

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la matière
Département de Physique

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de master en physique

Spécialité physique des matériaux

Par : BELHOUT Abdelkader

Etude des propriétés physico-chimiques des
matériaux conducteurs transparents (TCO) déposés
par pulvérisation magnétron réactive

Soutenu le : **02/07/2024** devant le jury composé de :

Président	Pr. DEHBI Abdelkader
Examineur	Pr. BENRABAH Bedhiah
Encadrant	Dr. OULD HAMADOUCHE Nadir

Remerciements

Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'un mémoire de master pour obtenir le diplôme de master en physique option « physique des matériaux ».

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à M.OULDHAMADOUCHE Nadir, Maitre de conférence « A » à la faculté des sciences de la matière encadrant de ce travail.

Mes remerciements et sans doute les plus vifs, sont adressés à M. **DEHBI Abdelkader** et M. BENRABAH Bedhiaf, Professeurs à la faculté de Sciences de la matière d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, un grand merci à toute ma famille qui m'a toujours soutenu et épaulé pour la concrétisation de ce travail.

Merci infiniment, à tous qui sont chère(s).

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1 Absorption et réflexion du rayonnement solaire.....	6
Figure I.2 Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur.....	7
Figure I.3 Schéma d'une jonction pn.....	8
Figure I.4 Jonction pn éclairée, cellule photovoltaïque.....	9
Figure I.5 Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	9
Figure I.6 Caractéristique I(V) d'une cellule solaire sous obscurité et éclairement.....	11
Figure I.7 Panneaux en Silicium cristallin (à gauche : Silicium monocristallin et à droite Silicium polycristallin).....	12
Figure I.8 Panneau solaire à couche mince.....	13
Figure I.9 La fenêtre optique des oxydes transparents conducteurs (TCO).....	17
Figure I.10 Cellule unitaire de la structure cristalline du SnO ₂	19
Figure I.11 Transmission optique des films SnO ₂ pour différentes conductivités des films..	21
Figure I.12 La Structure cristallographique d'oxyde de nickel.....	22
Figure I.13 Diagramme de diffraction de poudre de l'oxyde de nickel $2\theta(111) = 37^\circ$; $2\theta(200) = 43^\circ$; $2\theta(220) = 63^\circ$	23
Figure I.14 Représentation schématique de l'arrangement atomique dans les directions préférentielles (111) structure dense et (200) structure lisse.....	23
Figure I.15 Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).....	24
Figure I.16 Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO pure en fonction de la longueur d'onde.....	24
Figure I.17 Applications du ZnO dans différents domaines.....	25
Figure I.18 Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO: (a) rock-salt (b) zinc blende et (c) hexagonale (wurtzite).....	26
Figure I.19 Structure cristalline hexagonale de ZnO avec l'oxygène représenté en gris et le zinc en bleu. Les paramètres de réseau a et c sont affichés.....	27
Figure I.20 la transmission (T), l'absorbance (A) et la réflectance (R) de ZnO.....	29

Chapitre II

Figure II.1 Diffraction de la lumière par un cristal.....	39
---	----

Figure II.2 Diffraction de rayon X, géométrie de détection du diffractomètre en mode θ - 2θ	40
Figure II.3 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600.....	41
Figure II.4 Exemple de spectre de transmission	42
Figure II.5 $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv). La courbe en rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur de E_g	43
Figure II.6 Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.....	47
Figure II.7 Principe de la pulvérisation magnétron.....	48

Chapitre III

Figure III.1 Représentation schématique du réacteur de dépôt.....	50
Figure III.2 Diagramme DRX des films minces de 80nm de SnO ₂	52
Figure III.3 Diagramme DRX des films de 100nm en fonction du taux d'oxygène.....	53
Figure III.4 Diagramme DRX des films de 100nm en fonction de la pression partielle d'argon	53
Figure III.5 Diagramme DRX des films de ZnO déposés sur substrats du Silicium.....	54
Figure III.6 Image MEB d'une couche de SnO ₂ à différentes épaisseurs.....	55
Figure III.7 Image MEB d'une couche de NiO à différentes épaisseurs.....	55
Figure III.8 Image MEB d'une couche de ZnO à différentes épaisseurs.....	56
Figure III.9 Effet de recuit sur la transmittance d'un film mince de SnO ₂ (50 nm).....	57
Figure III.10 $(\alpha hv)^2$ en fonction d'énergie des photons (hv) à différents températures de recuit (50nm).....	58
Figure III.11 Evolution de la transmittance en fonction de la pression partielle d'argon (100 nm).....	59
Figure III.12 Evolution de la transmittance en fonction du pourcentage d'oxygène (100 nm).....	60
Figure III.13 Evolution de la transmittance en fonction de la pression partielle d'argon (1000 nm).....	60
Figure III.14 Evolution de la transmittance en fonction	

du pourcentage d'oxygène (1000 nm).....	61
Figure III.15 ($\alpha h\nu$) ² en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différents taux d'oxygène (100nm).....	62
Figure III.16 ($\alpha h\nu$) ² en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différentes pression partielle d'argon (100nm).....	63
Figure III.17 ($\alpha h\nu$) ² en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différents taux d'oxygène (1000nm)	63
Figure III.18 ($\alpha h\nu$) ² en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différente pression partielle d'argon (1000nm).....	64
Figure III.19 variation de l'énergie de gap en fonction de taux d'oxygène.....	65
Figure III.20 Effet de recuit sur la transmittance d'un film mince de ZnO (500 nm).....	66
Figure III.21 Effet de recuit sur la transmittance d'un film mince de ZnO (1000 nm).....	66
Figure III.22 ($\alpha h\nu$) ² en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différents températures de recuit (500nm).....	68
Figure III.23 ($\alpha h\nu$) ² en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différents températures de recuit (1000 nm).....	68
Figure III.24 Effet de recuit sur l'énergie d'Urbach d'un film mince de ZnO déposé par PVD (500nm).....	69
Figure III.25 Effet de recuit sur l'énergie d'Urbach d'un film mince de ZnO déposé par PVD (1000nm).....	70
Figure III.26 Epaisseur et Indice de réfraction d'un film mince de ZnO recuit à 400°C.....	71
Figure III.27 Epaisseur et Indice de réfraction d'un film mince de ZnO recuit à 500°C.....	71
Figure III.28 Structure de la cellule solaire étudiée à le base de CuPc/C60 (sans et avec NiO).....	73
Figure III.29 Les caractéristiques J-V d'une cellule solaire organique sans couche tampon de NiO.....	74
Figure III.30 Les caractéristiques J-V d'une cellule solaire organique avec une couche tampon de NiO (2 nm).....	75
Figure III.31 Les caractéristiques J-V d'une cellule solaire organique avec une couche tampon de NiO (4 nm).....	76

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 L'ensemble des propriétés des cellules solaires divisées en trois générations....	14
Tableau I.2 Propriétés structurales du SnO ₂	20
Tableau I.3 Propriétés structurales de NiO.....	22
Tableau I.4 Quelques propriétés optiques du NiO.....	25
Tableau I.5 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	27
Tableau I.6 Propriétés physique du ZnO de structure wurtzite.....	28
Tableau I.7 Quelques propriétés optiques de ZnO.....	29

Chapitre II

Tableau II.1 Comparaison des différentes méthodes de dépôt.....	45
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 Condition de dépôt d'oxyde de zinc.....	51
Tableau III.2 Condition de dépôt d'oxyde de nickel.....	51
Tableau III.3 Taille des grains des films NiO en fonction de l'épaisseur.....	54
Tableau III.4 Variation d'énergie de gap de NiO en fonction du taux d'oxygène.....	65
Tableau III-5 Caractéristiques des cellules organiques sans couche tampon et avec une couche tampon de NiO.....	76

Table des matières

Résumé.....	1
Introduction générale.....	2

Chapitre I

Etude bibliographique	
Introduction.....	5
I.1. Rayonnement solaire et conversion d'énergie.....	5
I.1.1. Le rayonnement solaire.....	5
I.1.2. L'énergie solaire photovoltaïque.....	6
I.1.3. Les semi-conducteurs.....	7
I.1.4. Jonctions pn.....	8
I.1.5 Cellule photovoltaïque.....	8
I.1.6 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	9
I.1.7. Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque.....	10
a- Courant de court-circuit I_{cc}	11
b- Tension de circuit ouvert V_{co}	11
c- Facteur de forme (FF).....	11
d- Le rendement η	12
I.1.8. Types des cellules photovoltaïques.....	12
a- Panneaux en silicium cristallin (1 ^{ère} génération).....	12
a.1 Panneaux Silicium monocristallin.....	13
a.2 Panneaux en silicium polycristallin.....	13
b- Panneaux à couche mince (2 ^{ème} génération).....	13
c- Les nouvelles technologies (3 ^{ème} génération).....	14
I.2 Etat de l'art des oxydes (semi)-conducteurs transparents.....	15
I.2.1 Propriétés des TCO.....	16
I.2.1.1 Les propriétés optiques.....	16
a- La transmission T.....	16
b- La réflexion R.....	16
c- L'absorption A.....	16
I.2.1.2 Les propriétés électriques.....	18
a- La conductivité électrique.....	18
b- La résistance carrée.....	18
c- La mobilité.....	18
I.3 Les matériaux utilisés.....	18
I.3.1 Le dioxyde d'étain (SnO ₂).....	19
I.3.1.1 Propriétés cristallographiques de dioxyde d'étain.....	19
I.3.1.2 Propriétés optiques des films de SnO ₂	20
I.3.2. L'oxyde du Nickel (NiO).....	21
I.3.2.1 Propriétés structurale.....	22
I.3.2.2 Propriétés optiques de NiO.....	24
I.3.3 L'oxyde de Zinc (ZnO).....	25
I.3.3.1 Propriétés cristallographiques de ZnO.....	26
I.3.3.2 Propriétés physique de ZnO.....	28
I.3.3.3 Propriétés optiques.....	28

I.4 Détermination des grandeurs optiques des couches minces.....	30
Références.....	31

Chapitre II

Introduction.....	38
Techniques de caractérisation	
Introduction	
II.1 Caractérisations structurales.....	38
II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	38
II.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	40
II.2 Caractérisation optique.....	41
II.2.1 Spectrométrie UV-Visible.....	41
II.3 Les techniques de dépôt.....	43
II.3.1 Dépôts par voie chimique.....	44
II.3.2 Dépôts par voie physique.....	44

Chapitre III

Introduction.....	50
III.1 Dispositif expérimental.....	50
III.2 Conditions des dépôts des films déposés par PVD.....	50
III.2.1 L'oxyde de zinc (ZnO).....	50
III.2.2 L'oxyde de nickel (NiO).....	51
III.3 Caractérisation des films déposés par diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.3.1 Le dioxyde d'étain (SnO ₂).....	51
III.3.2 l'oxyde de nickel.....	52
III.3.3 l'oxyde de zinc (ZnO).....	54
III.4 Etude de la morphologie des films par MEB (Effet de l'épaisseur sur la couche déposée).....	55
III.5 Caractérisation des films par UV-VIS.....	56
III.5.1 Propriétés optiques du dioxyde d'étain (SnO ₂).....	56
III.5.2 propriétés optiques de l'oxyde de nickel (NiO).....	58
III.5.3 Propriétés optiques de l'oxyde du zinc (ZnO).....	66
III.6 Application des couches minces tampons de NiO dans une cellule photovoltaïque organique.....	72
Références.....	78
Conclusion générale.....	79
Resumé.....	80

Introduction générale

L'énergie électrique fut découverte à la fin du XVIIIème siècle (1799 Volta) et est en constante évolution à ce jour. Cette énergie particulièrement flexible, tient aujourd'hui un rôle déterminant dans notre vie quotidienne. Elle contribue aux enjeux de développement économique et social. En outre, elle occupe une place centrale au niveau de la sécurité énergétique mondiale. L'énergie électrique est une énergie facile à fabriquer à partir d'autres sources d'énergie comme le charbon, le pétrole, le vent, la géothermie, les réactions nucléaires... Aujourd'hui, l'énergie électrique produite dans le monde l'est sur la base des énergies traditionnelles à 87%. Cependant, l'épuisement des ressources naturelles dans les prochaines décennies, l'impact négatif sur l'environnement comme l'effet de serre et les tremblements de terre, la contamination radioactive...font qu'il est urgent de trouver des solutions alternatives.

Dans les prochaines années, la consommation de l'énergie que connaît le monde ne fera que croître à cause de l'augmentation de la population mondiale et du développement des sociétés. *Une grande partie de l'énergie consommée en 2009 dans le monde (plus de 85%) provient de gisement de combustibles fossiles : pétrole (33%), gaz (21%), charbon (28%) et uranium (7%)* **"D'après l'Agence Internationale de l'Energie en 2012"**, ces énergies sont considérées comme des énergies de stock, elles sont épuisables et posent plusieurs problèmes : épuisement des réserves naturelles pour des applications non recyclables, impacts économiques et sur l'environnement (réchauffement climatique). Pourtant, la limitation de ces réserves conduit les pays industrialisés à chercher et développer des nouvelles sources d'énergie, qui sont à leur portée telle que l'hydroélectricité, l'énergie nucléaire et l'énergie éolienne. Ces sources comportent des inconvénients : l'hydroélectricité peut avoir des impacts négatifs sur la faune et la flore. L'énergie nucléaire n'est pas vraiment une énergie propre, elle génère des déchets radioactifs et présente des risques d'accidents graves. Alors que pour l'énergie éolienne, le point faible est sa dépendance au caractère intermittent du vent et sa répartition non uniforme. Une des solutions les plus prometteuses pour les futures générations, est le développement de l'énergie solaire qui est une source largement disponible, propre et relativement efficace. Elle est considérée de plus en plus comme une source énergétique qui pourrait couvrir une part importante de nos besoins en électricité

La production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire se produit au sein de matériaux semi-conducteurs qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) après absorption des photons de la lumière solaire. Cette technologie a atteint un stade industriel en utilisant en grande partie les cellules à base de silicium cristallin.

La production d'énergies durables et renouvelables apparaît comme une étape inévitable. Au cours de ces dernières années, l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie géothermique, l'énergie des vagues, la bioénergie ont attiré l'attention de nombreux chercheurs. En particulier, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par les cellules photovoltaïques (ou cellule solaire). Les cellules photovoltaïques sont apparues au début du XXe siècle, aujourd'hui leur utilisation est très répandue dans de nombreux pays. Fin 2012, à l'échelle mondiale, de nouvelles installations photovoltaïques d'environ 64000 MW ont été construites. Les cellules à base de Silicium cristallin (c-Si) constituent la technologie la plus répandue et mature et représentent environ 80% du marché. Les modules photovoltaïques commercialement disponibles au silicium convertissent 12 à 19% de la lumière du soleil incident en électricité et peuvent durer plus de 20-25 ans. De plus, un record de 40,8% de rendement a été atteint par le Laboratoire National sur les énergies renouvelables de Golden au Colorado et faisait suite à celui de Boing-spectrolab qui était de 40,7%. Les nouvelles cellules sont composées de plusieurs couches de matériaux semi-conducteurs : arséniure de gallium dopés avec de l'indium ; phosphore... Leur avantage est d'exploiter une plus grande gamme de longueurs d'ondes du rayonnement solaire. Avec la tendance du développement des énergies nouvelles et renouvelables en général et en particulier le photovoltaïque.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons orienté nos recherches sur « l'Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/couche active dans une cellule photovoltaïque ». Ce manuscrit de thèse est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre, consacré aux données bibliographiques est organisé en deux parties : la première concerne la description des dispositifs photovoltaïques ainsi que la présentation des différentes filières photovoltaïques. La seconde partie est un bref rappel sur quelques structures cristallographiques intéressantes sur les matériaux utilisés dans ce travail ainsi que leurs propriétés optiques et électriques importantes.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode de préparation des échantillons étudiés. Puis on décrit en détail les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail,

à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et on termine par une description détaillée de la technique UV-VIS proche infrarouge.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus, notamment l'étude cristallographique des matériaux étudiés qui repose sur la caractérisation par diffraction des rayons X. Nous décrivons la fabrication des films minces d'oxyde de nickel et d'oxyde de Zinc par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Ce chapitre donne également les résultats de l'étude optique par UV-VIS proche infrarouge afin de suivre l'évolution de l'énergie de gap. Ensuite, nous réalisons des cellules avec le NiO comme couche tampon entre l'interface ITO/couche active. L'application d'une couche mince de NiO ou ZnO permet une bonne adaptation des structures de bandes, bloque les électrons et évite un courant de fuite de la couche active à anode ITO grâce à certaines propriétés comme une large bande interdite, une transmission de 90 % dans la gamme visible pour une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Nous verrons son influence sur le rendement et la durée de vie des cellules utilisées.

Enfin, le présent mémoire sera clôturé par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous effectuerons une présentation de l'état de l'art sur les différentes générations de cellules solaires reportées dans la littérature, puis nous donnerons les caractéristiques requises pour ces cellules.

Dans la deuxième partie, nous ferons un rappel sur les matériaux semi-conducteurs en couches minces. Ensuite, une revue de leurs propriétés structurales, électriques et optiques sera présentée.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux choisis pour cette étude ainsi que leurs propriétés importantes.

I.1. Rayonnement solaire et conversion d'énergie

I.1.1. Le rayonnement solaire

Le rayonnement émis par le soleil est constitué d'ondes électromagnétiques dont une partie parvient constamment à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. En raison de la température superficielle du soleil (environ 5800 K), ce rayonnement électromagnétique se situe dans la gamme de longueur d'onde de la lumière visible (entre 0,38 et 0,78 μm environ) et dans le proche infrarouge (au-delà de 0,8 et jusqu'à 4 μm environ). L'énergie véhiculée par ce rayonnement, moyennée sur une année et sur l'ensemble de la limite supérieure de l'atmosphère, correspond à un éclairage de 342 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (figure I.1). Un bilan énergétique montre que, sur cette quantité d'éclairage qu'apporte le soleil au système terre + atmosphère est 107 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ sont réfléchis vers l'espace, seul le reste est absorbé, pour un tiers par l'atmosphère et pour les deux tiers par la surface de la terre.

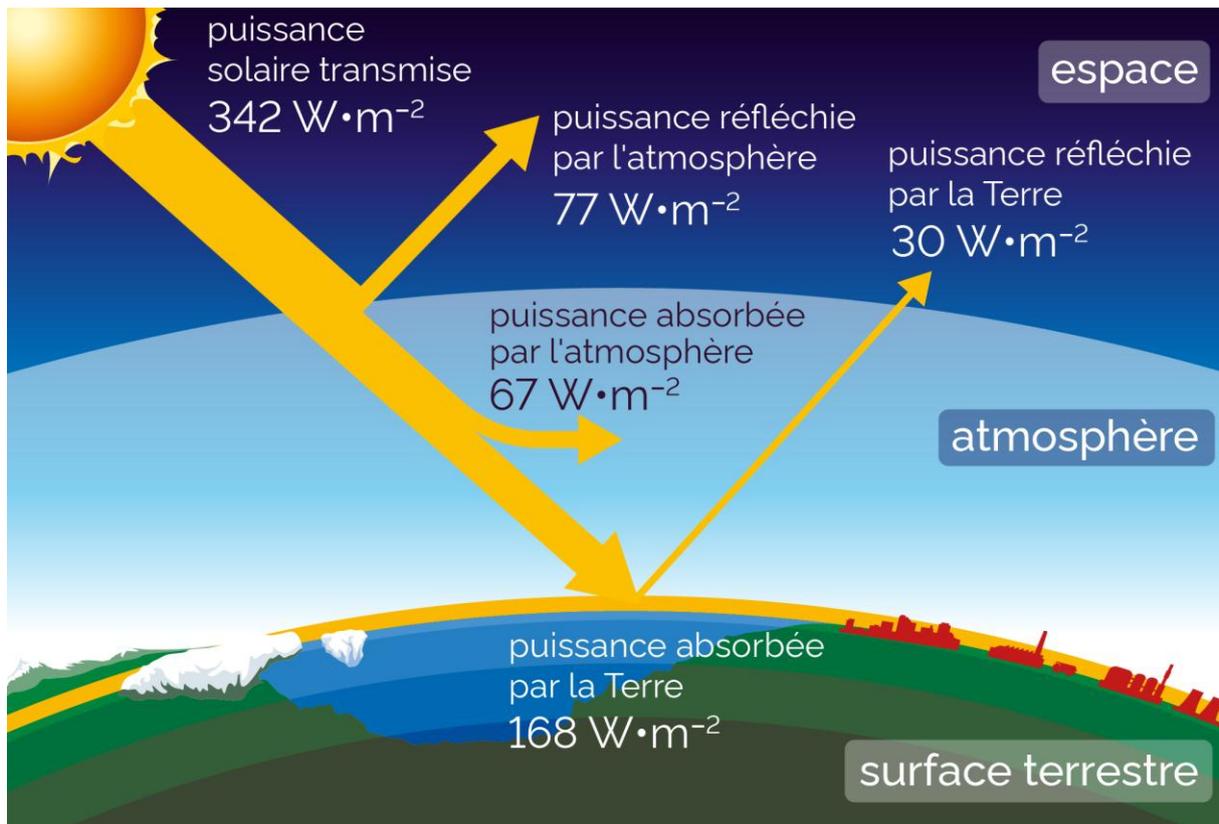


Figure I.1 Absorption et réflexion du rayonnement solaire.

I.1.2. L'énergie solaire photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » est composé du mot de grec ancien « photo » (lumière, clarté) et du nom de famille du physicien italien (Alessandro Volta) qui a inventé la pile électrique en 1800 et donne son nom à l'unité de mesure de la tension électrique, le volt.

L'utilisation des cellules solaires débute dans les années cinquante dans le domaine spatial. Les recherches ont permis d'améliorer leurs performances et leurs tailles mais il faudra attendre la crise énergétique des années soixante-dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres. C'est surtout depuis le milieu des années 2000 que l'énergie se développe grâce aux aides publiques.

L'effet photovoltaïque se base donc sur la capacité des semi-conducteurs à générer des porteurs de charges (électrons et trous) par absorption d'une radiation lumineuse. En pratique, une cellule photovoltaïque est constituée par la mise en contact d'un matériau de type *p* et un autre de type *n* (jonctions *pn*).

I.1.3. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre les isolants et les conducteurs. Les électrons de la couche périphérique, dite de valence, ne peuvent circuler que si on leur apporte un rapport d'énergie extérieure (énergie solaire par exemple) pour les libérer de leurs atomes. La structure des atomes dans un solide (S-C) entraîne une bande d'énergie interdite pour les électrons qui sépare la bande de valence (les électrons qui ont l'énergie la plus élevée) et la bande de conduction (qui est constituée de niveau inoccupés à la température de 0 Kelvins).

Chaque semi-conducteur est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelée gap ou band gap en anglais) exprimée en eV. Si E_v est l'énergie maximale de la bande de valence et E_c l'énergie de minimale de la bande de conduction, la largeur de la bande interdite E_g du matériau (S-C) (figure I.2) est donnée par : $E_g = E_c - E_v$.

On distingue deux types de semi-conducteurs: le type n si la conduction est assurée par les électrons libérés par les donneurs et le type p si la conduction est assurée par les trous créés par les accepteurs. En plus de la largeur de la bande interdite un semi-conducteur est donc caractérisé par le type de porteurs majoritaires, électrons ou trous, qui assurent la conduction et leur concentration (exprimée en porteur/cm³ ou cm⁻³).

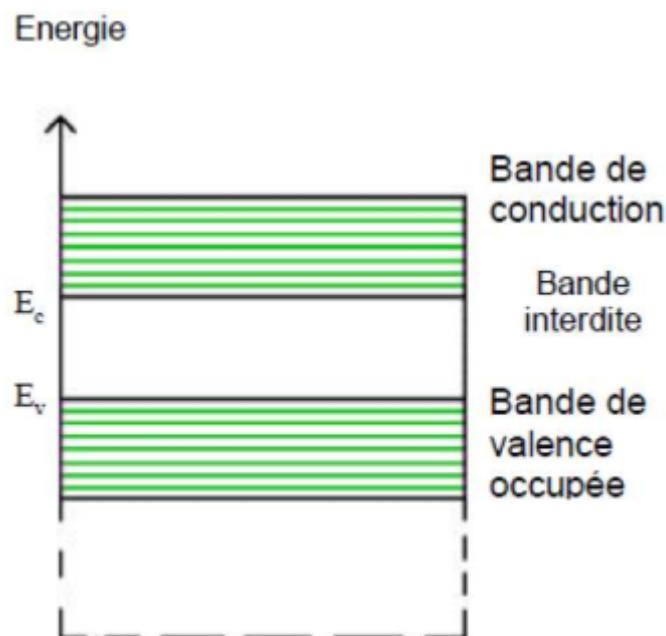


Figure I.2 Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur.

I.1.4. Jonction pn

Une jonction *pn* (figure I.3) est l'accolement d'une couche dopée *p* et d'une couche dopée *n*. Lors de cet assemblage, les porteurs de charges libres s'attirent et se recombinent dans la zone de jonction où les porteurs libres disparaissent, c'est la zone de transition. Il ne reste donc plus que les ions dans cette zone qui vont créer un champ électrique interne au niveau de la jonction et qui empêche les charges libres restantes dans chaque zone de traverser la jonction pour se recombiner.

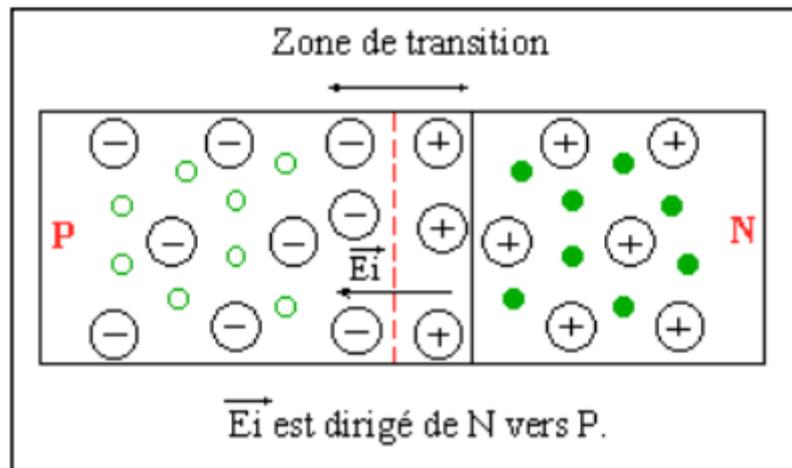


Figure I.3 Schéma d'une jonction pn.

I.1.5. Cellule photovoltaïque

C'est un composant électronique qui convertit l'énergie solaire en énergie électrique (figure 1.4). Cela se fait à partir d'un processus nommé « effet photo-électrique ». Cette cellule est, généralement, faite de matériaux semi-conducteurs. Les cellules réunies forment le module ou le panneau photovoltaïque. Elle peut être conçue à base d'une homojonction ou d'une hétérojonction.

