

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen



Faculté des sciences
Département de Physique
Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelable « URMER »

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER EN PHYSIQUE

Option : Physique énergétique et énergies renouvelables

Par

BELARBI ASMA

Sur le thème :

Elaboration et Caractérisation optique des couches d'oxydes et Applications.

Soutenu publiquement le 25 juin 2018, devant le jury composé de :

Président	Pr. N. GHELLAI	(Univ.Tlemcen)
Directeur de mémoire	Pr. N.E. CHABANE SARI	(Univ.Tlemcen)
Examineurs	Pr. A. MERAD	(Univ.Tlemcen)
	Dr. M. BOUCHAOUR	(Univ.Tlemcen)

Année universitaire : 2017-2018

Remerciements

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé à l'Unité de Recherche des Matériaux et Energies Renouvelables (**URMER**) de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

En tout premier lieu, je remercie le bon DIEU, tout puissant, de m'avoir donné la force pour mener à bien ce travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Mes sincères remerciements s'adressent à mon directeur de mémoire **Mr CHABANE SARI NASR-EDINE**, professeur à l'université de Tlemcen. Il m'a donné toutes les chances nécessaires pour réaliser ces travaux de mémoire. Un remerciement spécial pour sa joie, son humeur et pour l'excellent thème de mémoire. Nous applaudissons également esprit d'équipe ainsi que son souci de nous fournir de précieux conseils.

Aussi, nous adressons nos remerciements et notre gratitude au directeur de l'unité de recherche **Dr S. AMARA** qui a facilité nos recherches et nous a permis de travailler sur le terrain.

Mes sincères salutations et mes sincères remerciements au Président du jury **Pr. N. GHELLAI** qui a consacré son temps précieux à superviser ce travail tout en nous conseillant et en nous orientant.

Je remercie du fond du cœur les membres du jury **Pr. A. MERAD** et **Dr M. BOUCHAOUR** pour leur participation à l'évaluation de ce travail..

Un remerciement spécial à **Mr. M.Belaoui**, doctorant à l'unité, qui nous a accompagnés pendant 6 mois au laboratoire pour nous guider, nous conseiller et nous superviser sur le plan pratique.

Mes sincères remerciements vont également à **Mr. M.Debbab**, doctorant à l'unité de recherche et à **Dr M. Z.Bouزيد** pour leurs soutien constant.

Dédicaces

Dédicaces

Je rends hommage à **mon cher père** qui m'a accompagné tout au long de ma carrière avec un soutien moral et matériel. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Au tombeau des yeux de **ma mère** qui m'affligeait de sa tendresse et m'accompagnait de ses appels, je la remercie beaucoup pour ses sacrifices. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Une merci spéciale et sincère gratitude à **mon cher mari** qui m'a soutenu et m'a encouragé et m'a donné toutes les conditions pour continuer à étudier. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de respect et d'amour que je ressens pour vous.

Un salut sincère à **ma chère sœur** et sa **petite fille**
« Baylassen » et **mes chers frères** « Amine et Oussama ».

Je remercie aussi beaucoup ma famille et ma belle famille.

Je souhaite mes meilleurs vœux à tous mes chers amis, en particulier « Asma » qui m'a accompagné pendant 6 mois et partagé tous les moments de travail. Dédicace à mon amie « Ibtissem ».

Dédicace spéciale à tous mes camarades de la promo de Master 2 en 2018.

Sommaire :

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale.....01

Chapitre I: Généralités sur les cellules solaires et notion de rendement :.....03

1. Introduction	04
2. La cellule solaire.....	04
2.1. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire	05
2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	06
2.3. Les différents types des cellules solaires photovoltaïques.....	06
2.3.1. Cellules solaires au silicium amorphe... ..	06
2.3.2. Cellules solaires au silicium monocristallin.....	08
2.3.3. Cellules solaires au silicium poly cristallin.....	08
2.4. Les paramètres caractérisant une cellule solaire photovoltaïque :.....	09
2.4.1. Caractéristique courant/tension I(V).....	09
2.4.2. Le courant de court-circuit.....	11
2.4.3. La tension du circuit ouvert.....	11
2.4.4. La puissance maximale.....	11
2.4.5. Facteur de Forme FF.....	12
2.4.6. Influence de la température.....	12
2.4.7. Influence de l'éclairement.....	14
3. Notion de rendement	15
3.1. Le rendement de conversion.....	15
3.2. Le rendement quantique externe.....	16
3.3. Facteurs limitant le rendement.....	16
3.3.1. Les pertes physiques.....	16
3.3.2. Les pertes technologiques.....	17
3.4. Procédés permettant d'améliorer le rendement.....	18
4. Conclusion.....	19

5. Référence.....	20
-------------------	----

Chapitre II : les couches minces et Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO)

1. Introduction.....	22
2. Notion sur les matériaux en couches minces :.....	22
2.1. Définition d'une couche mince.....	22
2.2. Principe de dépôt des couches minces.....	23
2.3. Les différentes techniques de dépôt des couches minces.....	24
3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	25
3.1. Qu'est ce qu'un matériau d'oxyde transparent conducteur.....	25
3.2. Les paramètres des oxydes transparents conducteurs.....	25
3.2.1. Paramètre électriques.....	25
3.2.2. Paramètre optique.....	26
a. Facteur de transmission (T).....	26
b. Facteur de réflexion (R).....	27
c. Facteur d'absorption.....	27
3.3. Différentes types des oxydes.....	28
3.4. Différents types de défaut dans les oxydes transparents conducteurs.....	28
3.5. Application des oxydes transparents conducteurs.....	29
3.5.1. Cellules solaires.....	29
3.5.2. Capteurs à gaz.....	30
3.5.3. Revêtements couches protectrices ou intelligentes.....	31
3.5.4. Systèmes optoélectroniques.....	31
4. Utilisation des oxydes transparents conducteurs comme couche antireflet.....	32
5. Conclusion.....	33
6. Référence.....	34

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

1. Introduction.....	36
2. Oxyde de Zinc (ZnO).....	36
2.1. Propriétés générales de Zinc.....	36
2.2. Propriétés électriques.....	37
2.3. Propriétés optiques.....	37
3. La technique sol gel.....	38
3.1. Définition.....	38
3.2. Principe physico-chimiques.....	39
3.3. Technique de dépôt des couches minces par voie sol-gel « spin-coating »... ..	39
4. Elaboration des couches minces d'oxydes de zinc par la technique sol gel..... « spin-coating ».....	41
4.1.Préparation de solution.....	41
4.2.Nettoyage des substrats.....	45
4.3.Dépôt des couches minces.....	46
4.3.1. Les monocouches pures de ZnO.....	47
4.3.2. Le dépôt des multicouches pures de ZnO.....	48
4.3.3. Le dépôt des couches non pures dopées par nano particule du cuivre... ..	48
4.4.Séchage des couches minces.....	49
4.5.Recuit des couches minces.....	49
5. Conclusion.....	50
6. Référence.....	51

Chapitre IV : Caractérisations optiques, Résultats et Discussions

1. Introduction.....	53
2. Caractérisation optique des couches minces.....	53
2.1.Caractérisations optiques par Spectrophotomètre UV-Visible.....	53
• Préparation des échantillons.....	54
2.2.Caractérisations optiques par Ellipsomètre.....	58

3. Conclusion.....60

4. Référence.....61

Conclusion générale.....62

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Figure I.1 : Coupe transversale d'une cellule PV typique.

Figure I.2 : Silicium amorphe.

Figure I.3 : Des cellules monocristalline (a) et multi-cristallin (b).

Figure I.4 : Caractéristique courant/tension $I(V)$ d'une cellule solaire.

Figure I.5 : La caractéristique de $I=f(V)$ en fonction de température.

Figure I.6 : La caractéristique de $P=f(V)$ en fonction de température.

Figure I.7 : La caractéristique de $I=f(V)$ en fonction de l'éclairement.

Figure I.8 : La caractéristique de $P=f(V)$ en fonction de l'éclairement.

Figure II.1 : Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces.

Figure II.2 : Les Oxydes Transparents conducteurs les plus utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires.

Figure II.3 : Quelques applications des Oxydes transparents conducteurs.

Figure III.1 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating.

Figure III.2 : Les quatre étapes du dépôt par centrifugation.

Figure III.3 : La solution préparé par la vois sol-gel après 24h.

Figure III.4 : Les étapes de préparation la solution « protocole chimique ».

Figure III.5 : Le séchage des lames des verres avec l'air comprimé.

Figure III.6 : Technique de dépôt de couches minces « spin-coating ».

Figure III.7 : Etuve utilisé pour le séchage.

Figure IV.1 : Représentation schématique su spectrophotomètre UV-Visible.

Figure IV.2 : Photographie du spectrophotomètre Jasco V570.

Figure IV.3 : Montre les échantillons après recuit.

Figure IV.4 : La variation de l'absorbance de l'E.2 en fonction du temps [0h, 30 et 144h].

Figure IV.5 : La variation de la transmittance de l'E.2 en fonction du temps [0h, 30h et 144h].

Figure IV.6 : La variation de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50°C à 350°C].

Figure IV.7 : La variation de la température de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50°C à 350°C].

Figure IV.8 : Photographie de l'ellipsomètre ELX-L

Figure IV.9 : La variation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50°C à 350°C].

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Les conditions de préparation des couches de ZnO.

Tableau IV.2 : Epaisseur de l'échantillon et l'indice de réfraction.

