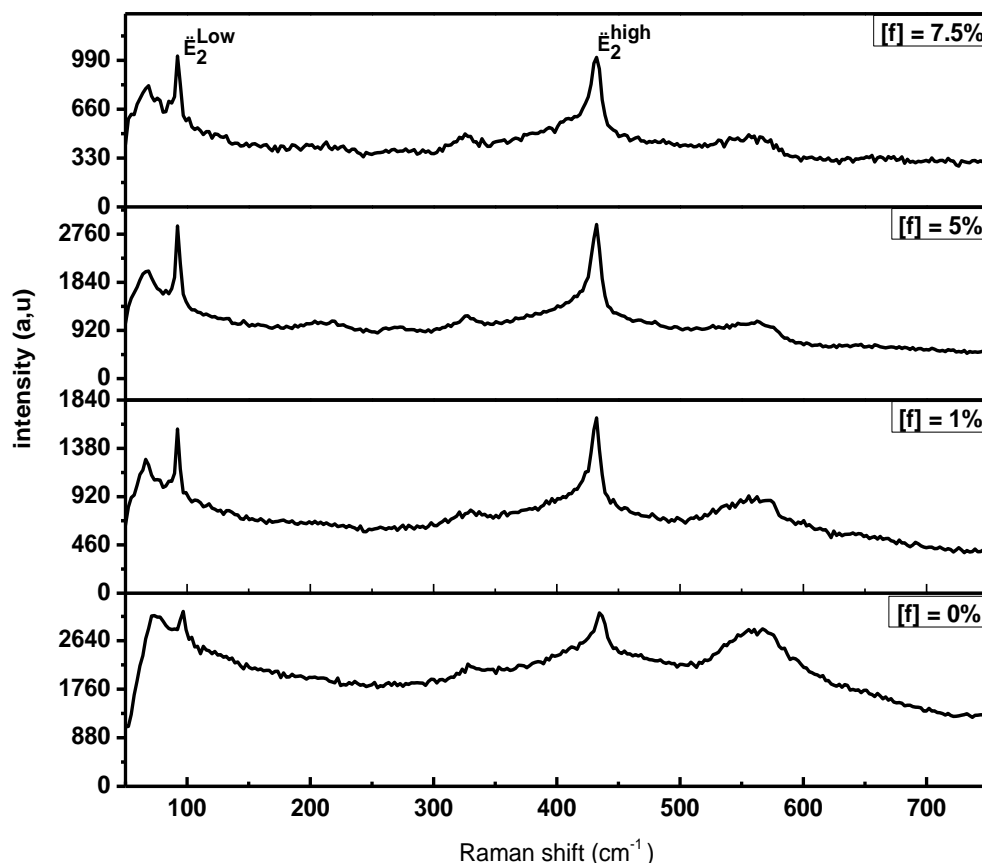


Figure III. 58 : Les spectres Raman de films minces dopés à différentes taux de fluor.

III.2.4 Propriétés optiques :

La Figure III. 59 montre les spectres, de la transmittance optique de films ZnO purs et dopés en fluor, enregistrés dans une gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. Les films présentent des transmittances optiques comprises entre 50 % et 80 % dans la région du visible et une forte réduction est détectée autour de 380 nm qui correspondent au bord d'absorption. De plus, en fonction de l'augmentation du taux de dopage (1% à 5%) nous avons observé une diminution de la transmittance. Par contre, le film à concentration $[F]=7.5\%$ présente une augmentation de sa transmittance, ceci peut être attribué à l'augmentation des ports dans la surface du film [86].

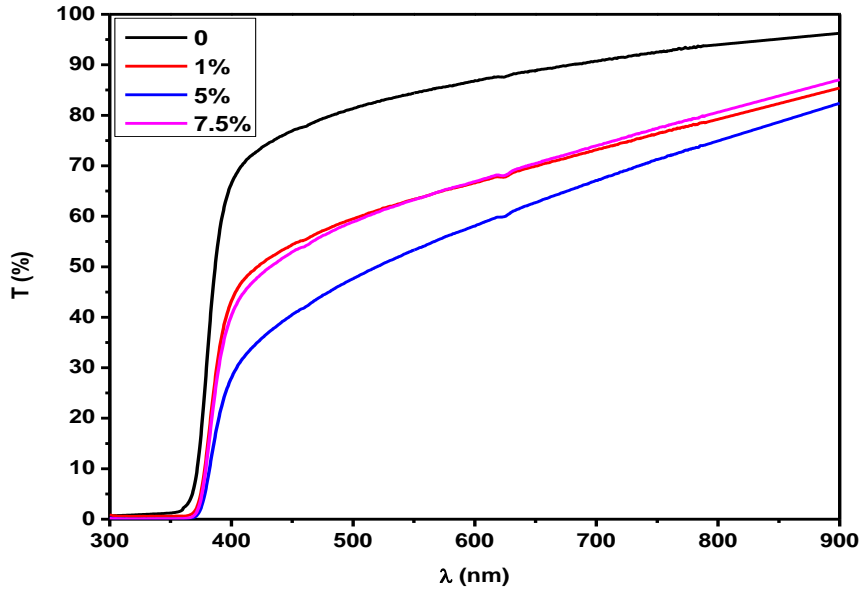


Figure III. 59 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO pur et FZO.

III.2.5 Gap optique et l'énergie d'Urbach :

Afin de déterminer l'effet du fluor sur la bande interdite, les valeurs du gap optique ont été déterminées à partir des spectres de transmittance selon la formule de Tauc [16]. La Figure III. 60 montre une légère diminution du E_g de 3.28 eV à 3.25 eV pour une concentration du dopant de 0% à 5 % respectivement (voir Tableau III. 19). Par contre, une augmentation du gap optique est obtenue à une concentration de 7.5%. De même, d'autres travaux [83, 86] ont expliqué cette variation par la présence des défauts électroniques dans la bande interdite.

La Figure III. 61 montre une coïncidence linéaire de la partie droite du tracé représentant le logarithme du coefficient d'absorption $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie du photon. Cette approche a contribué à extraire les valeurs d'énergie d'urbache (Voir Chapitre II).

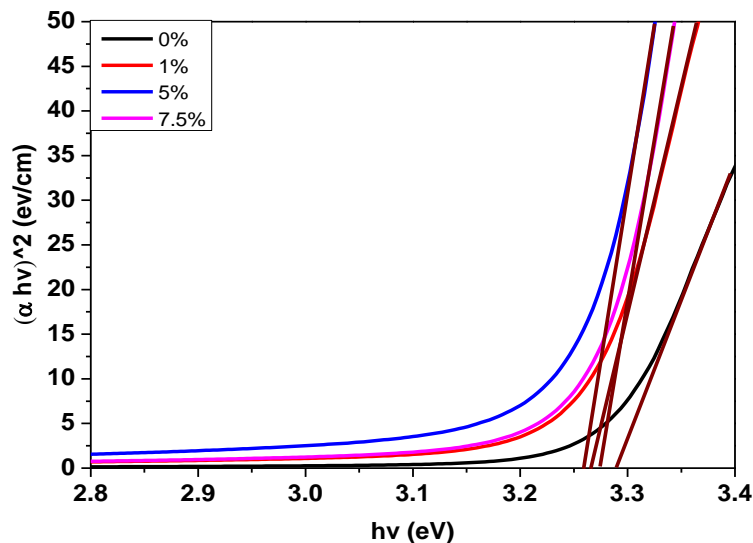


Figure III. 60: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon pour les films minces de FZO.

[F] %	E_g (eV)	Eu (meV)
0	3.28	101
1	3.26	144
5	3.25	147
7.5	3.27	119

Tableau III. 19 : Valeurs de E_g et Eu à différentes tenures de dopage en F.

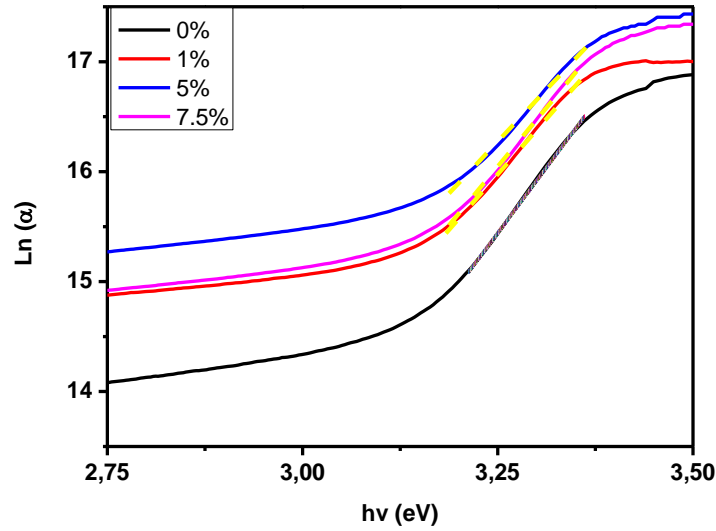


Figure III. 61 : Estimation de l'énergie d'Urbach des couches minces FZO : tracé $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de (hv) .

La Figure III. 62 montre que les valeurs de Eu sont comprise entre 101 et 147 meV. Ce désordre augmente de 101 meV à 147 meV en fonction de l'augmentation de la concentration du fluor de 0% à 5%. Puis il diminue rapidement jusqu'à 119 meV. De plus, il est clair que la variation de Eu est inversement proportionnel à E_g , ceci confirme bien que la largeur de la bande interdite est contrôlée par le désordre.

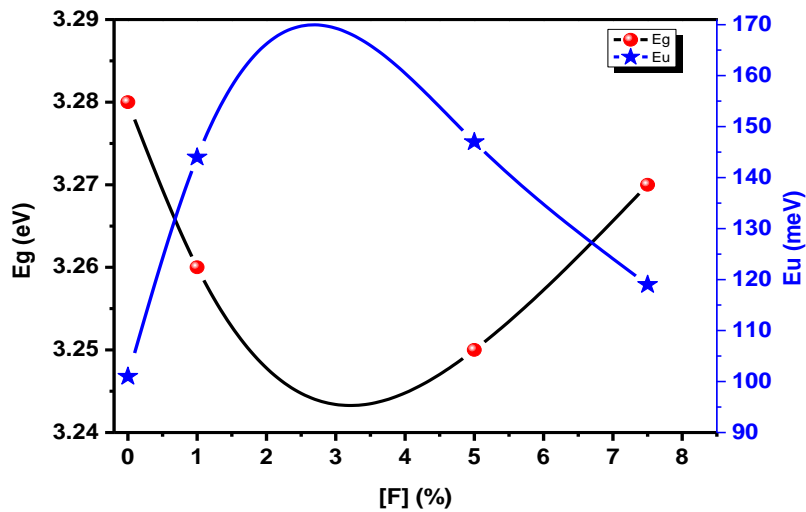


Figure III. 62 : L'évolution de E_g et Eu en fonction de concentration du dopant F.

IV. CONCLUSION :

Dans ce troisième chapitre, nous avons exposé les résultats expérimentaux sur les couches minces d'oxyde de zinc élaborées par procédé spray pyrolyse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons porté un intérêt particulier à l'influence de la concentration de la solution et de la température de substrat sur les propriétés physiques et électriques de films ZnO purs. De manière générale, nous avons décelé une nette amélioration de la cristallinité ainsi qu'une bonne homogénéité des films avec une augmentation de la taille des cristallites. Une amélioration de la transmittance et un large gap a été observée à une température de dépôt 350°C et pour des molarités inférieure ou égale à 0.2 mol.

Aussi, en se basant sur ces résultats obtenus, la température de dépôt 350°C et la molarité ≤ 0.2 mol, sont adoptées dans cette deuxième partie de notre travail afin d'étudier l'effet du dopage par l'aluminium (Al) et le fluor (F) sur les films minces du dioxyde de zinc (ZnO) déposés par spray pyrolyse. Nous avons constaté que les films minces AZO élaborés par un taux de dopage de 7.5%, montre une haute transparence dans la gamme visible (93%), une large bande interdite (3.44 eV), une faible résistivité électrique (50 Ω cm). Ils disposent également d'une épaisseur répondant aux exigences des utilisations de cellules solaires avec une grande valeur du facteur de mérite ($99 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$) par rapport aux films FZO.

L'ensemble de ces résultats obtenus met en évidence que le film préparé à 350°C et une molarité 0.1 mol et dopé à 7% en aluminium, offre ainsi de bonnes potentialités pour l'impliqué comme couche fenêtre optique (TCO) dans les cellules solaires à base de CZTS.

Références

- [1] **B. Salah**, "Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse," *Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri Constantine 1*, 2015.
- [2] **L. Xu, G. Zheng, J. Miao, and F. Xian**, "Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 19, pp. 7760-7765, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.137>
- [3] **M. Baneto, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, and A. Duta**, "Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Ceramics International*, vol. 40, no. 6, pp. 8397-8404, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.048>

- [4] **L. Yang**, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu," Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2012. .
- [5] **M. Kumar, A. Kumar, A. J. A. a. m. Abhyankar, and interfaces**, "Influence of texture coefficient on surface morphology and sensing properties of w-doped nanocrystalline tin oxide thin films," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 6, pp. 3571-3580, 2015. doi: <https://doi.org/10.1021/am507397z>
- [6] **N. R. Panda, B. S. Acharya, P. Nayak, and B. P. Bag**, "Studies on growth morphology, UV absorbance and luminescence properties of sulphur doped ZnO nanopowders synthesized by the application of ultrasound with varying input power," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, no. 2, pp. 582-589, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.08.007>
- [7] **T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell**, "Raman Effect in Zinc Oxide," *Physical Review*, vol. 142, no. 2, pp. 570-574, 1966. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>
- [8] **Y. Song, S. Zhang, C. Zhang, Y. Yang, and K. Lv**, "Raman Spectra and Microstructure of Zinc Oxide irradiated with Swift Heavy Ion," *Crystals*, vol. 9, no. 8, 2019. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst9080395>
- [9] **B. Cao, W. Cai, H. Zeng, and G. J. J. o. a. p. Duan**, "Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 7, p. 073516, 2006. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2188132>
- [10] **T. M. Hammad, J. K. Salem, R. G. Harrison, R. Hempelmann, and N. K. J. J. o. M. S. M. i. E. Hejazy**, "Optical and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* vol. 24, no. 8, pp. 2846-2852, 2013. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1181-7>
- [11] **A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and L. J. J. o. M. S. M. i. E. Guerbous**, "Structural, morphological and optical properties of undoped and Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 11, pp. 4967-4974, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2259-6>
- [12] **L. J. Zhuge, X. M. Wu, Z. F. Wu, X. M. Yang, X. M. Chen, and Q. Chen**, "Structure and deep ultraviolet emission of Co-doped ZnO films with Co₃O₄ nano-clusters," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 120, no. 2, pp. 480-483, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.036>
- [13] **K. A. Alim, V. A. Fonoberov, and A. A. J. A. P. L. Balandin**, "Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots," *Applied Physics Lette*, vol. 86, no. 5, p. 053103, 2005. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1861509>
- [14] **R. Cuscó et al.**, "Temperature dependence of Raman scattering in ZnO," *Physical Review B*, vol. 75, no. 16, p. 165202, 2007. doi: [10.1103/PhysRevB.75.165202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202)