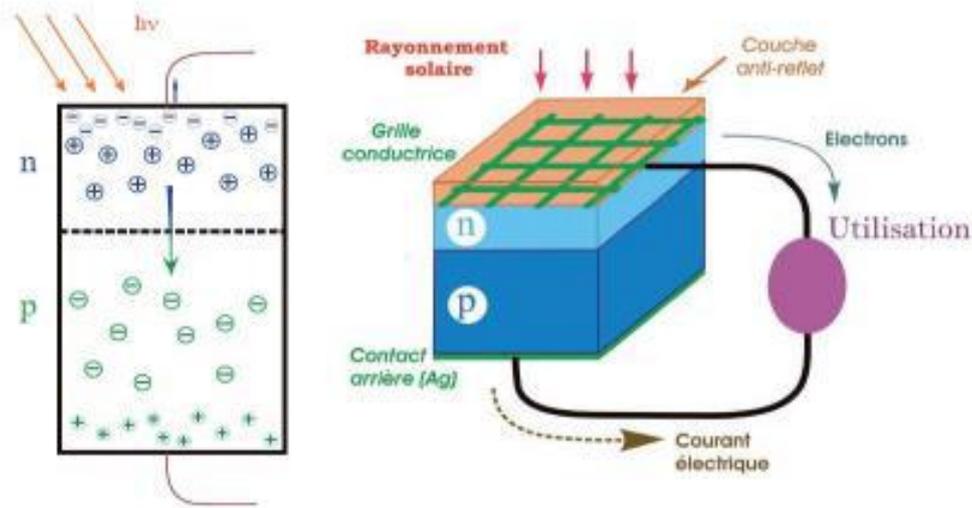


Figure I.4 Jonction pn éclairée, cellule photovoltaïque.

I.1.6. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Dès qu'elle est éclairée, une cellule photovoltaïque, appelée également photopile, génère un courant électrique continu à ses bornes, sous une tension électrique (figure I.5)

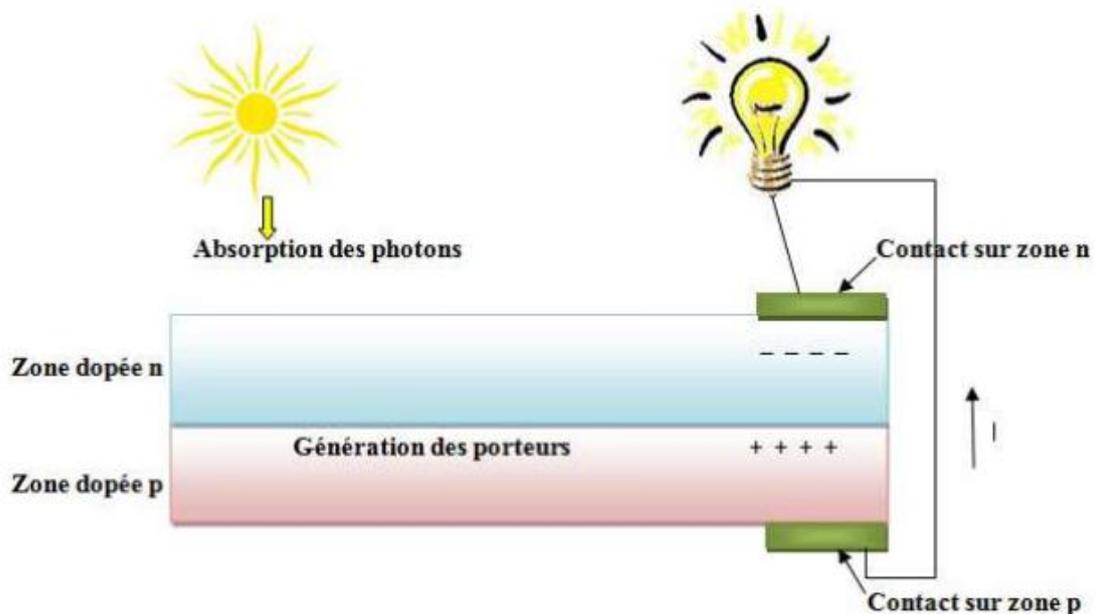


Figure I.5 Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

La cellule photovoltaïque absorbe des photons de la lumière incidente à l'aide du matériau semi-conducteur constitué d'une bande de conduction et d'une bande de valence qui, entre elles, se trouve la bande interdite (gap).

Si l'énergie de photon incident est supérieure à l'énergie de gap, alors il transmet son énergie à l'électron qui est à son tour transporté de la bande de valence vers la bande de conduction,

laissant un trou dans la bande de valence. Cette absorption du photon entraîne une création des paires électron-trous.

Si l'énergie du photon est insuffisante, alors il n'est pas absorbé et il traverse le matériau sans transmettre son énergie à l'électron.

Après création de paires électron-trous, si les porteurs de charges ne sont pas extraits d'une manière suffisamment rapide de part et d'autre de la cellule, alors il y aura une recombinaison entre l'électron et le trou.

Pour cela, on impose un champ électrique interne dans la cellule pour séparer les porteurs et pour orienter les porteurs chargés positivement et négativement en sens opposé.

La création du champ électrique interne est due à l'utilisation d'une jonction P/N constituée de deux matériaux semi-conducteurs dopés respectivement, positivement et négativement.

Lors du contact des deux semi-conducteurs il apparaît trois régions :

Région dopée N, région dopée P et région interface des deux autres. Dans cette dernière il y a diffusion des porteurs de charges libres majoritaires et recombinent entre eux. Cette zone est appelée la zone de déplétion (zone de charge d'espace ZCE). Les charges portées par les atomes dopés qui ne sont plus à proximité d'un porteur libre de charges opposées, sont responsables de la formation d'un champ électrique. Ce dernier est à la base de la séparation des paires électron-trous, bien sûr sous illumination, et à l'attraction des électrons dans la région dopée N et les trous dans celle dopée P, Tout cela fait naître un photon courant.

La conversion photovoltaïque dans une cellule solaire repose sur :

- L'absorption de la lumière et la génération des paires électron-trous.
- La séparation et la diffusion des paires électron-trous créés par photons.
- La collecte des charges: les paires électron-trous se font retourner par voie d'un champ électrique de la jonction vers les régions où elles seront majoritaires (figure.I.5) c.-à-d. les électrons vers le donneur (région type N) et les trous vers l'accepteur (région type P).

I.1.7. Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque

Les paramètres d'une cellule photovoltaïque sont déterminés à partir de la courbe caractéristique courant-tension (I-V) (figure.I.6) qui décrit le fonctionnement de la cellule.

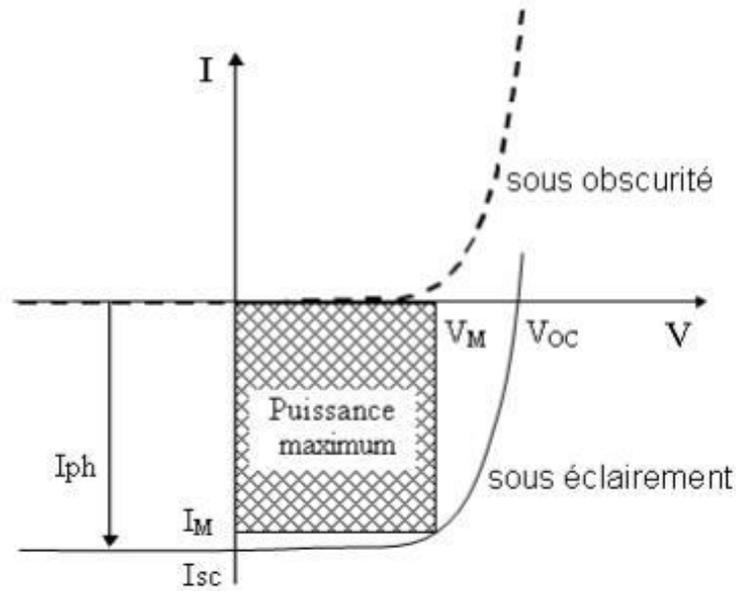


Figure I.6 Caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire sous obscurité et éclairement.

a- Courant de court-circuit I_{cc}

Le courant de court-circuit I_{cc} qui correspond au courant produit à tension nulle ($V = 0$). Le courant est d'autant plus élevé que l'absorption de la cellule est grande et que les recombinaisons sont faibles.

b- Tension de circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit-ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend du type de la cellule solaire, des matériaux de la couche active et de l'éclairement de la cellule.

$$I=0 \rightarrow I_S \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - I_{ph} = 0 \quad (I.1)$$

V_{co} étant donné par :

$$V_{co} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right) \quad (I.2)$$

c- Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (FF) de la courbe $I-V$ exprime la différence entre la puissance réelle débitée par la cellule et sa puissance idéale. Il détermine la qualité électrique de la cellule, il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{co} I_{cc}} \quad (I.3)$$

Plus la valeur de ce facteur sera grande, plus la puissance exploitable le sera également.

d- Le rendement η [1]

Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivré par la cellule P_{max} et la puissance lumineuse incidente $P_{incidente}$:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{V_{max}I_{max}}{P_{incidente}} = \frac{V_{co}I_{cc}FF}{P_{incidente}} \quad (I.4)$$

Aussi faut-il ajouter aux paramètres un point important ou le courant et la tension atteignent le maximum qui se définit par :

La puissance maximale P_m : Soit P maximal, il faut être dans les conditions où le produit V·I est maximal : c'est le point de charge idéal de la photopile.

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max} \quad (I.5)$$

I.1.8. Types des cellules photovoltaïques

Trois générations de cellules photovoltaïques existent selon Conibeer[2], chacune présente des nouveautés technologiques. Ces différentes générations sont classées par chronologie, en fonction des connaissances et des procédés techniques qui étaient disponibles au moment de leurs arrivées dans le domaine de la recherche. Le tableau I-1 rassemble toutes les propriétés et les performances des cellules visées par chacune des nouvelles générations.

a- Panneaux en silicium cristallin (1^{ère} génération)

A l'heure actuelle, les panneaux en silicium cristallin sont les plus utilisés et sont divisés en deux catégories (figure I.7).



Figure I.7 Panneaux en Silicium cristallin (à gauche : Silicium monocristallin, à droite Silicium polycristallin).

a.1 Panneaux en Silicium monocristallin

Les panneaux monocristallins sont composés de cristaux de silicium de grande pureté. Le lingot de silicium monocristallin a une forme cylindrique. Ce cylindre est ensuite coupé en plaquettes de 200-500 µm d'épaisseur et la surface est traitée pour obtenir des «micro rainures» visant à minimiser les pertes par réflexion. Les principaux avantages de ces cellules sont leurs rendements (entre 14 et 17%, et jusqu'à 20% pour certains modèles), leurs longues durées de vie et la conservation des caractéristiques avec le temps.

a.2 Panneaux en silicium polycristallin

Les cristaux, constituant les cellules photovoltaïques, prennent différentes formes et sens. Le lingot de silicium polycristallin est obtenu en faisant fondre la silice et en coulant le silicium dans un moule en forme de parallélépipède. Les plaquettes ainsi obtenues ont une forme carrée et des stries caractéristiques de 180-300 µm d'épaisseur. L'efficacité est inférieure à celle du silicium monocristallin (entre 11 et 15%).[3]

b- Panneaux à couche mince (2^{ème} génération)

Les cellules photovoltaïques à couche mince (figure I-8) constituent ce que certains appellent les cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin relativement épaisses. L'intérêt de la technologie de couche mince vient de la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication d'une cellule photovoltaïque comparativement aux cellules classiques. Contrairement aux cellules de silicium monocristallin, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible «efficace» pour absorber le rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseur suffisent). On utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses qui permettent de plus d'utiliser des substrats flexibles. Les cellules de couches minces les plus développées utilisent comme matériau de base le silicium amorphe, le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et le tellure de cadmium (CdTe).

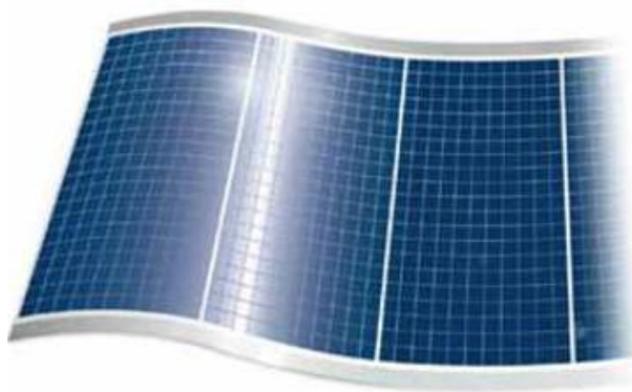


Figure I.8 Panneau solaire à couche mince.

c- Les nouvelles technologies (3^{ème} génération)

Ces nouvelles technologies reposent sur des macromolécules et des nanoparticules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie et d'un coût de revient plus faible, mais dont le rendement et la stabilité sont encore faibles par comparaison aux deux générations précédentes. Les cellules photovoltaïques organiques apparaissent aujourd'hui comme une technologie capable de compléter les dispositifs à base de semi-conducteurs inorganiques pour la production d'énergie renouvelable grâce à leur faible coût de fabrication et leur facilité d'utilisation (flexibilité, légèreté). Les cellules de Grätzel sont des cellules solaires nanocristallines à colorant, leurs rendements au laboratoire vers 10%, ils présentent certains avantages tels que l'efficacité et l'indépendance de la température, possibilité d'avoir des cellules transparentes, coût plus faible que les cellules au silicium...etc. Le tableau I.1 regroupe l'ensemble des propriétés des cellules solaires citées en dessus.

		Structure	Réalisation	Avantages	Inconvénients	Utilisations
1^{ère} génération		Mono-jonction	- Refroidissement de Si fondu (Si mono et poly cristallin ou en ruban)	- Haute mobilité des porteurs de charges - $\eta=20\%$	- production coûteuse et énergivore	- 85% de l'ensemble des installations solaires dans le monde
2^{ème} génération			- Dépôt par les techniques des couches minces - Cellules à base de Si amorphe, de CdTe et de CIGS (Cuivre-Indium-Gallium Sélénium)	- Une réduction des coûts de production - $\eta=16\%$ - Substrats moins coûteux	- Composition avec des éléments toxiques	- Depuis les années 2000, Cellules commercialisées et concurrencées.
3^{ème} générations	1^{ère} Tech	Multi-jonctions	- Association de nombreux matériaux (Différents gap optique)	- Absorption et conversion (grande partie du spectre solaire). - $\eta = (35\% \text{ à } 50\%)$.		- le domaine spatial
	2^{ème} Tech		- A base de nanomatériaux	-Absorption d'une large partie du spectre Solaire		- Encore au stade de recherche
	3^{ème} Tech		- A base de matériaux Organiques	- Un coût de production faible -Possibilité d'être transparente.	- η plus faible (8.13%)	- Visant des applications « jetables » - Commencent à être commercialisées

Tableau I.1 L'ensemble des propriétés des cellules solaires divisées en trois générations.

I.2. Etat de l'art des oxydes (semi)-conducteurs transparents

Une description simple des métaux et des isolants mettra en exergue la grande difficulté pour un matériau de présenter une bonne conductivité et une forte transparence dans le visible.

Les semi-conducteurs sont à mi-chemin entre ces deux comportements optiques et électriques. Ils possèdent une faible conduction électrique, ainsi qu'une transparence qui est variable en fonction de leur gap. L'association d'une conductivité importante et d'une transparence est donc *à priori* improbable. Ces deux propriétés existent dans des composés distincts. Pourtant, une certaine catégorie de semi-conducteurs, les oxydes transparents conducteurs, présentent l'incroyable particularité d'être transparent dans le domaine du visible (gap supérieur à 3.1eV) et grâce au fort dopage possible des matériaux, ces oxydes peuvent être obtenus sous formes dégénérées, et avoir une conduction d'un "mauvais métal". La concentration en porteurs de charge est au maximum de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , ce qui limite considérablement la réflexion dans le visible. [4]

Les matériaux définis comme des oxydes conducteurs transparents (acronyme TCO pour Transparent Conducting Oxides) développent une combinaison étonnante de deux propriétés peu observées usuellement. Ils sont transparents dans la région du visible grâce à leurs gaps énergétiques supérieurs à 3 eV et leurs conductivités se rapprochent fortement de celle du métal quand ils sont dopés

Les expériences sur ces matériaux ont permis de rapides développements des TCO, les recherches étant orientées vers les matériaux les plus attractifs commercialement. Depuis 1960, plusieurs matériaux TCO de type n ont été répertoriés tels que $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{In}$, $\text{InO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, GdInO_x . Actuellement, le TCO le plus utilisé est $\text{InO}_2:\text{Sn}$ plus connu sous la référence ITO (Indium Tin Oxide).

Les applications de ces matériaux sont nombreuses, on note majoritairement les contacts électriques transparents (pour les écrans plats par exemple), mais aussi les cellules solaires, les fenêtres fonctionnelles, les diodes électroluminescentes[5], les applications électrochromiques[6], les films conducteurs transparents, matériaux antiferromagnétiques, les électrodes pour batteries[7], les capteurs chimiques[8], et le contrôle efficace de l'énergie entrées-sorties des bâtiments ou des automobiles et aérospatiales. Parmi les oxydes binaires (oxydes transparents conducteurs) qui nous ont intéressés dans le cadre de ce travail, nous pouvons citer l'oxyde du Nickel (NiO) et l'oxyde du Zinc (ZnO) dont nous allons décrire les propriétés et une éventuelle utilisation du premier comme couche tampon dans une cellule solaire.

I.2.1 Propriétés des TCO

Les TCO présentent deux propriétés importantes l'une est optique et l'autre est électrique :

I.2.1.1 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont : la transmission T, la réflexion R et l'absorption A.

a- La transmission T

La transmission optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau (I_T) et l'intensité de la lumière incidente (I_0).

$$T\% = 100 \cdot \frac{I_T}{I_0} \quad (\text{I.6})$$

b- La réflexion R

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (I_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$R\% = 100 \cdot \frac{I_R}{I_0} \quad (\text{I.7})$$

c- L'absorption A

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$A\% = 100 \cdot \frac{I_A}{I_0} \quad (\text{I.8})$$

La conservation du flux donne les relations :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (\text{I.9})$$

On obtient alors la relation :

$$1 = A + R + T \quad (\text{I.10})$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et le gap E_g . Le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO est représenté sur la figure I.9 qui montre trois régions distinctes : absorption, transmission et réflexion. [9]

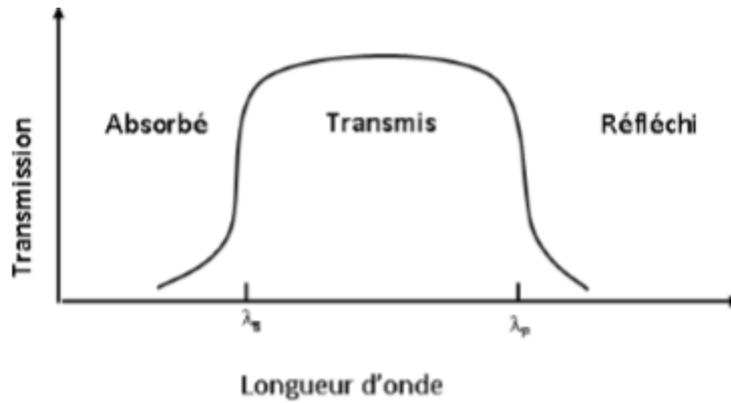


Figure I.9 La fenêtre optique des oxydes transparents conducteurs (TCO).

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'ondes caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (\text{I.11})$$

h : la constante de Planck.

c : la vitesse de lumière.

À haute longueur d'onde, dans le domaine du proche infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchi par le matériau. (λ_p), qui est appelée longueur d'onde de plasma. Elle donne la fréquence de plasma par :

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} \quad (\text{I.12})$$

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude.

A cette longueur d'onde, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident, cette absorption dépend de la présence d'électrons libres dans le matériau, de sa concentration et de sa mobilité.

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty \tau}{Ne\mu}} \quad (\text{I.13})$$

ϵ_∞ : la permittivité à haute fréquence.

τ est le temps moyen entre deux collisions.

ϵ_0 : la permittivité du vide.

μ : la mobilité des porteurs de charge.

I.2.1.2. Les propriétés électriques

Les oxydes transparents conducteurs sont des oxydes semi-conducteurs à grand gap (E_g) avec une conductivité électrique située dans la gamme $10^4 - 10^5 S.cm^{-1}$.

a- La conductivité électrique

La conductivité électrique est due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux dopants extrinsèques.

Si un champ électrique E est appliqué à un matériau, la densité J en A/m^2 , est donnée par :

$$J = \sigma E \quad (I.14)$$

Et la mobilité des porteurs de charge μ ($cm^2V^{-1}S^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q :

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.15)$$

ρ est La résistivité électrique, s'exprime en $\Omega.cm$ définie comme l'inverse de la conductivité.

b- La résistance carrée

La résistance carrée ou surfacique R_s est une propriété électrique de surface importante dans les matériaux dit : TCO, elle est définie comme étant le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur de la couche selon la relation suivante :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (I.16)$$

c- La mobilité

La mobilité notée μ est un paramètre qui influe directement la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques des TCO. Elle s'exprime en ($cm^2V^{-1}S^{-1}$). Sa relation est donnée par :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (I.17)$$

Où τ est le temps moyen entre deux collisions.

m^* est la masse effective de l'électron et e la charge d'électron.

I.3. Les matériaux utilisés

Nous nous focalisons sur les matériaux utilisés dans le cadre de ce travail à savoir le dioxyde d'étain (SnO_2): l'oxyde de nickel (NiO) et l'oxyde de zinc (ZnO). Les structures des deux oxydes ainsi que leurs principales propriétés physiques et chimiques seront présentées.

I.3.1. Le dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 eV [10]. Le dioxyde d'étain est un matériau d'oxyde conducteur transparent avec une transparence élevée et une conductivité électrique élevée. Il est donc utilisé dans les dispositifs optoélectroniques [11] et les cellules solaires [12], et comme il est chimiquement et thermiquement stable à différentes températures, il est utilisé comme candidat prometteur pour divers dispositifs de détection de gaz [13], il est utilisé même dans les dispositifs photochimiques et photoconducteurs [14] et les batteries lithium-ion [15]. Il a une réflectivité élevée du rayonnement IR et est utilisé dans les fenêtres et les miroirs réfléchissant la chaleur. Il est utilisé à des fins de sensibilisation aux colorants, dans les écrans à cristaux liquides, dans les capteurs d'humidité [16]...etc.

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de dioxyde d'étain

À l'état naturel, le dioxyde d'étain, sous forme cassitérite, cristallise sous la structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace P4₂/mm. La maille est constituée de deux atomes d'étain placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène placés aux sommets d'un octaèdre régulier comme le montre la figure I.10 la suivante :

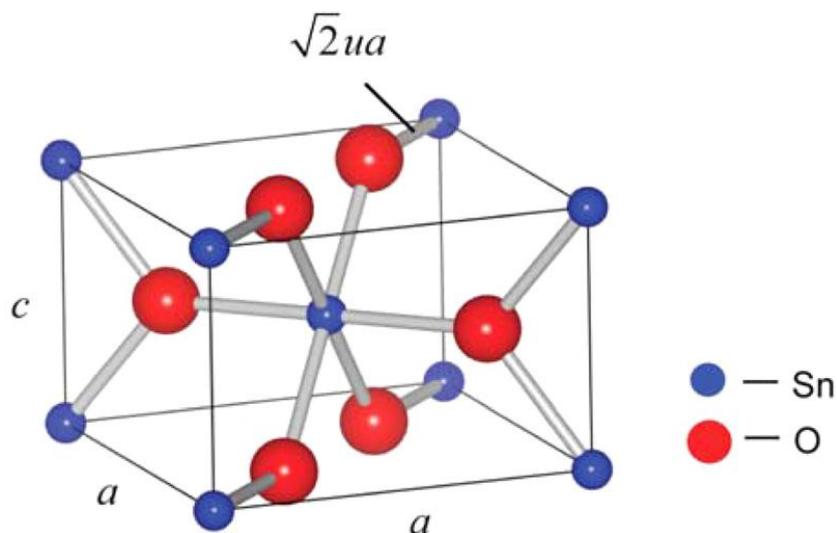


Figure I.10 Cellule unitaire de la structure cristalline du SnO₂.

Les propriétés cristallographiques et les paramètres du réseau cristallin sont mentionnés dans le tableau I.2 ci-dessous. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode et la température d'élaboration de l'oxyde d'étain [17,18]. Ainsi, comme il a été constaté que pour des températures inférieures à 350°C les films déposés sont amorphes

Réseau	tétragonale de type rutile
Paramètres de maille	$\left. \begin{array}{l} a = b = 4,7374 \text{ \AA} \\ c = 3,1864 \text{ \AA} \end{array} \right\} [19,20]$ $u = 0,306$
Distance entre les atomes Sn et O dans un octaèdre	$\sqrt{2}ua = 2,050106 \text{ \AA} [21]$
Groupe d'espace	$P4_2/mnm, (D_{4h}^{14}) [22]$
Rayon cristallin pour une coordination octaédrique	$Zn^{+2} = 0.71 \text{ \AA} \qquad O^{-2} = 1.40 \text{ \AA}$

Tableau I.2 Propriétés structurales du SnO₂

I.3.1.2. Propriétés optiques des films de SnO₂

Le dioxyde d'étain (SnO₂) possède une large bande interdite directe. Il présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, tant dis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible (qui se situe entre environ 1,7 eV et 3,3 eV dans la gammes des longueurs d'onde allant de 380 à 740 nm) [23].

Le SnO₂ non dopé est hautement transparent dans le domaine du visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400 nm et 800 nm et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. La figure I.11 présente la courbe de transmission de SnO₂ [23].

Dans sa forme stœchiométrie SnO₂ est isolant, mais non stœchiométrie il est d'une grande conductivité, d'une excellente transparence dans le spectre visible et d'une grande réflectivité dans la région de l'infrarouge.