Liste des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Unité</i>
V_{co}	Tension de circuit ouvert	[V]
I_{cc}	Courant de court-circuit	[A]
PV	Photovoltaïque	//
P-N	Une zone où le dopage varie brusquement, passant d'un dopage p à un dopage n	//
P	Un excès des trous (chargés positivement)	//
N	Un excès d'électrons (chargés négativement)	//
V_{CELL}	Tension de la cellule	[V]
I_{CELL}	courant de la cellule	[A]
LX	Unité de mesure de l'éclairement lumineux	[Lux]
Wc	Watt crête	//
$I(V)$	Courant/tension	//
VI	Le produit tension/courant	//
I_m	Courant correspondante à la puissance maximale fournie	[A]
V_m	Tension correspondante à la puissance maximale fournie	[V]
P_m	Puissance maximale	[W]
I	courant	[A]
I_s	Courant de saturation	[A]
q	Charge de l'électron	[C]
V	Tension de polarisation	[V]
n	Facteur d'idéalité de la diode	//
K	Constante de Boltzman	[J/K]
I_{ph}	Photon de courant	[A]
T	Température	[°C]
FF	Facteur de Forme	//

η	rendement	//
<i>exp</i>	exponentielle	//
<i>G</i>	Ensoleillement où éclairage	[Ix]
<i>P_{in}</i>	La puissance incidente	[W]
<i>P_{max}</i>	La puissance maximale	[W]
<i>EQE</i>	Rendement quantique externe « External Quantum Efficiency »	//
<i>n_{br}</i>	Le nombre	//
<i>AM</i>	Massse d'air	//
<i>E_g</i>	Tension du gap	[V]
<i>TCO</i>	Oxyde Transparent Conducteur	//
<i>T</i>	Facteur de transmission	//
<i>R</i>	Facteur de réflexion	//
<i>A</i>	Facteur d'absorbtion	//
<i>CdO</i>	Oxyde de Cadium	//
<i>ZnO</i>	Oxyde de Zinc	//
<i>In₂O₃</i>	Oxyde de l'indium	//
<i>SnO₂</i>	Oxyde d'étain	//
SiO ₂	La dioxyde de silicium	//
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur « Chemical Vapor Deposition »	//
PVD	Dépôt physique en phase vapeur « Physical Vapor Deposition »	//
MBE	L'épitaxie par jets moléculaires « Molecular Beam Epitaxy »	//
Sol-Gel	Solution-gélification	//
<i>MOCVD</i>	L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques « Metalorganic Chemical Vapor Deposition »	//
<i>PECVD</i>	Dépôt chimique en phase vapeur « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition »	//
σ	conductivité	[Siemens/mètre (S/m)]

μ	la mobilité de porteurs	[cm ² /V.S]
ρ	La résistivité	[Ω .m]
d	L'épaisseur	[m]
R	La résistance	[Ω]
R^2	La résistance carrée	[Ω^2]
$\varnothing T$	l'intensité de la lumière transmise	//
$\varnothing I$	l'intensité de la lumière incidente	//
$\varnothing R$	L'intensité de la lumière réfléchie	//
$\varnothing A$	L'intensité de la lumière absorbée	//
α	Coefficient d'absorption	//
k	Coefficient d'extinction	//
n	Indice de réfraction	//
E	Le gap	[eV]
λ	Longueur d'onde	[nm]
n_v	concentration	[mol/m ³]
<i>ITO</i>	Oxyde Transparent Isolant	//
<i>HMF</i>	miroirs chauffante (Heat Mirror Films)	//
<i>LED</i>	Diode électroluminescente « Light-Emitting »	//
<i>a-Si :H</i>	Silicium amorphe hydrogéné	//
<i>c-Si</i>	Silicium cristallin	//
<i>I-Rouge</i>	L'infrarouge	//
<i>OLED</i>	Une diode électroluminescente organique « Organic Light-Emitting Diode »	//
<i>UV</i>	ultraviolet	//
<i>DEA</i>	diéthanolamine	//
ΔT	temps	[s]

Introduction générale

Le travail présenté dans ce mémoire, a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche des Matériaux et Energie Renouvelable « URMER » de l'université d'Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, faculté des sciences et département de physique.

Le principal objectif de ce travail consiste à déposer des couches minces d'oxyde transparent et conducteur par la technique spin-coating à partir d'un sol-gel.

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore comme fenêtre électrochromiques. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique de Spin-coating [1].

Le manuscrit est structuré selon quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Tout d'abord, le premier chapitre présente des généralités sur les cellules solaires. Dans un premier temps, une explication détaillée sur le principe de fonctionnement des cellules solaires, leurs différents types et les performances d'un générateur photovoltaïque. Puis dans un deuxième temps, le rendement des cellules solaires, leurs facteurs limitatifs et les procédés permettant d'améliorer ce rendement.

Le deuxième chapitre, quant à lui, est une présentation des couches minces, leur principe de dépôt et les différentes techniques de dépôt. Aussi, nous présentons un état de l'art des oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide TCO).

Dans le troisième chapitre, nous donnons un bref aperçu sur les propriétés générales électriques et optiques de l'oxyde de zinc (ZnO). Aussi, la plus importante méthode d'élaboration des couches minces. La synthèse par la méthode sol-gel est particulièrement décrite pour mettre en évidence ses avantages et ses inconvénients. Dans ce chapitre, sont aussi données les étapes du protocole suivi pour l'élaboration des couches minces de ZnO étudiées dans le cadre de ce travail.

La caractérisation optique des échantillons élaborés (couches minces ZnO) sera présentée dans le dernier chapitre. Cette caractérisation a été réalisée par la technique de spectrophotomètre qui consiste à mesurer la transparence des couches. L'épaisseur de ces couches est ensuite mesurée par un Ellipsomètre.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous résumons les principaux résultats de ce travail.

- [1]. J.Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale supérieure d'arts et Métiers, (2009).

*« Pour expliquer un brin de paille, il faut
démontrer tout l'univers »*

Remy de Gourmont

**Chapitre I : Généralités sur les cellules
photovoltaïque et notion de
rendement**

*« La pataphysique est la science des solutions
imaginaires, qui accorde symboliquement aux linéament les propriétés des objets
décrit par leur virtualité ».*

Alfred Jarry

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

1. Introduction

Personne ne doute de la grande importance de l'énergie solaire. C'est une source libre de combustible, inépuisable, d'énergie propre et son utilisation touche de plus en plus des domaines divers: activité agricole, chauffage, refroidissement et désalinisation, (traitement des eaux usées) et le photovoltaïque.

L'énergie solaire photovoltaïque utilise le soleil comme source de lumière en transformant, en électricité, l'énergie des photons arrivant à la surface de la terre. La lumière solaire (photons) transmet son énergie aux électrons contenus dans un semi-conducteur (qui constitue une cellule photovoltaïque).

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à la notion préliminaire sur le rayonnement solaire, le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, leurs différents types et les performances d'un générateur photovoltaïque.

Dans la deuxième partie, on parlera brièvement de rendement des cellules solaires, leurs facteurs limitatifs ainsi que les procédés permettant d'améliorer ce rendement.

2. La cellule solaire

La cellule photovoltaïque est un moyen de conversion de la lumière en énergie électrique par le processus appelé « effet photovoltaïque ». Elle est réalisée à partir de deux couches de silicium, une dopée P (dopé au bore) et l'autre dopée N (dopé au phosphore) créant ainsi une jonction P-N avec une barrière de potentiel. Lorsque les photons sont absorbés par le semi-conducteur, ils transmettent leur énergie aux atomes de la jonction P-N de telle sorte que les électrons de ces atomes se libèrent et créent des électrons (charges N) et des trous (charges P). Ceci crée alors une différence de potentiel entre les deux couches. Cette différence de potentiel est mesurable entre les connexions des bornes positives et négatives de la cellule. A travers une charge continue, on peut en plus récolter des porteurs. La tension maximale de la cellule est d'environ 0.6v pour un courant nul. Cette tension est

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

nommée tension de circuit ouvert (V_{co}) (voir figure I.1). Le courant maximal se produit lorsque les bornes de la cellule sont en court-circuit. Le courant alors généré est appelé courant de court-circuit (I_{cc}). Il dépend fortement du niveau d'éclairement [1].

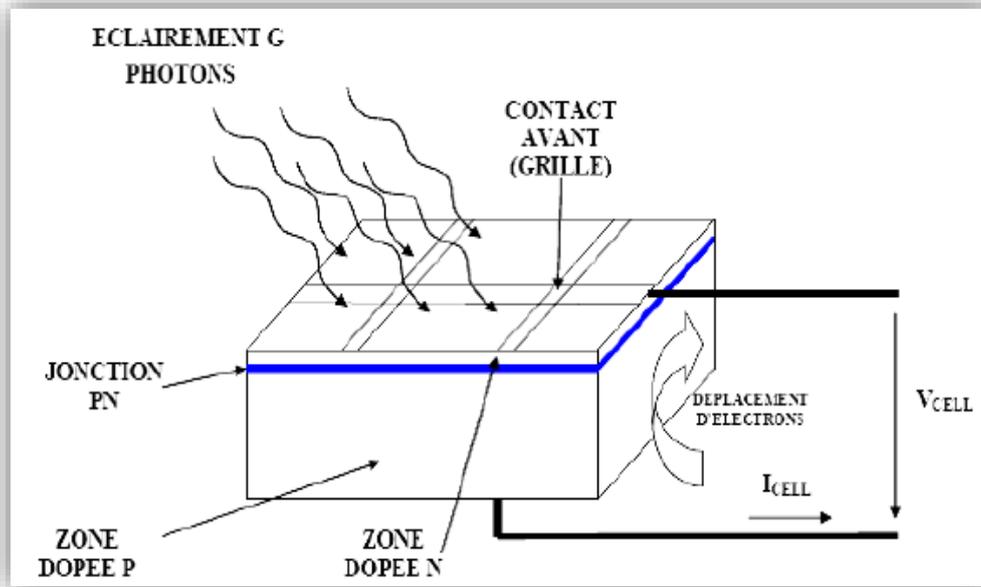


Figure I.1 : Coupe transversale d'une cellule PV typique [1].