- [15] **C.-L. Lin, F.-H. Wang, H.-S. Jhuang, and C.-F. Yang**, "Effects of different annealing temperatures on the physical, optical, and electrical characteristics and chemical bonds of Ga and F Co-doped ZnO films," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 6331-6342, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.046>
- [16] **T. R. Rao et al.**, "Correlation between physical and structural properties of Co²⁺ doped mixed alkali zinc borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 18, pp. 3373-3380, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.004>
- [17] **A. A. M. Farag, M. Cavaş, F. Yakuphanoglu, and F. M. Amanullah**, "Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 30, pp. 7900-7908, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.009>
- [18] **I. S. Yahia, A. A. M. Farag, M. Cavas, and F. Yakuphanoglu**, "Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films," *Superlattices and Microstructures*, vol. 53, pp. 63-75, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.09.008>
- [19] **Y. Benkheta**, "Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications," Doctoral thesis, University Mohamed Khider of Biskra, 2019.
- [20] **F. Zahedi, R. Dariani, and S. J. B. o. M. S. Rozati**, "Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: effect of precursor concentration," *Bulletin of Materials Science*, vol. 37, no. 3, pp. 433-439, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0696-8>
- [21] **F. Urbach**, "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids," *Physical Review*, vol. 92, no. 5, pp. 1324-1324, 1953. doi: [10.1103/PhysRev.92.1324](https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324)
- [22] **W.-D. Park**, "Structural, Optical and Photoconductive Properties of Chemically Deposited Nanocrystalline CdS Thin Films," (in En), *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 12, no. 4, pp. 164-168, 2011. doi: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.4.164>
- [23] **A. Arif, O. Belahssen, S. Gareh, and S. Benramache**, "The calculation of band gap energy in zinc oxide films," *Journal of Semiconductors*, vol. 36, no. 1, p. 013001, 2015. doi: 10.1088/1674-4926/36/1/013001
- [24] **S. Roguai, A. Djelloul, C. Nouveau, T. Souier, A. A. Dakhel, and M. Bououdina**, "Structure, microstructure and determination of optical constants from transmittance data of co-doped Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (MAl, Cu, Cd, Na) films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 599, pp. 150-158, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.080>
- [25] **A. Mhamdi, B. Ouni, A. Amlouk, K. Boubaker, and M. Amlouk**, "Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO

- semiconductor layers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, pp. 810-822, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.080>
- [26] **S. Zargou, S. C. Sari, A. Senoudi, M. Aida, N. Attaf, and I. J. J. M. E. S. Hakem**, "Effect of solution flow rate on growth and characterization of nanostructured ZnO thin films deposited using spray pyrolysis," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, no. 9, pp. 3134-3147, 2016.
- [27] **A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar, and M. S. Aida**, "Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 12, no. 6, pp. 207-211, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2009.12.002>
- [28] **T. Prasada Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. R. Barman, and C. Sanjeeviraja**, "Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 9, pp. 2226-2231, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016>
- [29] **C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, and C.-H. Tsai**, "Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, no. 1, pp. 126-130, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.100>
- [30] **G. J. J. o. A. P. Haacke**, "New figure of merit for transparent conductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 9, pp. 4086-4089, 1976. doi: <https://doi.org/10.1063/1.323240>
- [31] "P. D. F. J. P. D. F. ICDD, Newtown Square, Pennsylvania, USA, "International centre for diffraction data," 1997."
- [32] **M. Othmane et al.**, "Modulation of Physical Properties of Sprayed ZnO Thin Films by Substrate Temperature for Optical Applications," *International Journal of Nanoscience*, vol. 15, no. 01n02, p. 1650007, 2016. doi: <https://doi.org/10.1142/S0219581X16500071>
- [33] **S. Rahmane**, "ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON," Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [34] **R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado**, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, no. 3, pp. 497-504, 2003. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01917-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01917-6)
- [35] **N. A. Bakr, Z. T. Khodair, and A. M. J. I. J. o. A. E. R. Saleh**, "Effect of Substrate Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by APCVD Technique," *Journal of Applied Engineering Research*, vol. 13, no. 12, pp. 10796-10803, 2018.

- [36] **J. Diaz-Reyes, R. Castillo-Ojeda, J. Flores-Mena, and J. J. M. O. P. L. Martínez-Juárez**, "Structural and optical characterization of ZnO nanofilms deposited by CBD- Al_2W_3 ," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 1766, no. 1, pp. 151-158, 2015. doi: <https://doi.org/10.1557/opl.2015.422>
- [37] **M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, and T. J. J. o. R. S. Srećković**, "Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders," *Wiley Online Library*, vol. 41, no. 9, pp. 914-921, 2010. doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
- [38] **G. Marinov, V. Strijkova, M. Vasileva, V. Madjarova, N. Malinowski, and T. J. A. i. C. M. P. Babeva**, "Effect of substrate temperature on the microstructural, morphological, and optical properties of electrosprayed ZnO thin films," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2018, 2018. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/8957507>
- [39] **D. Rusu, G. Rusu, and D. J. A. P. P. Luca, A.**, "Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films," *Acta Physica Polonica A*, vol. 119, no. 6, 2011.
- [40] **W. H. Koo et al.**, "Relationship between optical properties and microstructure of CeO₂-SiO₂ composite thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22, no. 5, pp. 2048-2051, 2004. doi: <https://doi.org/10.1116/1.1782638>
- [41] **Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu, and Y. Y. Wang**, "Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films," *Applied Surface Science*, vol. 241, no. 3, pp. 303-308, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.056>
- [42] **D. Perednis and L. J. J. J. o. e. Gauckler**, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of Electroceramics* vol. 14, no. 2, pp. 103-111, 2005. doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- [43] **C. E. Kim et al.**, "Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 22, pp. 6304-6307, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.042>
- [44] **M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, M. M. Zahidi, Z. Khusaimi, and M. R. Mahmood**, "Influence of various sol concentrations on stress/strain and properties of ZnO thin films synthesised by sol-gel technique," *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 102-109, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.095>
- [45] **L. Hadjeris et al.**, "Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, no. 3, p. 035006, 2009. doi: 10.1088/0268-1242/24/3/035006
- [46] **Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. J. J. o. a. p. Granqvist**, "Optical properties of sputter-deposited ZnO: Al thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 10, pp. 5117-5131, 1988. doi: <https://doi.org/10.1063/1.342419>
- [47] **A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams**, "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO," *Physical Review B*, vol. 25, no. 12, pp. 7836-7839, 1982. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7836>

- [48] **J. Lu et al.**, "Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO: Al films," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 8, p. 083705, 2007. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2721374>
- [49] **D. C. Look**, "Recent advances in ZnO materials and devices," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 80, no. 1, pp. 383-387, 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00604-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00604-8)
- [50] **F. Bouaichi et al.**, "The synthesis and characterization of sprayed ZnO thin films: As a function of solution molarity," *Main Group Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 57-66, 2016. doi: 10.3233/MGC-150183
- [51] **S. Boulmelh and L. J. S. I. Saci**, "Structural, morphological, composition and optical properties of undoped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method: effect of solution concentrations," *Spectroscopy Letters*, vol. 51, no. 10, pp. 524-530, 2018. doi: <https://doi.org/10.1080/00387010.2018.1522355>
- [52] **Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, and X. C. Ma**, "Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 10, pp. 2922-2926, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.104>
- [53] **K. Hoggas, C. Nouveau, A. Djelloul, and M. J. A. P. A. Bououdina**, "Structural, microstructural, and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO thin films grown onto glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis," *Applied Physics A*, vol. 120, no. 2, pp. 745-755, 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9252-7>
- [54] **E. N. Cho, S. Park, and I. Yun**, "Spectroscopic ellipsometry modeling of ZnO thin films with various O₂ partial pressures," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 6, pp. 1606-1610, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.05.030>
- [55] **T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. J. J. o. A. P. Yamamoto**, "Ingrain and grain boundary scattering effects on electron mobility of transparent conducting polycrystalline Ga-doped ZnO films," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 12, p. 123534, 2010. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3447981>
- [56] **H. Makino et al.**, "Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of Ga-doped ZnO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1386-1389, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.093>
- [57] **J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. J. A. P. L. Ballif**, "Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 14, p. 142107, 2007. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2719158>
- [58] **J. Nomoto, H. Makino, and T. J. J. o. A. P. Yamamoto**, "Carrier mobility of highly transparent conductive Al-doped ZnO polycrystalline films deposited by radio-frequency, direct-current, and radio-frequency-superimposed direct-current magnetron sputtering: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 4, p. 045304, 2015. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4906353>

- [59] **G.-X. Liang, P. Fan, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, and Z.-H. J. J. o. e. m. Zheng**, "The influence of film thickness on the transparency and conductivity of Al-doped ZnO thin films fabricated by ion-beam sputtering," *Journal of Electronic Materials* volume, vol. 40, no. 3, pp. 267-273, 2011. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1503-y>
- [60] **B. Sarma, D. Barman, and B. K. Sarma**, "AZO (Al:ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide," *Applied Surface Science*, vol. 479, pp. 786-795, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.146>
- [61] **C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, and K. Maabong**, "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications," *Ceramics International*, vol. 37, no. 2, pp. 555-560, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.042>
- [62] **S. Benramache and B. Benhaoua**, "Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique," *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, no. 6, pp. 1062-1070, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.08.006>
- [63] **S. Abed, M. S. Aida, K. Bouchouit, A. Arbaoui, K. Iliopoulos, and B. Sahraoui**, "Non-linear optical and electrical properties of ZnO doped Ni Thin Films obtained using spray ultrasonic technique," *Optical Materials*, vol. 33, no. 6, pp. 968-972, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.018>
- [64] **Y. Caglar, S. Ilcan, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu**, "Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, no. 3, pp. 1113-1119, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.035>
- [65] **M. Vadivel, R. R. Babu, and K. J. I. J. o. C. T. R. Ramamurthi**, "Studies on the structural, optical and magnetic properties of al doped ZnO nanoparticles," *Int.J. ChemTech Res*, vol. 7, no. 3, pp. 1206-1211, 2014.
- [66] **X.-Y. Li et al.**, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering," *Optics Communications*, vol. 282, no. 2, pp. 247-252, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.10.003>
- [67] **Y. Caglar, M. Caglar, and S. Ilcan**, "Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO:Al films," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 3, pp. 963-968, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.12.017>
- [68] **P. d. S. Erica et al.**, "Al-doping effect on the surface morphology of ZnO films grown by reactive RF magnetron sputtering," *Materials Sciences and Applications*, vol. 2013, 2013. doi: [10.4236/msa.2013.412096](https://doi.org/10.4236/msa.2013.412096)
- [69] **A. Sukee, E. Kantarak, and P. Singjai**, "Preparation of Aluminum doped Zinc Oxide Thin Films on Glass Substrate by Sparking Process and Their Optical and Electrical Properties," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 901, p. 012153, 2017. doi: [10.1088/1742-6596/901/1/012153](https://doi.org/10.1088/1742-6596/901/1/012153)

- [70] **M. Tzolov et al.**, "Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 379, no. 1, pp. 28-36, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01413-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01413-9)
- [71] **Y. Liu et al.**, "Effect of Al doping on the visible photoluminescence of ZnO nanofibers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, no. 2, pp. 772-776, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.067>
- [72] **T.-L. Phan et al.**, "Influence of Mn doping on structural, optical, and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanorods," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 4, p. 044910, 2010. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3478709>
- [73] **X. J. Yin, G. R. Lai, J. S. Chen, and J. S. Kao**, "Conductivity enhancement in transparent ZnO films via Al-doping produced by CW-CO₂ laser-induced evaporation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 90, no. 3, pp. 239-246, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03150-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03150-7)
- [74] **B. C. Mohanty, Y. H. Jo, D. H. Yeon, I. J. Choi, and Y. S. J. A. P. L. Cho**, "Stress-induced anomalous shift of optical band gap in ZnO: Al thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 6, p. 062103, 2009. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3202399>
- [75] **S. Benramache, B. Benhaoua, and H. J. J. o. N. i. c. Bentrach**, "Preparation of transparent, conductive ZnO: Co and ZnO: In thin films by ultrasonic spray method," *Journal of Nanostructure in Chemistry* vol. 3, no. 1, pp. 1-7, 2013. doi: <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-54>
- [76] **B. Pejova**, "The Urbach–Martienssen absorption tails in the optical spectra of semiconducting variable-sized zinc selenide and cadmium selenide quantum dots in thin film form," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 119, no. 3, pp. 367-376, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.064>
- [77] **S. Sebastian and M. A. J. B. o. M. S. Khadar**, "Optical properties of 60B₂O₃-(40-x)PbO-xMCl₂ and 50B₂O₃-(50-x)PbO-xMCl₂ (M= Pb, Cd) glasses," *Bulletin of Materials Science*, vol. 27, no. 2, pp. 207-212, 2004. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02708506>
- [78] **F. Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, and B. Benyoucef**, "Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 616, pp. 312-318, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.086>
- [79] **P. M. Ratheesh Kumar, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, F. Singh, and D. K. Avasthi**, "Effect of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of ZnO thin films," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 117, no. 3, pp. 307-312, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.040>
- [80] **H. Abdelkader, Y. Fayssal, D. Warda, A. Nadhir, A. M. J. N. Salah, and Technology**, "Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO: Al élaborées par spray ultrasonique," *Nature & Technologie*, no. 6, p. 25, 2012.

- [81] **F. Chouikh, Y. Beggah, M. J. I. J. o. T. F. S. Salah Aida, and Technology**, "Physical Properties of Undoped and Doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis for Photovoltaic Application," *International Journal of Thin Film Science and Technology* vol. 3, no. 2, p. 4, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.12785/ijfst/030204>
- [82] **S. Mondal, S. Bhattacharyya, and P. J. P. Mitra**, "Effect of Al doping on microstructure and optical band gap of ZnO thin film synthesized by successive ion layer adsorption and reaction," *Pramana - J Phys*, vol. 80, no. 2, pp. 315-326, 2013. doi: <https://doi.org/10.1007/s12043-012-0463-6>
- [83] **A. Douayar, R. Diaz, P. Prieto, and M. Abd-Lefdil**, "Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Sprayed Thin Films Doped with Fluorine," *Advanced Materials Research*, vol. 324, pp. 253-256, 2011. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.324.253>
- [84] **A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, and J. Rickards**, "Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 333, no. 1, pp. 196-202, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00851-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00851-7)
- [85] **S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu**, "Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, Part 1, pp. 2353-2359, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.111>
- [86] **T. Hurma and M. Caglar**, "Effect of anionic fluorine incorporation on structural, optical and electrical properties of ZnO nanocrystalline films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 110, p. 104949, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104949>

Chapitre IV

Simulation numérique de la cellule CZTS sur **SCAPS-1D.**

I. INTRODUCTION :

Les dispositifs optoélectroniques ont reçu une grande attention au cours de ces dernières années, car ils sont des composants clés de plusieurs systèmes optiques et électroniques. Parfois, la complexité des mécanismes physiques au sein de ces dispositifs fait de la modélisation numérique l'une des méthodes essentielles pour l'analyse des performances et l'optimisation avant de passer à l'étape de la conception. Donc, la modélisation numérique est un programme de simulation informatique qui utilise des modèles mathématiques complexes et aide à fournir des solutions analytiques pour la mise en œuvre d'un système physique.