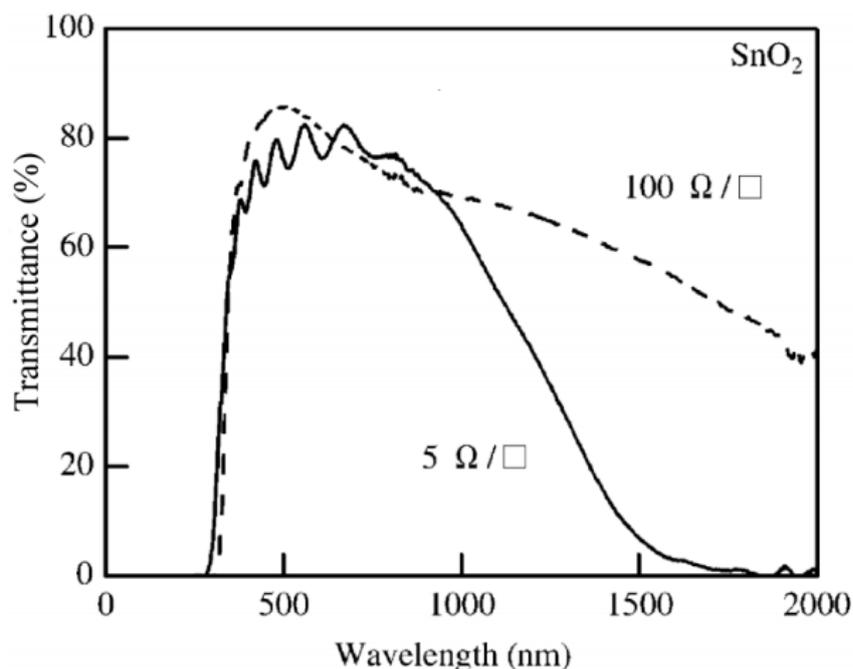


Figure I.11 Transmission optique des films SnO₂ pour différentes conductivités des films [24]

I.3.2. L'oxyde du Nickel (NiO)

NiO est un semi-conducteur de type p connu dans la littérature pour de nombreuses applications telles que les super-condensateurs, les détecteurs de gaz, le photovoltaïque, la production d'hydrogène [25-28] et ses propriétés antioxydants, catalytiques et antiferromagnétiques [29-31]. Cet oxyde binaire peut être obtenu sous diverses formes telles des couches minces déposées par magnétron sputtering, spray pyrolysis, PLD (Pulsed Laser Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) [32-35]. Il peut également être synthétisé sous forme de poudre "bulk" par voie céramique [36], avec des tailles de particules au-delà du micron, ou sous forme de nanoparticules préparées par chimie douce (voies solvothermale, sol-gel...)[37,38] avec diverses morphologies (nano-sphères, nano-bâtonnets, nano-feuillets, nano-plaquettes, microbilles ou films méso-poreux...)[39-44].

En effet, les méthodes de synthèse de NiO vont influencer la stœchiométrie du matériau et donc sa conductivité et sa transparence. Plus la concentration en Ni³⁺ est importante et plus NiO sera conducteur [45-47]. Ceci est en accord avec la structure de bandes, puisque le transfert de charge entre Ni²⁺ et Ni³⁺ va permettre la formation de trous au sommet de la BV. Plus la concentration en Ni³⁺ est forte, plus le nombre de trous créés sera important et plus le matériau sera conducteur (le type p étant ainsi favorisé). Certains films de NiO peuvent

atteindre de bonnes conductivités ($7,1 \text{ S.cm}^{-1}$) avec de faibles transparences (40%) [35] ou de faibles conductivités ($3.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) avec de bonnes transparences (80%)[48].

I.3.2.1. Propriétés structurale

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique de type NaCl [49] dans le groupe d'espace Fm-3m. Chaque atome de nickel et d'oxygène adopte une coordinence 6 dans un site octaédrique régulier (figure. I.12).

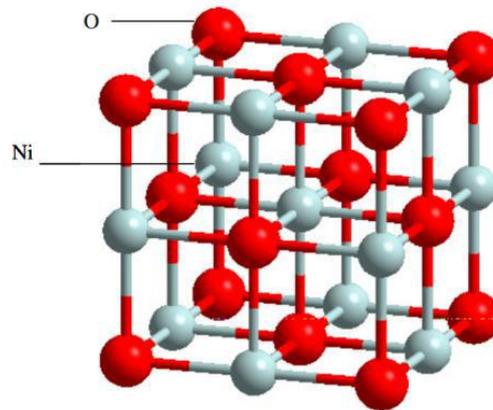


Figure I.12 La Structure cristallographique d'oxyde de nickel [50]

Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le tableau I.3. Le paramètre de maille a est égal au double de la distance $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$ soit $4,177 \text{ \AA}$.

Structure	(Rock Salt) CFC	[51], [52]
Paramètres cristallin (\AA)	$a = b = c = 4.177$	[53]
Groupe spatial	Fm3m	[53]
Densité volumique (g/cm^3)	6.67 ; 6.72	[45], [55]
Coordinance pour Ni/O	6	
Les rayons ioniques	$R(\text{Ni}^{2+})=72.0\text{Pm}$, $R(\text{O}^{2-})=140\text{Pm}$	[56]

Tableau I.3 Propriétés structurales de NiO

Le diagramme de diffraction de la poudre de l'oxyde de nickel (bunsenite) est présenté sur la figure I.13 où nous constatons la présence des trois orientations principales situées à $2\theta = 37^\circ$; $2\theta = 43^\circ$ et $2\theta = 63^\circ$ associées aux plans réticulaires (111), (200) et (220), respectivement. Leur intensité relative dépend de la stœchiométrie du matériau. Il est à noter que la structure des plans (111) est dense, par contre celle de la direction préférentielle (200) est beaucoup plus lisse.

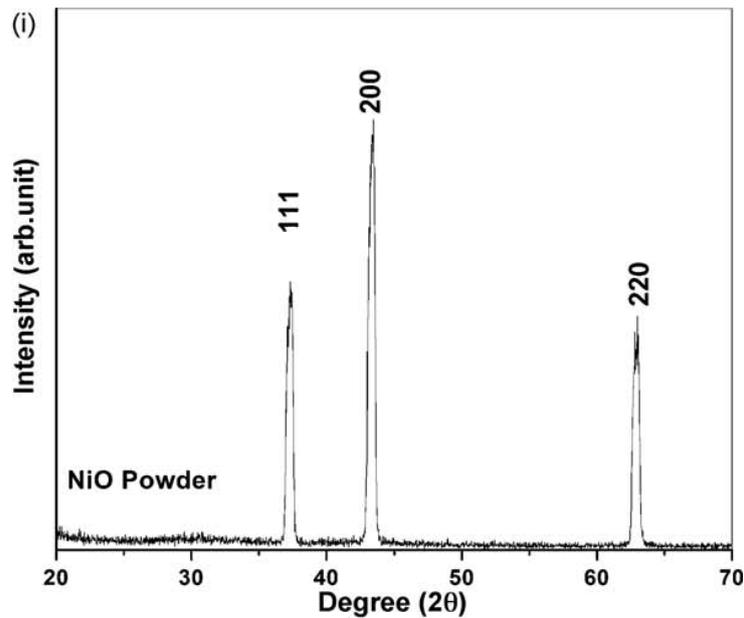


Figure I.13 Diagramme de diffraction de poudre de l'oxyde de nickel $2\theta(111) = 37^\circ$; $2\theta(200) = 43^\circ$; $2\theta(220) = 63^\circ$

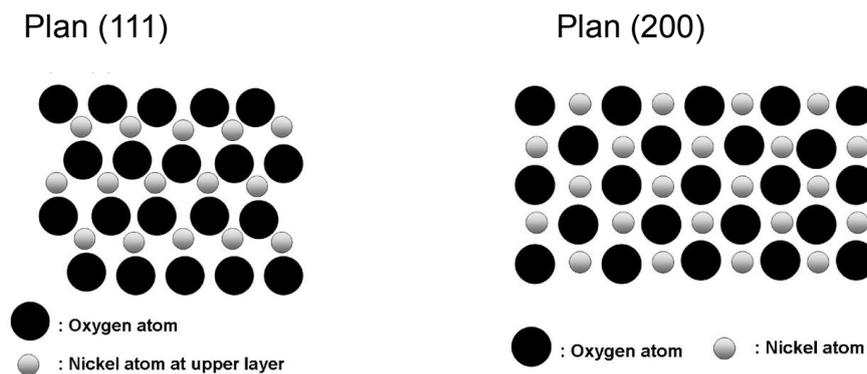


Figure I.14 Représentation schématique de l'arrangement atomique dans les directions préférentielles (111) structure dense et (200) structure lisse

Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux CFC comme on peut le voir sur la figure I.15.a. Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O et est non-polaire, donc stable.

Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions (O^{2-}) d'une part et de cations (Ni^{2+}) d'autre part. La distance inter réticulaire est de 0.120 nm entre deux plans de nature différente, et de 0.241 nm, soit le double, entre deux plans de même nature (figure I.15.b). La cellule correspondante à la face

(111) possède une symétrie hexagonale avec pour paramètres de maille : $a = b = 0.29475$ nm et $c = 0.72119$ nm (figure I.15.c). Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, deux autres atomes d'oxygènes étant situés à l'intérieur de la cellule. Les milieux des arêtes suivant la direction c sont occupés par des atomes de nickel, deux autres atomes de nickel étant situés à l'intérieur de la cellule. Cette cellule contient trois atomes d'oxygène et trois atomes de nickel [57].

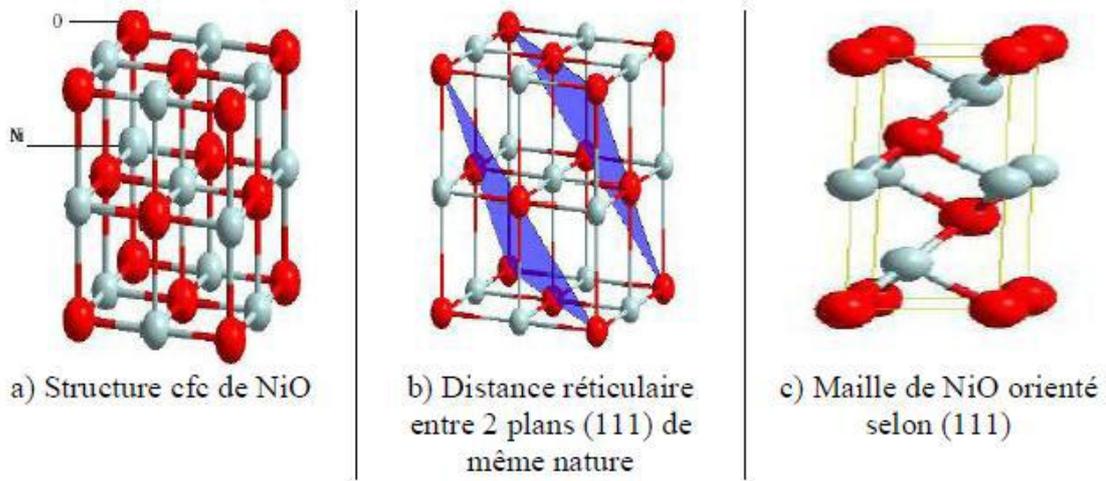


Figure I.15 Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111)

I.3.2.2. Propriétés optiques de NiO

Les propriétés optiques sont présentées dans la figure et le tableau comme suit :

La figure I.16 présente la variation de la transmittance de l'oxyde du nickel (NiO) en fonction de la longueur d'onde incidente et le tableau I.4 rassemble quelques paramètres optiques [58].

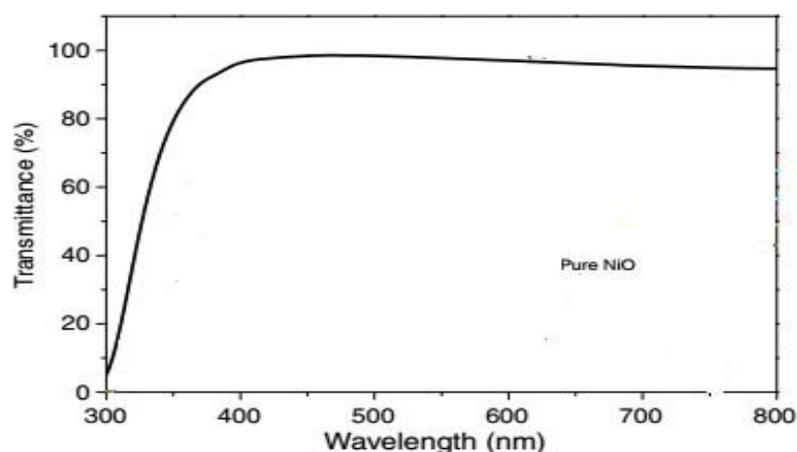


Figure I.16 Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO pure en fonction de la longueur d'onde [58]

Transmittance (visible) (%)	40-80	[59,60]
Indice de réfraction	2.33	[61]
Energie de gap Eg (eV)	3.5 - 4	[59,60]
Coefficient d'absorption (cm⁻¹)	5 • 10 ² - 10 ³	

Tableau I.4 Quelques propriétés optiques du NiO

I.3.3. L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur binaire (II-VI) faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), largement étudié en raison de ses propriétés multifonctionnelles telles que la transparence optique, piézoélectricité, la bande interdite élevée, la conductivité électrique et le ferromagnétisme à température ambiante[62-66].

À température ambiante, il possède une très large bande interdite directe de 3,37 eV et une grande énergie de liaison aux excitons de 60 meV [67]. L'ensemble de ces propriétés fait du ZnO un matériau potentiel pour les électrodes conductrices transparentes, les mémoires spintroniques, les lasers et LED UV, les écrans à points quantiques et les dispositifs nanoélectroniques [59] et dans d'autres domaines comme les montre la figure I.17

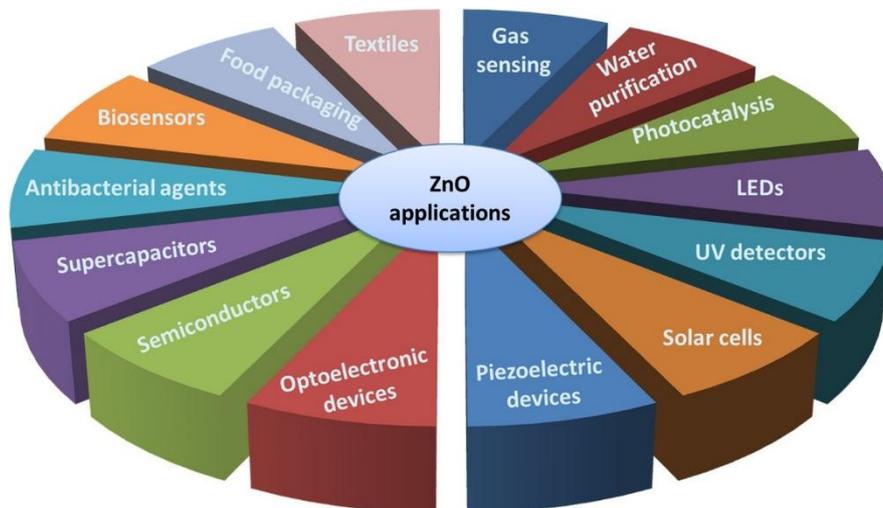


Figure I.17 Applications du ZnO dans différents domaines

Il existe énormément de voies de synthèse de l'oxyde de zinc. Sans être exhaustif, quelques méthodes chimiques simples ont été développées telles que les méthodes hydrothermales [69,70], le transport en phase gazeuse [71,72] ou l'utilisation de bains fondus [73]. Chacune

de ces méthodes permet l'obtention de nanoparticules. A priori, il ne paraît donc pas difficile d'obtenir un matériau ZnO nanostructuré. Parallèlement, de multiples méthodes physiques de synthèses existent, telles que la pulvérisation radiofréquence (RF) assistée d'un magnétron [74,75], l'épitaxie par jets moléculaires [76,77], l'ablation laser [78,79], le dépôt chimique en phase vapeur [80,81].

I.3.3.1. Propriétés cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite) (Figure I.18). Cependant il peut-être synthétisé dans la phase cubique B3 (blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure wurtzite, le transforme en phase B1 (rocksalt) qui est métastable [82].

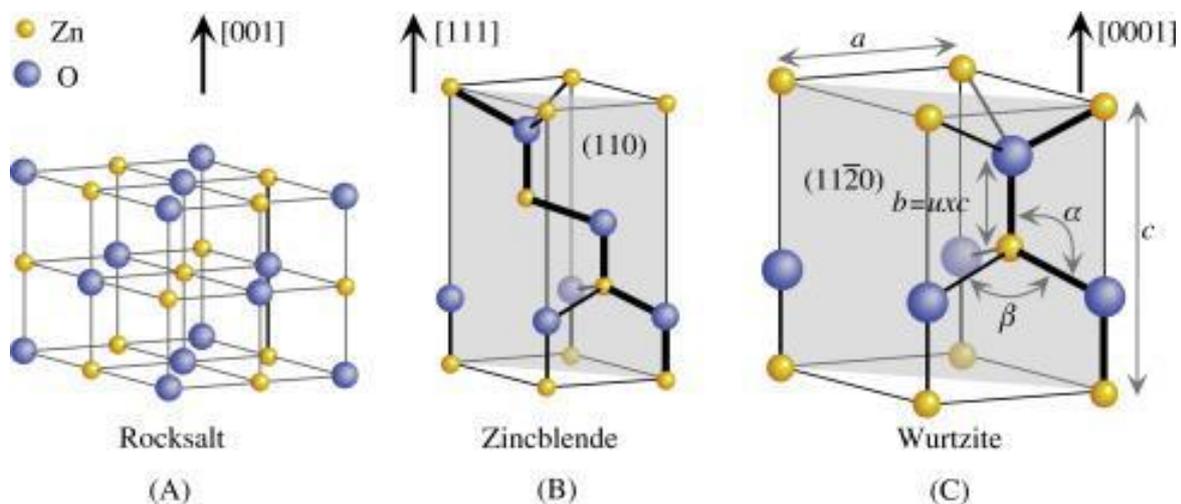


Figure I.18 Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO : (a) rock-salt (b) zinc blende et (c) hexagonale (wurtzite)

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure wurtzite.

Cette structure présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène décalés de $(3/8)c$, c et a étant les paramètres de maille figure I.8. (c), le tableau I.5, mentionné ci-dessous, récapitule quelques propriétés cristallographiques du ZnO. La maille élémentaire comprend deux côtés a et b égaux séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b .

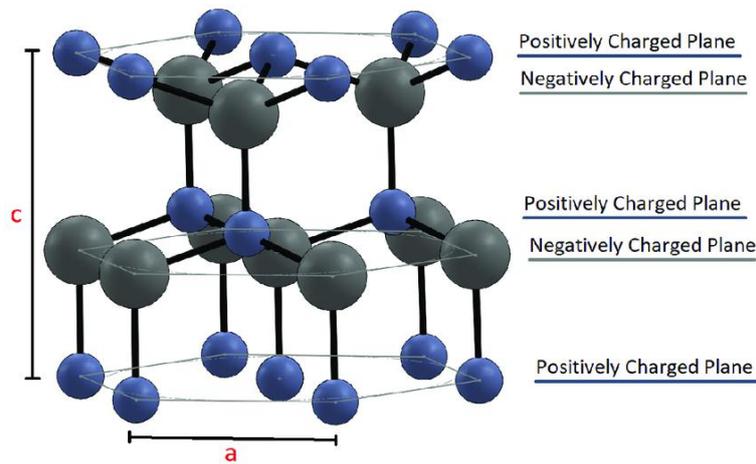


Figure I.19 Structure cristalline hexagonale de ZnO avec l'oxygène représenté en gris et le zinc en bleu. Les paramètres de réseau a et c sont affichés

Réseau		Hexagonale wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3.249 \text{ \AA}$ $c = 5.206 \text{ \AA}$ } (JCPDS "International Center for Diffraction Data") [85]. $c/a = 1.602$	
Distance entre O^{-2} et Zn^{+2}, (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1.96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1.98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn (neutre) = 1.31 \AA	O (neutre) = 0.66 \AA
	Liaison ionique	$Zn^{+2} = 0.60 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} = 0.70 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} = 0.78 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} = 0.60 \text{ \AA}$	$O^{-2} = 1.38 \text{ \AA}$ $O^{-2} = 1.32 \text{ \AA}$ (Pauling)[86] $O^{-2} = 1.24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[87] $O^{-2} = 1.38 \text{ \AA}$ (Shannon)[88]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$	$O^{-2} = 1.24 \text{ \AA}$

Tableau I.5 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

La structure wurtzite contient deux atomes de zinc par maille, chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre, et vice versa, décalé par rapport au centre de $0,11 \text{ \AA}$ dans la direction parallèle à l'axe c, il a donc une coordination 4, cette coordination tétraédrique est typique de la liaison covalente sp^3 , mais ces matériaux ont aussi un caractère substantiellement ionique.

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [83], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Donc, il est possible que les atomes de zinc en excès puissent

se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de luminescence de photoconductivité [84].

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace P63mc (C46v). Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe (0001) aussi appelé axe c de la structure wurtzite, Les films de ZnO ont tendance à croître dans la direction et le plan de l'énergie de surface la plus basse, à savoir la direction [0001] et le plan (002).

I.3.3.2. Propriétés physique de ZnO

Les propriétés physiques de ZnO sont résumées dans le tableau I.6, relatives au ZnO cristallin en volume,

Propriété	Valeur
Structure cristalline	Wurtzite (phase stable à température ambiante.), Zinc blende ou Rock-Salt
Paramètres de maille (à 300°K)	Hexagonal Wurtzite
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
Densité	5.606 g/cm ³
Le point de fusion	1975°C
Constante relative diélectrique	8.66
Energie de gap	3.4 eV, direct
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité des électrons (à 300°K)	200 cm ² /Vs
Masse effective des trous	0.59
Mobilité des trous (à 300°K)	5-50 cm ² /Vs

Tableau I.6 Propriétés physique du ZnO de structure wurtzite [89,90]

I.3.3.3. Propriétés optiques

Le ZnO est un semi-conducteur intrinsèque de type n à large bande interdite (3,37 eV) avec une bande interdite directe qui génère un bord d'absorption abrupt et une transparence élevée à la lumière visible (figure I.20). Les caractéristiques optiques du ZnO sont représentées dans le tableau I.7 ci-dessous.

Propriétés		Valeurs
Coefficient d'absorption		10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm		1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm		2.013-2.029
Largeur de la bande	du premier exciton	60 meV
	du deuxième exciton	15 meV
Transmittance		>90%
Energie de gap		3.37eV

Tableau 1.7 Quelques propriétés optiques de ZnO [91-93]

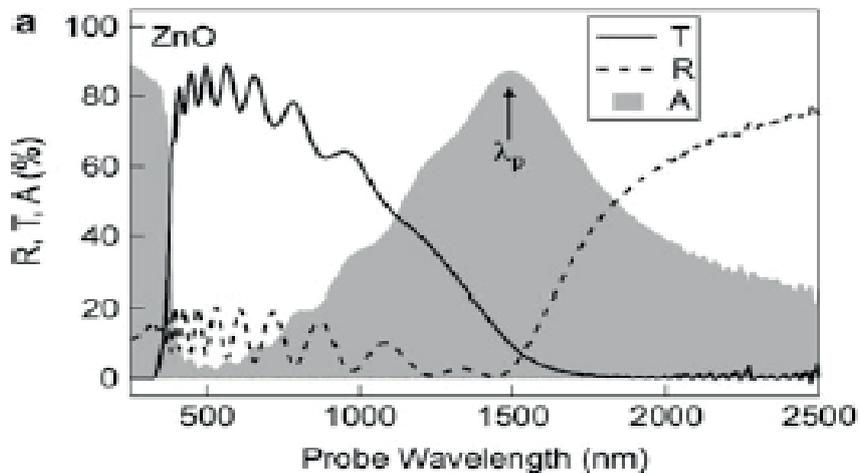


Figure I.20 la transmission (T), l'absorbance (A) et la réflectance (R) de ZnO

Ces résultats nous montrent que la transmission du ZnO dépend de sa qualité cristalline et de la nécessité de bien maîtriser les paramètres technologiques de dépôt.

La figure I.20 montre un exemple d'étude de la réflexion dans l'infrarouge réalisée sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. A des fins de comparaison est également indiquée sur la même figure l'évolution de la réflexion sur un substrat de silicium seul.

I.4. Détermination des grandeurs optiques des couches minces

C'est à partir des spectres de transmittance des couches en fonction de la longueur d'onde de la et l'application de relations citées ci-dessous qu' on déterminera les valeurs des indices de réfraction de ces couches, leurs épaisseurs et leurs énergies du "Gap optique" **Eg** (caractéristique d'un semi-conducteur) et d'autres paramètres tel que le coefficient d'absorption α .

Pour cela, nous avons utilisé les formules suivantes données par la méthode de Manifacier et Swanepoel [94, 95, 96]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (\text{I.18})$$

où d est l'épaisseur de la couche, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que $n_{1,2}$ sont tirés de la relation suivant :

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 + S^2}} \quad (\text{I.19})$$

Avec

$$N_{1,2} = \left(\frac{1+S^2}{2} \right) + 2S \left(\frac{T_{max}-T_{min}}{T_{max}T_{min}} \right) \quad (\text{I.20})$$

Où S est l'indice de réfraction du substrat (S du verre =1.54), T_{max} et T_{min} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission.