2.1. Notion préliminaire sur le rayonnement solaire

L'élaboration, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques implique une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 °K. Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ 1.36kW/m² [2]. La traversée de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire à cause notamment des conditions climatiques, de l'altitude, des saisons et de l'absorption par les molécules présentes dans les différentes couches de l'atmosphère. Des gaz comme l'ozone (O³), pour les longueurs d'onde inférieures à 0.3µm, le dioxyde de carbone (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O), pour les infrarouges au dessus de 2µm, absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison [3].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

Par ailleurs, les poussières et les aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente [3].

2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de la cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs.

La conversion de photons en électrons dans un matériau à l'origine du courant électrique nécessite :

- L'absorption des photons par le matériau (absorption optique) et la génération des porteurs de charges.
- La collecte des porteurs excités avant qu'ils ne reprennent leur énergie initiale (relaxation).

Une cellule photovoltaïque produit une tension de 0.5 v en circuit ouvert. L'intensité du courant fournit par cette cellule dépend des conditions environnantes et est fonction de la charge [1].

2.3. Les différents types des cellules solaires photovoltaïques

2.3.1. Cellules solaires au silicium amorphe

Les cellules photovoltaïques en silicium amorphe sont fabriquées par dépôts sous vide, à partir de plusieurs gaz. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites « solaires ». (Figure I.3 présente le silicium amorphe) [4].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

Avantage

- ✓ fonctionne avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux).
- ✓ un peu moins cher que les autres techniques, intégration sur supports souples ou rigides.
- ✓ rendement de 10 % [4].

Inconvénients

- ✓ rendement faible en plein soleil, de 5 % à 7 %.
- ✓ nécessité de couvrir des surfaces plus importantes que lors de l'utilisation de silicium cristallin (ratio Wc/m^2 plus faible, environ $60 Wc/m^2$).
- ✓ performances qui diminuent avec le temps dans les premiers temps d'exposition à la lumière naturelle (3-6 mois) [4].

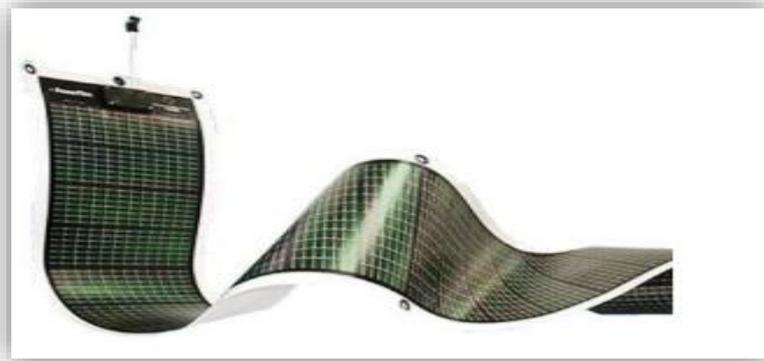


Figure I.2 : Silicium amorphe [4].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

2.3.2. Cellules solaires au silicium mono-cristallin

Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme [4].

Avantage

- ✓ meilleur rendement, de 14 % à 16 % ($\sim 150 \text{ Wc/m}^2$).
- ✓ Nombre de fabricants élevé [4].

Inconvénient

- ✓ Coût élevé.
- ✓ Rendement plus faible sous un faible éclairage ou un éclairage diffus.
- ✓ Baisse du rendement quand la température augmente [4].

2.3.3. Cellules solaires au silicium poly cristallin

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. La cellule photovoltaïque est d'aspect bleuté, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux.

Avantage

- ✓ Cellule carrée (à coins arrondis dans le cas du Si Monocristallin) permettant un meilleur foisonnement dans un module.
- ✓ rendement de conversion moyen sous environ 100 Wc/m^2 , mais cependant un peu moins bon que pour le monocristallin, rendement de 9 à 11 %.
- ✓ Moins cher que le monocristallin [4].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

Inconvénient

- ✓ Rendement faible sous un faible éclairement ou soleil diffus [4].

Remarque

C'est le silicium amorphe que l'on trouve le plus souvent dans les produits de consommation comme les calculatrices, les montres ... etc. Toutefois, ils réagissent mieux à des températures élevées ou à une lumière diffuse. De plus, les cellules mono et poly-cristallines sont les types de cellules les plus répandues sur le marché du photovoltaïque (environ 60% de la production), (Figure I.4 représente les deux dernières cellules) [4].



Figure I.3 : Des cellules mono-cristalline (a) et multi cristalline (b) [4].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

2.4. Les paramètres caractérisant une cellule solaire photovoltaïque

2.4.1. Caractéristique courant/ tension I(V)

Une cellule PV est un photo-générateur qui débite un courant sous une différence de potentiel crée par l'éclairement solaire. Nous allons décrire ici cette relation courant/tension qui conditionne le fonctionnement électrique du photo-générateur [3]

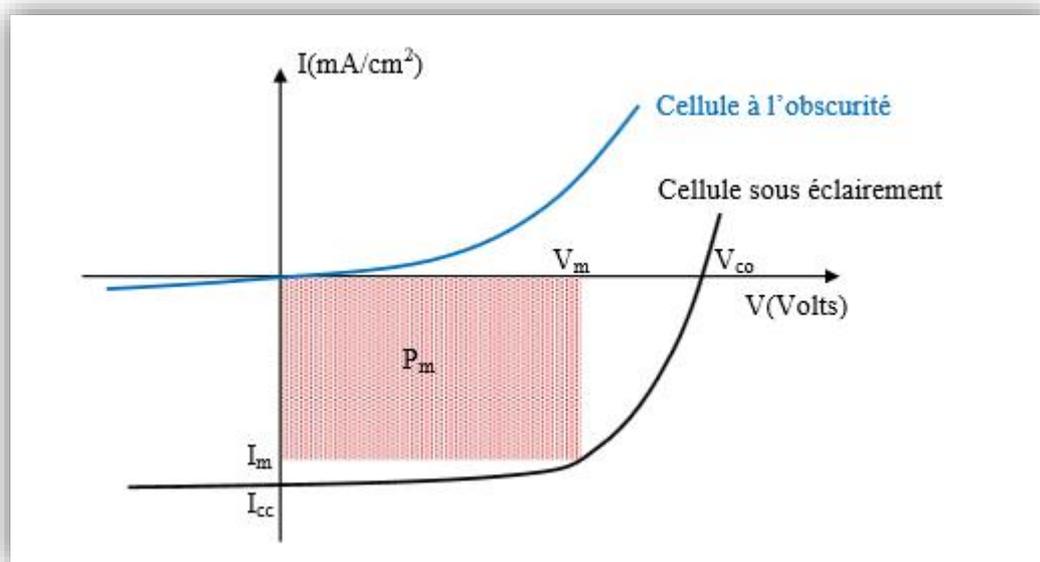


Figure I.4 : Caractéristique courant/tension I(V) d'une cellule solaire [3].

Pour la jonction PN à l'obscurité la caractéristique I (V) passe par l'origine. Le produit $VI > 0$ donc elle absorbe tout le temps de l'énergie. Pour la cellule solaire sous éclairement, la caractéristique I (V) ne passe pas par l'origine.

Dans la région hachurée le produit $V I < 0$ donc la cellule fournit de l'énergie.

La caractéristique courant-tension est donnée par la relation suivante:

a) Pour une cellule solaire non éclairée nous avons :

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (I.1)$$

Avec :

I_s : Courant de saturation ;

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

q : Charge de l'électron ;

V : Tension de polarisation.

n : Facteur d'idéalité de la diode ;

K : Constante de Boltzmann ;

T : Température de la jonction ;

b) Pour une cellule sous éclairement on a :

Un courant supplémentaire inverse I_{ph} vient s'ajouter (avec I_{ph} : photon de courant)

On a:

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (I.2)$$

Les paramètres des cellules photovoltaïques (I_{cc} , V_{co} , FF , η) extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques [6].

Ces paramètres sont définis comme suit :

2.4.2. Le courant de court-circuit

Le courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend : de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température. I_{cc} est la valeur du courant lorsque la tension $V=0$ [6].

2.4.3. La tension du circuit ouvert

C'est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif P.V. Elle dépend du type de cellules solaire, des matériaux de la couche active ; et de l'éclairement de la cellule.

$$I = 0 \Rightarrow I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph} = 0$$

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

$$\Rightarrow V_{CO} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (I.6)$$

2.4.4. La puissance maximale

Pour que P soit maximal, il faut être dans les conditions où le produit (V.I) est maximal : c'est le point de charge idéal de la photopile.

La puissance maximale est définie par la formule suivante :

$$P = V_m \cdot I_m \quad (I.7)$$

Avec :

V_m : Tension correspondante à la puissance maximale fournie.

I_m : Courant correspondante à la puissance maximale fournie.