Il est admis que les cellules photovoltaïques sont constituées des matériaux sous forme de plusieurs couches minces empilées l'une sur l'autre. Ces couches sont régies par des équations très complexes, où le nombre de paramètres modifiables dans un modèle de cellule solaire particulier peut dépasser la cinquantaine [1-3], ce qui nécessite un outil de simulation qui permet d'imiter le fonctionnement du système réel. Plusieurs logiciels de calcul et de simulation ont été développés par la communauté des chercheurs dans ce domaine. On peut citer les logiciels : Analysis of Microelectronics and Photonics Structures (AMPS-1D), Personal Computer One Dimensional (PC-1D), Advanced Semiconductor Analysis (ASA), SILVACO (Silicon Valley Corporation) et Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D), etc...

Par ailleurs, un meilleur logiciel de simulation est celui qui peut traiter efficacement le problème de recombinaison dans les interfaces, prendre en compte les défauts dans de différentes couches et calcule et simule les mesures électro-optiques dans des conditions d'éclairage et d'obscurité, comme les caractéristiques I(V) et la réponse spectrale.

Dans ce chapitre nous allons utiliser le logiciel SCAPS-1D version 3.3.07, il peut être téléchargé gratuitement du site <http://scaps.elis.ugent.be/>, pour simuler et optimiser une cellule solaire n-ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/CZTSe /Mo, à comme couche fenêtre le matériau n-ZnO/i-ZnO. Un aperçu sur le logiciel et sur son mode d'utilisation sera présenté. En revanche, pour concrétiser nos résultats de simulation une étude bibliographique sur les paramètres expérimentaux des différentes couches de la cellule (CZTS, CdS, etc) sera menée et validée. Par ailleurs, nous allons optimiser les effets majeurs qui influent sur les performances de la cellule solaire tels que l'épaisseur de la couche absorbeur, la concentration de porteurs et le gap optique. Enfin, pour améliorer le rendement de la cellule un ajout d'une couche BSF avec une optimisation de ses paramètres sera également étudié.

II. DESCRIPTION DU LOGICIEL SCAPS-1D :

II.1 Bref aperçu sur le SCAPS-1D :

SCAPS est un logiciel développé en Belgique à l'Université de Gand en 1996. De nombreux chercheurs comme Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Stefaan Degraeve, Johan Verschraegen ont participé à son déploiement [4]. SCAPS a été conçu avec la capacité de modéliser des systèmes photovoltaïques minces, il repose sur les équations de base des semi-conducteurs et permet de gérer jusqu'à sept couches de matériaux différents, en plus de deux contacts métalliques. Ce programme offre la possibilité de visualiser et de modifier séparément toutes les propriétés physiques des films utilisés. Comme il offre d'éventualité de saisir des données expérimentales en les téléchargeant dans des fichiers spécifiques.

Par ailleurs, ce programme simule plusieurs données liées à la cellule photovoltaïque, caractéristique $J-V$, la réponse spectrale (QE), le rendement (PCE), le facteur de remplissage (FF), le courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}), etc.

II.1.1 Présentation du logiciel SCAPS-1D :

Au cours de cette étude, nous avons utilisé le SCAPS3.3.07 et suivre le protocole de simulation suivant :

En double-cliquant sur l'icône SCAPS3.3.07.EXE, la fenêtre du panneau d'action apparaît (voir **Figure IV. 1**). Ce panneau est constitué de plusieurs blocs numérotés de 1 à 6, chacun d'eux accomplit une action bien déterminée.

- ① *Set problem* (définir du problème) : au moyen de ce bouton, nous pouvons définir notre problème ainsi que la géométrie, les matériaux et toutes les propriétés de la cellule solaire.
- ② *Action* (action) : à travers ce bloc nous indiquons la mesure ou bien les caractéristiques à simuler, telles que : la caractéristique I-V, le flux quantique ($\Phi(E)$).
- ③ *Illumination* (Éclairage) : permet de sélectionner les conditions d'éclairage ou d'obscurité et de définir les paramètres du spectre.
- ④ *Working point* (Point de travail) : Cette section permet de fixer les valeurs utilisées au cours du travail comme la température, résistance série et résistance shunt
- ⑤ *Calculate* (calculer) : ce bloc permet d'établir plusieurs calculs à travers de différents boutons tels que, single short, batch et curve fitting. De plus, il admet un affichage des résultats sous forme graphiques ou datas.

- ⑥ *Results of calculation* (Résultats de calcul) : Ce bloc est dédié à la présentation des résultats de la simulation sous forme graphique tels que (I-C, C-V, C-f, etc.).

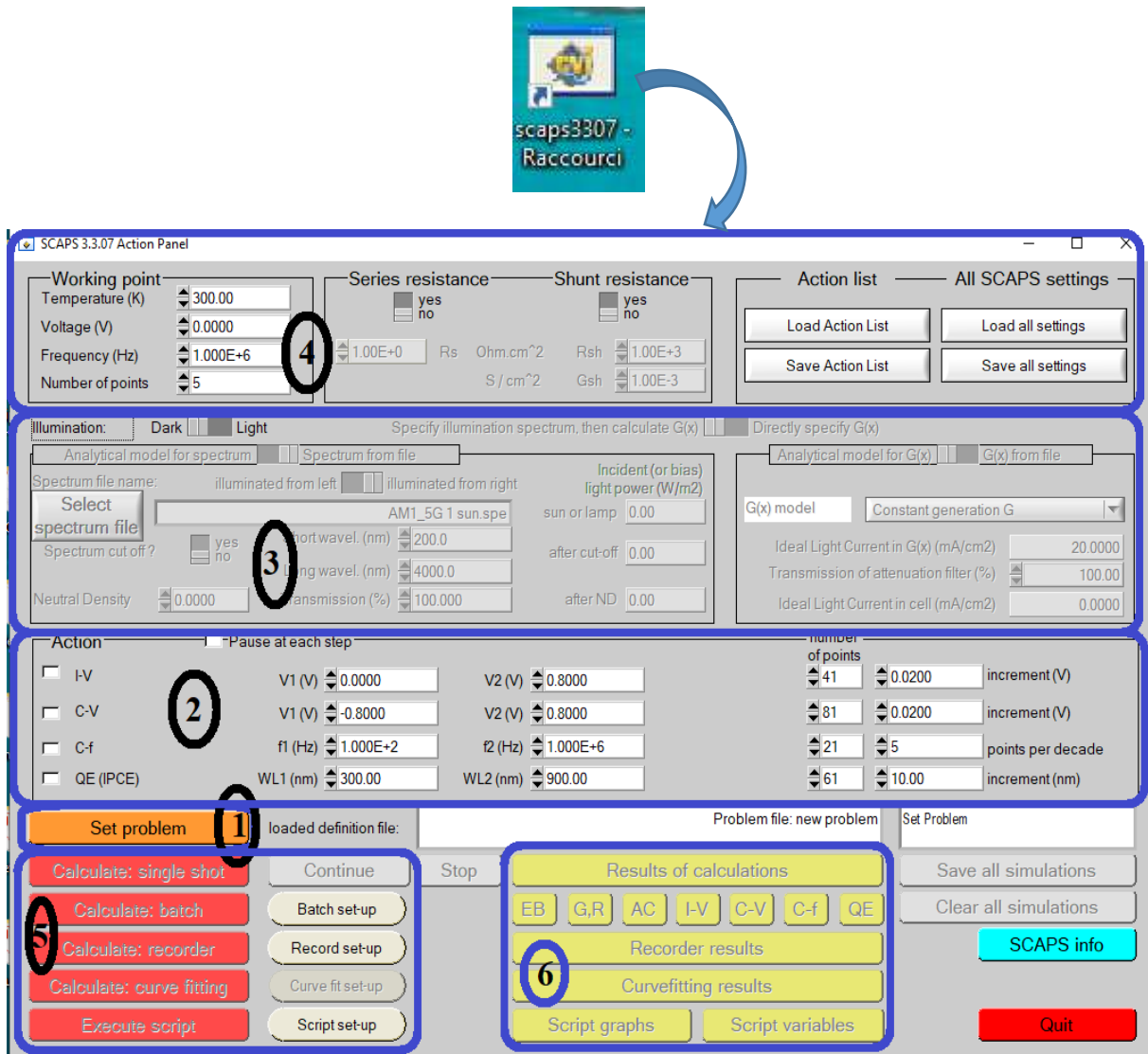


Figure IV. 1 : Fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.

III. ÉDITION D'UNE CELLULE SUR SCAPS-1D :

Quand on clique sur le bouton 'Set problem' (voir **Figure IV. 1**) le panneau 'solar cell definition panel' s'affichera (voir **Figure IV. 2**). Comme son nom l'indique, c'est à partir de ce panneau que nous pouvons définir notre cellule solaire à simuler.

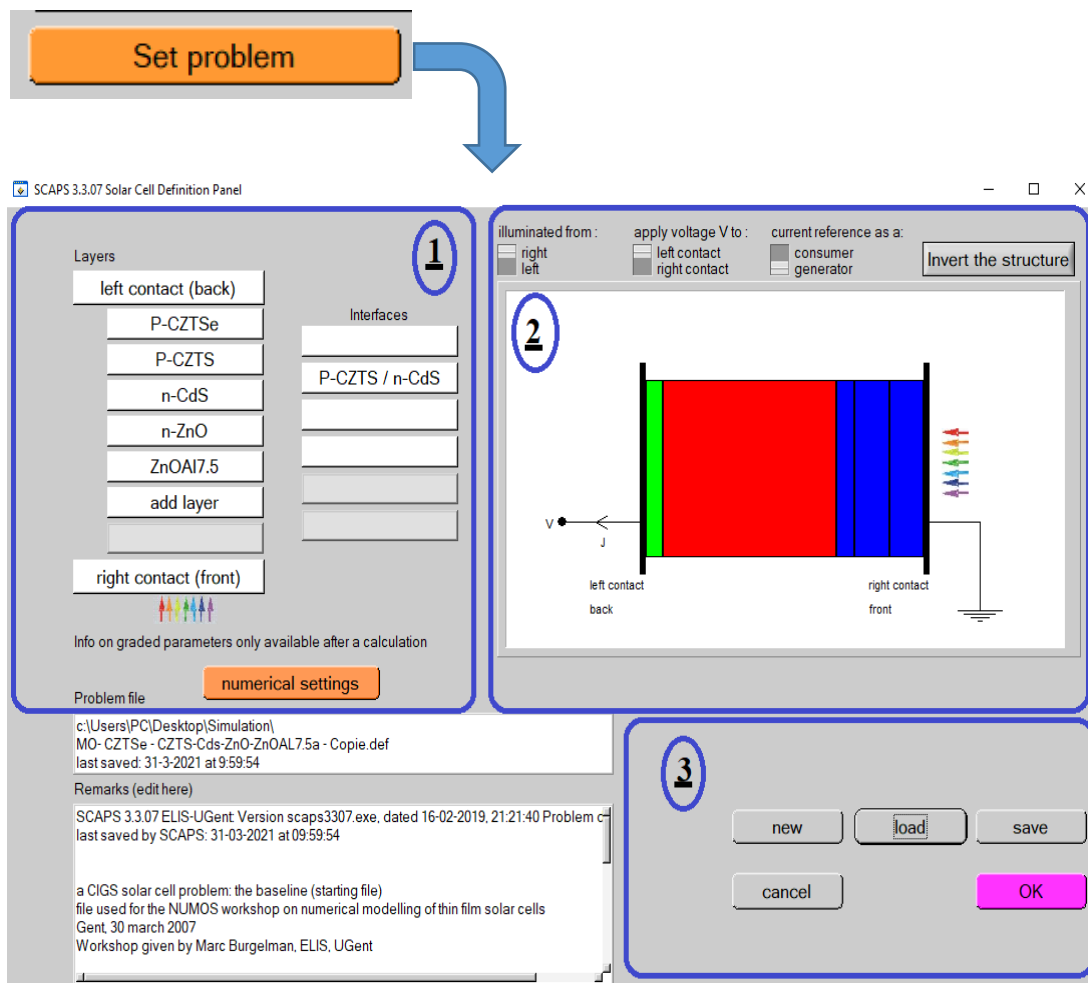


Figure IV. 2 : Panneau de définition du problème.

① Cet emplacement permet de simuler jusqu' à 7 couches empilées l'une sur l'autre. Il offre également la possibilité de définir les propriétés optiques et électriques des couches (Eg, l'affinité électrique, la mobilité des électrons et des trous, la concentration des porteurs libres, etc.) (voir **Figure IV. 3**). De plus, on introduit éventuellement au niveau des interfaces des défauts (centres de piégeages), ils peuvent être uniformes ou non uniformes, discrets, avec des distributions gaussiennes, accepteurs, donneurs, neutres, etc. Comme on peut définir des transitions de porteurs entre les différents niveaux d'énergie de pièges (**Figure IV. 4**). En outre, des couches peuvent être additionnées par un simple clic sur le bouton "add layer".