Référence:

- [1] B. Zakaria, contribution a la modélisation d'un cellule solaire, Faculté des Sciences et Technologie, université de Béchar, 2009
- [2] G. Conibeer, Materials Today (Oxford, United Kingdom) 2007
- [3] T. MAMBRINI, « Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies », Thèse De Doctorat, Université Paris-Sud École Doctorale, STITS Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP), 2014, p.62-63.
- [4] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, L'Ecole Centrale de Lyon Spécialité: Dispositifs de l'électronique intégrée, Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes UMR CNRS 5512, (2003).
- [5] S.H. Park, J.B.Park, P.K.Song, Characteristics of Al-doped, Ga-doped and In-doped zinc-oxide films as transparent conducting electrodes in organic light-emitting diodes, Current Applied Physics 10(2010) S488–S490.
- [6] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers paris, (2009)
- [7] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, R. S. Ruoff, Journal of Power Sources 196(15), 6473 (2011)
- [8] X. Du, Y. Du, S. George, The Journal of Physical Chemistry A 112(39), 9211 (2008).
- [9] V Bhosle, Novel Transparent Conductors Based on Molybdenum Oxide and Gallium Doped ZnO, Doctoral Thesis, Materials Science and Engineering, Raleigh, North Carolina, (2007).
- [10] Fang L M, Zu X T, Li Z J, Zhu S, Liu C M, Wang L M and Gao F 2008 Microstructure and luminescence properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal method J. Mater. Sci. Mater. Electron. 19 868–74
- [11] Marikkannan M, Vishnukanthan V, Vijayshankar A, Mayandi J and Pearce J M 2017 A novel synthesis of tin oxide thin films by the sol-gel process for optoelectronic applications AIP Adv. 5 , 027122(2015) 027122 1–9
- [12] Soumya S S and Xavier T S 2022 Effect of cobalt doping on the microstructural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films by sol-gel spin coating technique Phys. B Condens. Matter 624 1–12
- [13] Suman P H, Felix A A, Tuller H L, Varela J A and Orlandi M O 2015 Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents Sensors Actuators, B Chem. 208 122–7
- [14] Song S and Choi W Preparation of tin oxide (SnO₂) thin films using thermal oxidation Preparation of tin oxide (SnO₂) thin films using thermal oxidation

- [15] Köse H, Aydın A O and Akbulut H 2012 Sol – Gel Synthesis of Nanostructured SnO₂ Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries 121 227–9
- [16] Lin H, Katayanagi Y and Kishi T 2018 A solution-processed tin dioxide film applicable as a transparent and flexible humidity sensor RSC Adv. 8 30310–9
- [17] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h et J. Amouroux, Journal of Vacuum Science and Technology, 16 (4), pp. 2240-2244, 1998.
- [18] V. Kissine, S. Voroshilov et V. Sysoev, Sensors and Actuators, B 55, pp. 55, 1999.
- [19] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, and C. J. Howard, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 53, 373 (1997).
- [20] A. V. Postnikov, P. Entel, and P. Ordejo'n, Phase Transitions 75, 143 (2002).
- [21] T. T. Rantala, T. S. Rantala, and V. Lantto, Surf. Sci. 420, 103 (1999).
- [22] Canhui X., S. P.Sun, Danqing Y., Zhiming Y., Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3694033>]
- [23] Haya Soumia, “Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques, Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, 2018.
- [24] A. Hartridge, M. G. Krishna, et A. K. Bhattacharya, J. Phys. Chem. Solids, 59(6/7), pp.859, 1998.
- [25] Vijayakumar, S.; Nagamuthu, S.; Muralidharan, G. ACS applied materials & interfaces 2013, 5, 2188.
- [26] Liu, H.; Wang, G.; Liu, J.; Qiao, S.; Ahn, H. Journal of Materials Chemistry 2011, 21, 3046.
- [27] Hotovy, I.; Rehacek, V.; Siciliano, P.; Capone, S.; Spiess, L. Thin Solid Films 2002, 418, 9.
- [28] Odobel, F.; Pellegrin, Y. The journal of physical chemistry letters 2013, 4, 2551.
- [29] Saikia, J. P.; Paul, S.; Konwar, B. K.; Samdarshi, S. K. Colloids and surfaces. B, Biointerfaces 2010, 78, 146.
- [30] Wang, Y.; Zhu, J.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. Thermochimica Acta 2005, 437, 106.
- [31] Kodama, R. H.; Makhlof, S. A.; Berkowitz, A. E. Physical Review Letters 1997, 79, 1393.
- [32] Franta, D.; Negulescu, B.; Thomas, L.; Dahoo, P. R.; Guyot, M.; Ohlídal, I.; Mistrík, J.; Yamaguchi, T. Applied Surface Science 2005, 244, 426.
- [33] Yeh, W.-c.; Matsumura, M. Japanese Journal of Applied Physics 1997, 36, 6884.

- [34] Patil, P. S.; Kadam, L. D. *Applied Surface Science* 2002, 199, 211.
- [35] Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. *Thin Solid Films* 1993, 236, 27.
- [36] Thongbai, P.; Yamwong, T.; Maensiri, S. *Materials Chemistry and Physics* 2010, 123, 56.
- [37] Alagiri, M.; Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2011, 23, 728.
- [38] Anandan, K.; Rajendran, V. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2011, 14, 43.
- [39] Qi, Y.; Qi, H.; Li, J.; Lu, C. *Journal of Crystal Growth* 2008, 310, 4221.
- [40] Zhang, X. L.; Zhang, Z.; Huang, F.; Bäuerle, P.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 7005.
- [41] Xia, Q. X.; Hui, K. S.; Hui, K. N.; Hwang, D. H.; Lee, S. K.; Zhou, W.; Cho, Y. R.; Kwon, S. H.; Wang, Q. M.; Son, Y. G. *Materials Letters* 2012, 69, 69.
- [42] Flynn, C. J.; Oh, E. E.; McCullough, S. M.; Call, R. W.; Donley, C. L.; Lopez, R.; Cahoon, J. F. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 14177.
- [43] Powar, S.; Wu, Q.; Weidener, M.; Nattestad, A.; Hu, Z.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Spiccia, L.; Cheng, Y. B.; Bach, U. *Energy & Environmental Science* 2012, 5, 8896.
- [44] Le Pleux, L.; Chavillon, B.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *Inorganic chemistry* 2009, 48, 8245.
- [45] Madhu, G.; Biju, V. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2014, 60, 200.
- [46] Oh, J.-H.; Hwang, S. Y.; Kim, Y. D.; Song, J.-H.; Seong, T.-Y. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2013, 16, 1346.
- [47] Mistry, B. V.; Bhatt, P.; Bhavsar, K. H.; Trivedi, S. J.; Trivedi, U. N.; Joshi, U. S. *Thin Solid Films* 2011, 519, 3840.
- [48] Nandy, S.; Goswami, S.; Chattopadhyay, K. K. *Applied Surface Science* 2010, 256, 3142.
- [49] Adler, D.; Feinleib, J. *Physical Review B* 1970, 2, 3112.
- [50] A. Bouzoubaa, *Chemical Sciences. Chimie ParisTech*, 2008.
- [51] Zhiwei Z. Oxygen reduction on lithiated nickel oxide as a catalyst and a catalyst support, *Mémoire doctorat, univ case Western Reserve University* 1993.

- [52] Le Pévédic S. Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111). Mémoire doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI 2007.
- [53] Fichier PCPDFWIN [pdf #471049, wavelength =1, 540598 (Å)].
- [54] Zaouche Ch. The role of Ni and Zn on diluted magnetic semiconductor Ni_{1-x}Zn_xO thin films. Mémoire doctorat, université Biskra 2020.
- [55] Herissi L. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. Mémoire Doctorat, université Oum El Bouaghi 2016.
- [56] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [57] C. Minot, Water molecule dissociation at ice/Mg O (1 0 0) interface, Surf. Sci, 562 (2004) 237–246].
- [58] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède. Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions. Applied Surface Science 254 (2008) 5814–5821.
- [59] Benhamida S., Benhaoua B, Barir R., Rahal A., Benhaoua A. Effect of Sprayed Solution Volume on Structural & Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films. Journal of Nano- and Electronic Physics, 9 (2017) 3.
- [60] Barir R et al .Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. Journal of Nanomaterials vol. 2017 pp 10.
- [61] ESTEBAN DAMIAN AVENDANOSOTO, thèse de doctorat, ACTA UNIVERSITATIS UP SALIENSIS UPPSALA (2004).
- [62] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, C. Randorn, Ceramics Int. 40, 975 (2014).
- [63] S.K. Shaikh, V.V. Ganbavle, S.I. Inamdar, K.Y. Rajpure, RSC Adv. 6, 25641 (2016).
- [64] P.K. Samanta, P. Roy Chaudhuri, Sci. Adv. Mater. 3, 107(2011).
- [65] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, S. Roy, S. Das, A. Banerjee, U. Guria, M. Banerjee, M.K. Bera, K.M. Subhedar, Pal M. Chowdhury, Appl. Nanosci. 9, 1939 (2019).
- [66] N. Gogurla, A.K. Sinha, S. Santra, S. Manna, S.K. Ray, Sci. Reports 4, 6483 (2014).
- [67] N. Karak, P.K. Samanta, T.K. Kundu, Optik 124, 6227 (2013).
- [68]. M.L. da Silva-Neto, M.A. de Oliveira, C.T. Dominguez, R.E.M. Lins, N. Rakov, C.B. de Araújo, L. Souza Menezes, H.P. de Oliveira, A.S.L. Gomes, Sci. Reports 9, 11765 (2019).
- [69] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, Journal of Crystal Growth (2000), 214/215, 72.

- [70] N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *Journal of Crystal Growth* (2001), 229, 98.
- [71] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Communications* (1998), 105, 399.
- [72] M. Shiloh, J. Gutman, *Journal of Crystal Growth* (1971), 11, 105.
- [73] J. Nause, *III-Vs Review* (1999), 12, 28.
- [74] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Takata, *Journal of Crystal Growth* 1992, 117, 370.
- [75] G. Mayer, M. Fonin, U. Rudiger, R. Schneider, D. Gerthsen, N. Janssen, R. Bratschitsch, *Nanotechnology* (2009), 20, 075601.
- [76] C. Wang, Z. Chen, H. Hu, D. Zhang, *Physica B: Condensed Matter* (Amsterdam, Netherlands) (2009), 404, 4075.
- [77] X.-d. Yang, J.-w. Zhang, Z. Bi, Y.-n. He, X. Hou, *Guangzi Xuebao* 2008, 37, 485.
- [78] X. Q. Wei, Z. Zhang, Y. X. Yu, B. Y. Man, *Optics & Laser Technology* 2009, 41, 530.
- [79] S. Christoulakis, M. Suche, M. Katharakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, G. Kiriakidis, *Reviews on Advanced Materials Science* 2005, 10, 331.
- [80] X. Sun, H. Zhang, J. Xu, Q. Zhao, R. Wang, D. Yu, *Solid State Communications* 2004, 129, 803.
- [81] A. N. Red'kin, Z. I. Makovei, A. N. Gruzintsev, S. V. Dubonos, E. E. Yakimov, *Inorganic*
- [82] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, "Structural and electronic properties of ZnO under high pressures", *Solid State Communications* 137 (2006) 395–399.
- [83] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, 5, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [84] J. L. Deschanvres, B. Bochu, J. C. Joubert, "Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs", *Journal Physics, III France*, 4, 1243-1251, 1994.
- [85] S.-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) pp. 1593-1598.
- [86] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 (2000) 243-246.
- [87] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [88] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.

- [89] J.G. Lu, Z. Fan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 ,1561-1573.
- [90] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293–340.
- [91] M. Othmane « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique », mémoire de magister, université de Mohamed Kheider -Biskra ,Algérie, 2010.
- [92] S. Benramache « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra 2012.
- [93] S. Mastoura « Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray à partir de différentes sources de zinc », mémoire de master, université Mohamed kheider-Biskra, Algérie, 2014.
- [94] A. B. Djuris' ic', C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, *Applied Optics*, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [95] Jubault M. ; Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD; Thèse de Doctorat; Université Pierre et Marie Curie; France (2009).
- [96] Manificier J. C., De Murcia M. et Fillard J. P. ; *Thin Solid Films* 41127-135 (1977)

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Introduction

Ce chapitre présente les principales techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude. Nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, l'analyse optique utilisé à savoir la technique UV-VIS est présenté en détail ainsi que les différentes méthodes de synthèse des couches minces.

II.1. Caractérisations structurales

II.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux et identifier les phases cristallines qui sont présentes dans le matériau analysé. Les analyses ont été effectuées par un diffractomètre Brüker D8 Advance (montage θ - 2θ) et SIEMENS D5000 (detector scan) avec un monochromateur en graphite qui enlève la raie K_{β} . Le rayonnement incident est donné par la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Avec une tension de 40 kV et un courant de 30 mA, la divergence du faisceau est d'environ $0,4^{\circ}$. L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. En configuration θ - 2θ , l'échantillon est horizontal et immobile et ce sont le tube et le détecteur de rayons X qui se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles et d'analyser quantitativement un mélange de phases. Lorsque l'échantillon présente une structure cristalline, il peut avoir diffraction quand les ondes associées aux rayons X sont en phase (interférence constructive). Ceci arrive lorsque la condition de Bragg suivante est vérifiée :

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

λ : Longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires

θ : l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon

n : un entier représentant l'ordre du mode de diffraction

Les diagrammes expérimentaux ont été traités avec le logiciel OriginPro 16. A partir des mesures en θ - 2θ , les tailles des cristallites « équivalente » dans les couches minces ont été

déterminées à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction donné, en appliquant la formule de Scherrer:

$$T = \frac{(0,9 \times 0,15406)}{FWHM \times \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

T = Taille moyenne des cristallites en Å,

λ = Longueur d'onde de la raie excitatrice (1,5406 Å),

θ = Angle de Bragg correspondant à la position de la raie,

FWHM = Largeur à mi-hauteur de la raie considérée.

Cette technique est utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux ordonnés. Elle consiste à éclairer l'échantillon inconnu par un faisceau de rayons X monochromatique. Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires (h, k, l), la réflexion de la lumière se fait sous un angle appelé angle de Bragg (figure II.1)

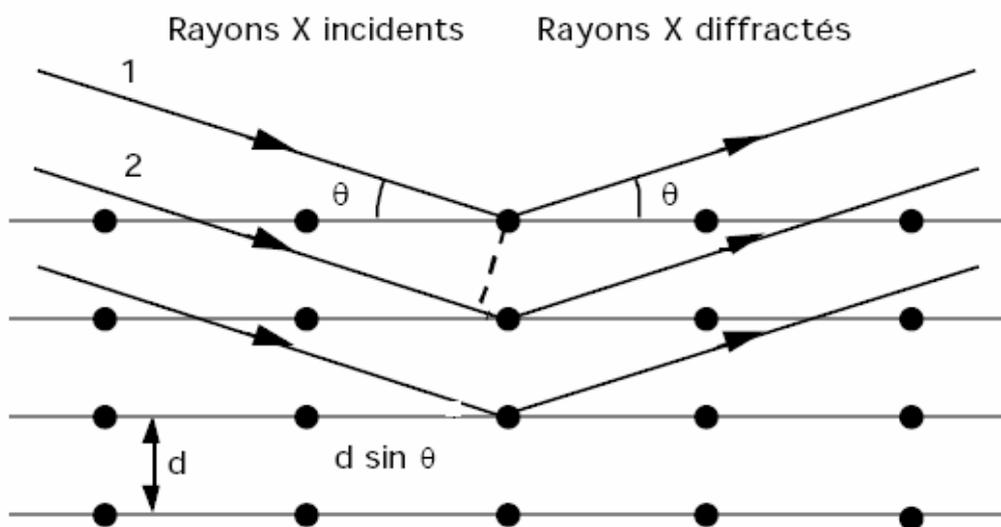


Figure II.1 Diffraction de la lumière par un cristal

L'étude de la forme des lignes de diffraction donne des indications sur la taille des cristallites mais les micro-contraintes ont aussi un effet sur cette forme. En fait, on peut faire la discrimination entre ces deux causes en raison du fait que seuls les effets de taille de grains s'appliquent sur tous les ordres de diffraction.

La Diffraction des Rayons X (DRX) permet de caractériser la structure cristalline des films déposés et les propriétés cristallines, en donnant accès au paramètre de maille et à l'orientation cristalline. Les dépôts ont été caractérisés par diffraction de rayons X. Le diffractomètre utilisé est un SIEMENS D5000 équipé d'un tube de cuivre dont la longueur

d'onde est $1,5406 \text{ \AA}$. En mode 2θ , on obtient les pics caractéristiques des orientations privilégiées des matériaux présents et on remonte par la loi de Bragg, à la distance inter réticulaire entre les plans atomiques. Le déplacement des pics nous informe également sur les contraintes résiduelles du matériau déposé



Figure II.2 Diffraction de rayon X, géométrie de détection du diffractomètre en mode θ - 2θ

II.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches minces a été observée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface.

Les observations par MEB présentées dans cette étude ont été réalisées sur deux Microscopes Electronique à balayage figure II.3 a et b :

Microscope à émission de champ à cathode froide JEOL-6400 F, permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à 200000 x. La tension d'accélération des électrons est de 7 et 10 kV, et la distance détecteur-échantillon varie de 9 à 14 mm

Microscope à émission de champ à cathode chaude JEOL-7600 F permettant d'obtenir des grossissements de 25 à 1000000 fois avec des tensions d'accélération des électrons de 7 kV,

avec une résolution de 1 nm et une stabilité inégalée, ce qui permet d'observer la morphologie d'une couche fine de nanostructures. Il intègre avec succès une série complète de détecteurs pour les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, EDS (EDX),

Les échantillons sont préalablement collés à la laque argent sur plots métalliques, puis métallisés par évaporation d'un film de platine de 3 nm d'épaisseur afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le support et éviter toute accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'analyse.

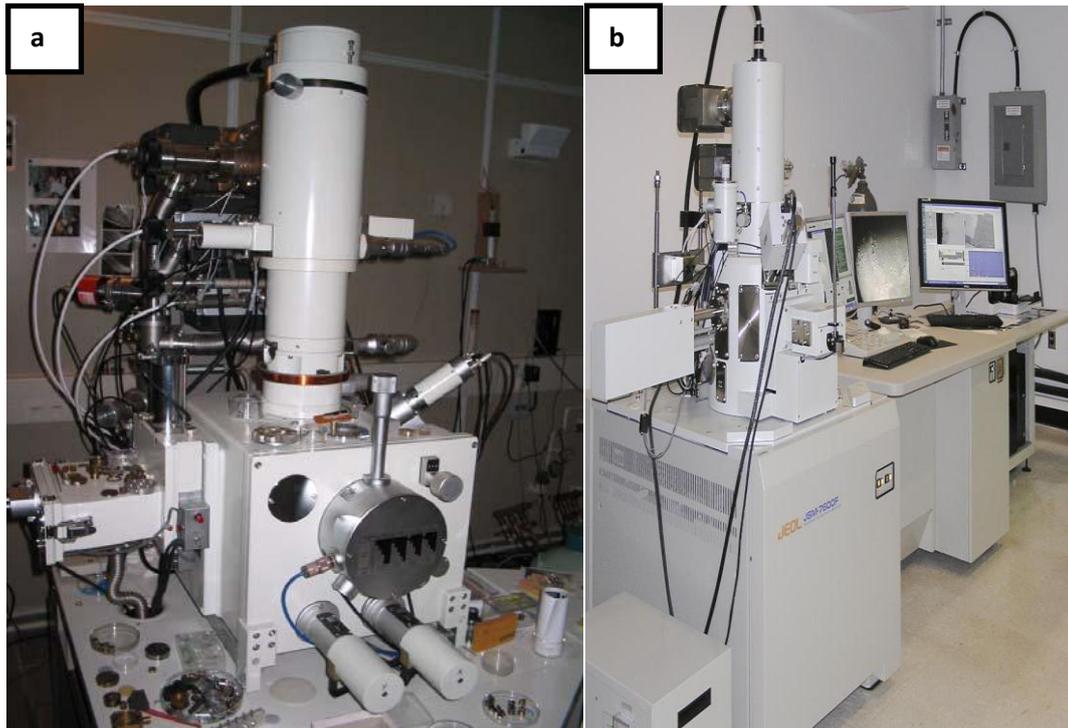


Figure II.3 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600

II.2. Caractérisation optique

II.2.1. Spectrométrie UV-Visible

C'est une technique non destructive, les spectres de transmission ont été réalisés avec un spectromètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 19. Il est constitué de lampes comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. Son domaine d'analyse comprend des longueurs d'onde λ s'étalant de 200 à 2500 nm.

Le graphique de la figure II.4 montre un exemple de spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde de Nickel avec 23% d'Oxygène.

On définit T_{moy} comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible, de 400 nm à 800 nm. Dans notre exemple, T_{moy} est de à 80 %.

Le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous avec T le coefficient de transmission (%) et R celui de réflexion (%) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1-R}{T} \quad (\text{II.3})$$

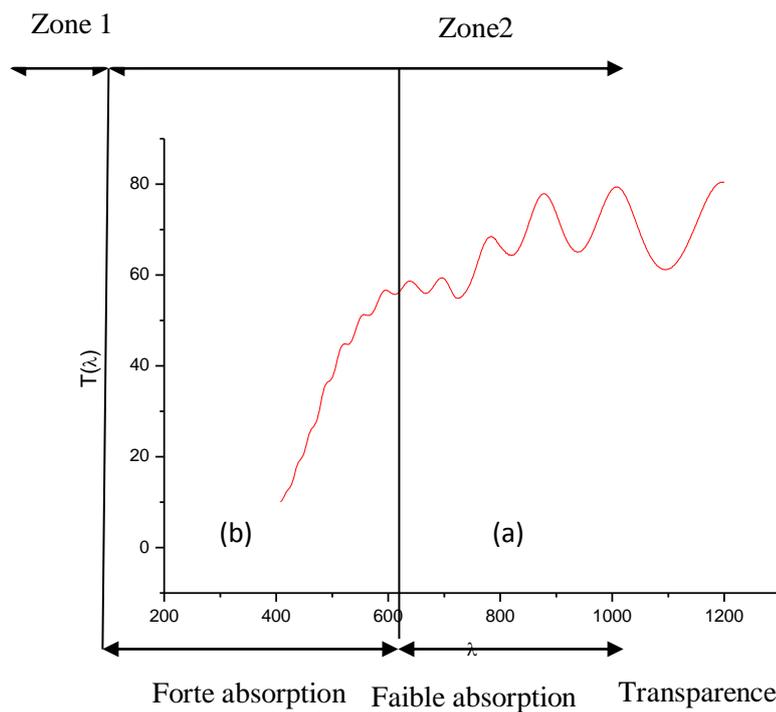


Figure II.4 Exemple de spectre de transmission

La figure II.4 montre un exemple de spectre de transmission $T(\lambda)$, il présente 2 régions distinctes :

- Une zone (1) où le spectre présente des franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche. Elle comprend 2 régions :
 Une région (1a) aux grandes longueurs d'onde où les minima et maxima de transmission restent constants : c'est la zone de transparence.
 Une région (1b) aux moyennes longueurs d'onde où l'on peut distinguer des franges dont l'amplitude diminue lorsque la longueur d'onde diminue, c'est la zone de faible absorption.

- Une zone (2) où le spectre ne présente pas de franges. Elle se situe aux basses longueurs d'onde (grandes énergie $h\nu > E_g$) et correspond à la zone de forte absorption. Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible (de 400 nm à 800 nm) il reste sensiblement constant. On définit alors un coefficient moyen noté α_{moy} . Dans le cas d'un matériau semi-conducteur à transition de gap directe et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule reliant l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (II.4)$$

En extrapolant la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une absorption nulle, nous en déduisons la valeur du gap optique E_g (Figure II.5).

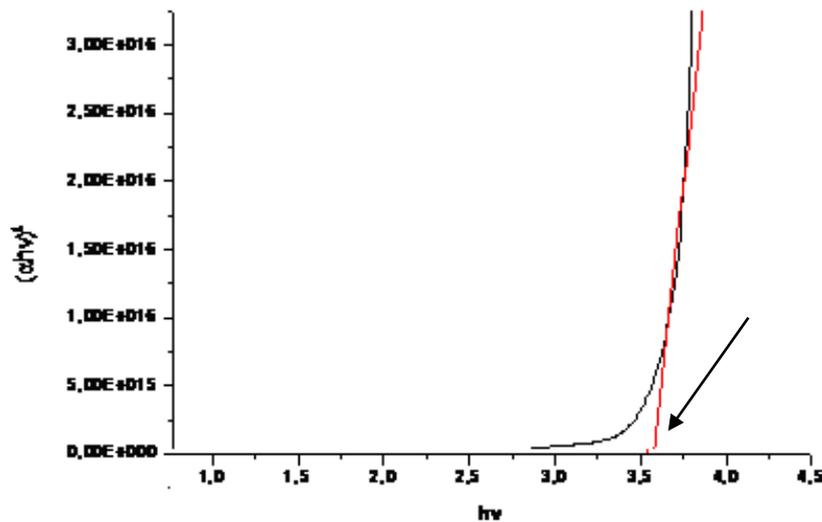


Figure II.5 $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$). La courbe en rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur de E_g

II.3. Les techniques de dépôt :

Dans cette partie nous présentons, de manière succincte, les méthodes les plus communément utilisées pour réaliser le dépôt de films minces. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement de faire une synthèse générale des principaux procédés de dépôt de couches minces.

La réalisation de couche mince consiste à déposer un matériau sur un substrat à partir d'un ou plusieurs précurseurs. L'état physique dans lequel se trouvent le précurseurs et la manière dont il est transféré sur le substrat permet de différencier les divers procédés. Les dépôts en

couches minces sont ainsi classés suivant deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique.

II.3.1. Dépôts par voie chimique

Les dépôts par voie chimique font intervenir des réactions en phase liquide ou gazeuse, telles que la technique CSD (*Chemical Solution Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

- **Les procédés CSD** désignent les techniques d'élaboration de couches minces à partir de matériaux en solution, la méthode la plus couramment utilisée étant la voie sol-gel. Cette technique consiste à obtenir une phase solide à partir de précurseurs liquides. Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.) en solution, soit des composés moléculaires (acétates, etc.) dissous dans un solvant approprié. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse complète du sol mène à un gel qui après dessiccation conduit à un film solide, qui peut ensuite être transformé par un traitement thermique approprié. La solution hydrolysée est déposée par *dip* ou *spin coating* à la surface d'un substrat.
- **La technique CVD** permet le dépôt d'un film solide sur un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs liquides sont vaporisés puis transportés par un gaz porteur (azote, argon...), les précurseurs gazeux directement injectés dans la chambre de réaction où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt à la surface du substrat. La synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance.

II.3.2. Dépôts par voie physique

Les dépôts par voie physique font tous intervenir des précurseurs solides qui sont transférés en phase vapeur sur le substrat. Les principales techniques sont la PLD (*Pulsed Laser Deposition : Ablation laser en français*) et la PVD (*Physical Vapor Deposition*).

- **La technique PLD** consiste à irradier le matériau-cible par un faisceau laser focalisé : une plume du matériau vaporisé est formée et va ensuite se condenser à la surface d'un substrat chauffé. Cette technique de dépôt de couches minces est de plus en plus utilisée pour le dépôt de céramiques. Elle permet la réalisation de couches minces d'un grand nombre de matériaux complexes à plusieurs éléments (ferroélectriques, semi-conducteurs, etc.) avec une bonne maîtrise de leur composition chimique. Le laser le plus utilisé est de type KrF à 248 nm.

- **La technique PVD** consiste à abraser avec des ions une cible constituée du matériau ou d'un ou plusieurs éléments du matériau que l'on souhaite déposer. Les particules ainsi détachées de la cible vont former le dépôt ou le film. Les ions (généralement Ar^+) sont issus d'un plasma basse pression généré par une tension appliquée entre la cible et le substrat.

Le tableau **II.1** présente les avantages et les inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces, ainsi que leur domaine d'application.