2.4.5. Le facteur forme FF

Le facteur de forme FF est un paramètre qui détermine la qualité électrique de la cellule ; il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée et il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{cc} \cdot V_{CO}} \quad (I.8)$$

2.4.6. Influence de la température

L'équation de Boltzmann donne : $I_{sc} = I_0 \cdot \exp\left(q \cdot \frac{V_0}{KT}\right)$; l'expression montre que la tension de circuit-ouvert d'une cellule solaire diminue avec l'augmentation de la température de la cellule [7].

Nous présentons ci-dessous les caractéristiques (I-V) et (P-V) (figure I.5 et figure I.6) d'un module photovoltaïque pour un niveau d'ensoleillement G donné et pour différentes températures :

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

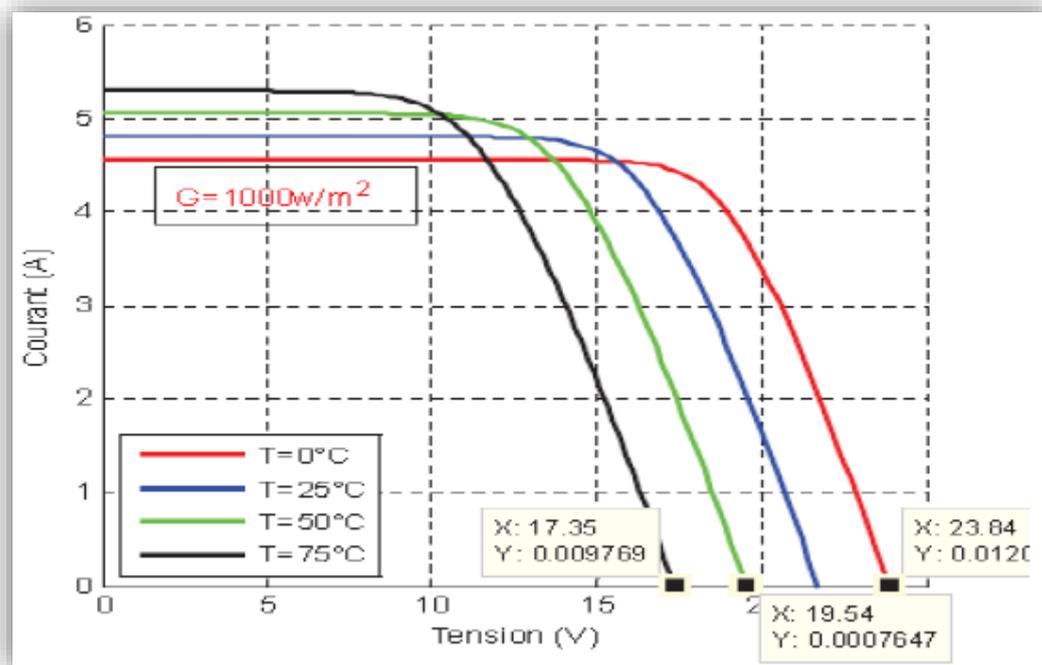


Figure I.5 : La caractéristique de $I=f(V)$ en fonction de température [7].

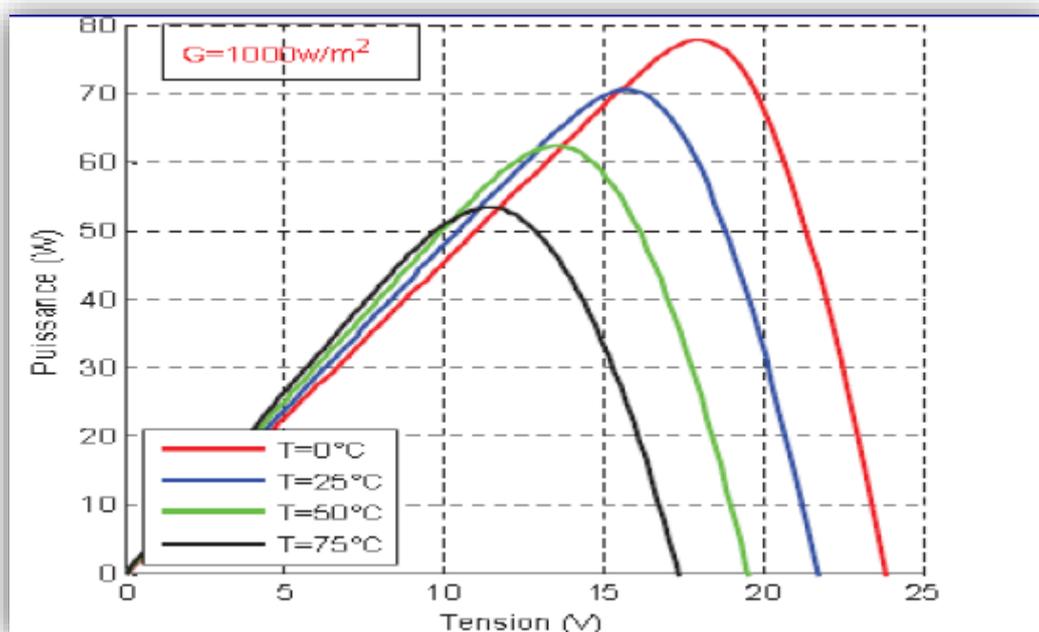


Figure I.6 : La caractéristique de $P=f(V)$ en fonction de température [7].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

Pour (la figure I.6), nous remarquons que le courant dépend de la température puisque le courant augmente légèrement à mesure que la température augmente, on constate que la température influe négativement sur la tension de circuit ouvert. Quand la température augmente la tension de circuit-ouvert diminue. Et par contre la puissance maximale du générateur subit une diminution lorsque la température augmente (figure I.6) [8].

2.4.7. Influence de l'éclairement

Comme précédemment, nous avons fixé la température pour différents éclairements (figure I.7 et figure I.8).

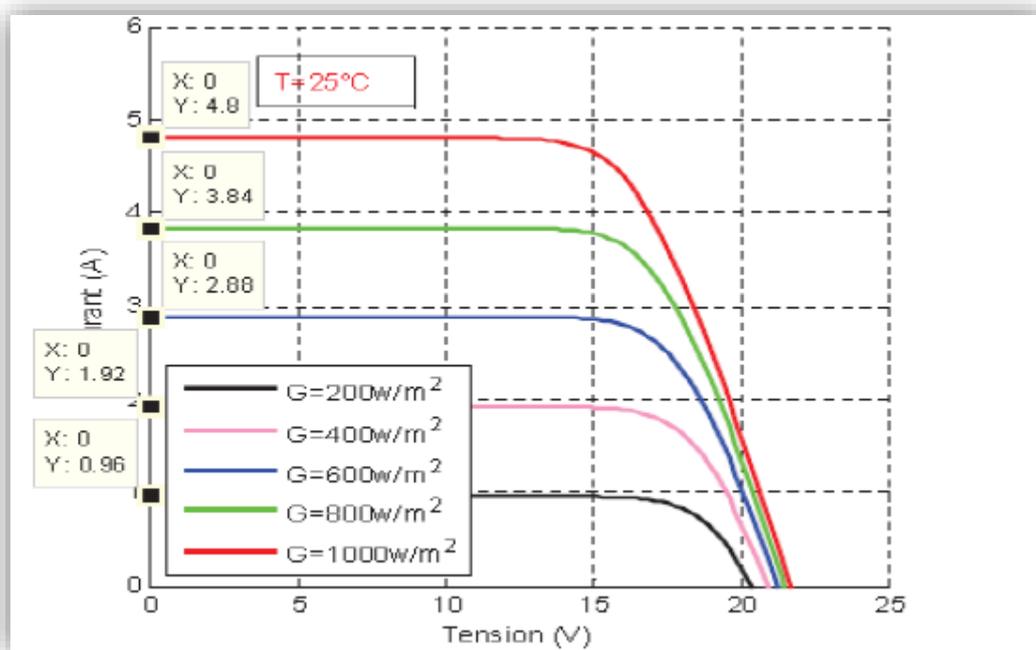


Figure I.7 : La caractéristique de $I=f(V)$ en fonction de l'éclairement [7].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

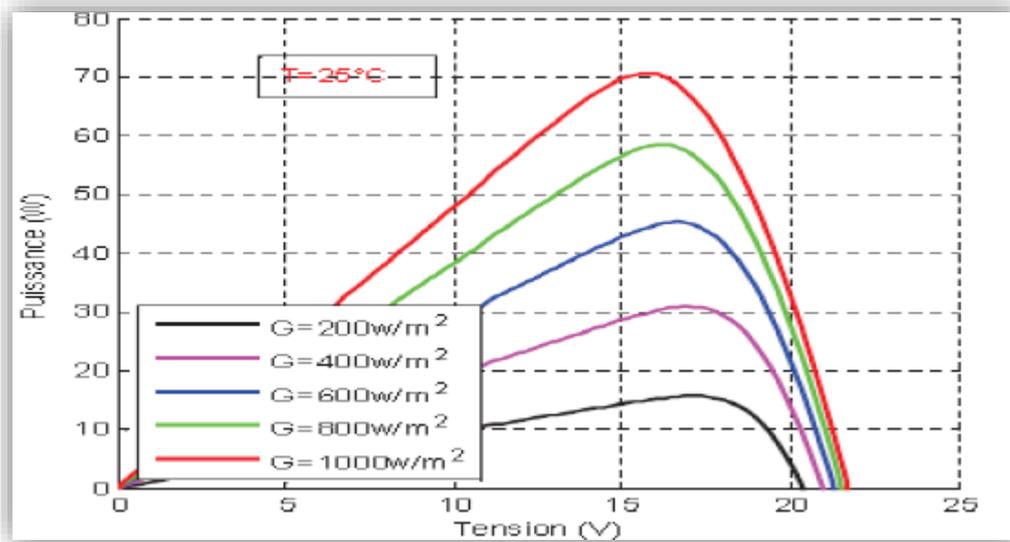


Figure I.8 : La caractéristique de P=f(V) en fonction de l'éclairement [7].