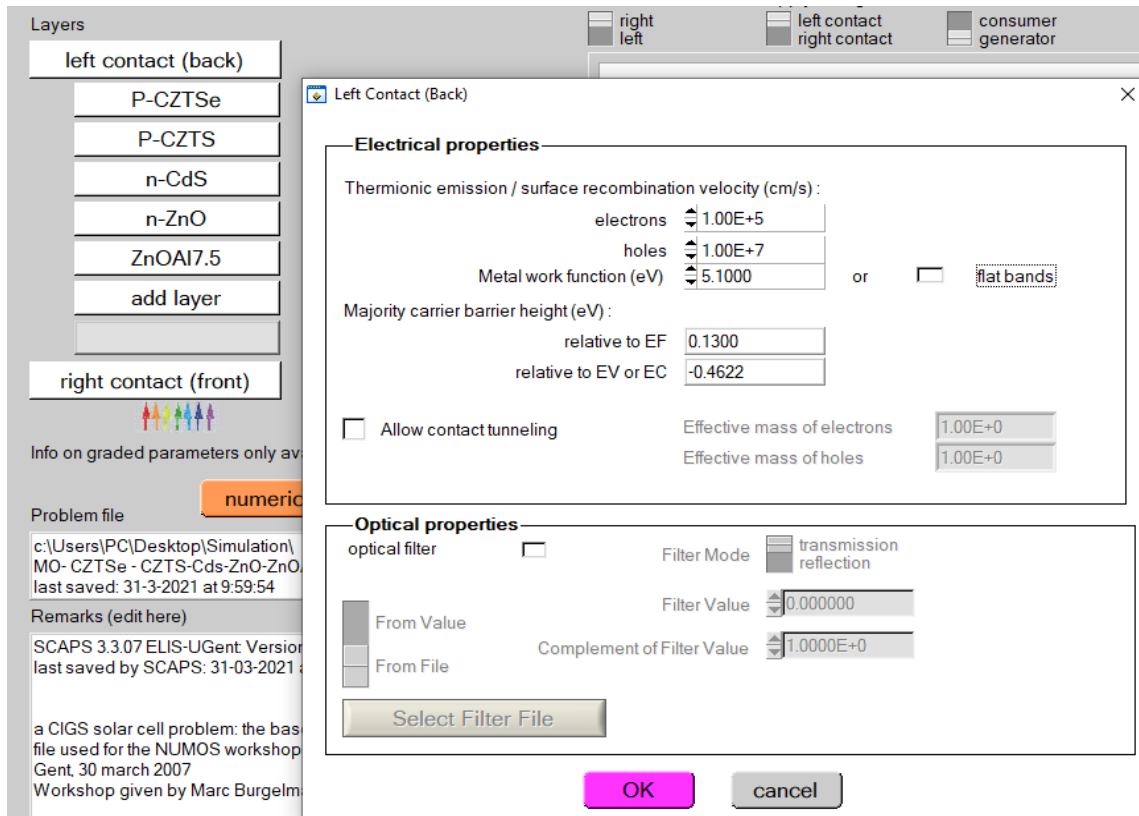


Figure IV. 3: Panneau de modification des propriétés des contacts métalliques.

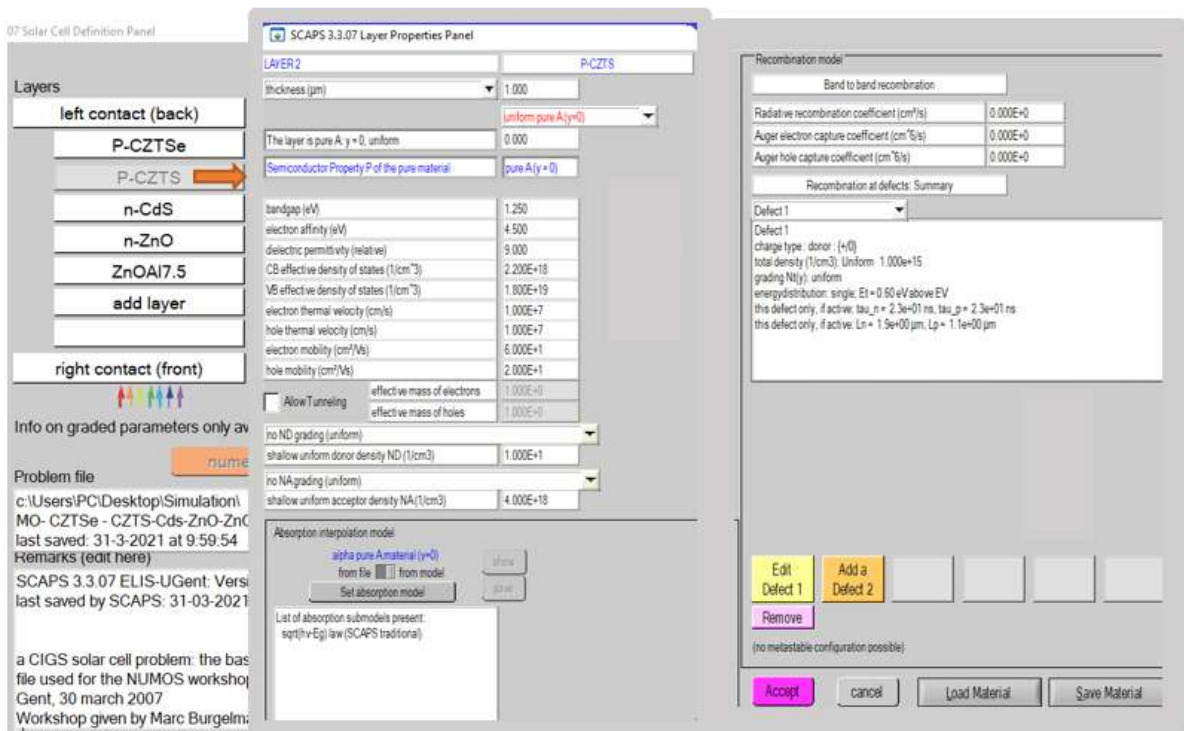


Figure IV. 4 : Propriétés de la couche ajoutée.

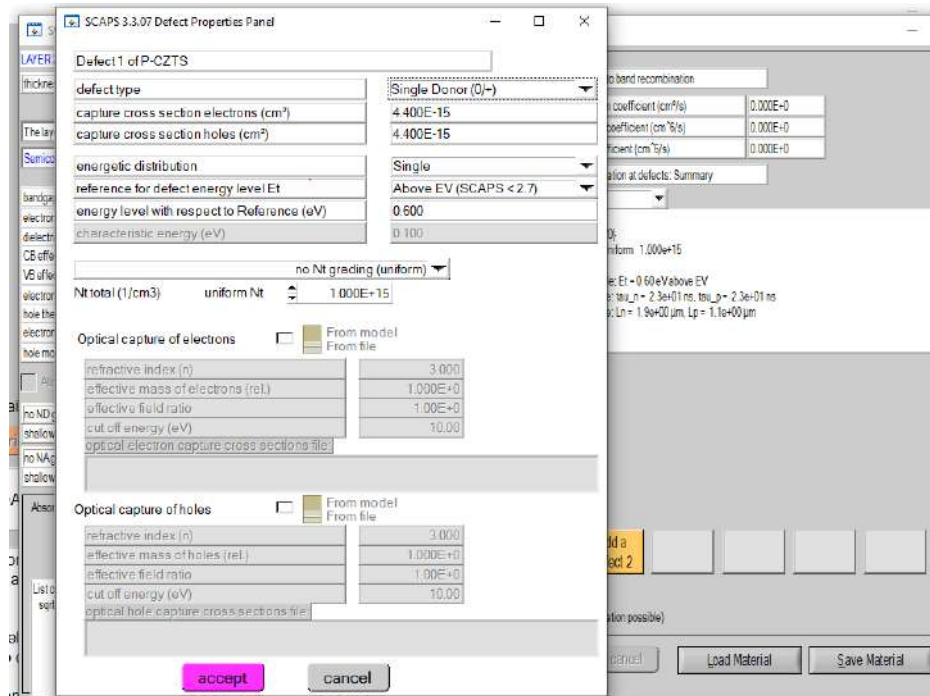


Figure IV. 5 : Fenêtre d'ajouter ou de supprimer des défauts.

Dès que les couches ajoutées de la cellule sont définies numériquement, un schéma symbolique de la structure modélisée est représenté sur l'emplacement (2) (voir Figure IV. 2). De plus, le choix de la face à éclairer (droite ou gauche), la tension appliquée (contact avant ou contact arrière) et le courant de référence sont également prédestinés sur le même emplacement.

Par ailleurs, l'environnement Scaps permet de créer, d'ajouter et de sauvegarder de nouvelles structures à sa bibliothèque à l'aide des instructions "New", "Load" et "Save" respectivement (voir Figure IV. 2 emplacement (3)). De plus, les boutons "ok" et "cancel", permettent de renvoyer l'utilisateur à l'interface de démarrage du SCAPS-1D et de quitter l'interface.

IV. STRUCTURE DE LA CELLULE MODELISEE ET PARAMETRES DE SIMULATION :

IV.1 Structure modélisée :

La Figure IV. 6 représente la structure de la cellule à base de CZTS qu'on a simulée sous environnement SCAPS-1D. Cette structure est principalement constituée de :

- (1) Contact avant : Sous forme de grille métallique.

- (2) Fenêtre optique : composée deux couches minces à base d'oxyde de zinc, l'une dopée (i-ZnO) et l'autre dopée en aluminium (n^+ -ZnO). Ces couches ont été élaborée et optimisée (voir chapitre II).
- (3) Couche tampon : nous avons choisi le sulfure de cadmium (CdS) de type n.
- (4) Couche absorbante : CZTS de type p.
- (5) CZTSe : Couche BSF.
- (6) Contact arrière : un contact ohmique.

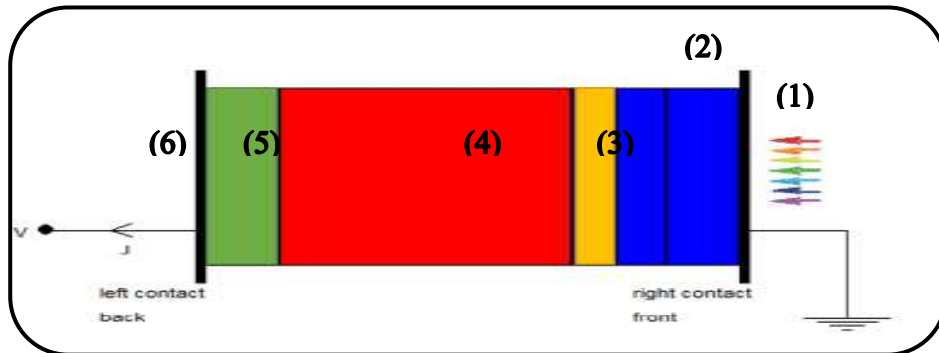


Figure IV. 6 : Schéma symbolique de la structure modélisée par SCAPS 1-D.

IV.2 Paramètres de la cellule utilisée, (n-ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/CZTSe/Mo) :

Pour obtenir un résultat de simulation qui reflète une réponse réelle d'une cellule solaire fabriquée en laboratoire il est préférable d'utiliser des paramètres issus de l'expérimental. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre présent chapitre.

- Dans un premier temps, nous avons utilisé tous les paramètres (électriques et optiques) déjà optimisés (voir chapitre II) pour les films minces ZnO purs et dopés en aluminium afin, de former la couche fenêtre en bicouche de notre cellule solaire (n-ZnO/i-ZnO).
- Dans un second temps, et après une longue étude bibliographique ainsi que plusieurs essais de simulation, les paramètres des autres couches CdS/CZTS/CZTSe/Mo ont été propres aux cellules expérimentales (réalisées en laboratoire) et qui ont atteints les plus hauts rendements de conversion issus de la littérature [5-7].

Les paramètres employés dans la simulation sont donnés sur les deux tableaux (**Tableau IV. 1** et **Tableau IV. 2**). En revanche, nous notons que le coefficient d'absorption (α) des deux couches fenêtres a été tracée en fonction de ($h\nu$) (voir **Figure IV. 7**) puis, les résultats ont été chargés sous forme fichier data et sauvegarder dans le répertoire de SCAPS sous l'extension. abs, dans notre cas nous avons sauvegardé les deux fichiers (i-ZnO. abs) et (AZO_7.5%. abs) qui représentent les valeurs de film intrinsèque de ZnO déposé à 0.1M /350°C et dopé Al à 7.5% respectivement.

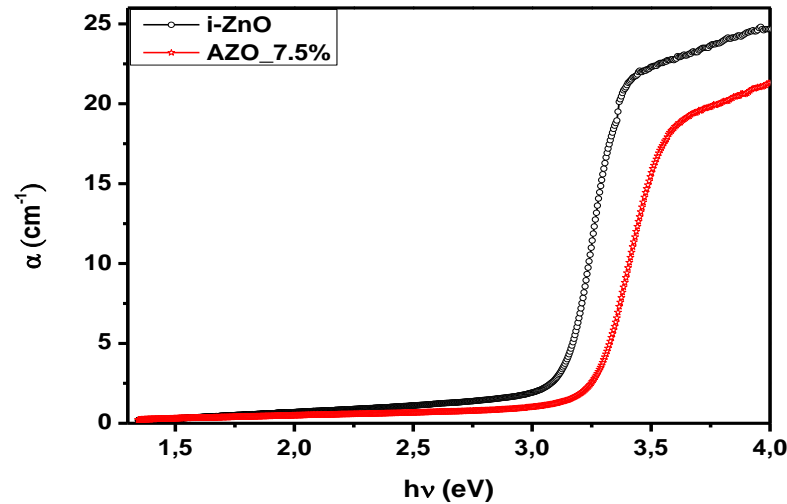


Figure IV. 7 : Coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ des deux couches *i*-ZnO et AZO.

	CZTS	Cds/CZTS
Densité (cm ⁻³)	10 ⁺¹⁵	10 ⁺¹²
Section de capture d'électron (cm ⁺²)	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁸
Section de capture du trou (cm ⁺²)	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁸

Tableau IV. 1 : Paramètres des défauts utilisés dans la simulation [7-9].

Paramètres	Couches BSF p-CZTSe	Absorbeur p-CZTS	Tampon n-CdS	Fenêtre i ZnO	Fenêtre ZnO:Al
Épaisseur de la couche W (µm)	0.5	3	0.1	0.2	0.218
Permittivité relative ϵ_r	x9	10	10	10	10
Énergie du gap, E_g (eV)	1.4	1.4	2.45	3.3	3.44
Affinité électronique, χ (eV)	4.1	4.5	4.45	4.4	4.55
Densité d'état effective des électrons, N_C (cm ⁻³).	2×10^{18}	2×10^{18}	2×10^{18}	2.2×10^{18}	4×10^{18}
Densité d'état effective des trous, N_V (cm ⁻³).	1.8×10^{19}	2×10^{18}	1.5×10^{19}	1.8×10^{19}	9×10^{18}
Mobilité des électrons μ_e (cm ² /Vs)	1.4×10^2	50	50	100	50
Mobilité des trous μ_h (cm ² /Vs)	12.5	20	20	15	20
Concentration des atomes donneurs, N_D (cm ⁻³)	0	0	10 ¹⁵	7.87×10^{18}	7.45×10^{19}
Concentration des atomes accepteurs, N_A (cm ⁻³)	2×10^{19}	5.5×10^{16}	0	0	0

Tableau IV. 2 : Paramètres des couches utilisées dans la simulation [5, 6, 9, 10].

Pour que les résultats de notre simulation reflètent une réponse d'une cellule réelle, nous avons sélectionné des travaux de recherches expérimentales qui étudient les performances des cellules solaires à base de CZTS fabriquées en laboratoire et qui ont une structure proche de la nôtre.

Nous avons reproduit par simulation le travail réalisé par Z. Li et al [5] et tracé au moyen du logiciel SCAPS la caractéristique I (V) de sa cellule ITO/i-ZnO / CdS /CZTS /Mo/SLG (Voir **Figure IV. 8**). Puis nous avons retiré la couche ITO et remplacé les datas de sa couche i-ZnO par nos données optimisées (chargé le fichier i-ZnO. abs) et puis nous avons simulé la cellule i-ZnO/CdS/CZTS /Mo que nous souhaitons étudier. Enfin, nous avons reproduit la simulation par la mise en sandwich de la couche n-ZnO (chargé le fichier AZO _7.5%. abs) entre i-ZnO et Cds afin de faire une analyse complète des caractéristiques I(V).