Procédé	Méthode	Avantages	Inconvénients	Application
Chimique	CSD	<ul style="list-style-type: none"> – Contrôle de la stœchiométrie – Mise en œuvre simple – Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> – Nécessite plusieurs itérations – Pas d'applications industrielles 	Recherche
	CVD	<ul style="list-style-type: none"> – Dépôt sur des surfaces irrégulières – Maîtrise de la stœchiométrie – Bonne reproductibilité – Compatible CMOS 	<ul style="list-style-type: none"> – Très coûteuse – Température de dépôt élevée – Précurseur difficile à maîtriser 	Industrie
Physique	PLD	<ul style="list-style-type: none"> – Bon transfert de la stœchiométrie – Mise en œuvre simple – Cristallisation des dépôts in-situ 	<ul style="list-style-type: none"> – Problème d'uniformité en épaisseur – Peu d'applications industrielles – Vitesse de dépôt faible 	Recherche
	PVD	<ul style="list-style-type: none"> – Compatible CMOS – Bonne reproductibilité – Uniformité en épaisseur 	<ul style="list-style-type: none"> – Contrôle de stœchiométrie si optimisation 	R&D Industrie

Tableau II.1 Comparaison des différentes méthodes de dépôt

Pour effectuer une évaluation de matériau et des études de faisabilité, toutes les techniques d'élaboration physiques et chimiques sont envisageables. Par contre pour des travaux de recherche et de développement menés sur des équipements industriels et des lignes pilotes compatibles CMOS, les techniques les plus adaptées restent la CVD et la PVD.

Dans le domaine de la microélectronique, la CVD est généralement utilisée pour déposer les matériaux diélectriques, par exemple l'oxyde d'isolation entre les interconnexions métalliques, et la technique PVD est principalement utilisée pour le dépôt de films métalliques. Les lignes d'interconnexions à base d'aluminium sont par exemple élaborées avec cette méthode.

De par la simplicité de sa mise en œuvre, sa flexibilité et son potentiel étendu en terme de composés, la technique PVD a été retenue dans le cadre de cette étude pour déposer les différents films minces nécessaires à la réalisation des résistances et des capacités désirées.

En plus de sa compatibilité avec la microélectronique, d'autres caractéristiques essentielles ont été prises en compte, telle que la vitesse de dépôt, la reproductibilité industrielle des dépôts réalisés, l'homogénéité en composition et l'uniformité en épaisseur sur des tranches de silicium de diamètre 6 pouces (150 mm).

- ***La pulvérisation***

La pulvérisation cathodique repose sur l'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau, présent sous forme d'une cible solide, sous l'effet du bombardement par les ions d'un gaz neutre, généralement des ions argon (Ar^+). L'ionisation des atomes de gaz est obtenue par chocs des atomes avec les électrons libres présents dans le gaz.

Il en résulte un plasma visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions du gaz, lorsqu'ils récupèrent un électron. Une fois les atomes ionisés positivement, ils sont accélérés vers la cathode où est fixée la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelque électrons-volts (eV). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur le substrat, placé en face de la cible, conduisant ainsi à la formation d'une couche mince.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique :

- la pulvérisation cathodique simple où le plasma est créé dans un gaz neutre (généralement l'argon)
- la pulvérisation cathodique réactive où l'un des éléments de la phase gaz intervient dans la formation du film, par exemple un mélange d'argon et oxygène pour déposer des oxydes ou argon et azote pour déposer des nitrures à partir d'une cible métallique.

Les équipements de pulvérisation sont constitués d'une enceinte sous vide poussé où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} Pa (10^{-7} mbar), dans laquelle ont été disposées deux

électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle est posé le substrat, est reliée à la masse mais peut également être polarisée pour assister le dépôt par augmentation du flux d'ions.

Une première évolution du procédé consiste à éloigner le substrat de la zone de création de la décharge et non plus le positionner sur une des électrodes, comme dans la configuration de base. Le principe d'une installation de dépôt par pulvérisation est schématisé sur la figure II.6.

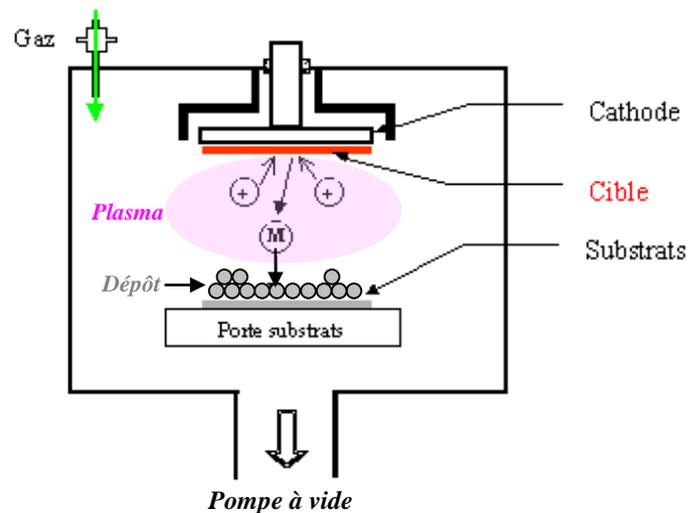


Figure II.6 Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique

- **Procédé Magnétron**

Le procédé magnétron est un perfectionnement du procédé de pulvérisation classique, où le champ électrique crée au niveau de la cathode et parallèle à la cible est associé à un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique, généré par un ou plusieurs aimants permanents placés derrière la cible. La figure II.7, présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron.

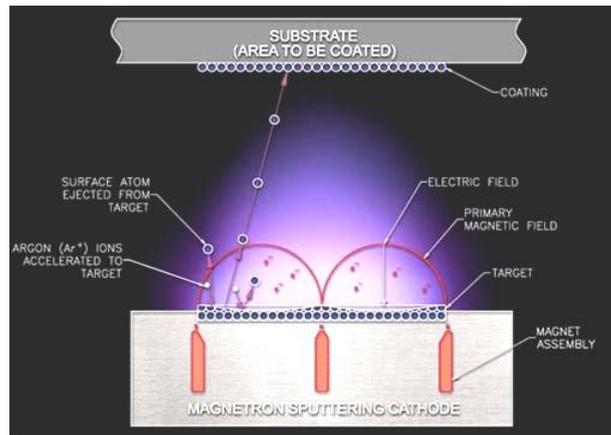


Figure II.7 Principe de la pulvérisation magnétron

Dans un système diode classique, les électrons qui ne rencontrent pas d'atomes de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et se dirigent vers l'anode où ils sont neutralisés. Si on superpose au champ électrique \vec{E} un champ magnétique \vec{B} , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode (cible), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cible.

Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte, une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression nécessaire au maintien de la décharge plasma. L'énergie des ions arrivant sur la cible n'est pas modifiée, c'est la densité des espèces qui est accrue pour une tension de polarisation de cible donnée.

La pulvérisation magnétron peut être DC (*courant continu*) ou RF (*pour radiofréquence*) selon le matériau de la cible : une alimentation DC est utilisée pour les matériaux conducteurs (métaux) et une alimentation RF est nécessaire pour entretenir la décharge, dans le cas d'un matériau de cible isolant. En effet, dans ce cas, les charges électriques liées aux ions projectiles s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge. Pendant l'alternance négative, la cathode magnétron attire les ions et permet de maintenir la pulvérisation de la cible. Au cours de l'alternance positive, la cathode magnétron attire les électrons qui neutralisent les charges. La pulvérisation magnétron RF fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz.

Chapitre III

Résultats et interprétation

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée, d'une part, à l'étude des propriétés structurales et optiques des matériaux étudiés dans ce travail et déposés sur deux types de substrat à savoir le verre pour l'oxyde de Nickel et le dioxyde d'étain et le silicium pour l'oxyde du zinc, d'autre part, à l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés optiques de ces matériaux. L'étude d'utiliser l'oxyde de Nickel comme couche tampon dans une cellule solaire organique fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

III.1. Dispositif expérimental

Le réacteur consiste en une chambre principale connectée à un sas servant à l'introduction du substrat sans remettre à la pression atmosphérique la chambre principale. L'introduction des gaz (argon et oxygène) se fait par l'intermédiaire d'un débitmètre de masse muni d'une interface informatique. Le débit d'argon peut être fixé dans la gamme 0-10sccm et le débit d'oxygène dans la gamme 0- 20sccm (standard cubic-centimeters per minute).

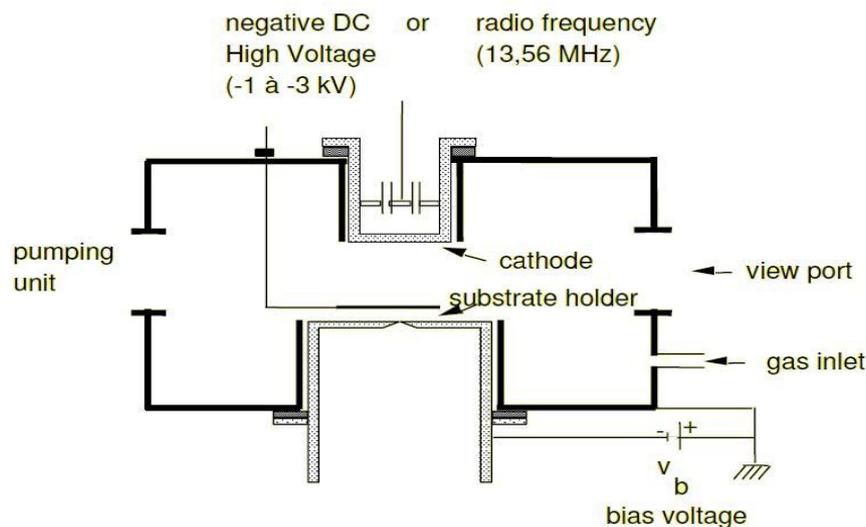


Figure III.1 Représentation schématique du réacteur de dépôt

III.2. Conditions de dépôt des films déposés par PVD

III.2.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

Les conditions des dépôts sont regroupées dans le tableau suivant :

La puissance:	50 à 3540 W
Vide Secondaire	10 ⁻⁷ Torr
Substrat	Verre Conducteur et Silicium
Pression de dépôt	2.10 ⁻³ à 30.10 ⁻³ mBar
Distance cible-substrat	10 cm
Débit d'argon	33%
Débit d'oxygène	0 à 40%
Flux Ar/O₂	30%

Tableau III.1 Conditions de dépôt d'oxyde de zinc

III.2.2. L'oxyde de nickel (NiO)

Les conditions de dépôt sont regroupées dans le tableau suivant ;

Vide primaire	10 ⁻³ Torr			
Vide Secondaire	10 ⁻⁷ Torr			
Substrat	Verre Conducteur recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au Fluor.			
Pression de dépôt	3 mTorr	5 mTorr	8 mTorr	10 mTorr
Courant de décharge	110 mA			
Débit d'argon	0 à 10 Sccm			
Débit d'oxygène	0 à 20 Sccm			
% d'oxygène	$\%O_2 = \frac{\text{débit } O_2}{\text{débit } O_2 + \text{débit } Ar}$			

Tableau III.2 Condition de dépôt d'oxyde de nickel

III.3. Caractérisation des films déposés par DRX

III.3.1. Le dioxyde d'étain (SnO₂)

Le diagramme DRX obtenu pour le dioxyde d'étain est présenté sur la figure III.2, on constate la présence des pics associés respectivement aux plans atomiques suivants : (110), (101), (200), (211), (310) et (301) situés à $2\theta = 26,68^\circ$, $33,97^\circ$, $38,11^\circ$, $51,79^\circ$, $61,72^\circ$ et $65,95^\circ$ sont en bonne accord avec les données du fichier JCPDS références (N°, 41-1445) qui confirmera la structure tétragonal-cassitérite (rutile) de nos dépôts [1].

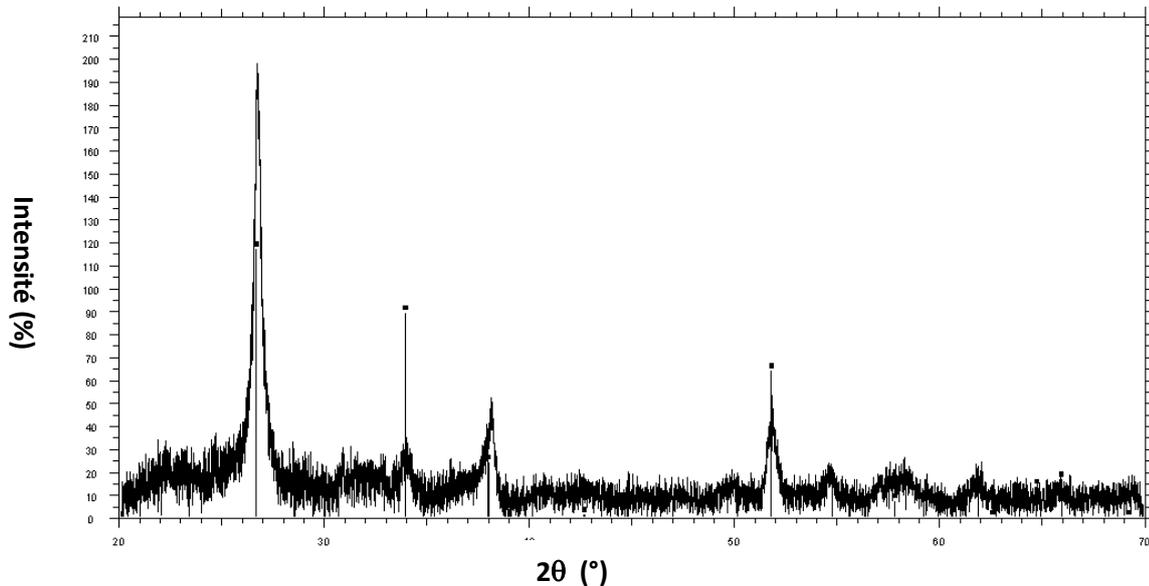


Figure III.2 Diagramme DRX des films minces de 80nm de SnO₂

III.3.2. l'oxyde de nickel

La structure d'oxyde de nickel est cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl, la nature non-stœchiométrique du NiO, la présence d'impuretés, l'effet des contraintes provoquent une distorsion du réseau donnant au NiO en couche mince une structure rhomboédrique dans laquelle les plans de diffraction se situent à des distances similaires à la structure cubique.

Par conséquent la distorsion de la structure NiO est souvent ignorée et le système cristallin décrit comme pseudo-cubique.

L'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction du pourcentage d'oxygènes et d'argon des films NiO obtenus à un courant de décharge de 110 mA est présentée sur la figure III.3 et la figure III.4. Les mesures ont été réalisées en utilisant un diffractomètre à rayons X D500 en utilisant la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ). Les calculs de distances inter réticulaires ainsi que l'évaluation de la taille des grains ont été déterminés en utilisant le logiciel ORIGINPRO version 16.

Tout d'abord, nous observons une série de pics représentatifs des plans cristallins de la structure pseudo cubique du cristal de NiO. Le pic à $2\theta = 37^{\circ}$ correspond aux plans cristallins (111), le pic à 43.1° correspond aux plans cristallins (200) (Card. JCPDS 2003 N° 89-7130, Structure type NaCl).

On constate un déplacement vers la gauche des pics relatif à une augmentation des distances inter réticulaires.

On remarque que l'intensité relative des pics (111) et (200), dépend de la proportion d'oxygène injectée dans l'enceinte du dépôt ainsi que la pression partielle d'argon.

L'orientation se fait donc préférentiellement selon la direction (111) pour un pourcentage d'oxygène inférieur à 11% et selon (200) au dessus de 15%.

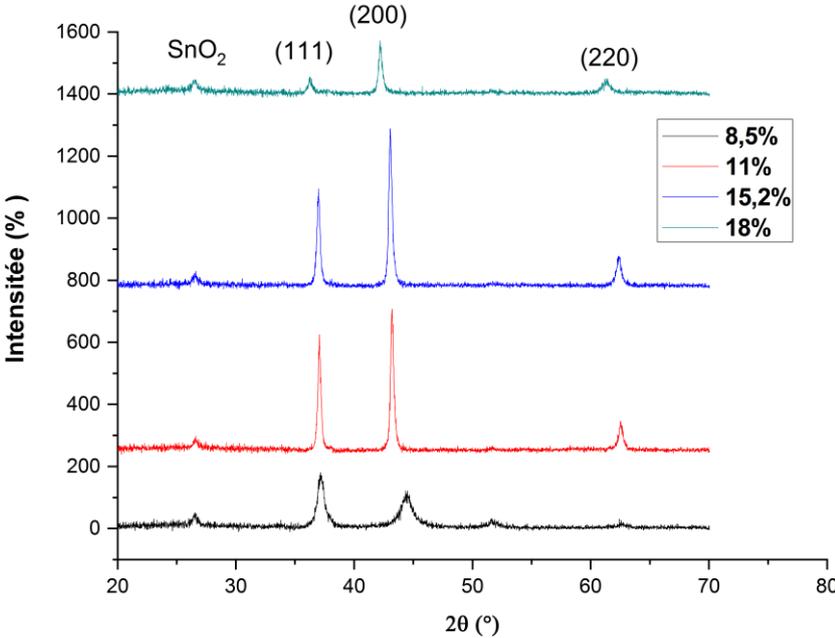


Figure III.3 Diagramme DRX des films de 100 nm en fonction du taux d'oxygène

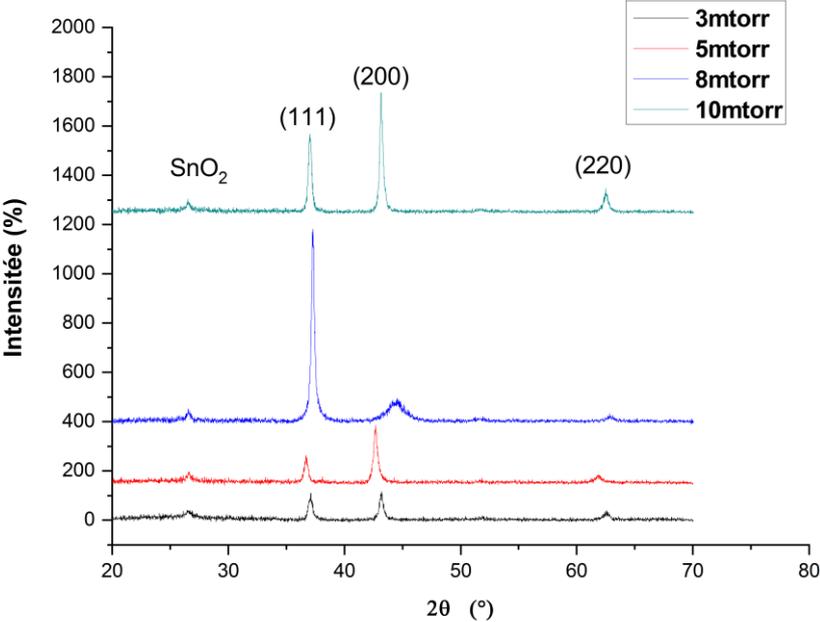


Figure III.4 Diagramme DRX des films de 100 nm en fonction de la pression partielle d'Argon

On observe clairement que la taille des grains augmente avec la croissance des couches et les pics de diffraction de plus en plus saillants, signe d'une meilleure cristallisation. Le tableau III.3 suivant montre que la taille des grains dépend considérablement de l'épaisseur du film.

Épaisseur (nm)	100	500	1000
Taille de grains (nm)	44,7	50,4	60,7

Tableau III.3 Taille des grains des films NiO en fonction de l'épaisseur

III.3.3. l'oxyde de zinc (ZnO)

La figure III.5 représente le diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure déposée sur un substrat de Silicium. Un pic de diffractions positionné à $2\theta = 34.19^\circ$ est observé, il est claire que la couche ZnO présente une orientation préférentielle suivant la direction (002), c'est la direction privilégié.

Les pics des diagrammes RDX indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire au substrat.

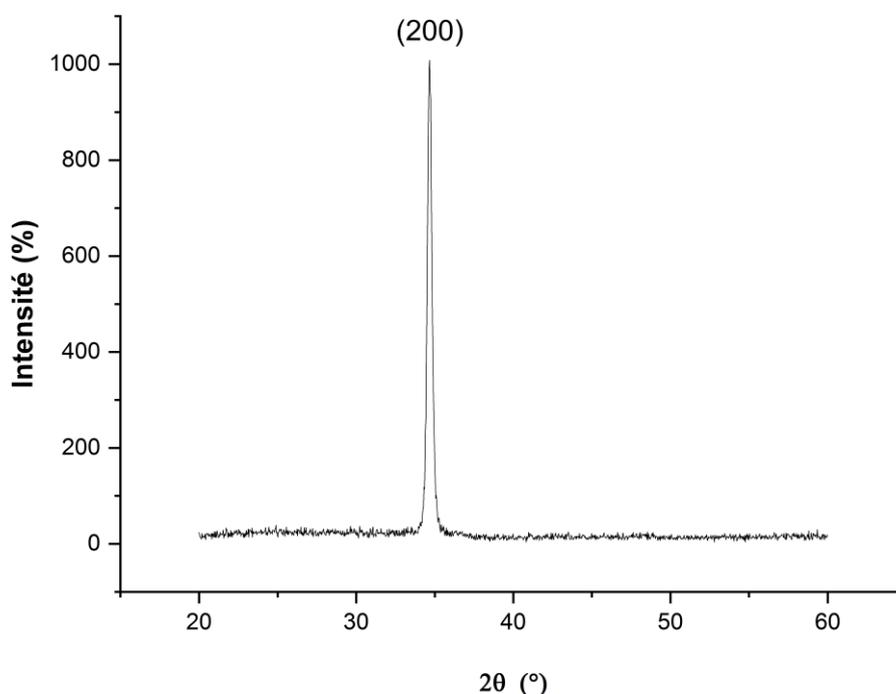


Figure III.5 Diagramme DRX des films de ZnO déposés sur substrats du Silicium

III.4. Etude de la morphologie des films par MEB (Effet de l'épaisseur sur la couche déposée)

L'image réalisée par MEB nous donne des informations sur la morphologie de la surface. Les cristaux ont une forme d'aiguilles orientées sans direction particulière.

Les figures III.6, III.7 et III.8 montrent les images MEB prises sur les échantillons de SnO₂, NiO et ZnO avec différentes épaisseurs. Ces images indiquent que les surfaces sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et de taille nanométrique. Ces nanostructures sont visibles et sont de tailles variables et de forme ronde.

Nous remarquons aussi que la taille des grains augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette observation est confirmée par les mesures de tailles des grains à partir des diagrammes de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer.

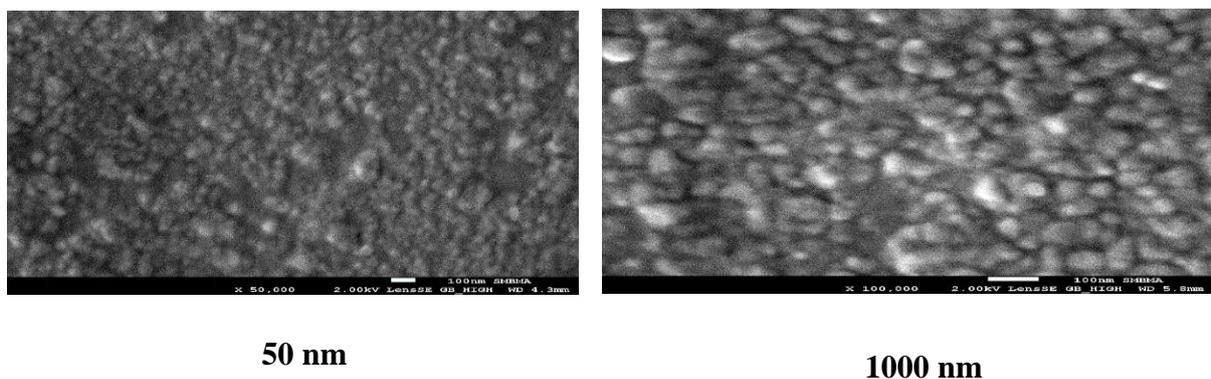


Figure III.6 Image MEB d'une couche de SnO₂ à différentes épaisseurs

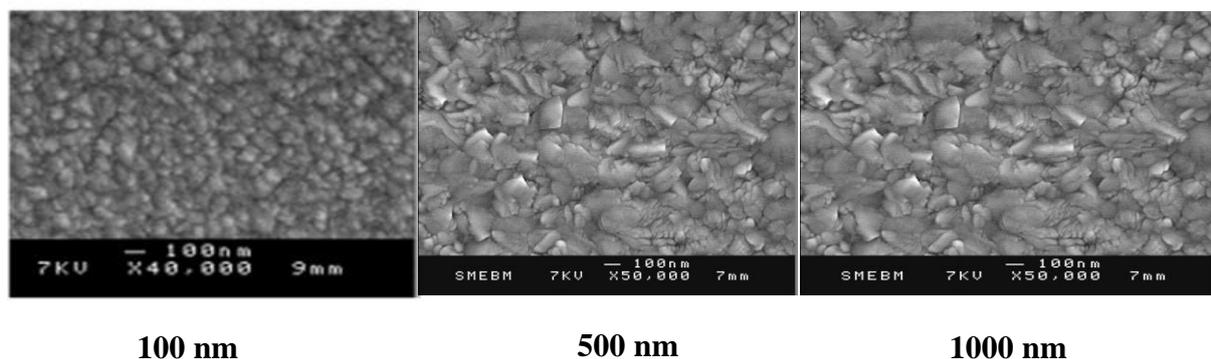


Figure III.7 Images MEB des couches de NiO à différentes épaisseurs

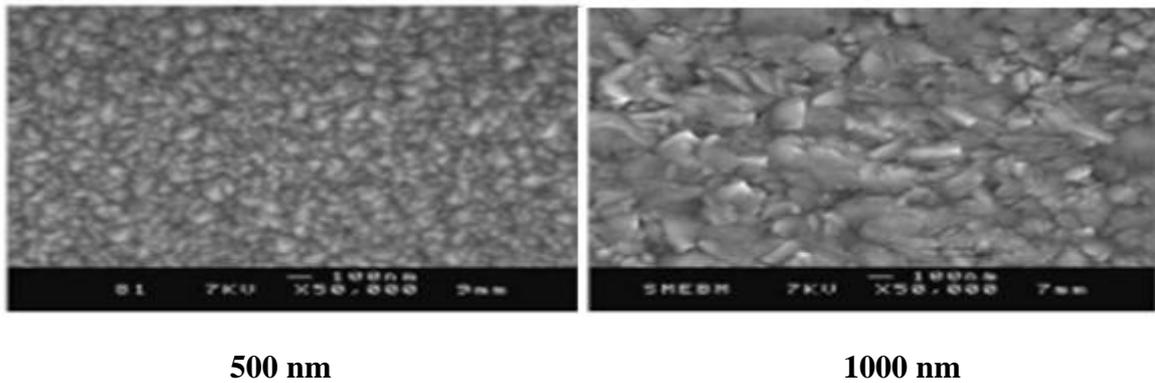


Figure III.8 Images MEB des couches de ZnO à différentes épaisseurs

III.5. Caractérisation des films par UV-VIS

III.5.1. Propriétés optiques du dioxyde d'étain (SnO₂)

Transmission en fonction de la longueur d'onde

Nous avons déterminé le taux de transmission T des couches de SnO₂ pur. Ce taux a été déterminé à partir des spectres de transmittance obtenus par le spectrophotomètre UV/VIS/NIR travaillant dans les domaines: Ultraviolet, Visible et Proche-Infrarouge.