Dans la figure I.8, nous remarquons que pour l'éclairement $G=1000\text{w/m}^2$ le courant $I_{cc}=4.8\text{ A}$ et pour $G=800\text{w/m}^2$ le courant $I_{cc}=3.84\text{A}$. On peut voir que le courant subit une variation importante, quand l'éclairement augmente le courant de court-circuit est augmenté, mais par contre la tension varie légèrement. Ceci qui se traduit par une augmentation de la puissance, lorsque l'éclairement augmente (figure I.8).

3. Notion de rendement

3.1. Le rendement de conversion

Le rendement est défini entre a puissance électrique maximale fournie par la cellule (P_{max}) et la puissance solaire incidente. Il est donné par :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF.I_{cc}.V_{co}}{P_{in}} \quad (\text{I.13})$$

Avec P_{in} est égale au produit de l'éclairement et de la surface totale des photopiles. Ce paramètre reflète la qualité de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique [9].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme, I_{cc}, V_{∞} c'est un paramètre essentiel car la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule [6].

3.2. Le rendement quantique externe

EQE (external quantum efficiency) est défini par le rapport du nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule, sur le nombre des photons incidents à la surface du composant [6] :

$$\Rightarrow \text{EQE} = \frac{\text{nbr d'électrons dans le circuit externe}}{\text{nbr de photons incidents}} \quad (\text{I.14})$$

3.3. Facteurs limitant le rendement

En pratique, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont donc la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée [10].

Ces pertes sont évoquées ci-après :

3.3.1. Pertes physique

1. **Pertes par les photons de grandes longueurs d'ondes:** tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi conducteur ne peuvent générer de paire électrons/trous et sont donc perdus [11].
2. **Pertes dus à l'énergie excédentaire des photons:** un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur. Sous un éclairage d'AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [11].

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

3. **Facteur de tension:** C'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{co}) par la tension du gap E_g/q . la tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts de la jonction. Les meilleurs valeurs obtenues de V_{co} sont d l'ordre 700 mV donnant pour ces cellules à haut rendement, un facteur de tension de seulement 0.65 [11,12].
4. **Facteur de forme FF:** Les équations courant-tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle ($\exp [qV/KT]$). La courbe $I(V)$ ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.89. Ce terme dépend fortement des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle [11].

3.3.2. Pertes technologiques

1. **Réfectivité:** Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre de traitement de surface adéquat et de couche antireflet [3].
2. **Taux d'ombrage:** Les contacts métalliques (de surface $S_{m\acute{e}tal}$) présente sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent en partie la surface S de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance, liées à la largeur de la métallisation [3].
3. **Rendement d'absorption :** à cause de l'épaisseur limité de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbée. Des techniques de piégeage par

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

réflexion sur la surface arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines [3].

4. **Rendement de collecte:** C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photo-générés. En effet, certains porteurs se recombinent dans la surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la durée de vie des porteurs minoritaires [3].

Les principaux facteurs limitatifs du rendement des cellules photovoltaïques sont liés à la qualité du matériau utilisé (notamment à la présence de défauts à la surface ou dans le volume de substrat), et au procédé de fabrication de la cellule photovoltaïque (piégeage des photons incidents, réduction des résistances parasites). L'utilisation du substrat de silicium de très bonne qualité, couplée à un procédé de fabrication optimisé, permet d'atteindre des rendements supérieurs à 20% [13].

3.4. Procédés permettent d'améliorer le rendement

D'autres procédés permettent d'améliorer le rendement :

- La structuration de la surface en pyramides inversées ou en nid d'abeilles augmente le piégeage de la lumière ;
- Le dépôt de couches de passivation sur les surfaces et l'introduction d'un sur-dopage n+ sous les doigts de la grille de collecte réduisent les pertes par résistance série des contacts ;
- L'application d'un champ électrique p+ sur la face arrière diminue la recombinaison des porteurs générés trop près de cette face [13].

Ces opérations technologiques coûteuses permettent d'obtenir en laboratoire un rendement élevé, avec un record de 24,7 % proche du rendement théorique. Le coût reste toutefois un facteur déterminant pour les cellules industrielles, dont les

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

rendements se situent au moins à 8 points de rendement au-dessous de la valeur record [13].

4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce présent chapitre les bases indispensables à la compréhension du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, ses différents types des cellules solaires photovoltaïques, ainsi que les paramètres caractérisant une cellule solaire. La notion de rendement et les facteurs limitant le rendement, aussi on a proposé des procédés permettant d'améliorer ce rendement sont également abordés. Dans le second chapitre nous allons faire une étude sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs.

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

5. Référence

- [1]. C.Zidani, F.Benyarouet, B.Benyoucef, « Simulation de la position apparente du soleil et estimation des énergies solaires incidents sur un capteur plan photovoltaïques pour la ville du Tlemcen(Algérie) »
- [2]. L. Remmache, «Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011)
- [3]. N.Boubrik, « Comparaison des effets antireflets su SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013)
- [4]. Cellules photovoltaïque.pdf
- [5]. B.Fellah, « Système hybride photovoltaïques-éolien, de production d'électricité. Application aux sites de Tlemcen et de Bouzaréah ».Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013)
- [6]. M.Belarbi, « Modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant ».Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013)
- [7]. Z.Bendjellouli, « Contribution à la modélisation d'une cellule solaire ». Mémoire de Magister, Université de Bécher, (2009)
- [8]. S.Petibon, « Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques », Université de Toulouse, (2009)

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

- [9]. L.Abbassen, « Etude de la connexion au réseau électrique d'une centrale photovoltaïques ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (2011)
- [10]. A.Cherouana, « Modélisation par MATLAB de la cellule solaire bifaciale à base de silicium monocristallin ». Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, (2013)
- [11]. J.F.Lelievrei, « Elaboration de SiNx : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque ». Thèse de Doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, (2007)
- [12]. J.F.Lelieveri, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxyde Transparent Conducteurs (TCO) ». Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010)
- [13]. A.Menter, « Conception d'une cellule photo acoustique pour la mesure du rendement des cellules solaires ». Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif-U F A S (ALGERIE),

CHAPITRE I : Généralités sur les cellules photovoltaïques et notion de rendement

*« La pensée n'est qu'un éclair dans la nuit. Mais
c'est cet éclair qui est tout »*

Henri Poincaré

**Chapitre II : Les couches minces et Etat de
l'art des oxydes transparents
conducteurs (TCO)**

*« Je ne sais ce que des principes, sino des
règles qu'on prescrit aux autres pour soi »*

Diderot

1. Introduction

L'existence des matériaux montrant simultanément le transparent optique et la conductivité électrique est connue depuis de nombreuses années. Le premier travail sur le CdO a été réalisé par Badeker en 1907 [1]. Un certain nombre d'oxydes transparents et conducteurs (transparent conducting oxides (TCO)) tels que ZnO, In₂O₃, et SnO₂ sont connus depuis. Cependant, l'utilisation des conducteurs transparents a été limitée aux applications passives. C'est une conséquence du fait que les seuls conducteurs transparents connus étaient de type n [2].

La découverte récente d'un certain nombre de conducteurs transparents de type p a ouvert la porte au développement des dispositifs électriques actifs basés entièrement sur les matériaux transparents [2].

Dans ce chapitre, nous ferons une présentation des couches minces, leurs principes de dépôt et les différentes techniques de dépôt. Aussi, ce chapitre sera consacré à l'état de l'art des oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide TCO), leurs propriétés électriques et optiques, les différents types de défauts dans les TCO, ainsi que les différentes applications possibles.

2. Notion sur les couches minces

2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre. Cette couche déposée sur un substrat entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [4]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera prononcé, et

CHAPITRE II: Les couches minces et Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO)

qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [3].

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces [4].

2.2. Principe de dépôt des couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat [3].

A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagit chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide [3].

A/ Solide : dans cette situation, le substrat est en contact avec le solide et seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent, il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides. Par exemple la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO₂ sur un substrat de silicium [3].

B/ Milieu liquide : il est plus facilement utilisable que le premier cas car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, dépôt électrochimique, sol-gel) [3].

C/ Gaz ou vide : par dépôt CVD car la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules [3].

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation du substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [3].

Pour caractériser les différents processus de dépôt, il faut spécifier les paramètres suivants :

1. Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
2. La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
3. La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
4. La nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique, implantation) [3].

2.3. Les différentes techniques de dépôt des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et des dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser. La figure II.10 résume le classement de toutes ces méthodes [5].