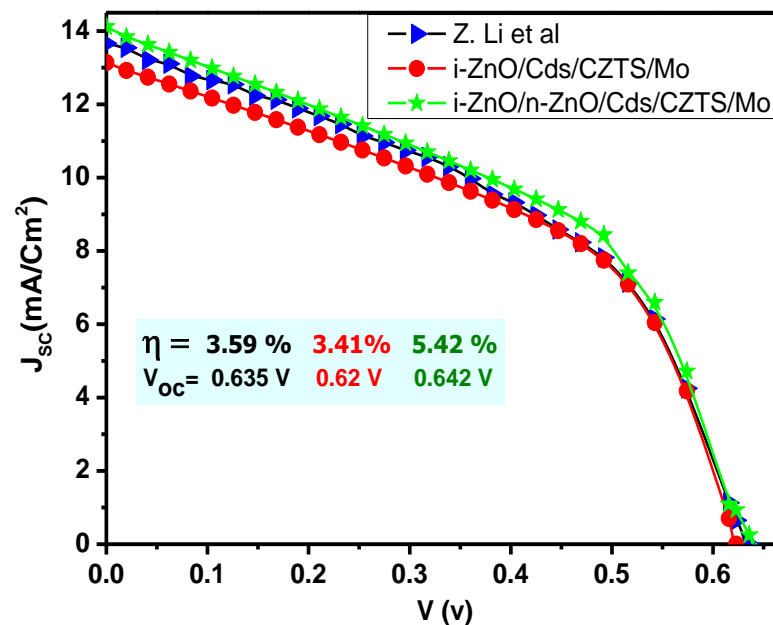


Figure IV. 8 : Comparaison des résultats de simulation par SCAPS-1D avec des données expérimentales.

D'après la **Figure IV. 8**, on peut clairement constater que les caractéristiques I (V) de cellules i-ZnO/CdS/CZTS /Mo et i-ZnO/n/ZnO/CdS/CZTS /Mo sont proches à celle trouvée par Z. Li et al [5]. De plus, l'incorporation de notre matériau (i-ZnO/n-ZnO) a amélioré le rendement de la cellule de 3.14% à 5.42% ce qui valide les résultats de notre étude. Enfin, pour améliorer les performances de notre cellule nous allons faire d'autres optimisations concernant les épaisseurs, le gap,...

V. OPTIMISATION DE LA CELLULE n^+ - ZnO/ i- ZnO / CdS / CZTS / CZTSe /Mo :

Après avoir confirmé la validité du modèle proposé et sa compatibilité d'une large mesure avec les résultats expérimentaux, nous visons dans la suite de cette étude à améliorer les performances de la cellule en faisant correspondre les différents paramètres affectant ses propriétés d'une manière qui augmente le rendement de la cellule. Cela nécessite de réaliser des simulations de cellules sous l'influence de chaque paramètre séparément ou en parallèle avec l'effet d'un autre facteur. Nous rappelons que toutes les simulations ont été menées sous un rayonnement solaire de 1,5 AM avec une puissance de 100 mW/cm^2 utilisée comme source d'éclairage.

V.1 Évolution des performances de la cellule en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur à différentes densités des défauts :

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur les propriétés cellulaires, nous avons changé cette dernière de 1 à 4 ($\mu \text{ m}$) en parallèle avec différentes valeurs de densité de défaut comprises entre 8×10^{14} et $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, tandis que les autres paramètres de matériaux de différentes couches restent inchangés.

La **Figure IV. 9** (a - c), représente les résultats obtenus, où nous remarquons l'effet des deux paramètres sur les propriétés des cellules de manière proéminente. Notons, que toutes les propriétés diminuent à mesure que la densité des défauts augmente cela est dû au fait que l'augmentation du nombre d'états de défaut dans la couche absorbeur CZTS va créer des centres de recombinaison supplémentaires, ce qui provoquera une possibilité de recombinaison plus élevée des porteurs photogénérés et conduira à la diminution des performances de la cellule (η , J_{SC} , V_{OC} et FF) [11]. Contrairement aux défauts, l'épaisseur de la couche CZTS accrue contribue à améliorer les performances de la cellule jusqu'à ce qu'elle atteigne un niveau de saturation. Cela est évident chaque fois que la densité des défauts augmente. Pour la densité $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, la valeur du rendement de la cellule était de 7.5% soit une augmentation de 2% par rapport à la valeur initiale (5.8%). L'amélioration des caractéristiques de la cellule avec l'augmentation de l'épaisseur est due à l'augmentation de la capacité du matériau à absorber des photons de plus grande longueur d'onde, ce qui affectera directement la densité des porteurs de charge générant le courant (les porteurs photogénérés) [12].

De plus, à travers ces résultats, on constate que toutes les caractéristiques de la cellule tendent vers la saturation, à partir de l'épaisseur de 2.5 ($\mu \text{ m}$), et cela est clairement évident en ce qui concerne les densités des défauts les plus élevés. Sur cette base, dans ce qui suit, nous fixerons

l'épaisseur du film CZTS à la valeur de 2.5 (μm) la densité des défauts sur la valeur 10^{+15} cm^{-3} donnée au début.

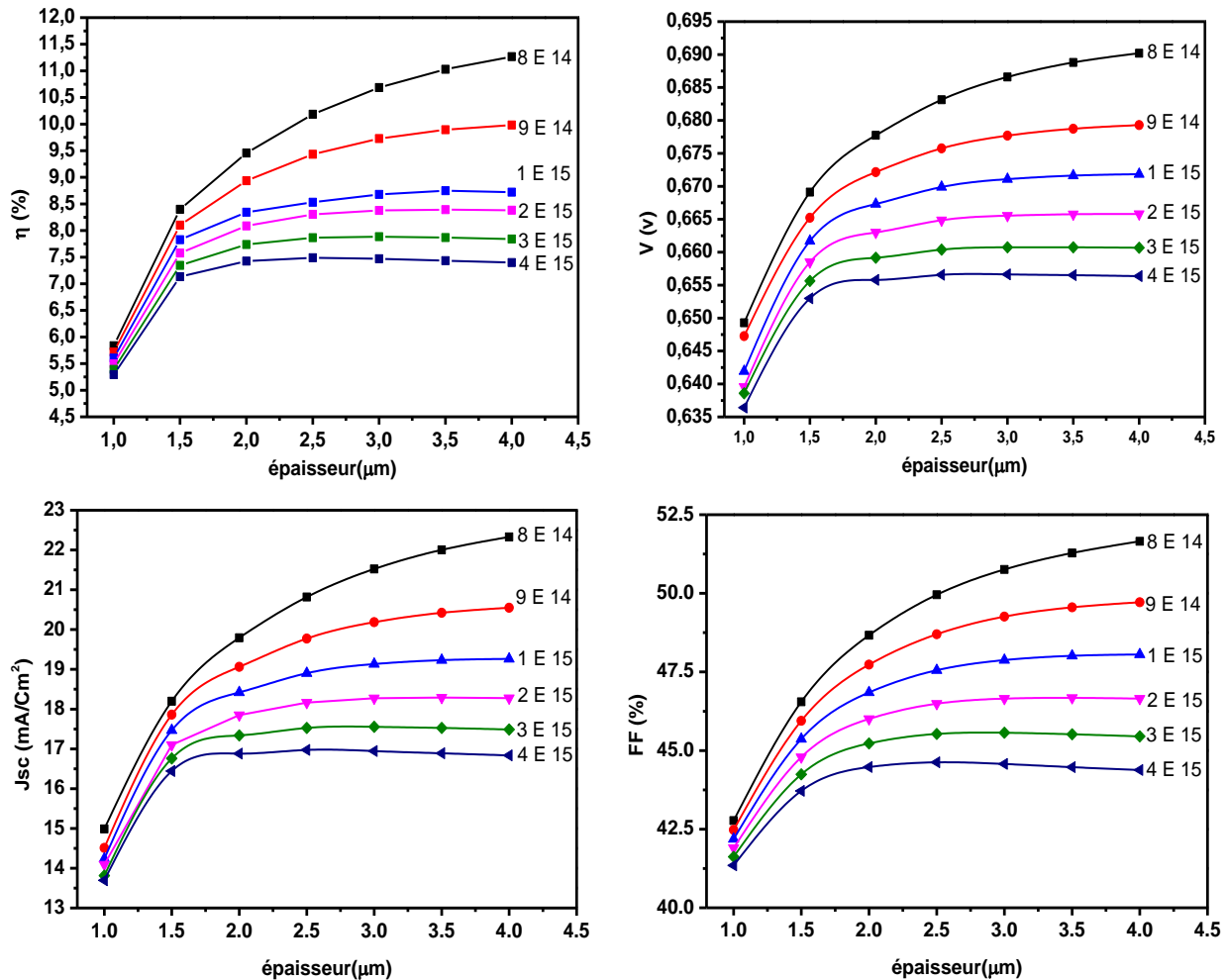


Figure IV. 9 : Les paramètres de performance photovoltaïque simulés en fonction d'épaisseurs d'absorbeur CZTS à différentes densités des défauts allant de $8 \times 10^{+14}$ à $4 \times 10^{+15} \text{ cm}^{-3}$.

V.2 Évolution des performances de la cellule en fonction de la densité d'accepteur de CZTS à différentes valeurs de bande interdites :

Selon la théorie de Moss, l'écart de la bande interdit d'un matériau change avec la concentration de porteurs libres [13]. Ce qui nous a motivés à étudier simultanément à la fois l'effet de la bande interdite et de la densité de charges de la couche (CZTS) sur les performances de la cellule.

Afin de confirmer la valeur optimale d'épaisseur de CZTS, nous avons examiné son effet sur le rendement de la cellule à différentes valeurs du gap ($E_g(\text{CZTS})$). Ceci est accompli en fixant la densité de défauts à 10^{+15} cm^{-3} , bien que l'énergie de gap et l'épaisseur varient de 1.25 à 1.55 eV et de 2 à 5 μm respectivement.

La **Figure IV. 10** (a) illustre l'évolution du rendement de la cellule solaire en fonction d'épaisseur à différentes valeurs de bande interdite. Nous remarquons que le rendement de la cellule atteint la valeur maximale pour une épaisseur de $2.5 \mu\text{m}$ bien que les valeurs de (E_g (CZTS)) soient différentes. Ceci confirme bien les résultats de l'étude précédente (La valeur optimale d'épaisseur de la couche absorbeur). En plus, la cellule montre son efficacité maximale à un gap optique de 1.35 eV comme le montre la **Figure IV. 10** (b). Par rapport à la partie précédente, on constate une amélioration du rendement qui devient égal à 9% .

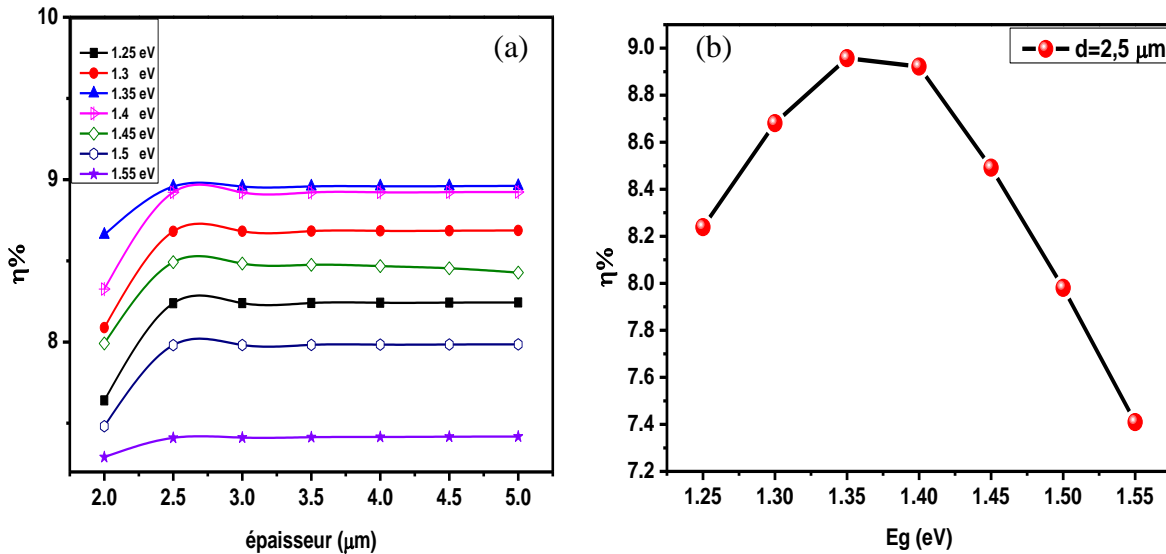


Figure IV. 10 : L'évolution de rendement de la cellule et : a) l'épaisseur de l'absorbeur CZTS à différentes de la bande interdite. b) la bande interdite (E_g (CZTS)) à une épaisseur de $2.5 \mu\text{m}$.

Par ailleurs, la décroissance du rendement après une énergie de gap 1.35 eV peut être attribuée au fait que les films CZTS à large bande interdite n'absorbent pas les photons à grandes longueurs d'onde. Ceci engendre la création d'une faible quantité de porteurs libres qui réduit le nombre de porteurs libres collectés [14].

D'autre part, dans ce qui suite nous allons optimiser le gap optique (E_g (CZTS)) CZTS et la concentration des accepteur (N_A (CZTS)) de la couche absorbeur. Nous balayons numériquement ces deux paramètres de 1.1 à 1.4 eV et de 10^{+14} à $7 \times 10^{+17} \text{ cm}^{-3}$ respectivement.

La **Figure IV. 11** (a - d) montre l'effet de la bande interdite de l'absorbeur (CZTS) sur les caractéristiques de la cellule étudiée à différents densité d'accepteur de CZTS (N_A (CZTS)).