La figure III.9 représente la variation de la transmittance d'une couche mince de SnO₂ en fonction de la longueur d'onde allant de 200 nm à 1200 nm. On peut dire que toutes les courbes indiquent une excellente transmittance (transparence) dans le domaine du visible (85%). Leurs transmittances restent constamment élevées dans l'IR (80%).

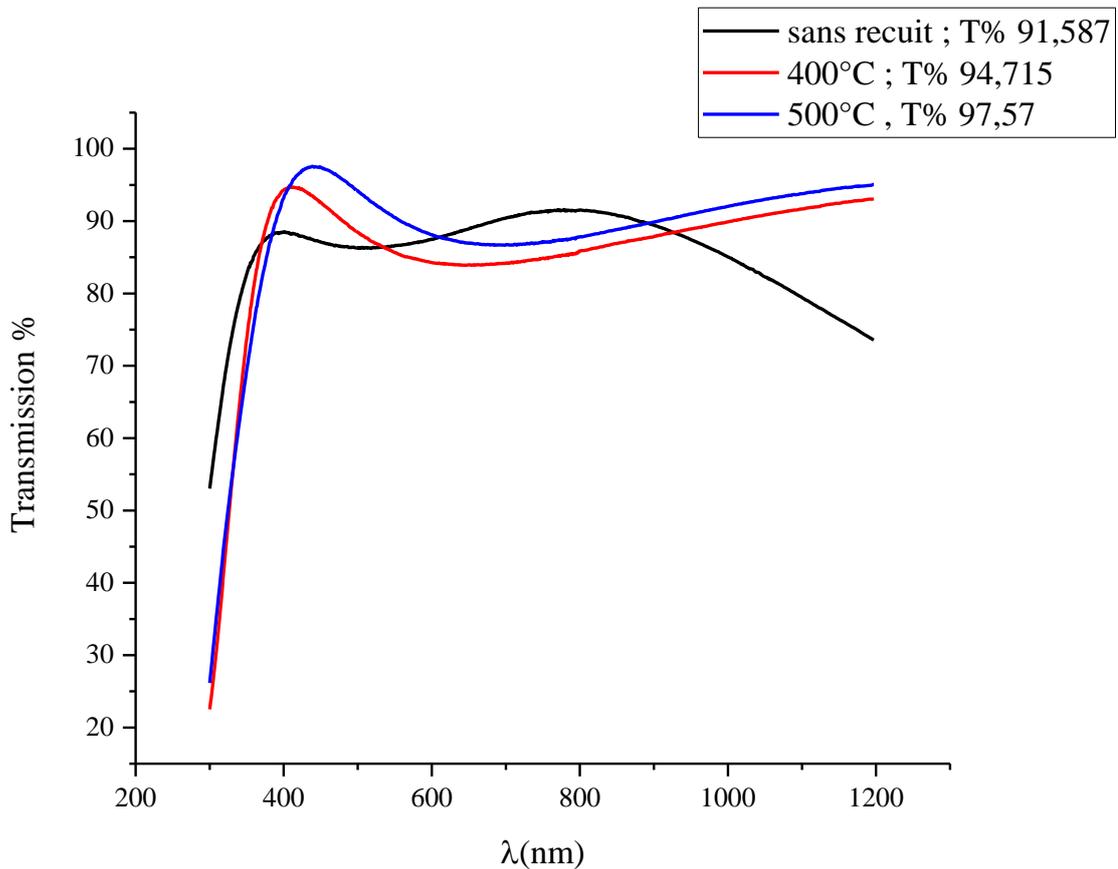


Figure III.9 Effet de recuit sur la transmittance d'un film mince de SnO₂ (50 nm)

La transmittance de nos films de SnO₂ dépend également de la température de recuit, elle augmente avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à atteindre un maximum de 98% à 500°C

Energie de gap

L'absorption fondamentale correspond à la transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction. L'absorption fondamentale, qui se manifeste elle-même par une montée rapide en absorption, peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite B.I. d'un semi-conducteur ou Gap (E_g).

Plusieurs auteurs ont montré que le dioxyde d'étain cassitérite était un matériau cristallin à transition directe [2,3], mais il est difficile d'appliquer cette généralité à notre matériau, car la plupart des études ont été faites sur des matériaux massifs monocristallins. Dans notre cas de film mince, on a pu déterminer l'énergie de gap en utilisant les équations citées précédemment (II.3 et II.4).

La bande interdite (E_g) déterminée avec la relation (II.4) des films SnO₂ élaborés dans ce travail est comprise dans l'intervalle donné dans la littérature (3.5 et 3.75 eV),

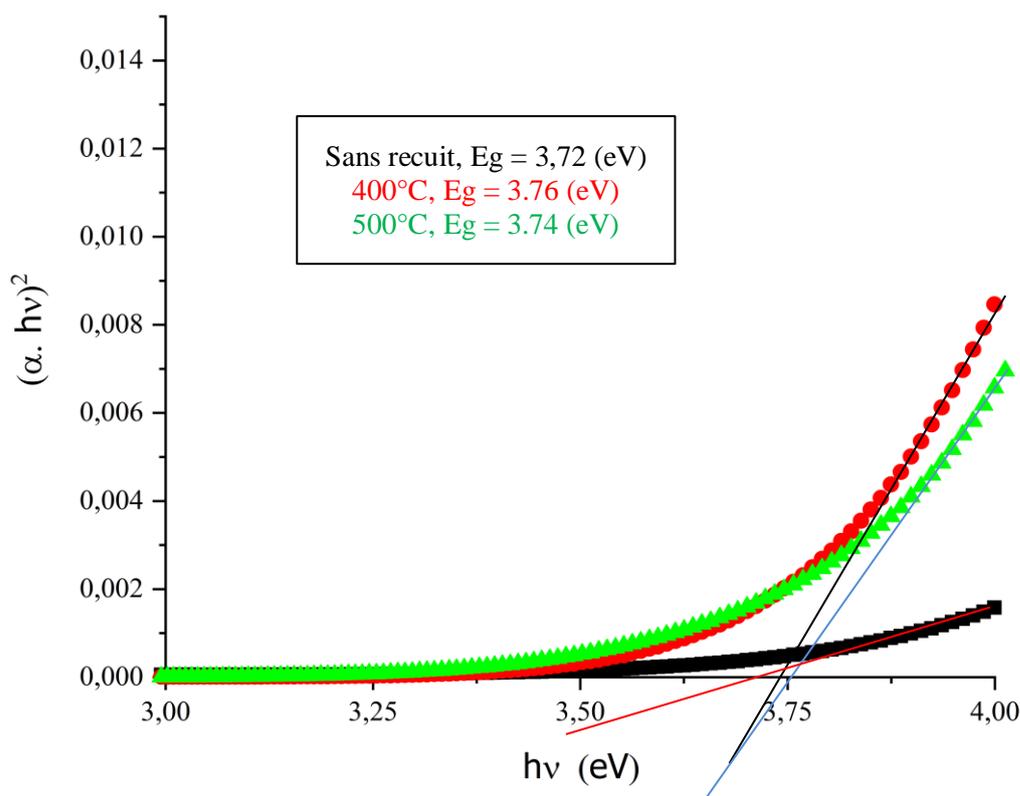


Figure III.10 $(\alpha hv)^2$ en fonction d'énergie des photons ($h\nu$) à différents températures de recuit (50 nm)

III.5.2. Propriétés optiques de l'oxyde de nickel (NiO)

Les échantillons ont été caractérisés par spectrométrie UV-visible et proche infrarouge avec des longueurs d'ondes variant de 300 nm à 1200 nm. La transmission optique des films ne dépend pas seulement de l'épaisseur du film [4], de la température du substrat [5,6,7] (déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence - RF), de la température de recuit [8,9], mais dépend également, comme nous le montrons ici, du pourcentage de gaz réactif et de la pression de décharge.

Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde

Les spectres de transmission optique des films de NiO déposée sur du verre conducteur sont représentés dans les figures III.12 et III.14 en fonction du taux d'oxygène avec des épaisseurs de 100 nm et 1000 nm.

On peut voir clairement que la transparence de nos films augmente avec la pression partielle d'oxygène pour atteindre le maximum de transparence au voisinage de 15.2% correspondant à des films presque stœchiométriques. Ensuite la transparence diminue graduellement avec le pourcentage d'oxygène. La variation de la transmission optique est donc liée à la stœchiométrie ainsi qu'à la cristallisation du film.

Sur les figures III.11 et III.13, on observe que la pression de décharge influence également la transmission optique du film qui change de façon spectaculaire et atteint sa valeur maximale à une pression de 5 mTorr puis diminue quand on augmente la pression totale dans le réacteur.

Ainsi, pour des films stœchiométriques ou proches de la stœchiométrie, nous observons toujours une meilleure transmission optique car il y a moins de défauts dans le réseau [10].

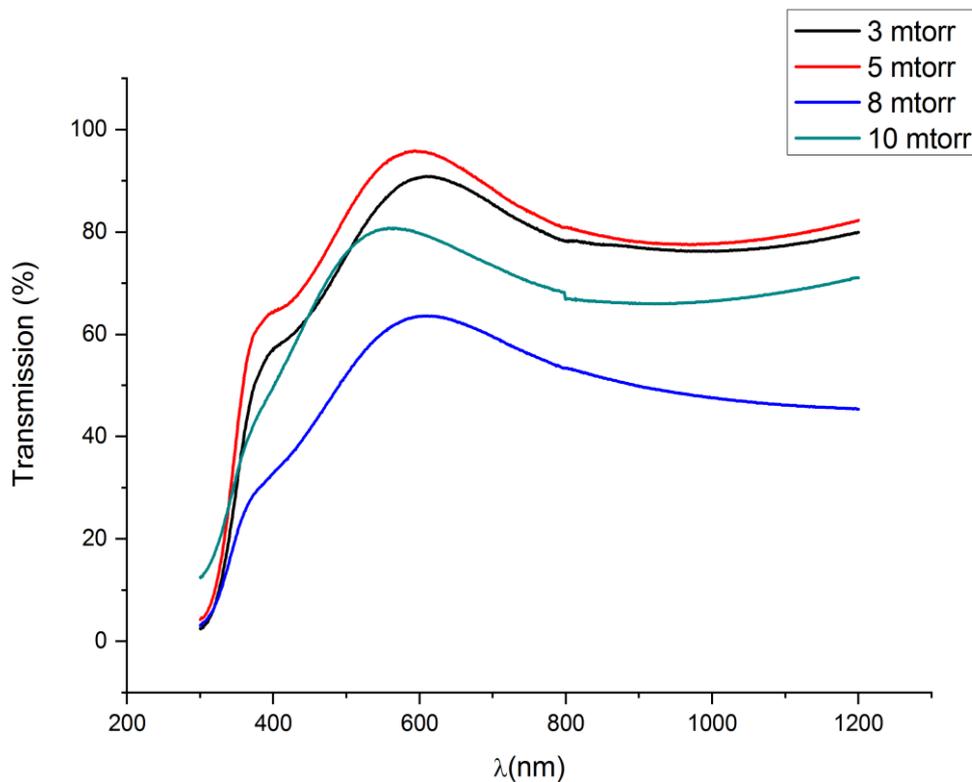
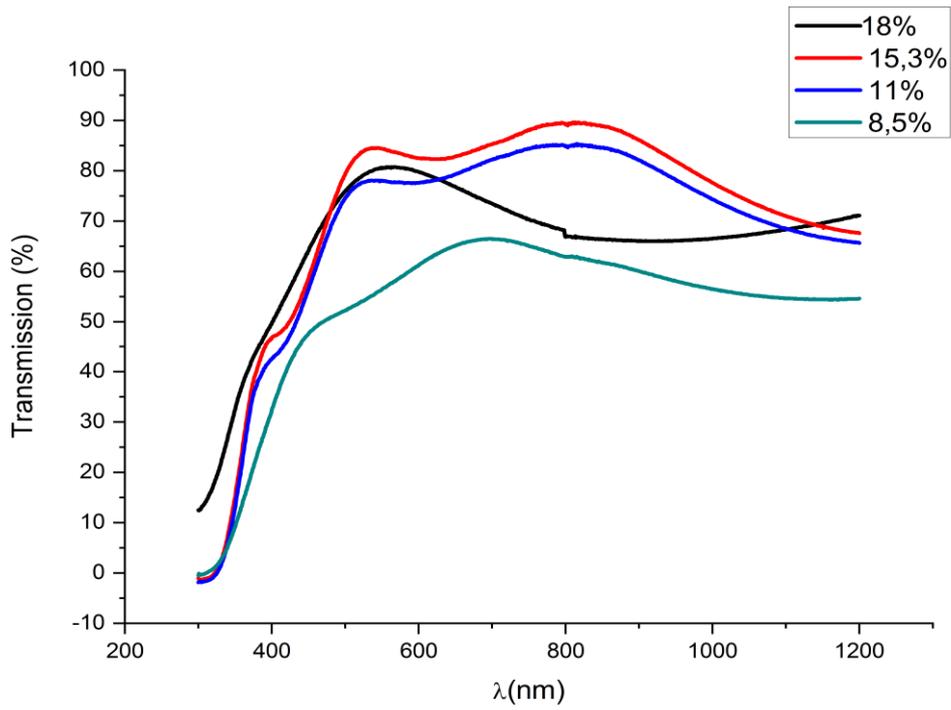
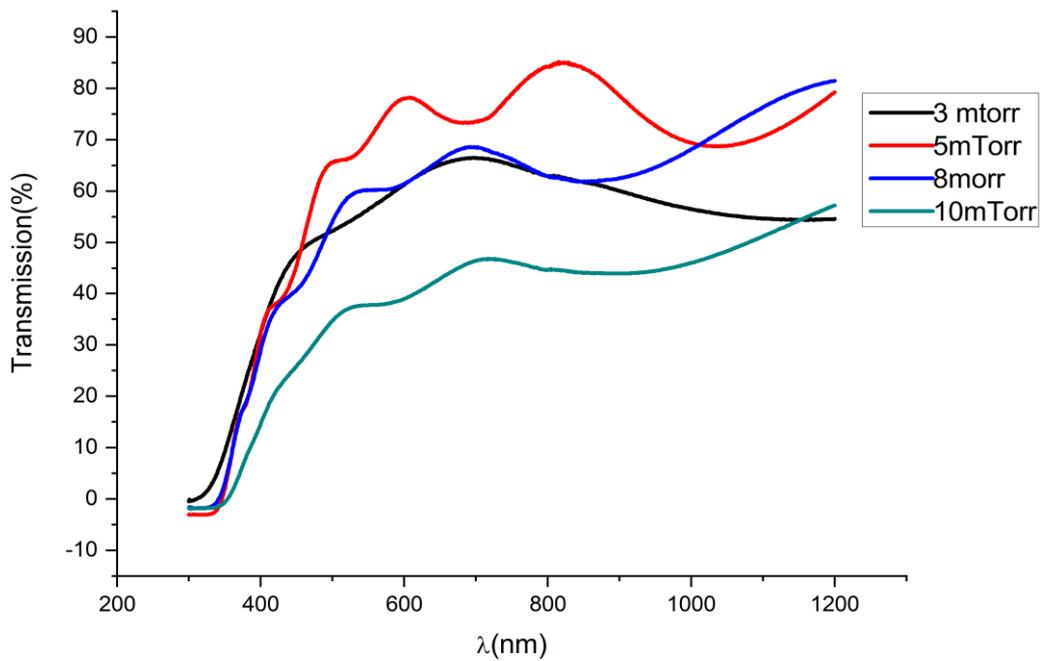


Figure III.11 Evolution de la transmittance en fonction de la pression partielle d'argon (100 nm)



**Figure III.12 Evolution de la transmittance en fonction du pourcentage d'oxygène
(100 nm)**



**Figure III.13 Evolution de la transmittance en fonction de la pression partielle d'argon
(1000 nm)**

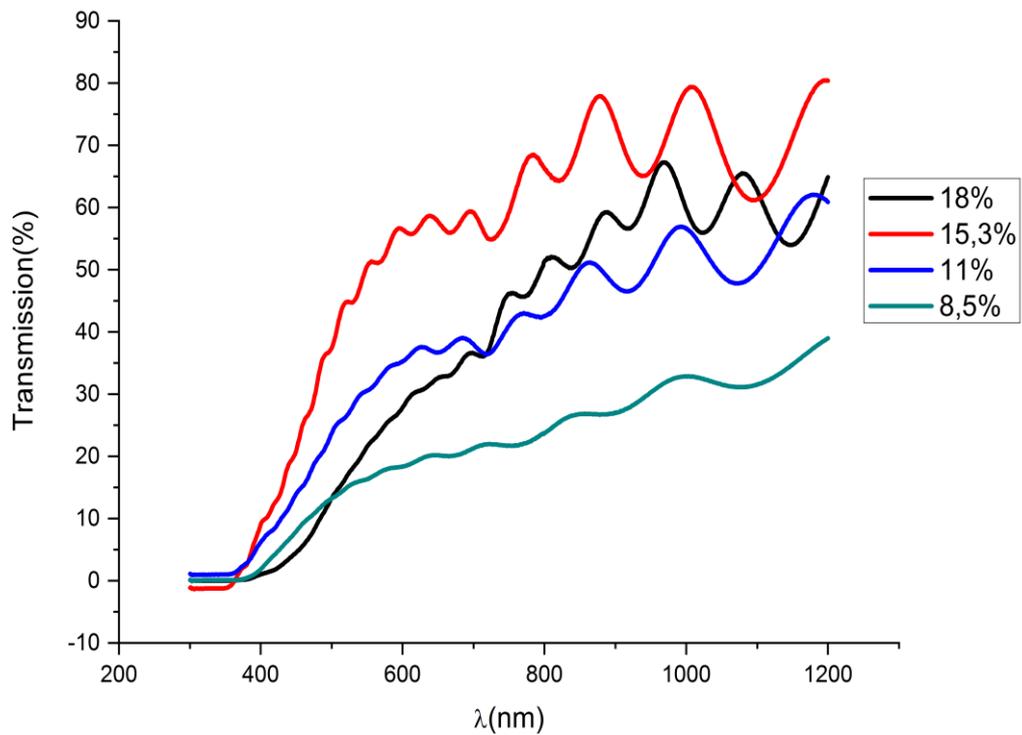


Figure III.14 Evolution de la transmittance en fonction du pourcentage d'oxygène (1000 nm)

On observe une brusque augmentation de transmittance pour le dépôt réalisé à 15.2 % d'oxygène pour les différentes épaisseurs qui atteint son extrémum, ensuite la transmission diminue en augmentant le taux d'oxygène dans nos films. Il semble donc que du point de vue de la transmission, la région à 15.2% d'oxygène soit la meilleure. Dans le domaine du visible, la transparence de nos films atteint 85 %.

Pour les grandes épaisseurs, l'absorption devient plus importantes, ceci est dû en fait à la taille des grains qui est importante, par conséquent la radiation lumineuse est dispersée à cause de la rugosité de la surface.

Nous pouvons affirmer que le pourcentage d'oxygène à une forte importance sur la transparence de nos films puisque pour des épaisseurs quasiment identiques nous avons des valeurs de transmittance différentes, directement visibles sur les figures précédentes. C'est la densité de défauts dû à la sur-stœchiométrie en oxygène qui "piège" la lumière et diminue la transparence. Les films plus épais ont des cristaux plus gros et une rugosité plus importante ce qui semble augmenter la part de lumière réfléchi.

La transmittance ne dépend pas seulement de l'épaisseur de films, mais aussi du taux d'oxygène dans la décharge. Dans le visible, les films sont transparents en augmentant le taux d'oxygène, elle est importante à 15.2% et ensuite elle diminue.

Cette transmittance à 95 % peut être reliée à la structure stœchiométrique et à la bonne microstructure cristalline de nos films qui indique la présence de peu de défaut qui engendre la dispersion de la lumière.

A partir des courbes obtenues de transmissions, nous avons pu déduire la valeur du gap optique.

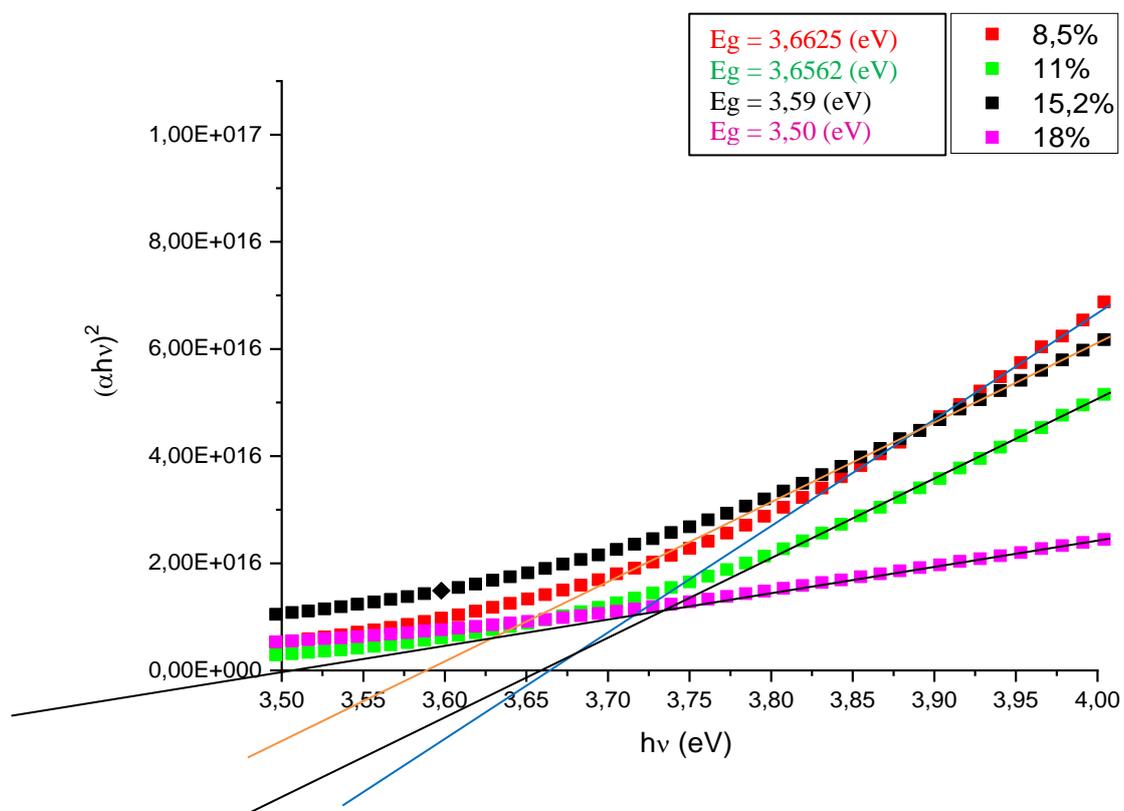


Figure III.15 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) à différents taux d'oxygène (100 nm)

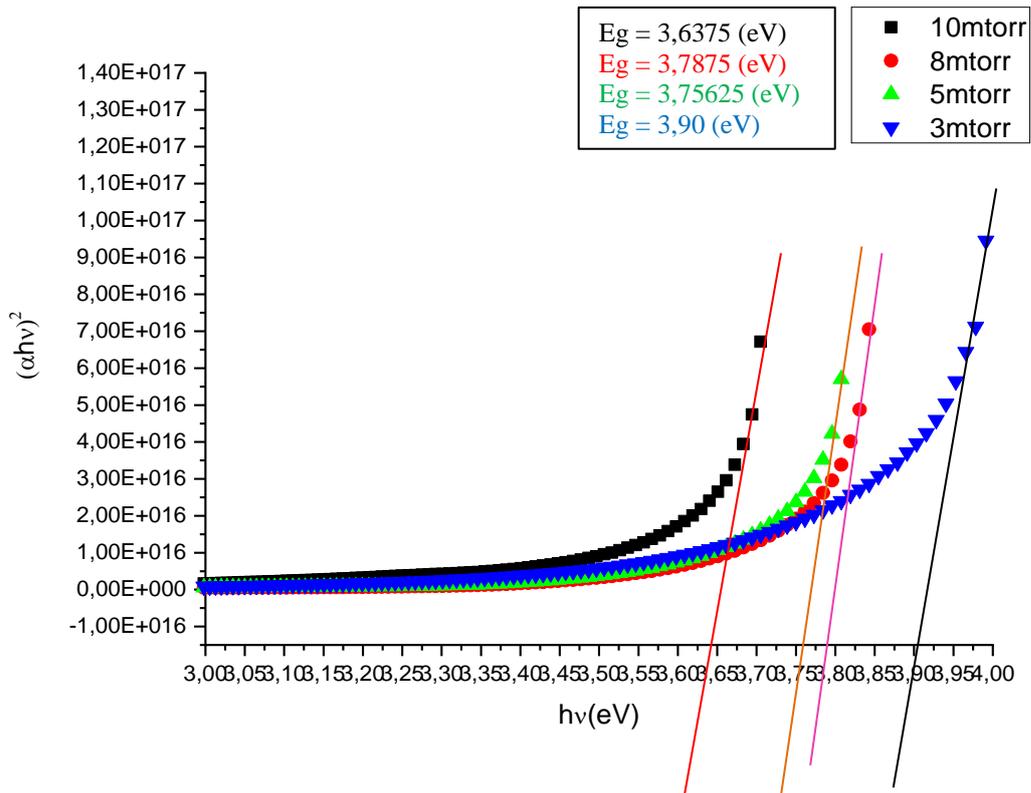


Figure III.16 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) à différentes pressions partielle d'argon (100 nm)