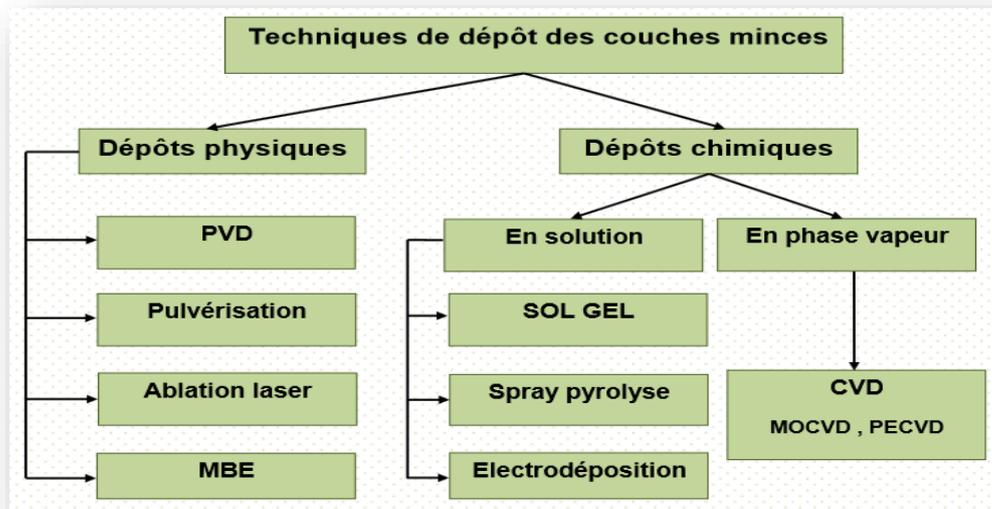


Figure II.1: Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces.

[5].

3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux prometteurs et ce depuis la découverte, au début du siècle, de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [6].

3.1. Qu'est-ce qu'un matériau d'oxyde transparent conducteur ?

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans l'intervalle de longueur d'onde allant de 380 à 750 nm; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant.

3.2. Les propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO)

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes : haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité. Ces propriétés ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi et surtout de la méthode utilisée pour sa préparation [7].

3.2.1. Les propriétés électriques des TCO

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ , s'exprimant en S.cm⁻¹, est le produit de la densité de porteurs de charge N (cm⁻³), de la mobilité de porteurs de charge μ (cm².V⁻¹s⁻¹), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C) (équation II.3) [8].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N \cdot q \cdot \mu \quad (\text{Pour un semi conducteur de type N}) \quad \text{II.1}$$

La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en (Ω .cm). Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance carrée $R^2(\Omega)$, définie comme le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche suivant la relation [8] :

$$R^2 = \rho/d \quad \text{II.2}$$

La conductivité des TCO est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs [8].

CHAPITRE II: Les couches minces et Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO)

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des Porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être, par conséquent, contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité [9].

3.2.2. Les propriétés optiques des TCO

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels que sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) [10].

a. Le facteur de transmission T

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (ϕ_0) [10].

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100.T \quad \text{II.3}$$

b. Le facteur de réflexion R

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (ϕ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0) [10].

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100.R \quad \text{II.4}$$

c. Le facteur d'absorption A

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ_A) et l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0) [10].

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A\% = 100.A \quad \text{II.5}$$

*** Le coefficient d'absorption**

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis, l'épaisseur de la couche d et le coefficient d'absorption α à l'aide de l'équation suivante [10] :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad \text{II.6}$$

Avec :

T et R : Transmission et réflexion du film d'oxyde transparent conducteur.

α étant le coefficient d'absorption du film, lié au coefficient d'extinction k qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{II.7}$$

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 [10].

3.3. Différents types d'oxydes

Depuis une trentaine d'années, de nombreuses études portent sur l'utilisation de couches transparentes conductrices. De nombreux matériaux TCO sont apparus citons en particulier :

$In_2O_3, SnO_2, ZnO, Cd_2SnO_4, CdSnO_2, In_2O_3:Sn$ (ITO), $ZnO:Al, SnO_2:Sb, SnO_2: Cd,$

$SnO_2:F, ZnO:Al, In_2O_3:F \dots etc.$

CHAPITRE II: Les couches minces et Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO)

Mais trois matériaux spécifiques sont à l'honneur : l'oxyde d'indium dopé à l'étain $In_2O_3:Sn$, ou encore (de l'anglais indium tin oxyde), l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde d'étain SnO_2 . Ces oxydes ont en commun trois caractéristiques principales :

1. La largeur de la bande interdite est importante ($> 3 eV$)
2. Le composé stœchiométrique est un isolant
3. Le matériau dégénéré possède une densité de porteurs élevée mais pas au point de créer une absorption dans le visible. En fait, les fréquences d'absorption se situent dans l'infrarouge, à la limite du visible. Le matériau est transparent au visible [11].

3.4. Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)

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

1. Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers)
2. Défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains)
3. Défauts plans (macles, joints de grains)

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou) [11].

3.5. Application des oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les propriétés des TCO présentées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

3.5.1. Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique (afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active) et une bonne conductivité électrique (pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées). Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v . En effet, la transmission est inversement proportionnelle à n_v et la conductivité est proportionnelle à n_v . Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active [12].

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO (oxyde transparent isolant) peut brunir et perdre de sa transparence, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable. De plus, la couche doit être stable dans le but de conserver ses propriétés électro-optiques pendant au moins quinze ans [12].

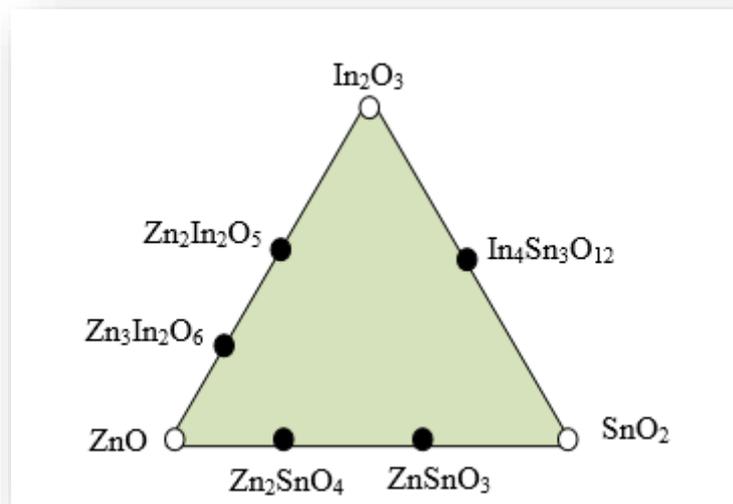


Figure II.2 : Les TCO les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires [15].

3.5.2. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité [11].

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité,...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [11].

3.5.3. Revêtements couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF)) [7].

3.5.4. Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction ZnO/p-GaN [13].

Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO pour construire une LED [14].



Figure II.3 : Quelques applications des TCO [16].

4. Utilisation des TCO comme couche antireflet

Le fonctionnement des couches antireflets, repose sur l'adaptation de l'indice de réfraction de la couche de façon à produire des interférences destructives à une certaine longueur d'onde en tenant compte de l'épaisseur de la couche. Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme du spectre solaire [17].

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des notions générales sur les matériaux en couches minces et leurs propriétés. Nous avons présenté deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des couches minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Nous avons également et succinctement montré l'intérêt de ces oxydes transparents conducteurs (TCO) dans certaines applications quotidiennes.

Dans le chapitre suivant, nous allons détailler le matériau TCO, sur lequel nous avons travaillé, qu'est l'oxyde de Zinc (ZnO), élaboré à partir d'une solution chimique sol-gel et déposée par « spin-coating » sur un substrat.

6. Référence

- [1]. K.Badeker Ann Phys, (Leipzig), vol. 22, p. 794, 1907.
- [2]. Randy L. Hoffmann, « Delopement, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices», degree of Master of science, Oregon State University, (2003)
- [3]. S.Abed, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse». Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine,
- [4]. K.Medjnoun, « Etude et réalisation de semi conducteur transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour application photovoltaïques ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015).
- [5]. A.Mahroug, « Etude des couches minces d'oxide de zinc dopé Aluminium et Cobalt élaboré par la technique sol-gel spin coating. Application à la photodétection et au photocourant ». Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [6]. K. Badeker, « Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds», Ann. Phys. 22 (1907) 749.
- [7]. G. Jerome, «Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).
- [8]. F.Ynineb, « Etude et réalisation de structure a base d'oxyde de zinc ».Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2015)
- [9]. S.Adachi, «Proprerties of Group-IV, III-V Semiconductors ».John Wiley and Sons Ltd (2005)

CHAPITRE II: Les couches minces et Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO)

- [10]. N.Boubrik, «Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisé comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013)
- [11]. A.Mohammed-Karroubi, «Structure Oxyde/métal/Oxyde destinée à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaire par effet photovoltaïque ». Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2012)
- [12]. M.Chaoua, « Effet des couches conductrices et transparents sur les performances des cellules solaires Cu (In,Ga)Se₂ », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2014)
- [13]. J. Y. Lee, J. H. Lee, H. Seung Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, et H. S. Lee, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », *Thin Solid Films*, 517(17) (2009) 5157-5160
- [14]. H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, et H. Hosono, «Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO», *Applied Physics Letters*, 77(4) (2000) 475-477.
- [15]. K. Laga, « Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003)
- [16]. L. Remmache, «Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011)
- [17]. M. Madani, «Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces». Thèse de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, (2006).

« Il y a deux choses que l'expérience doit être apprise : La première c'est qu'il faut beaucoup corriger ; la seconde, c'est qu'il ne faut pas trop corriger »

Delacroix

**Chapitre III : Elaboration des couches
antireflet à base de Zinc et Technique
expérimentale de dépôt (spin-coating)**

*« La liberté est pour la science ce
qui l-air pour l'animal »*

H.Poincaré

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

1. Introduction

Les trois oxydes de métaux dont nous avons parlé dans le chapitre précédent tel que l'oxyde de zinc, le dioxyde d'indium et le dioxyde d'étain sont les plus étudiés actuellement car ils ont été montrés de meilleures propriétés. Nous notons également que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment.