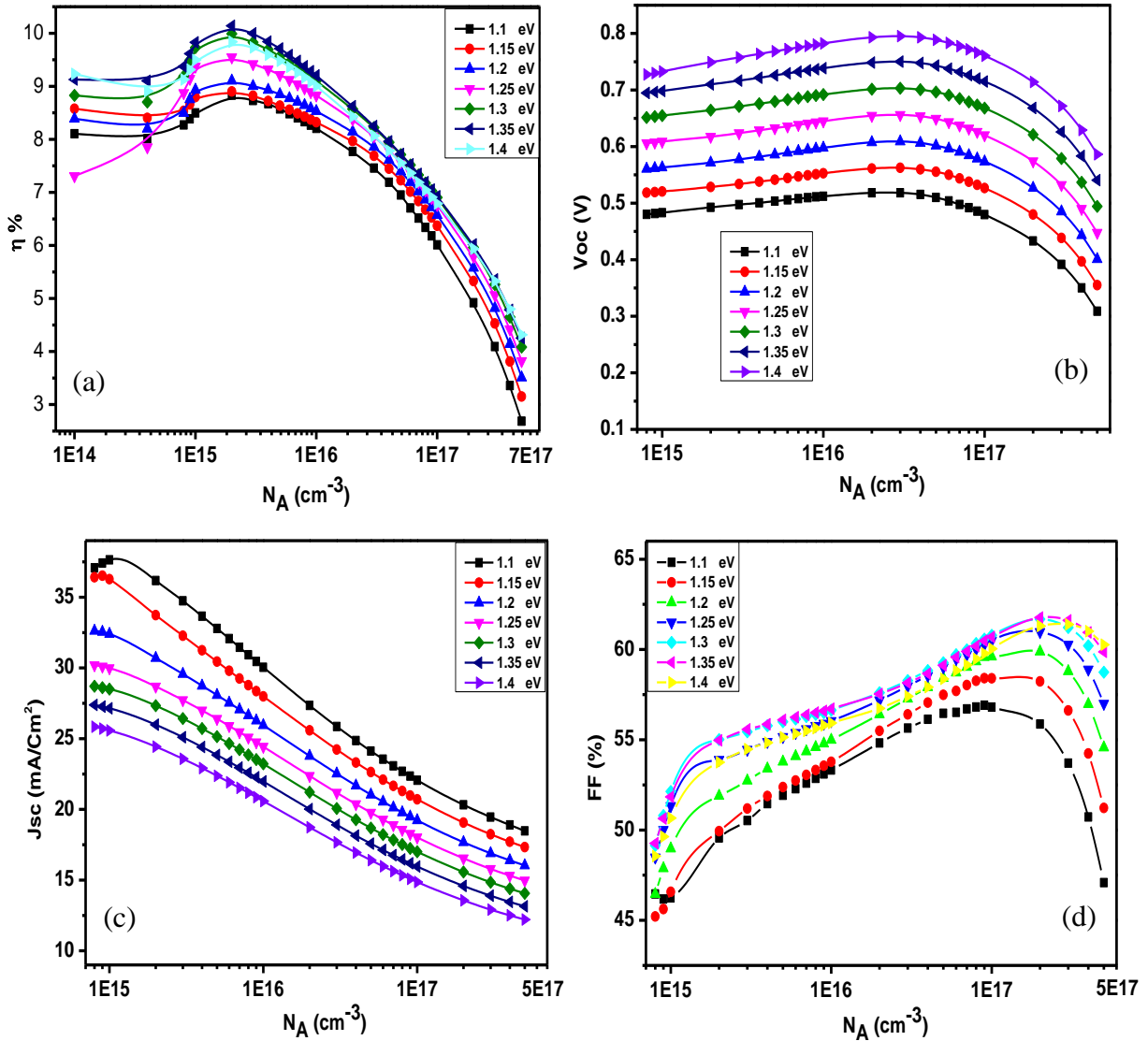


Figure IV. 11: Les performances photovoltaïque simulés en fonction de la concentration en porteurs de charge (N_A) de l'accepteur (échelle logarithmique) à différentes band interdits d'absorber CZTS allant de 1.1 à 1.4 eV.

A partir de ces figures il est clair que l'efficacité de la cellule augmente avec l'augmentation de l'énergie de la bande interdite de 1.1 à 1.35 eV. Le rendement devient maximal (10.14 %) pour une densité $N_A(\text{CZTS}) = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ puis il diminue en fonction de l'accroissement de bande interdite. De plus, la valeur de l'énergie du gap optique (1.35 eV) n'est pas affectée par l'effet de densité de porteurs.

Par ailleurs, nous constatons que à des densités de charge situées entre 5×10^{14} et $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ la tension de circuit ouvert V_{oc} croît avec l'augmentation de la densité des porteurs alors que la densité de courant de court-circuit J_{sc} décroît avec celle-ci. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration des accepteurs augmente le courant de saturation et en conséquence V_{oc} augmente. Le rendement subit une augmentation autour de 10.14 %

($E_g(\text{CZTS}) = 1.35 \text{ eV}$) mais il commence à diminuer en fonction de l'augmentation de la concentration du dopage à partir de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

VI. OPTIMISATION DE LA COUCHE BSF (Back Surface Field) :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, une nouvelle configuration de la cellule avec une couche BSF appropriée sera étudiée pour minimiser les éventuelles pertes de recombinaison et ramener les porteurs minoritaires vers le contact avant ainsi éviter sa recombinaison dans une telle cellule ultramince.

L'introduction de la couche CZTSe (voir le **Tableau IV. 2**) dans le comportement de la cellule montre une légère augmentation du rendement de la cellule par rapport aux valeurs obtenues précédemment lors de la modélisation. Cela nécessite une adaptation des paramètres spécifiques de la couche BSF (d_{BSF} , $N_{\text{A(BSF)}}$ et $E_g(\text{BSF})$) avec les paramètres obtenus précédemment.

VI.1 Optimisation de d_{CZTSe} et $E_g \text{ CZTSe}$:

Nous avons effectué une simulation de la AZO-Cds-CZTS-CZTSe-Mo en variant simultanément les épaisseurs de d_{CZTSe} et $E_g \text{ CZTSe}$ de 0.1 à 1 μm et de 1.1 à 1,4 eV respectivement. La **Figure IV. 12** illustre la variation du rendement de la cellule en fonction de l'épaisseur à différentes valeurs du gap optique. Nous notons que la variation de l'épaisseur de la couche BSF a un faible effet sur le rendement de la cellule solaire étudiée. De plus, à des bandes interdites supérieures à 1.2 eV le rendement de la cellule reste constant malgré le changement d'épaisseur, et il atteint une valeur maximale de 10.45% pour une énergie de gap de 1.3 eV.

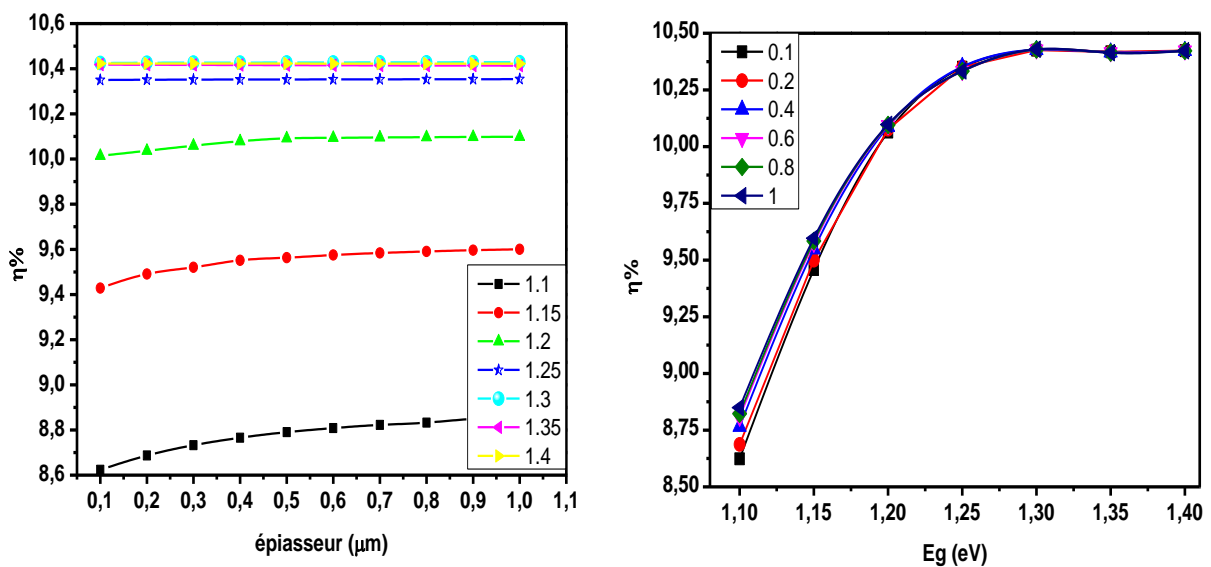


Figure IV. 12 : L'évolution de rendement de la cellule avec : a)- l'épaisseur de la couche BSF à différents gap optique ; b)- gap optique de la couche BSF à différents épaisseur.

La figure suivante (**Figure IV. 13** (a-d)) montre l'effet de l'épaisseur de la couche BSF avec une bande interdite de 1.3 eV sur les performances de la cellule. Nous notons que les valeurs numériques des caractéristiques de la cellule ne sont pas affectées par l'augmentation de l'épaisseur de la couche CZTSe. Nous avons obtenu : $\eta = 10.45\%$, $V_{oc} = 0.71V$, $J_{sc} = 26 \text{ mA/cm}^2$ et $FF = 56\%$.

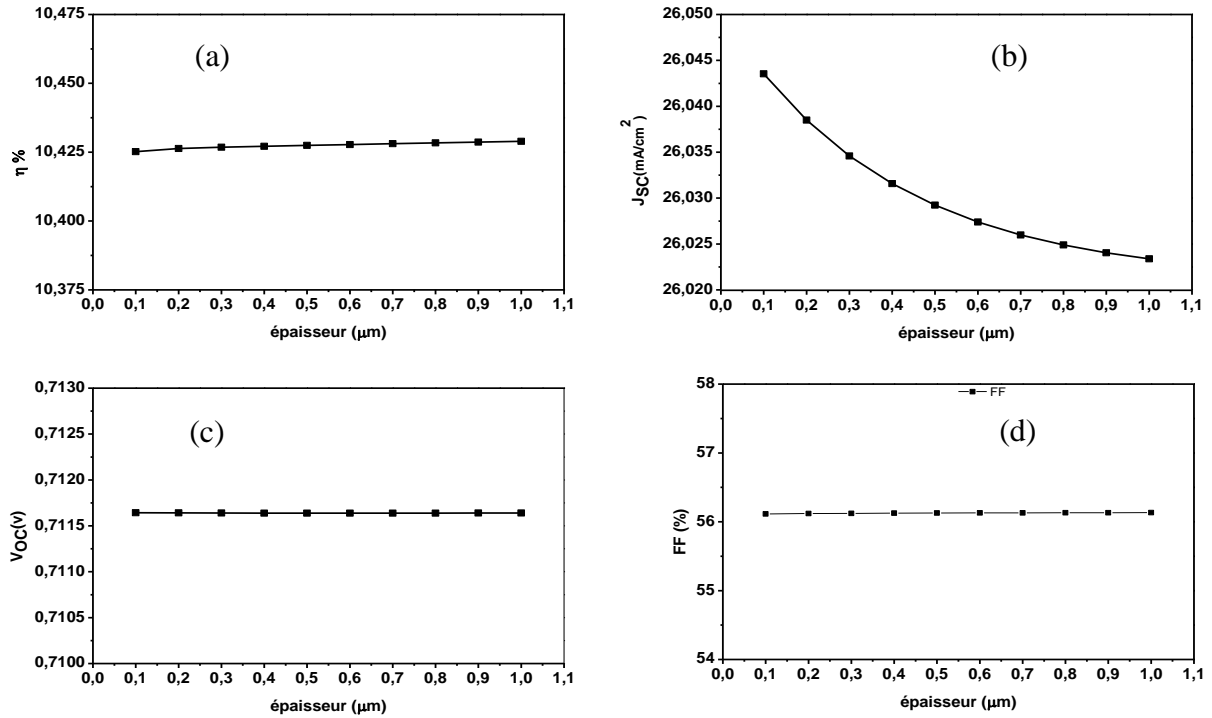


Figure IV. 13 : Effet de l'épaisseur de la couche BSF à une bande interdite de 1.3 eV sur les performances de la cellule.

VI.2 Optimisation de $N_{A(CZTSe)}$:

Afin d'améliorer les performances de la cellule photovoltaïque, nous avons étudié l'impact de la densité des porteurs libres dans la couche BSF sur ses propriétés. C'est pour ça qu'on a changé les densités des porteurs $N_{A(CZTSe)}$ de 10^{14} à $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

La **Figure IV. 14** montre la variation des paramètres cellulaires (η , V_{oc} , J_{sc} et FF) en fonction de la variation de $N_{A(CZTSe)}$. Nous avons enregistré une amélioration des paramètres à mesure que la concentration des atomes accepteurs devient plus forte. Cette augmentation est imputable aux baisses de la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires [15]. En outre, il semble évident que la valeur optimale de la densité des accepteurs de la couche CZTSe est de 10^{19} cm^{-3} . Sadanand et al. [16] ont obtenu la même conclusion lors de l'étude de l'effet de la couche Zn_3P_2 sur les propriétés photovoltaïques à base de CZTSe.

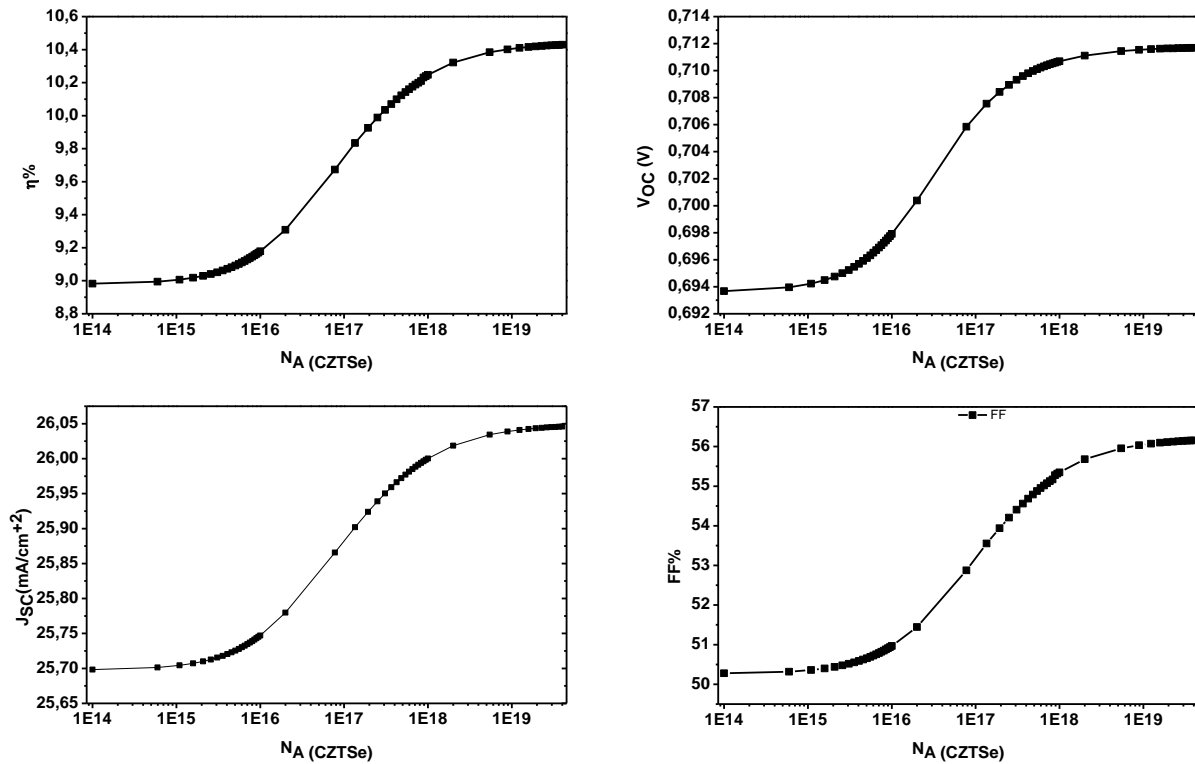


Figure IV. 14 : Les performances photovoltaïque simulés en fonction de la densité des porteurs de charge (NA) (échelle logarithmique) de la couche BSF.