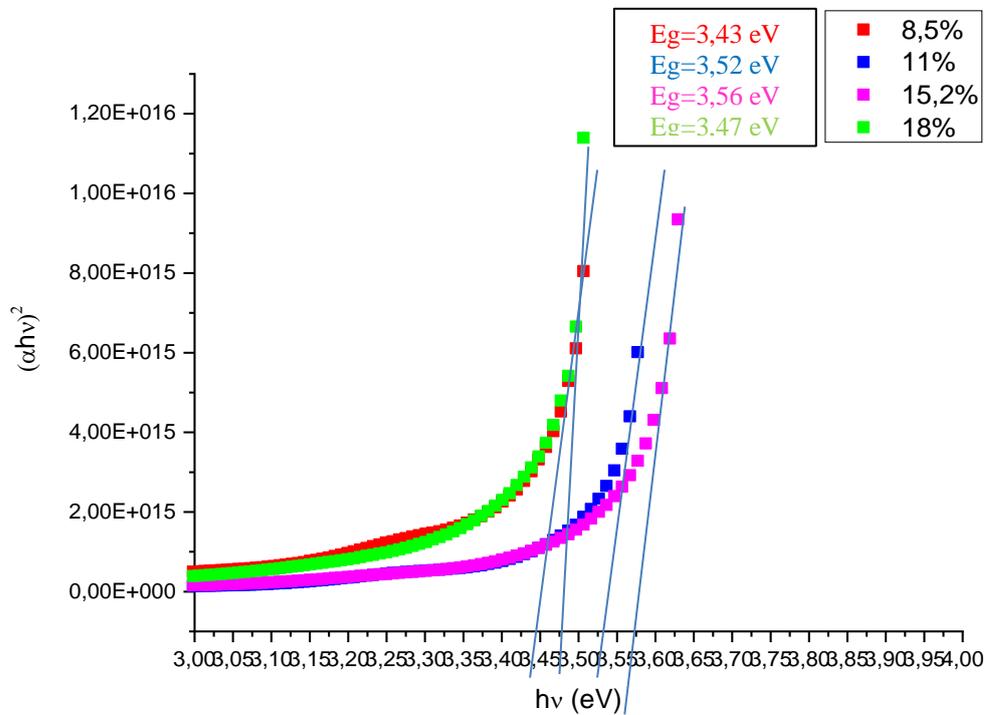


Figure III.17 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) à différents taux d'oxygène (1000 nm)

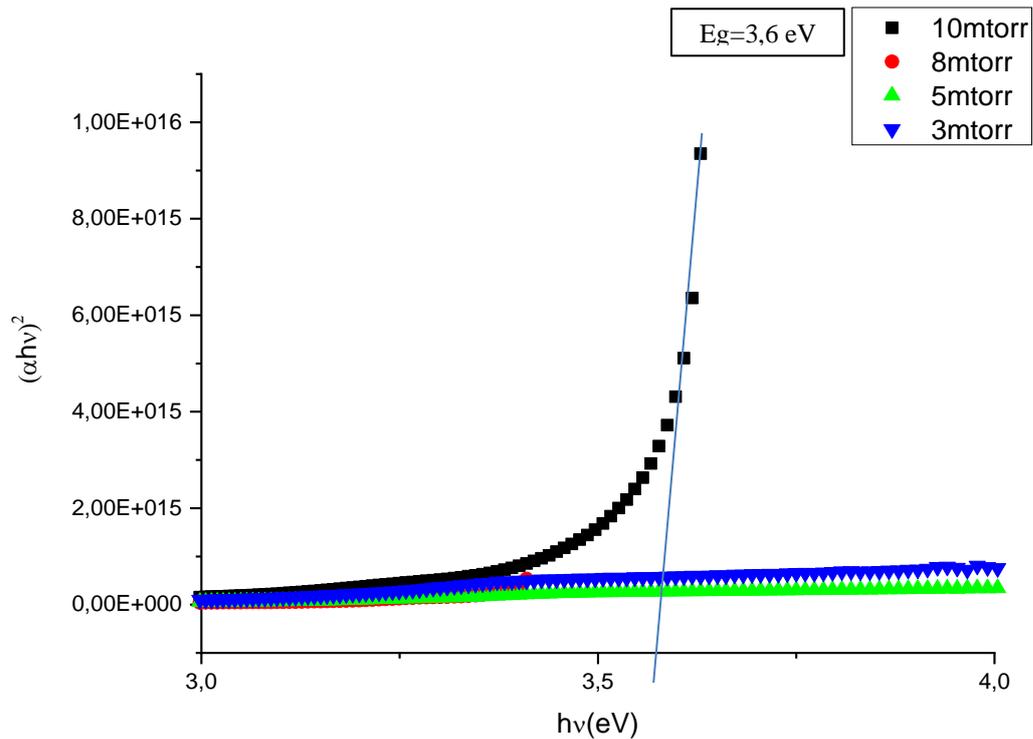


Figure III.18 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) à différentes pressions partielle d'argon (1000 nm)

Dans les dépôts par pulvérisation magnétron, on constate que le gap optique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

La variation de l'énergie de gap est comprise entre 3.2 et 3.8 eV qui est en bonne corrélation avec les résultats obtenus dans la littérature.

Quand on augmente l'épaisseur de nos films, l'énergie de gap tend vers les petites valeurs d'énergie (250 nm $\rightarrow E_g=3.35$ eV, 1000 nm $\rightarrow E_g=3.3$ eV). Pour 100 nm $\rightarrow E_g=3.7$ eV, qui peut être attribué à une structure amorphe qui devient importante par rapport à l'épaisseur.

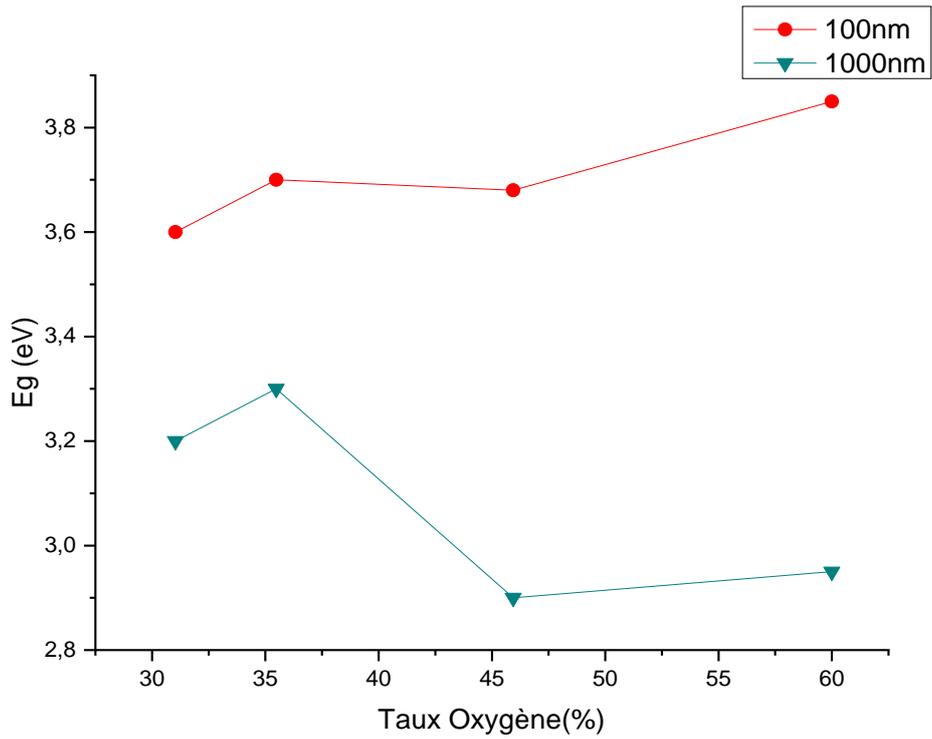


Figure III.19 Variation de l'énergie de gap en fonction de taux d'oxygène

On observe, lorsque le taux d'oxygène augmente, l'énergie de gap diminue. (Tableau III.4)

Epaisseur D=100 nm				
Taux d'oxygène (%)	8.5	11	15.2	18
Energie de gap (eV)	3.61	3.58	3.49	3.37

Tableau III.4 Variation de l'énergie de gap de NiO en fonction du taux d'oxygène

III.5.3. Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO)

Transmission en fonction de la longueur d'ondes

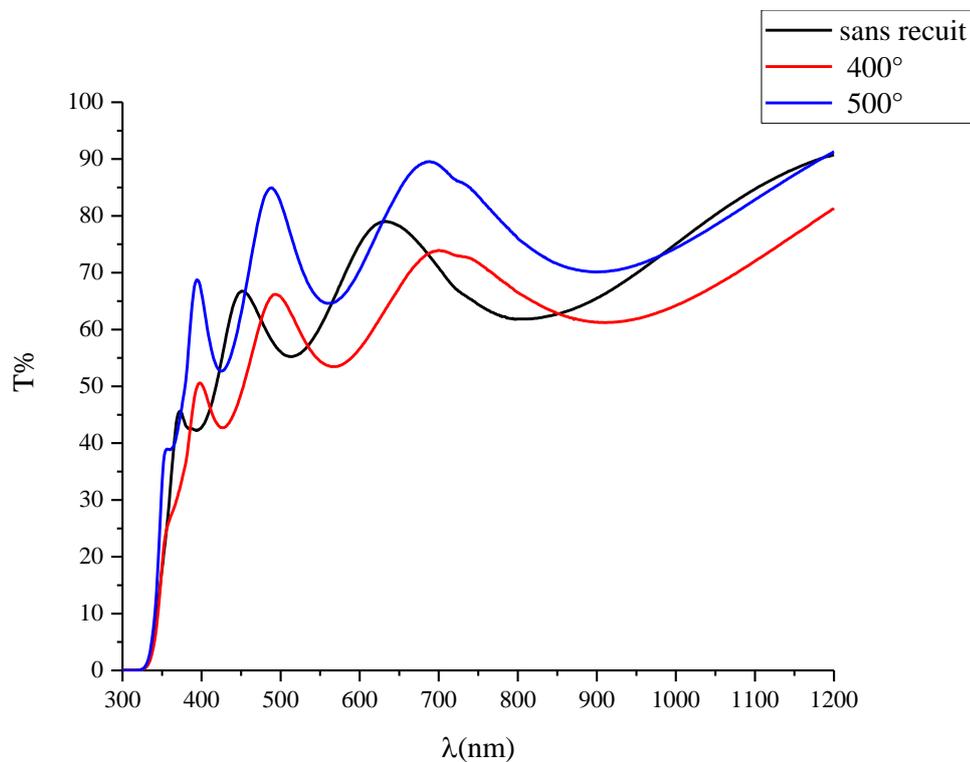


Figure III.20 Effet de recuit sur la transmittance d'un film mince de ZnO (500 nm)

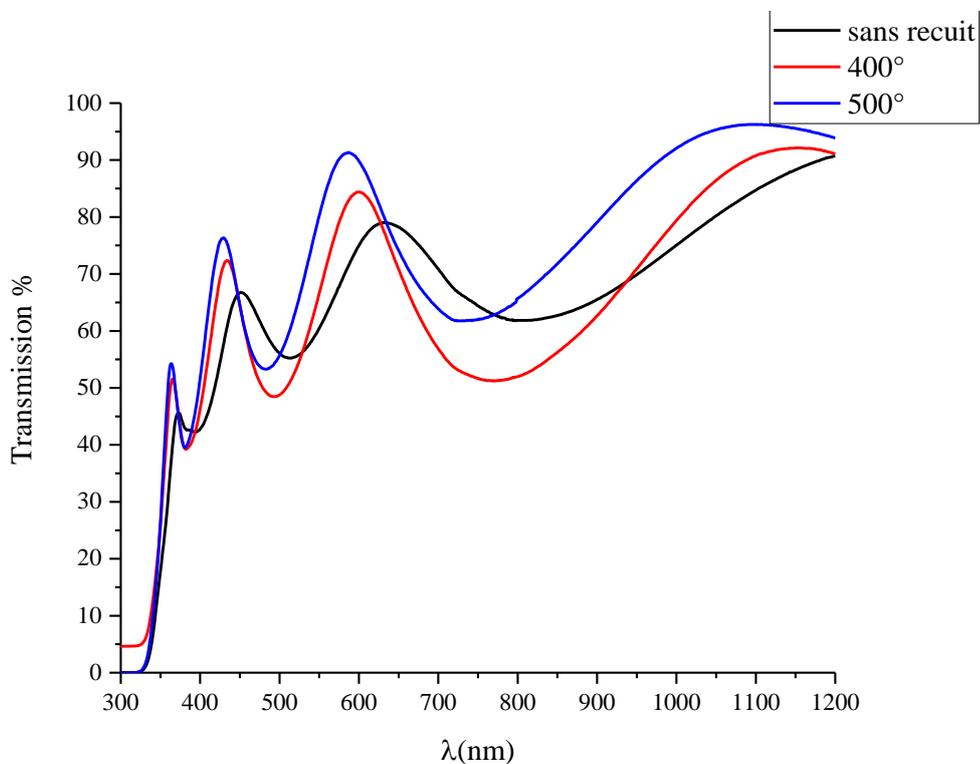


Figure III.21 Effet de recuit sur la transmittance d'un film mince de ZnO (1000 nm)

Tous les films ont montré une transmission moyenne de 75% dans la région visible du spectre. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films. Le seuil d'absorption est situé à la même longueur d'onde pour le recuit à $T = 400-500^\circ\text{C}$, ceci indique que la concentration des porteurs libres est constante et confirme la stœchiométrie des films car la concentration des porteurs libres est lié à la présence de lacunes d'oxygène.

Nous observons un décalage de seuil d'absorption pour l'échantillon recuit à $T = 500^\circ\text{C}$, il est situé dans une longueur d'onde $\lambda = 350$ nm, ceci indique que la concentration des porteurs libres est constante et confirme la stœchiométrie des films, car la concentration des porteurs libres est lié à la présence de lacunes d'oxygène.

Par ailleurs, il est admis que le bord d'absorption décale vers le bleu avec l'augmentation de la concentration des porteurs libres, ce phénomène est connu sous l'effet de Burstein-Moss.

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance des couches minces en fonction de la température de recuit. On constate facilement que la transmittance de nos films de ZnO dépend fortement de la température de recuit. Elle augmente en augmentant celle-ci jusqu'à atteindre un maximum de 90% à 500°C et nous remarquons aussi que le nombre de franges d'interférences augmente avec la température de recuit. De même que l'étalement de celle-ci croît avec la température. Ceci est attribué à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la porosité.

Détermination de l'énergie de gap

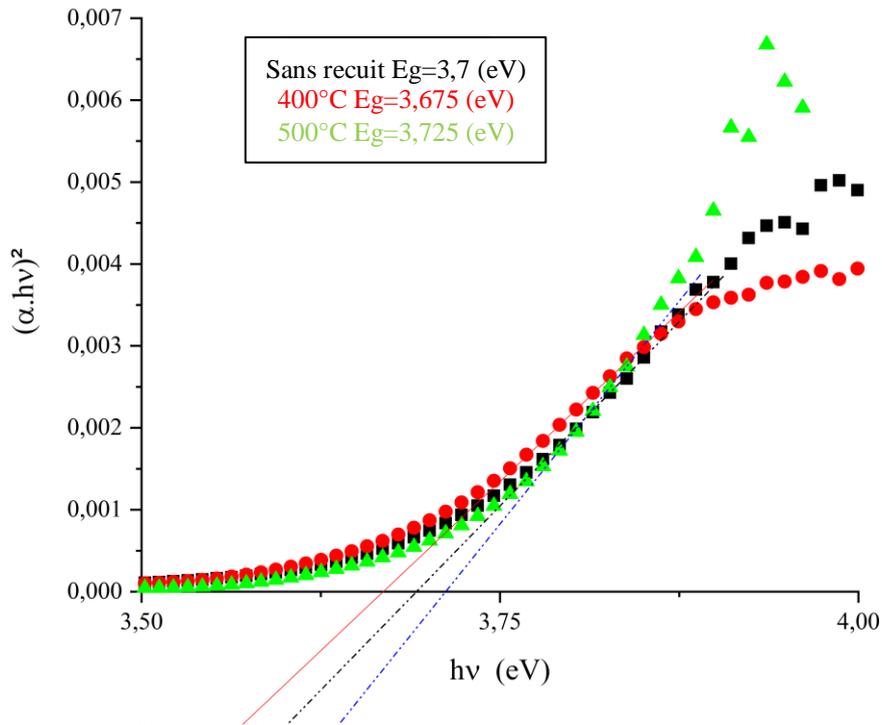


Figure III.22 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) à différentes températures de recuit (500nm)

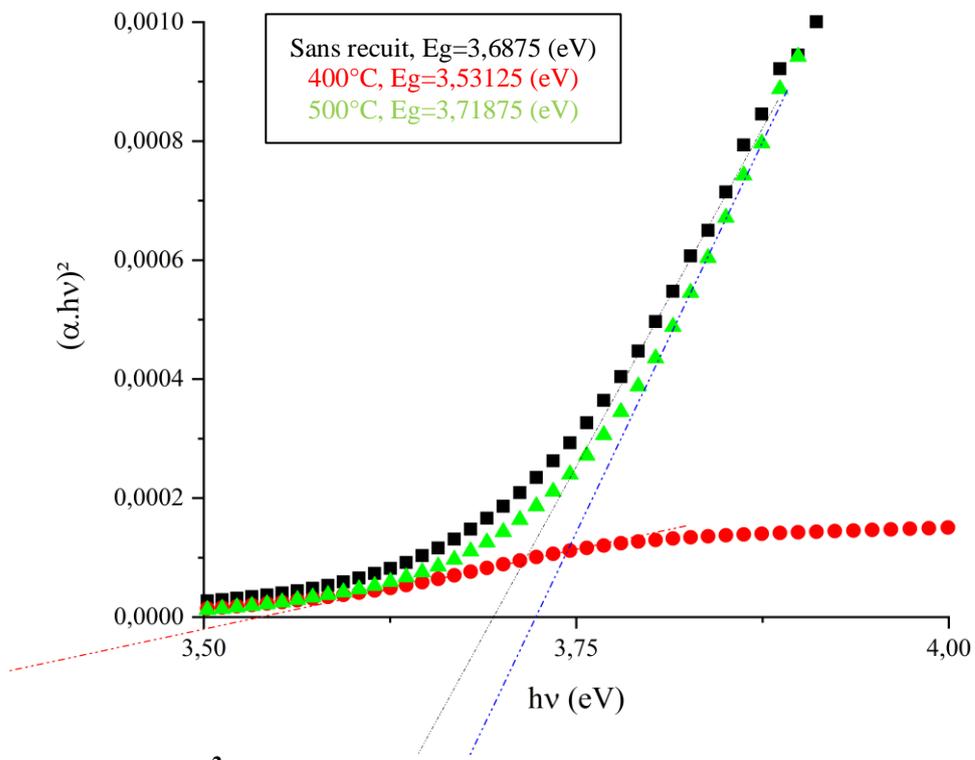


Figure III.23 $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) à différentes températures de recuit (1000 nm)

L'influence de la température sur l'énergie du gap des couches minces de ZnO est représentée sur les figures III.22 et III.23. La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Le recuit provoque une réorganisation de la structure. La diminution du gap E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température. Les valeurs de la bande interdite dans nos couches minces de ZnO se situent entre 3,75 et 3,359 eV. Le déficit énergétique E_u des échantillons a été évalué à partir de l'intersection de la partie linéaire de chaque courbe pour différentes températures de recuit avec l'axe des x ($h\nu$).

Détermination de l'énergie d'Urbach

Pour pouvoir caractériser l'état de désordre d'un matériau, il est indispensable de déterminer l'énergie d'Urbach où l'énergie de queue d'Urbach.

D'après la loi d'Urbach, l'expression de l'absorbance des films est de la forme [11] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (\text{III.1})$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer la valeur de E_u .

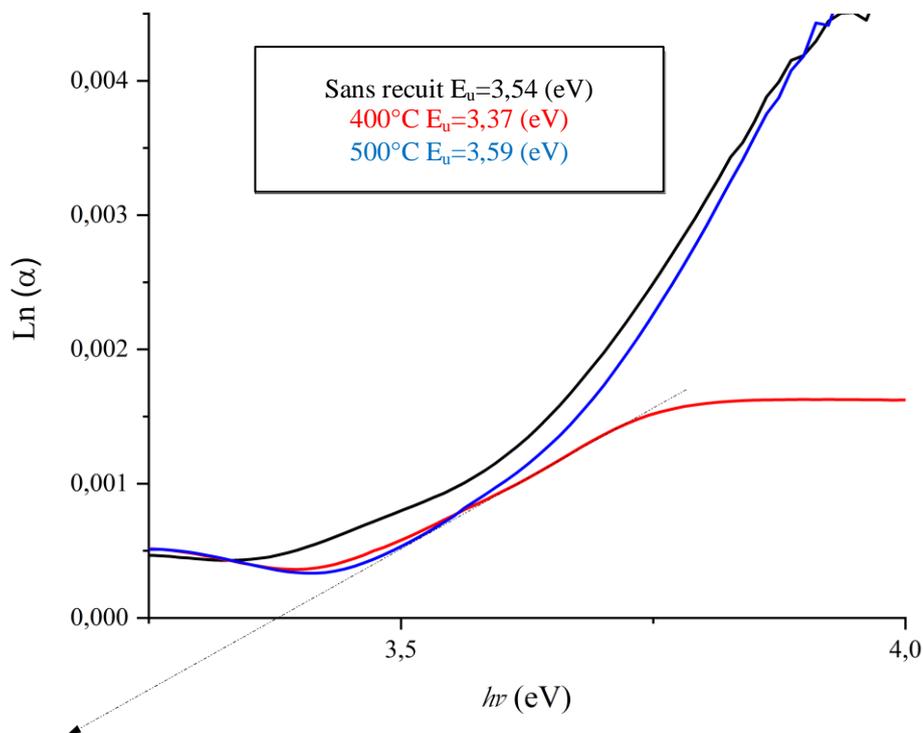


Figure III.24 Effet de recuit sur l'énergie d'Urbach d'un film mince de ZnO déposé par PVD (500 nm)

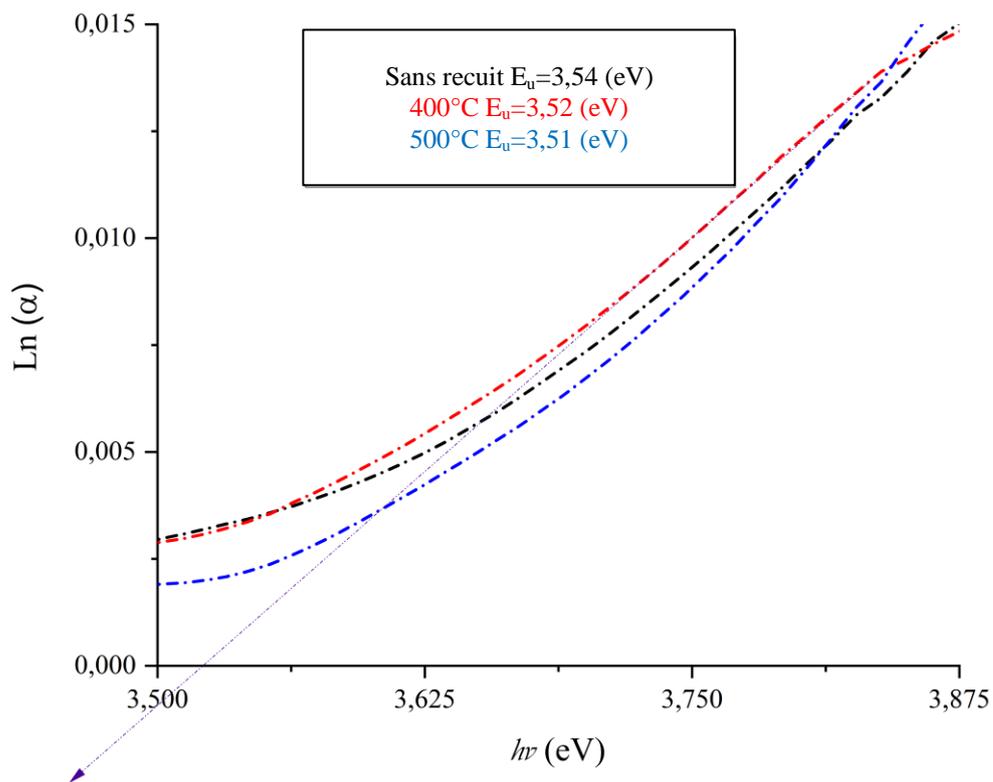


Figure III.25 Effet de recuit sur l'énergie d'Urbach d'un film mince de ZnO déposé par PVD (1000 nm)

L'énergie d'Urbach E_u peut être interpréter comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de E_u montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stœchiométrie s'améliore [12]. Moualkia et al. [13] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

III.5.b. Détermination de l'indice de réfraction

Les épaisseurs des films peuvent être calculées en utilisant la méthode des enveloppes à partir les spectres de transmission [14,15].