Dans cette partie nous présentons un état de l'art des propriétés structurales, optiques et électroniques de l'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc est un matériau possédant diverses propriétés lui permettant d'être utilisé, depuis des siècles, dans de multiples applications. C'est un semi-conducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante. Le regain d'intérêt que la communauté des semi-conducteurs porte au ZnO, ces dernières années, peut être expliqué par son faible coût, sa toxicité modérée et l'importance de l'énergie de liaison de son exciton qui font de lui un bon candidat pour de nombreuses applications optoélectroniques dans l'UV (diodes UV, lasers...) [1].

Ensuite, nous parlerons de l'intérêt particulier consacré dans ce mémoire à la solution chimique de sol-gel que nous avons effectivement utilisé dans nos expériences, et nous parlerons de la technique de dépôt spin-coating élaborée localement pour la circonstance.

2. Oxyde de Zinc (ZnO)

2.1. Propriétés générales de Zinc

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

céramique poly cristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [2].

2.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{II}B^{IV}$ qui présente une bande interdite d'environ 3.3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [3]. Cette valeur de la bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.30 eV et 3.39 eV [4,5]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage [7] :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centre créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [6] ;
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente [7].

2.3. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. Par ailleurs, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [8].

En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

- Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence, qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroît rapidement et s'annule [9].
- Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible [9].
- Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée [10].

3. La technique sol-gel

3.1. Définition

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verre, de céramique et de composés organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [9].

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (**sol**) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (**gel**) au sein de laquelle réside le solvant initial. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) ou des alcoxydes. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

Détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. La voie organométallique, dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée [12].

3.2. Principe physico-chimique

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [11].

3.3. Technique de dépôt des couches minces par voie sol-gel « spin-coating »

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné : le « spin-coating », et « le dip-coating ». Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille [11]. La méthode qu'on a utilisée est la centrifugation ou spin-coating.

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur les figures (III.1 et III.2) [14]:

1. Le dépôt de la solution ;
2. Le réglage de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat ;

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
4. L'évaporation des solvants les plus volatiles qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [14].

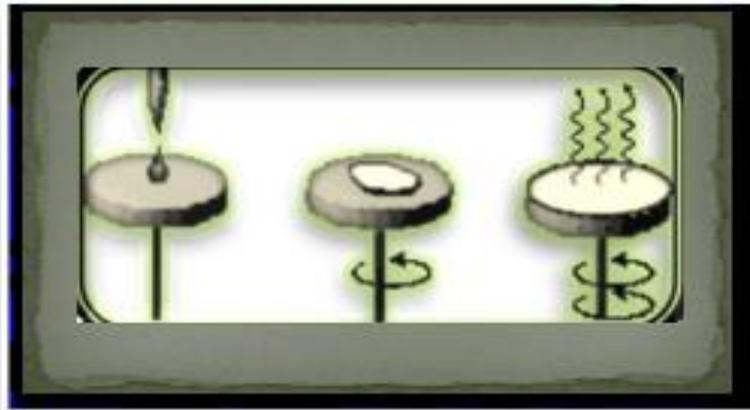


Figure III.1 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating [15].

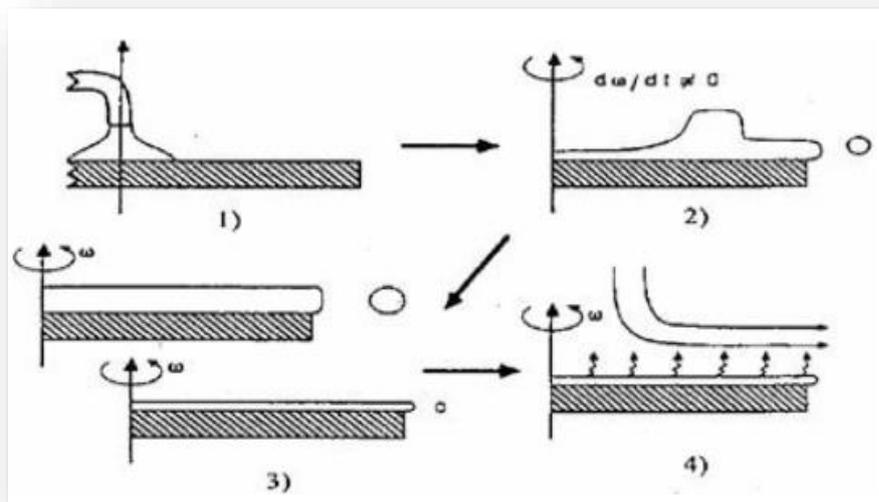


Figure III.2 : Les quatre étapes du dépôt par centrifugation [16].

4. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la technique spin-coating à partir d'un sol-gel.

Il y a plusieurs étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé et dopé avec des nanoparticules de cuivre par le procédé sol-gel et spin coating, telle que développée pour réaliser ce travail :

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
- Nettoyage de substrats
- Dépôt des couches minces
- Séchage des couches minces
- Recuit des échantillons.

4.1. Préparation de la solution

Pour élaborer l'oxyde de zinc et le ZnO dopé avec des nanoparticules de cuivre par le procédé sol-gel, les produits chimiques utilisés sont :

1. Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de Zinc dihydraté [$Zn - (OOC - CH_3)_2 \cdot 2H_2O$]. Le choix du précurseur se fait en fonction de sa résistivité et du type d'échantillon que l'on veut élaborer [9] ;
2. Ethylène glycol ;
3. Le solvant : 2-propanol, sa formule chimique est $CH_3CH(OH)CH_3$. Il occupe le plus grand volume. Il est nécessaire de mélanger ces précurseurs avec le solvant parce que les précurseurs sont peut ou pas miscibles dans l'eau ;
4. Le glycérol : pour obtenir le gel nécessaire pour le dépôt des couches minces.
5. Un produit utilisé généralement pour la synthèse, qui est la diéthanolamine (DEA). Sa formule chimique est $((CH_2CH_2OH)_2NH)$. Il joue le rôle de stabilisateur et sert à maintenir les ions métalliques dans la solution afin d'éviter les précipitations [13] ;
6. La source d'élément de dopage est constituée de nanoparticules de cuivre.

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

Les étapes du protocole chimique pour la préparation de la solution sont :

- On verse d'abord, dans un ballon à fond rond de 25 ml, nettoyé avec de l'eau distillée et séché dans un four, 5 g d'acétate de zinc et 3 ml d'éthylène glycol ; On place le mélange sous une agitation magnétique pendant 8 min.
- On met ensuite le mélange dans un bain d'huile en s'assurant que le ballon à fond rond est bien fermé pour garder à l'intérieur la vapeur d'eau dégagée du mélange pendant le chauffage. Le mélange est posé sur une plaque chauffante réglée à 50°C et une vitesse d'agitation magnétique, qui maintient la température de la solution à 150°C. Quand la température atteint 150°C, on règle le chronomètre à 30 min.
- Après 30 min, On élimine le bain d'huile et on laisse la solution refroidir jusqu'à la température ambiante, avec lancement du chronomètre pour adapter le temps nécessaire pour que le mélange puisse refroidir.
- On ajoute au contenu du ballon, 20 ml de 2-propanol en maintenant l'agitation magnétique pendant 30 min.
- On ajoute 0.5 ml de glycérol sous une agitation magnétique pendant 5 min.
- 1 ml de la diéthylamide est également ajouté goutte à goutte afin d'aider l'hydrolyse de l'acétate de zinc sous agitation constante à température ambiante pendant environ une heure. Après, on arrête l'agitation magnétique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h.

⇒ La solution obtenue est transparente et stable sans aucun dépôt apparent, Après une journée, une différence visible a été remarquée de sorte que la solution a légèrement viré au jaune claire [16]. (La figure III.3)

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)



Figure III.3 : La solution préparé par la vois sol-gel après 24h.