VI.3 Influence de l'épaisseur et de la densité des porteurs accepteurs de la couche absorbeur en présence de la couche BSF :

À travers de tout ce qui précède, on a constaté que l'introduction de la couche CZTSe n'a pas contribué à améliorer les performances de la cellule. Cela pourrait être attribué à l'épaisseur de la couche absorbeur [17]. En effet, l'insertion d'une couche BSF est potentiellement un moyen efficace pour promouvoir les performances des cellules solaires en réduisant la recombinaison de la surface arrière. Lorsque l'épaisseur de la couche absorbante est réduite, la recombinaison qui se produit est relativement réduite. Cependant, si l'épaisseur de la couche absorbante est devenue plus mince par rapport à la longueur de diffusion, la recombinaison de la surface arrière domine et abaisse le rendement de la cellule à cause de la réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires. Sur cette base, nous avons remodelé notre cellule en insérant la couche BSF (i-ZnO/n-ZnO/Cds/CZTS/CZTSe/Mo) et observé par la suite l'effet de l'épaisseur et de la densité des porteurs libres de la couche absorbante sur les paramètres cellulaires.

Nous remarquons que le rendement cellulaire augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de 15% à une épaisseur de $0.6 \mu\text{m}$ au-delà il commence à diminuer (voir Figure IV. 15 (a)).

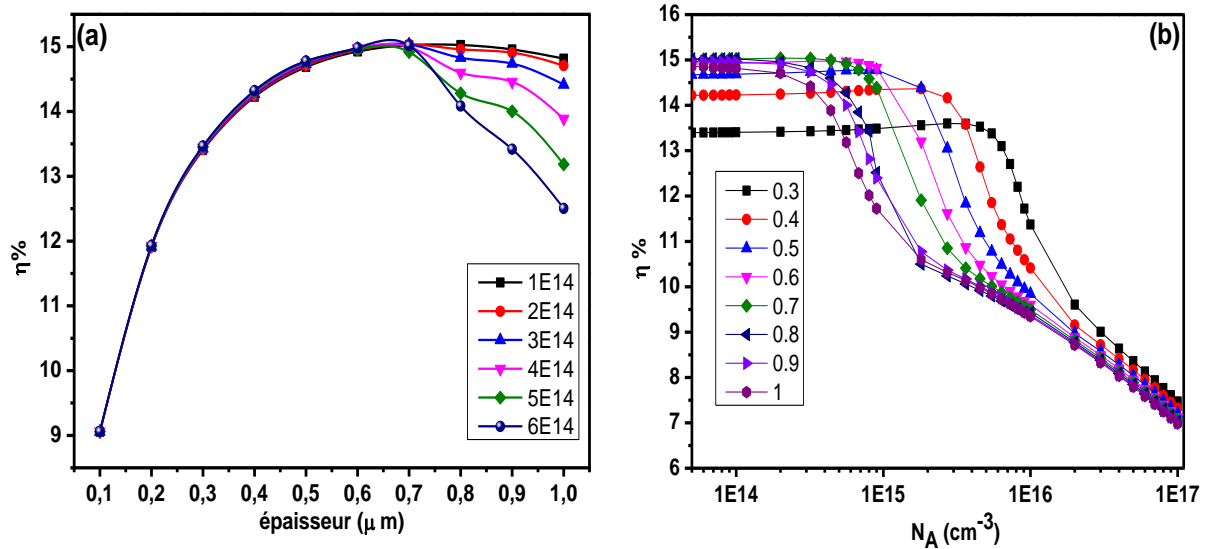


Figure IV. 15 : L'évolution de rendement de la cellule avec : a)- l'épaisseur de la couche CZTS à différents densité des accepteurs ; b)- densité des accepteurs N_A (CZTS) à différents épaisseur.

La **Figure IV. 15** (b) montre l'évolution du rendement en fonction de la concentration de porteurs pour différentes valeurs d'épaisseurs. Nous notons que le rendement est stable puis il diminue à partir de certaines valeurs de concentration. Cette valeur augmente en fonction de l'augmentation de l'épaisseur, par exemple le rendement est maximal et atteint les 15% à une épaisseur de 0.7 μm puis, il diminue à partir d'une concentration de porteur de 10^{+15} cm^{-3} .

La **Figure IV. 16** montre l'impact des changements de la densité des accepteurs N_A (CZTS) sur les paramètres de sortie de la cellule solaire à couche mince à une épaisseur de 0.7 μm . À travers ces résultats, il apparait clairement que tous les paramètres de la cellule sont stables pour des concentrations de porteurs inférieures à 10^{+15} cm^{-3} . Au-delà, une chute des valeurs η , V_{oc} , J_{sc} et FF est détectée. Cependant, le même phénomène a été mentionné par d'autres auteurs [18] et expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration des porteurs de la couche CZTS améliore la recombinaison des porteurs dans l'interface CZTS/CdS. En plus les photons de plus faible énergie sont absorbés dans la profondeur des couches CZTS, ce qui engendre une diminution de l'accumulation d'électrons photos générés.

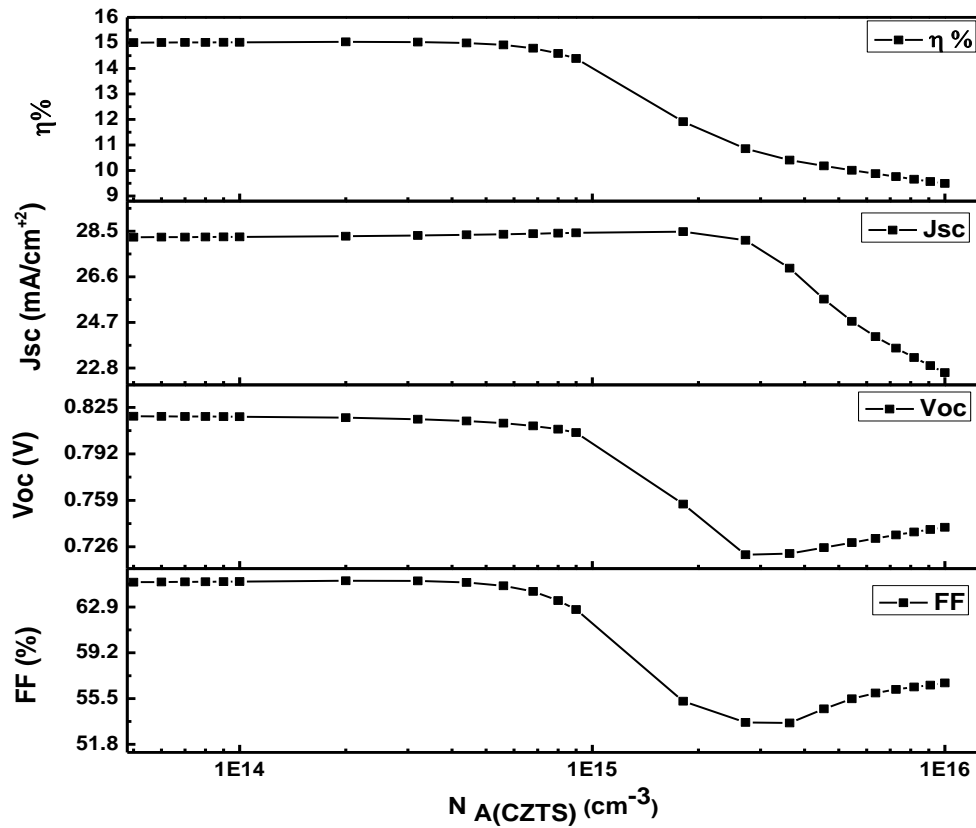


Figure IV. 16 : L'évolution des performances de la cellule et la densité des accepteurs à une épaisseur de $0.7 \mu\text{m}$.

Le Tableau IV. 3 récapitule l'ensemble des paramètres optimaux contribués à l'amélioration du rendement de notre cellule n^+ - ZnO/ i- ZnO / CdS / CZTS / CZTSe /Mo (voir Figure IV. 17).

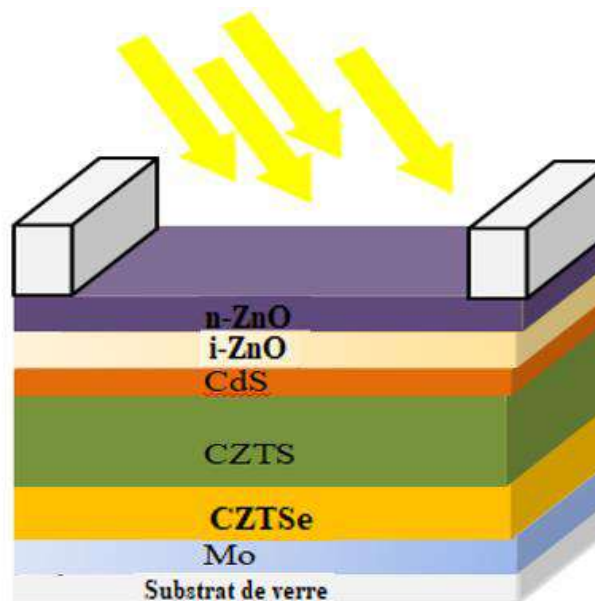


Figure IV. 17 : Structure de la cellule solaire étudiée.

Paramètres \ Couches	BSF p-CZTSe	Absorbeur p-CZTS	Tampon n-CdS	Fenêtre i ZnO	Fenêtre ZnO:Al
Épaisseur de la couche W (µm)	0.3	0.7	0.1	0.2	0.218
Permittivité relative ϵ_r	9	10	10	10	10
Énergie du gap, E_g (eV)	1.3	1.35	2.45	3.3	3.44
Affinité électronique, χ (eV)	4.1	4.5	4.45	4.4	4.55
Densité d'état effective des électrons, N_C (cm ⁻³).	2×10^{18}	2×10^{18}	2×10^{18}	2.2×10^{18}	4×10^{18}
Densité d'état effective des trous, N_V (cm ⁻³).	1.8×10^{19}	2×10^{18}	1.5×10^{19}	1.8×10^{19}	9×10^{18}
Mobilité des électrons μ_e (cm ² /Vs)	1.4×10^2	50	50	100	50
Mobilité des trous μ_h (cm ² /Vs)	12.5	20	20	15	20
Concentration des atomes donneurs, N_D (cm ⁻³)	0	0	10^{+15}	$7.87 \times 10^{+18}$	$7.45 \times 10^{+19}$
Concentration des atomes accepteurs, N_A (cm ⁻³)	10^{+19}	10^{+15}	0	0	0

Tableau IV. 3 : Paramètres optimaux de cellule n⁺-ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/CZTSe/Mo étudiée.

VII. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons exploité les données électriques et optiques du film optimisé et simulé notre cellule (n⁺- ZnO/ i- ZnO / CdS / CZTS / Mo) par le simulateur SCAPS-1D. Une validation de la cellule proposée avec une autre montée en laboratoire est établie au moyen des résultats optimisés du matériau n-ZnO/i-ZnO utilisé comme couche fenêtre. De plus, une seconde optimisation a été faite sur de la couche absorbeur en agissant sur plusieurs paramètres comme : épaisseur, défauts, gap optique et la densité des accepteurs afin d'améliorer le rendement. Le meilleur rendement trouvé est de 10.4%. Enfin, pour augmenter de plus en plus le rendement de notre cellule, nous avons inséré une mince couche de CZTSe dans la structure précédente (n⁺- ZnO/ i- ZnO / CdS / CZTS / CZTSe /Mo). Après optimisation de cette dernière, le rendement de notre cellule devient 15%.

Références

- [1] **M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, P. J. P. i. P. R. Nollet, and Applications**, "Modeling thin-film PV devices," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 12, no. 2-3, pp. 143-153, 2004. doi: <https://doi.org/10.1002/pip.524>
- [2] **A. Mahfoud**, "Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement," Thèse de Doctorat, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, 2018.
- [3] **M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave**, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 527-532, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00825-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1)
- [4] **E. J. Chikofsky and J. H. Cross**, "Reverse engineering and design recovery: a taxonomy," *IEEE Software*, vol. 7, no. 1, pp. 13-17, 1990. doi: 10.1109/52.43044
- [5] **Z. Li et al.**, "A simple structure of Cu₂ZnSnS₄/CdS solar cells prepared by sputtering," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 526, pp. 80-83, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.009>
- [6] **Y. H. Khattak et al.**, "Effect of CZTSe BSF and minority carrier life time on the efficiency enhancement of CZTS kesterite solar cell," *Current Applied Physics*, vol. 18, no. 6, pp. 633-641, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.03.013>
- [7] **A. Cherouana and R. Labbani**, "Numerical simulation of CZTS solar cell with silicon back surface field," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 5, Part 3, pp. 13795-13799, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.020>
- [8] **A. D. Adewoyin, M. A. Olopade, and M. Chendo**, "Enhancement of the conversion efficiency of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell through the optimization of some device parameters," *Optik*, vol. 133, pp. 122-131, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.008>
- [9] **M. Chadel, A. Chadel, M. M. Bouzaki, M. Aillerie, B. Benyoucef, and J.-P. Charles**, "Optimization by simulation of the nature of the buffer, the gap profile of the absorber and the thickness of the various layers in CZTSSe solar cells," *Materials Research Express*, vol. 4, no. 11, p. 115503, 2017. doi: 10.1088/2053-1591/aa95df
- [10] **A. Parisi et al.**, "Graded carrier concentration absorber profile for high efficiency CIGS solar cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, 2015. doi: <https://doi.org/10.1155/2015/410549>
- [11] **W. Zhao, W. Zhou, and X. Miao**, "Numerical simulation of CZTS thin film solar cell," in *2012 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 2012, pp. 502-505: IEEE.
- [12] **X. Liu, X. Hao, S. Huang, and G. Conibeer**, "Numerical Modeling of CZTS Solar Cells," in *Photovoltaic Specialists Conference*, 2013.