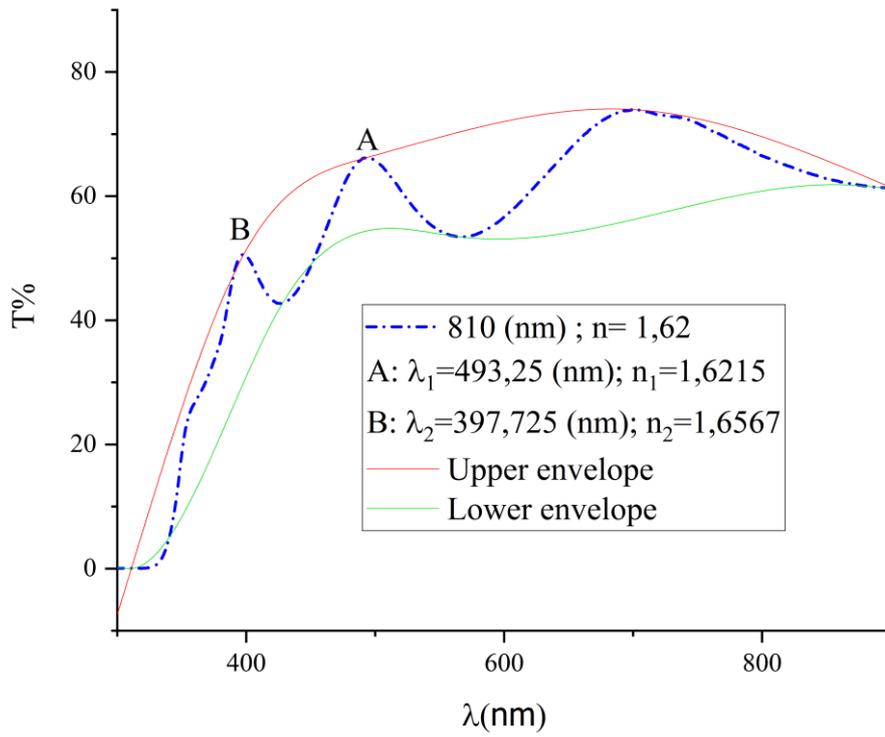


Figure III.26 Epaisseur et Indice de réfraction d'un film mince de ZnO recuit à 400°C

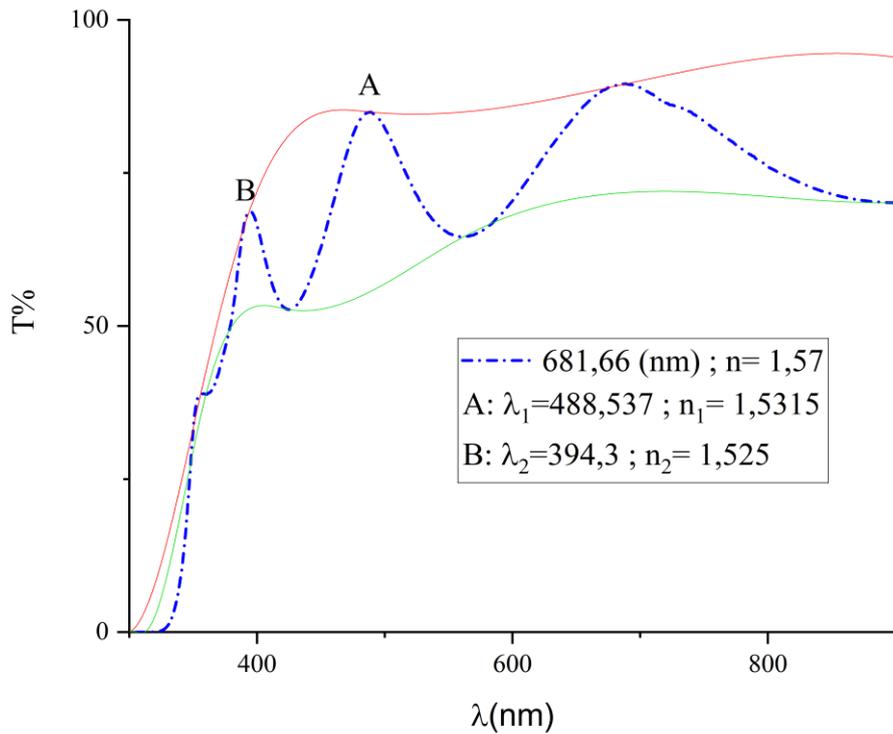


Figure III.27 Epaisseur et Indice de réfraction d'un film mince de ZnO recuit à 500°C

L'évolution en fonction de la température de recuit, des indices de réfractances des films minces de ZnO est montrée sur les figures III.26 et III.27. La courbe montre que l'indice de réfraction diminue avec la température. L'indice de réfraction varie de 1.62 à 1.57 pour les températures de 400°C et 500°C pour ZnO.

Nos valeurs sont aussi comparables à celles trouvées par M. Mihailovic et al. et Y.C. Liu et al. qui sont de l'ordre de 1,6 à 2,1. Il est aussi probable que la réduction de l'indice de réfraction peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains de nos films en fonction de la température de recuit. Okayama et Mazons et al. ont trouvé que l'indice de réfraction est en rapport inverse avec la concentration des porteurs libres.

III.6. Application des couches minces tampons de NiO dans une cellule photovoltaïque organique

Le cœur d'une cellule solaire organique est constitué d'un couple de matériaux organiques dont l'un est donneur d'électrons et l'autre est accepteur d'électrons. Après absorption des photons du spectre solaire par la matière organiques et formation d'un couple électron-trou dit exciton, il y a séparation des charges ainsi créées au niveau de l'interface donneur/accepteur. Les charges diffusent ensuite vers les électrodes ou elles sont collectées.

L'expérience montre que le rendement des cellules photovoltaïques dépend très fortement de la qualité des interfaces électrodes/matériaux organiques. Dans le présent travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'interface anode/donneur d'électrons.

Les cellules testées dans ce qui suit sont réalisées avec une jonction classique basée sur la jonction phtalocyanine de cuivre (CuPc)/fullerène (C60) et dont on a utilisé une couche tampon BCP (ou Alq3) entre la couche accepteuse d'électrons, le C60, et la cathode en Al.

Pour ce faire nous avons étudié des cellules avec et sans couche tampon de façon à avoir les deux configurations suivantes : ITO/CuPc/C60/BCP/Al et ITO/NiO/CuPc/C60/BCP/Al afin de comparer leurs performances. (Figure III.28)

Les cellules solaires organiques réalisées pour cette première application sont composées du couple actif : CuPc/C60. Le CuPc joue le rôle de donneur d'électrons tandis que le CuPc/C60 joue le rôle d'accepteur d'électrons.

La couche active de cette cellule solaire est constituée d'une hétérojonction où les deux molécules forment une couche unique constituée de leur mélange hétérogène, appelé aussi réseau interpénétré.

Les cellules ont été réalisées suivant le procédé suivant :

- Nettoyage des couches de SnO₂:F avec de l'acétone et séchage avec un flux d'azote.
- Dépôt par PVD d'une couche mince de NiO (quelques nanomètres)
- Préparation de la solution composée du mélange CuPc/C60
- Dépôt par spin-coating d'une couche de CuPc/C60
- Evaporation de l'électrode métallique en aluminium (Al).

Les cellules sont caractérisées à l'aide d'un simulateur solaire AM1.5 à la température de 40°C. La courbe $I = f(V)$ résultante est relevée par un dispositif de mesure Keithley. La surface active de chaque cellule est de 0,25 cm². Nous allons présenter dans ce qui suit les premiers résultats obtenus sur des cellules complètes avec une couche tampon de NiO déposée par pulvérisation réactive magnétron à différent courant de décharge.

La couche tampon de quelques nanomètres (2 à 4 nm) de NiO a été déposée par pulvérisation réactive avec des conditions de dépôt optimisées.

Les caractéristiques $J(V)$ à l'obscurité puis sous éclaircissement (AM1,5) des cellules réalisées montrent que la couche tampon augmente considérablement leur rendement.

Cette amélioration est attribuée à un meilleur accord des structures de bandes ITO/Organique. Nous avons réalisé des dépôts de l'oxyde du Nickel à partir d'un courant de décharge de 110 mA dans leurs régions de transition respectives (11.2 et 6,4% d'O₂) et de deux épaisseurs différentes pour chacun d'entre eux.

Les cellules fabriquées à partir de NiO offrent de meilleures performances. De plus, il semble qu'une épaisseur suffisante soit nécessaire à leur bon fonctionnement, ce sont les dépôts les plus épais qui sont les plus performants.

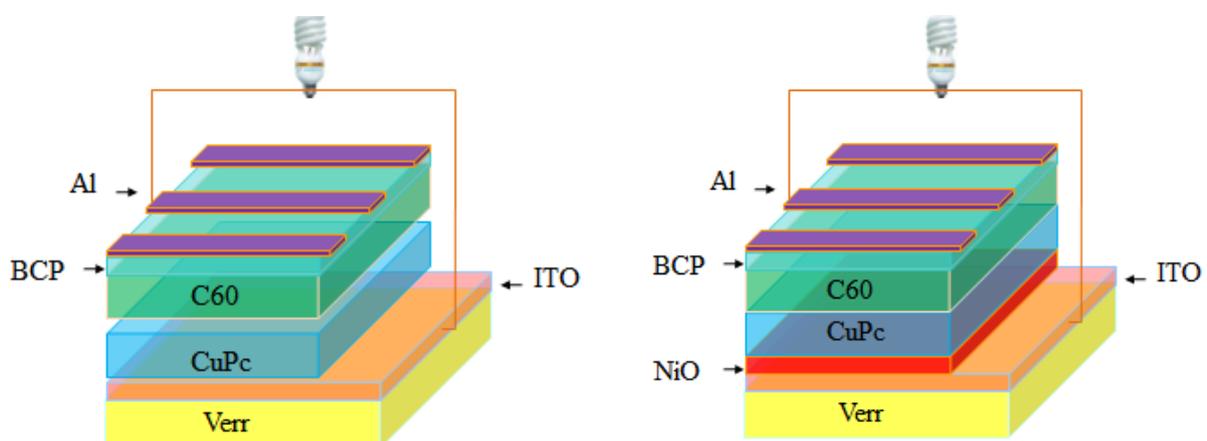


Figure III.28 Structure de la cellule solaire étudiée à la base de CuPc/C60 (sans et avec NiO)

Afin d'étudier l'influence de la couche tampon de NiO (l'anode), des cellules sont réalisées avec des différentes épaisseurs de quelques nanomètres d'oxyde de Nickel juste déposées sur de L'ITO et d'autres sont réalisées sans couche tampon de NiO. Les résultats sont présentés sur les figures III-29, III.30 et III.31. Il est à noter que les différents cycles ont été mesurés après une exposition continue de 10 mn, 30 mn et 50 mn à une source de lumière AM1.5. Toutes les caractéristiques des cellules réalisées sont rassemblées dans le tableau III-5. La couche tampon de quelques nanomètres (2 à 4 nm) de NiO a été déposée par pulvérisation réactive avec des conditions de dépôt optimisées. D'après le tableau III-5, nous constatons que la couche tampon augmente considérablement le rendement pour l'épaisseur de 4nm avec un facteur de forme de 56% et un rendement de 1,7%. Cette amélioration est attribuée à un meilleur accord des structures de bandes ITO:NiO / des cellule organiques [16].

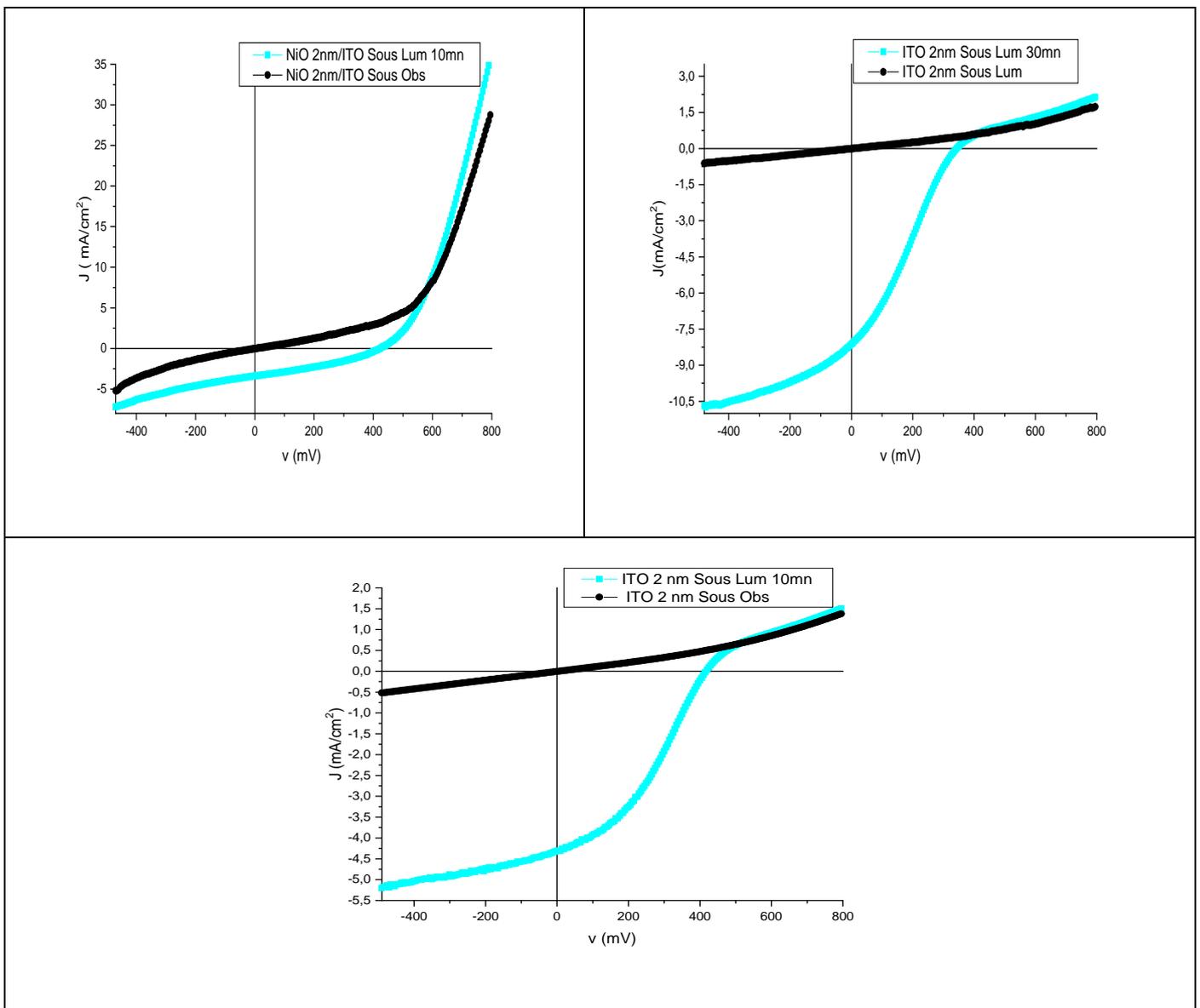


Figure III.29 Les caractéristiques J-V d'une cellule solaire organique sans couche tampon de NiO

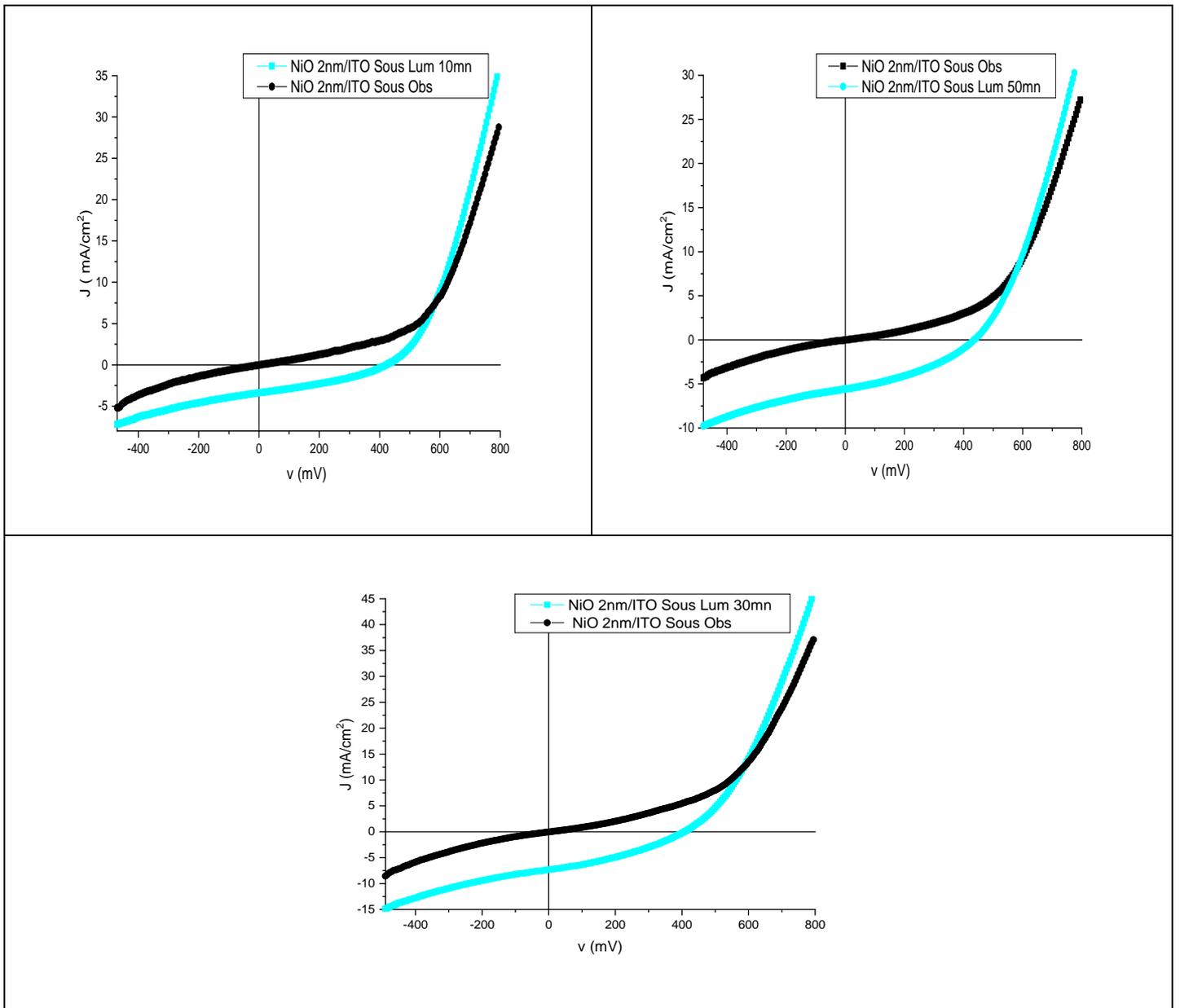


Figure III.30 Les caractéristiques J-V d'une cellule solaire organique avec une couche tampon de NiO (2 nm)

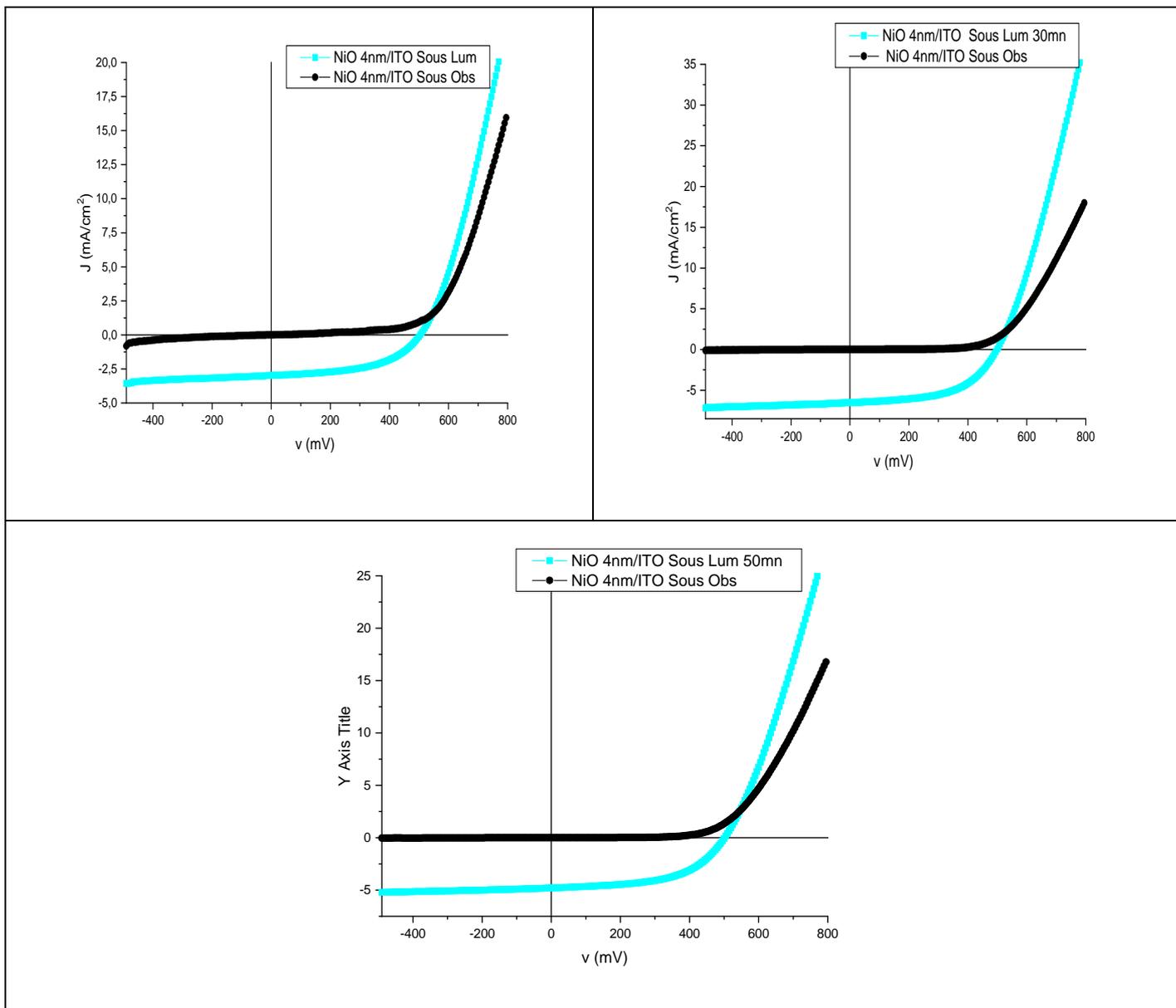


Figure III.31 Les caractéristiques J-V d'une cellule solaire organique avec une couche tampon de NiO (4 nm)

	ITO (2nm)			NiO (2nm)			NiO (4nm)		
	10mn	30mn	50mn	10mn	30mn	50mn	10mn	30mn	50mn
V_{OC} (mV)	0,41	0,34	0,30	0,42	0,40	0,43	0,5	0,49	0,49
J_{SC} (mA/cm²)	4,31	8,1	7,5	3,32	7,15	5,46	2,96	6,50	4,84
FF (%)	38	37	25	35	35	38	55	56	55
η (%)	0,68	0,70	0,90	0,49	1	0,89	0,78	1,77	1,31

Tableau III-5 Caractéristiques des cellules organiques sans couche tampon et avec une couche tampon de NiO

Références :

- [1] J.L. Jacquemin, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, Mars 1974.
- [2] J.M. Themlin, R. Sporken, J. Darville, R. Caudano, J.M. Gilles et R.I. Johnson, *Physical Review B*, 42 (18), pp. 11914, 1990.
- [3] Fetisov, I.K., et al., *Vacuum* 1999. **53**(133)
- [4] Sato, H., et al., *Thin Solid Films*, 1993. **236**: p. 27.
- [5] Ai, L., et al., *Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering*. *Applied Surface Science* 2008. **254**: p. 2401-2405.
- [6] Xuping, Z. and C. Guoping, *Thin Solid Films*, 1997. **298**: p. 53.
- [7] Zhou, Y., Y. Geng, and D. Gu, *Influence of thermal annealing on optical properties and surface morphology of NiOx thin films*. *Materials Letters* 2007. **61**: p. 2482-2485.
- [8] Yang, J.-L., Y.-S. Lai, and J.S. Chen, *Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering*. *Thin Solid Films*, 2005. **488**: p. 242 – 246
- [9] Karpinski, A., *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques*, in *Institut des matériaux de Jean Rouxel (IMN)*. 2011, Des sciences et des techniques: Nantes. p. 186.
- [10] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surfing. Coat. Technol.* p140,155, (2001). Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, 201 (2002) 123.
- [11] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [12] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. *App. Surf. Sci.*, 109-110 (1997) 514.
- [13] C.H. Peng et S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc*, 77, pp. 929, 1994.
- [14] A. Hartridge, M. G. Krishna, et A. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(6/7), pp.859, 1998. [18] R. Swanepoel, *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 16, pp. 1214, 1983.
- [15] Winkler, T., et al., *Org. Electron.*, 2011. 12(1612-1618).
- [16] L, F., et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011. 95: p. 877-880.

Conclusion générale

Dans un premier temps, nous avons fait un état de l'art sur l'énergie solaire qui est sans nul doute l'énergie renouvelable par excellence. Nous avons montré les différentes formes d'utilisation de cette énergie en nous concentrant davantage sur l'effet photovoltaïque à partir de différentes cellules utilisées. Nous avons défini de manière exhaustive les paramètres électriques des cellules photovoltaïques. Enfin nous avons décrit brièvement les méthodes de caractérisation des matériaux que nous avons utilisées au cours de ce travail.

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les résultats obtenus au cours de cette étude. En effet l'étude des propriétés intrinsèques des films de SnO_2 , NiO et de ZnO déposées en couches minces réalisées par PVD et l'optimisation des paramètres expérimentaux a permis de dégager d'une part les meilleures propriétés physico-chimiques adéquates et d'autre part la possibilité d'utiliser l'oxyde de nickel comme couche tampon dans une cellule solaire organique.

L'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physiques et chimiques des couches minces de NiO et de ZnO a été mise en évidence

- * les films obtenus étaient bien cristallisés avec des orientations préférentielles (111) et (002) pour le NiO et la stœchiométrie de NiO influe directement sur les propriétés optiques des couches minces
- * les films obtenus étaient bien cristallisés avec une orientation préférentielle (200) pour le ZnO et les recuits réalisés sur ces films ont montré que dès 400°C ils devenaient tous transparents avec une transmittance supérieure à 90% dans le domaine visible, quelle que soit leur composition initiale tout en gardant une orientation préférentielle.
- * Le recuit influe directement sur les propriétés optiques des couches minces de SnO_2

Enfin, l'ensemble des résultats trouvés au cours de cette étude nous ont permis d'aborder dans des conditions favorables pour la mise au point des conditions expérimentales d'élaboration de cellules photovoltaïques hybrides utilisant l'oxyde de Nickel comme couche tampon à l'interface ITO/Couche active organique. Les caractérisations de leur réponse $I=f(V)$ et de

leur efficacité ont été étudiée. Par conséquent la modification des performances des cellules solaires organiques utilisant des films minces de NiO comme couche tampon a été vérifiée et que les films minces de NiO optimisés, augmente l'efficacité de conversion d'énergie est de l'ordre de 1,9%.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux conducteurs transparents (TCO) déposés par pulvérisation magnétron réactive pour applications aux cellules solaires photovoltaïques avec différents protocoles de dépôt, en étudiant rigoureusement tous les paramètres influant sur ce dépôt tel que le courant de décharge, la pression du gaz d'oxygène et d'argon introduit dans l'enceinte de dépôt. Tous les films minces déposés ont été caractérisés par différentes techniques structurale, morphologique et optique et mise en relation avec les performances photovoltaïques. En effet l'étude des propriétés intrinsèques des films de SnO₂, NiO et de ZnO déposées en couches minces réalisées par PVD et l'optimisation des paramètres expérimentaux a permis de dégager d'une part les meilleures propriétés physico-chimiques adéquates et d'autre part la possibilité d'utiliser l'oxyde de nickel comme couche tampon dans une cellule solaire organique.

Mots clés: PVD ,TCO, couche mince, photovoltaïque, tampon.

Abstract

This work focuses on the study of the physicochemical properties of transparent conductive materials (TCO) deposited by reactive magnetron sputtering for applications to photovoltaic solar cells, with different deposition protocols, by rigorously studying all the parameters influencing this deposition such as the discharge current, the pressure of the oxygen and argon gas introduced into the deposition chamber. All the thin films deposited were characterized by different structural, morphological and optical techniques and related to photovoltaic performances. Indeed, the study of the intrinsic properties of SnO₂, NiO and ZnO films deposited in thin layers produced by PVD and the optimization of the experimental parameters made it possible to identify on the one hand the best adequate physicochemical properties and on the other apart from the possibility of using nickel oxide as a buffer layer in an organic solar cell.