- [13] **C. E. Kim *et al.***, "Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 22, pp. 6304-6307, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.042>
- [14] **J. H. N. TCHOGNIA, B. HARTITI, J.-M. NDJAKA, A. RIDAH, and P. J. A. S. THEVENIN**, "Performances des cellules solaires à base de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS): Une analyse par simulations numériques via le simulateur SCAPS," *Afrique SCIENCE*, vol. 11, no. 4, pp. 16-23, 2015.
- [15] **A. Helmaoui, A. Belghachi, and B. Bellali**, "Amélioration du rendement de collecte et la tension V_{co} d'une cellule solaire avec couche BSF," *Revue des Energies Renouvelables*, pp. 153 - 156, 2007.
- [16] **Sadanand, P. S. Babu, P. K. Singh, A. K. Thakur, and D. K. Dwivedi**, "Optimization of photovoltaic solar cell performance via the earth abundant Zn₃P₂ back surface field," *Optik*, vol. 229, p. 166235, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166235>
- [17] **R. El Otmani, A. El Manouni, and A. J. J. o. E. M. Al Maggoussi**, "Numerical Simulation of CZTSe Based Solar Cells Using Different Back Surface Field Layers: Improvement and Comparison," *Journal of Electronic Materials* vol. 50, no. 4, 2021. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08712-8>
- [18] **S. Enayati Maklavani, S. J. O. Mohammadnejad, and Q. Electronics**, "The impact of the carrier concentration and recombination current on the p+ pn CZTS thin film solar cells," *Optical and Quantum Electronics* vol. 52, no. 6, pp. 1-23, 2020. doi: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02407-4>

Conclusion générale et perspectives.

Conclusion générale et perspectives.

L'élaboration et la caractérisation des films minces ZnO purs et dopés (AZO et FZO) déposés sur des substrats en verre par la méthode SP étaient le principal objectif de cette thèse. Leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques, vibrationnelles, et électriques ont été étudiées en détail, plusieurs résultats significatifs ont été obtenus. Une synthèse des résultats a été effectuée, dans le but d'impliquer notre film comme couche fenêtre dans une cellule solaire à base de CZTS afin d'améliorer ses performances.

Dans un premier temps, nous avons abordé les bases théoriques nécessaires sur les matériaux II-VI à savoir l'oxyde de zinc (ZnO) où nous avons présenté les différentes méthodes d'élaboration, sa structure cristallographique et ses différents domaines d'application. Parmi ses applications, nous nous sommes intéressés à la cellule solaire. Pour cela, dans un second temps nous avons fait une étude sur le principe de fonctionnement et les différentes générations de cellules solaires en particulier les cellules à base de CZTS.

Après cette étude bibliographique, nous avons abordé le premier volet de notre étude concernant les procédures expérimentales. Pour cela, nous avons porté un intérêt considérable au procédé de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en utilisant la technique spray pyrolyse, ce qui a mené à déduire que la molarité et la température sont les conditions clés pour réussir un dépôt. Ce travail a permis d'optimiser et de déterminer les bonnes conditions de dépôt en étudiant quatre séries de films ZnO.

Nous avons commencé par l'influence de la concentration de la solution (0.1M à 0.4M) sur les propriétés structurales, morphologique, compositions et optique des couches minces du ZnO non dopé déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C. Les mesures de diffraction des rayons X ont confirmé la structure polycristalline wurtzite hexagonale avec une orientation préférentielle selon l'axe (100) sur tous les films préparés. Pour ces concentrations, une meilleure taille de cristallite est détectée à 0.1M (27.58nm) qui diminue en fonction de l'augmentation de la molarité ce qui était expliqué par la génération de nouvelles cristallites selon d'autres directions. Les images MEB a révélé que la morphologie du film dépend de l'augmentation de la concentration du précurseur par la formation de nano puis de micro agglomérations. Les résultats Raman ont révélé une bonne qualité cristalline avec moins de défauts structuraux et d'impuretés à 0,1 M par la détection de l'intensité la plus élevée de E_2^{high} . Les mesures optiques ont montré une bonne transmission de 95%, une large bande interdite (3.29 eV) et une faible épaisseur.

Ensuite nous avons étudié l'effet de la température du substrat, variant de 300°C à 450°C, sur les différentes propriétés physiques de films ZnO non dopés. Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons ont une structure wurtzite hexagonale polycristalline avec une direction préférentielle selon la direction (100). De plus, le coefficient de texture révèle une cristallinité élevée pour les films déposés à 350, 400 et 450°C. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température du substrat, indiquant une meilleure cristallinité des films minces déposés. L'analyse SEM a révélés que la morphologie des films dépend significativement de l'augmentation des Ts. Enfin, la valeur la plus élevée de la transmittance (70%) est obtenue à Ts=350°C en raison de sa faible épaisseur avec une énergie de gap égale à 3.27eV.

Dans cette dernière partie de travail, nous avons fixé la température à 350°C et la molarité à 0.1M et varié la concentration du dopage de 0% à 7.5% pour les films AZO et FZO.

Concernant les propriétés structurales, nous avons trouvé que tous films dopés (AZO et FZO) ont des tendances préférées selon la direction (002). Cette orientation diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de dopage et cela est évident dans le cas de dopage avec une concentration de 7.5% en fluor. De plus, les tailles de cristallites obtenues par DRX montrent, pour les deux séries de films AZO et FZO, qu'elles sont de l'ordre de 40.35nm et 11.60nm respectivement à taux de dopage de 7.5%.

Les observations de la morphologique des deux séries de films ont montré, que les films AZO présentent l'apparition des germes sous forme de pyramides, tandis que les films FZO montrent la formation de grains hexagonaux. Les images 3D de la caractérisation AFM confirment les résultats de l'étude MEB.

La déconvolution du spectre RAMAN entre 520 et 620 cm^{-1} a prouvé la présence des pics $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{LO})$, ce qui confirme la structure polycristalline de nos films.

Les mesures de la transmittance montrent que les films AZO ont de meilleures valeurs de bande interdite (3.28 à 3.44 eV) contrairement aux films FZO où l'augmentation du taux de dopage n'affecte pas de manière significative les valeurs de E_g .

Par ailleurs, les caractéristiques électriques par la méthode des deux pointes ont révélé que les films AZO présentent un comportement conducteur meilleur par rapport aux films FZO

Finalement, ce travail nous a permis d'optimiser et de déterminer les bonnes conditions de dépôt du film ZnO qui serait impliqué comme couche fenêtre. Donc, nous avons fixé la molarité à 0.1M, et la température de substrat à 350°C pour un taux de dopage de 7.5% en

aluminium. Nous avons exploité les données électriques et optiques du film optimisé et simulé notre cellule (n^+ - ZnO/ i- ZnO / CdS / CZTS / Mo) sous environnement SCAPS-1D. Après optimisation de la couche absorbeur en agissant sur (épaisseur, défauts, gap optique, densité des accepteurs) le rendement obtenu est de 10.4%. De plus, pour améliorer le rendement, nous avons consacré l'optimisation à champ arrière de la cellule (BSF) tout en introduisant une mince couche de CZTSe dans la structure précédente (n^+ -ZnO/ i-ZnO / CdS / CZTS / CZTSe /Mo), dans ce cas le rendement a augmenté de 10.4 à 15%.

Enfin, comme perspectives faisant suite à ce travail, nous prévoyons d'accomplir des recuits thermiques à différentes températures afin d'améliorer les paramètres optiques et électriques de films élaborés. Nous souhaiterons comparer les épaisseurs de nos films par des techniques expérimentales et valider par la suite le modèle adapté. Nous visons aussi de voir l'effet du co-dopage par l'aluminium et d'autres éléments. Une dernière perspective et d'essayer la simulation la cellule par d'autres logiciels plus performants.

Résumé.

Résumé

La filière des matériaux semi-conducteurs à large bande interdite englobe plusieurs oxydes. L'oxyde de zinc obtenu par spray pyrolyse présente une grande importance dans l'industrie des matériaux destinés à des dispositifs micro-électroniques. Le but de cette étude porte sur l'optimisation des conditions d'élaboration, de couches minces de ZnO pures et dopées, pour obtenir des films suffisamment transparents et conducteurs afin de les impliquer en tant que couche fenêtre (TCO) dans une cellule solaire à base de CZTS.

Dans un premier temps, nous avons abordé l'optimisation des deux paramètres clés de dépôts (concentration de la solution et température de substrat) de films minces de ZnO non dopés. Par ailleurs, diverses techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser la structure, la morphologie, composition, optique et électrique des couches ZnO non dopé. Les résultats ont montré que le film déposé à 0.1 M et 350°C ont une faible épaisseur de l'ordre de 204 nm, une transmittance supérieure à 90% et une large bande interdite de 3.29 eV.

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet du taux de dopage sur deux séries de films élaborés à 0.1M et $T_s = 350^\circ\text{C}$. La première série AZO dopée en aluminium (1%, 3%, 5%, 7.5% et 10%) et la deuxième série FZO dopée au fluor (1%, 5% et 7.5%). Les résultats des différentes caractérisations montrent, que le film ZnO obtenu à 7.5% d'aluminium a une énergie de gap de 3.44 eV, une forte transparence supérieure à 90%, faible résistivité électrique de l'ordre de 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ et un grand facteur de mérite de $99 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$.

Tous ces résultats optimisés offrent un bon potentiel pour impliquer ce film comme couche fenêtres dans les cellules solaires à base CZTS. De plus, l'optimisation de la couche absorbante (à l'aide du simulateur SCAPS-1D) de la cellule proposée ($n^+ - \text{ZnO} / i - \text{ZnO} / \text{CdS} / \text{CZTS} / \text{Mo}$) sans et avec couche de BSF (CZTSe) montre une évolution du rendement de 10,4 % à 15 %.

Mots - clés : *Spray pyrolyse, couches minces, ZnO, AZO, FZO, cellules solaires, CZTS, BSF.*

Abstract

The wide band gap semiconductor materials industry encompasses several oxides. Zinc oxide obtained by pyrolysis spray method has great importance in the industry materials for microelectronic devices.

The objective of the present work was to optimize the necessary elaborations conditions for the formation of thin ZnO layer used as a window layer (TCO) in CZTS solar cell.

First, we approached the optimization of the two key parameters (concentration of the solution and substrate temperature) of the undoped ZnO thin films. Furthermore, various analyzing techniques have been used to examine the structure, morphology, composition, optic and electric of the synthesized films. The results showed that the film deposited at 0.1M and 350°C has a low thickness (204 nm), a transmittance greater than (90%) and a wide gap (3.29 eV).

Second, we studied the effect of the doping rate on two series of ZnO films produced at 0.1M and $T_s = 350^\circ\text{C}$. The first AZO series is doped with aluminum (1%, 3%, 5% and 7.5% and 10%) and the second is FZO series doped with fluorine (1%, 5%, and 7.5%). The obtained results show that the ZnO film doped from 7.5% aluminum has a large band gap energy (3.44 eV), a high transparency, greater than 90%, low electrical resistivity (50 $\Omega\cdot\text{cm}$) and a large merit factor ($99 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$).

All these optimized results offer good potential to involve this film as the windows layer in CZTS solar cells. In addition, the optimization of the absorbent layer (using the simulator SCAPS-1D) of the proposed cell ($n^+ - \text{ZnO} / i - \text{ZnO} / \text{CdS} / \text{CZTS} / \text{Mo}$) without and with a BSF layer of (CZTSe) shows a change in efficiency from 10.4% to 15%.

Keywords: *Spray pyrolysis, thin films, ZnO, AZO, FZO, solar cells, CZTS, BSF.*

ملخص

أشباه الموصلات ذات فجوة العريضة تشتمل على حزمة ذات عدة أكاسيد. يعد أكسيد الزنك المرسب بطريقة الرش البروليزي ذو أهمية بالغة في صناعة المواد الموجهة لصناعة الأجهزة الدقيقة. الهدف من هذه الدراسة يرتكز على البحث عن شروط الترسيب المناسبة للحصول على اغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم تجمع بين نفاذية عالية وناقلية كبيرة بغية استخدامها كنافذة ضوئية في خلية شمسية CZTS

في بداية الامر عمدنا الى تحسين العاملين الأساسيين (تركيز المحلول ودرجة حرارة الركيزة) لترسيب اغشية الزنك النقي. علاوة على ذلك، تم استخدام تقنيات تحليلية مختلفة لتوصيف الخصائص البلورية، التركيبية الكيميائية، الضوئية والكهربائية. نتائج التوصيفات أظهرت ان الاغشية المودعة بتركيز 0.1 مول في درجة حرارة تقدر ب 350 درجة مئوية تملك سمك يقدر ب 204 نانومتر، يملك نفاذية عالية (> 90%) بالإضافة الى فجوة نطاق في حدود (3.29 eV) .

في المرحلة الثانية. درسنا تأثير التطعيم على سلسلتين من اغشية أكسيد الزنك المودعتين بتركيز 0.1 مول في درجة حرارة تقدر ب 350 درجة مئوية. الأولى AZO مطعمة بالألمنيوم (0% , 1% , 3% , 5% , 7.5% , 10%)، الثانية مطعمة بالفلور FZO بتركيز (1% , 5% , 7.5%). أظهرت مختلف نتائج مختلف التوصيفات ان الغشاء المطعم ب 7.5% من الالمنيوم يملك فجوة نطاق تقدر ب (3.44 eV)، نفاذية عالية (> 90%)، مقاومة كهربائية ضعيفة (50Ω) مرفوقة بمعامل اختيار كبير $99 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

اظهرت نتائج المحاكاة بالمحاكي (SCAPS-1D) للخلية المقترحة (n+ - ZnO / i- ZnO / CdS / CZTS / Mo) ان تحسين الطبقة الماصة بوجود طبقة BSF يحقق ارتفاع في مردودية الخلية من 10.4% الى 15%.

الكلمات الدالة: الرش البروليزي، الاغشية الرقيقة، ZnO, AZO, FZO, , خلية شمسية , CZTS , BSF.

Production scientifique

Publications Internationales

Salah Boulmelh, Lynda Saci, “Structural, morphological, composition and optical properties of undoped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method: effect of solution concentrations,” Spectroscopy Letters, Vol.51, Issue N° 10, Pages 524-530, 2018.

Communications Internationales

1- Salah Boulmelh, Lynda Saci, “Effect of Aluminium Concentration on Physical Properties of ZnO Films Synthesized by Spray Pyrolysis Method,” in Proc. IEEE International Conference on Advanced Electrical Engineering (ICAEE'2019), Alger, Algérie, pp. 1-5, 19-21 Nov. 2019.

2- Salah Boulmelh, Lynda Saci, “Optical properties of undoped ZnO/glass substrate prepared by spray pyrolysis: Effect of molarity of precursor solution,” International Conference on Electronics and New Technologies (ICENT'2017), Msila, Algérie, 14-15 Nov. 2017.

3- Salah Boulmelh, Lynda Saci, “Effects of the solution molarity on the structural and composition properties of undoped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis” Cmamet, Tunisie, 27-29 Oct. 2017.

4- S. BOULMELH, L. SACI, F. MANSOUR “Structural and composition properties of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis”, Materials Research Proceedings, Vol. 1, pp 104-107, 2016