« La figure III.4 » présente de façon schématique les étapes de préparation de la solution (protocole chimique) :

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

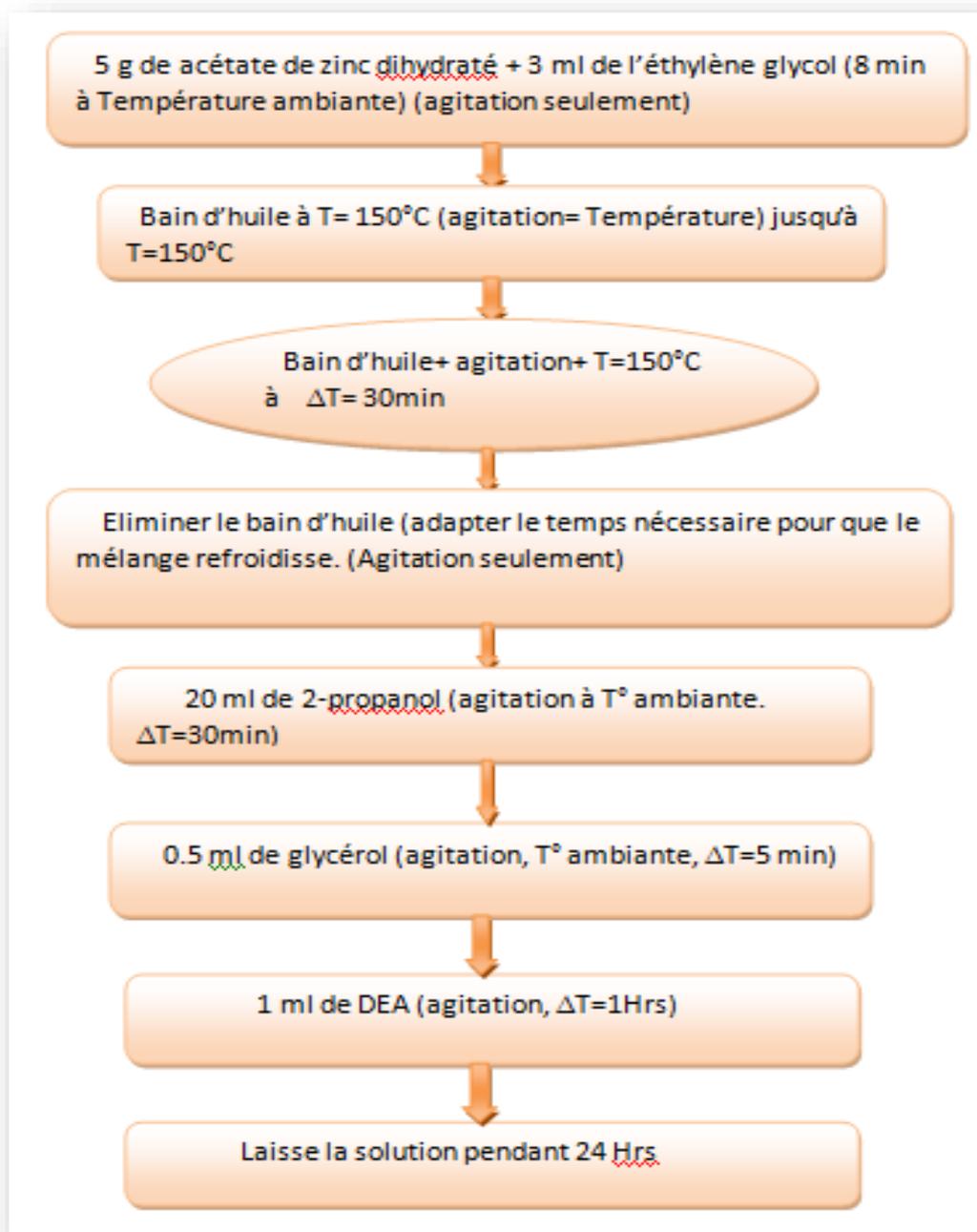


Figure III.4 : Les étapes de préparation de la solution (le protocole chimique).

4.2. Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre. Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car elle détermine la qualité d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures [12].

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- Mettons trois baignoires, la première contenant du trichloré, la 2ème de l'acétone et la 3ème du 2-propanol, sur une plaque chauffante réglée à 50°C qui maintient la température des trois baignoires à 40°C ;
- Immersion des substrats dans le bain de trichloré pendant 3 à 5 min. Ensuite, ces substrats sont immergés dans le bain d'acétone aussi pendant 3 à 5 min, puis rincés dans le bain de 2-propanol pendant 3 à 5 min ;
- Lavage dans le méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- Séchage des lames de verre avec l'air comprimé, comme présenté sur la figure III.5.

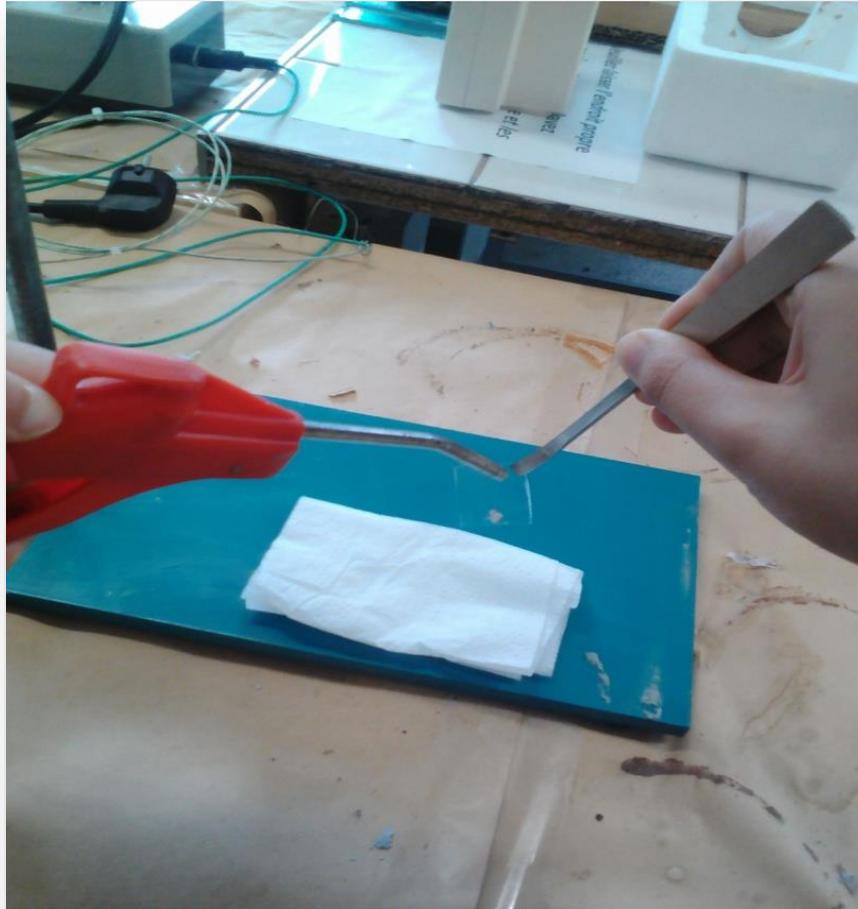


Figure III.5 : Le séchage des lames des verres avec l'air comprimé.

Après le séchage, les lames sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés (Dans une boîte fermée et entre chaque substrat et l'autre, nous mettons un papier absorbant).

4.3. Dépôt des couches minces

Ce dépôt va se faire par la technique spin-coating, pour cela, nous avons utilisé la tournette SUSS Micro Tech modèle RCD8 (Figure III.6).



Figure III.6 : Technique de dépôt des couches minces « spin-coating ».

4.3.1. Les monocouches pures de ZnO

Pour les couches pures de ZnO et procédure monocouche, ont été synthétisées dans les conditions suivantes :

- Pour chaque couche pure de ZnO, la durée de rotation a été de 30 secondes et une accélération égale à 1000 (U/min/s), la vitesse de rotation varie de 750 à 300 (U/min);
- On met avec un pinceau un substrat du verre, soigneusement préparé, au centre de la tournette ;
- On ajoute 2 à 3 gouttes de la solution sur les substrats du verre et quand les 30 (s) s'écoulent, la tournette s'arrête ;
- A la fin de chaque dépôt, les couches sont directement introduites dans le four pendant 30 (min);

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

- On répète cette procédure plusieurs fois pour réaliser une série de couches successives pour chaque échantillon.

4.3.2. Le dépôt des multicouches pures de ZnO

La procédure multicouche pure de ZnO a été faite comme la procédure monocouche, selon le protocole de dépôt suivant :

- La vitesse de rotation est fixée à 700 (U/min) pour un temps de rotation de 30 (s) et une accélération égale à 1000 (U/min/s) ;
- On a réalisé le dépôt pour six substrats. Sur chaque substrat, on dépose la solution et on le place dans la tournette, puis les couches sont introduites ensemble dans le four pendant 30 min ;
- Après 30 min, nous éliminons le premier substrat et récupérons le dépôt pour les couches restantes, puis on les introduites dans le four et ainsi de suite, à la fin on obtient une couche et multi de deux couches et 3 couches à 6 couches ;
- Le processus de dépôt-séchage a été répété six fois.

4.3.3. Le dépôt des couches de ZnO non pures dopé par nano particule du cuivre

Pour le dépôt des couches de ZnO dopé, dans un bécher, nous avons mélangé notre solution préparée avec les nanoparticules du cuivre. Le mélange est posé sous une agitation magnétique pendant 3h. Après, nous avons fait le dépôt des cinq couches dans les mêmes conditions de vitesse, d'accélération et de temps. Puis on les a introduites dans le four pendant 30 min.

Le même travail est répété cinq fois et toujours nous avons éliminé une couche, à la fin nous avons obtenu une couche, deux couches, trois couches, quatre couches et cinq couches de ZnO dopé par des nanoparticules de cuivre.

4.4. Séchage des couches minces

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation des matériaux de qualité, pour l'élaboration de nos couches.

Dans notre cas, le séchage s'effectue juste après le dépôt, dans une étuve présentée dans la figure III.7. Nous avons procédé à des séchages de 30 à 250°C. Il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant et de gélifier la couche. Après le séchage, vient le refroidissement des films dans des conditions conventionnelles (à l'air libre).



Figure III.7 : Etuve utilisé pour le séchage.

4.5. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol en les hydrolysant. Le traitement thermique permet également de dénitrifier le matériau et de le cristalliser

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

dans la phase désirée. La transformation de ZnO ne peut avoir lieu à des températures inférieures à 350°C [9].

Le recuit des couches a été réalisé dans un four tubulaire pour des différentes températures.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit particulièrement la technique de dépôt des couches minces d'oxyde conducteur transparent pures et dopées par les nano particules de cuivre par la méthode sol-gel spin coating et déposés sur des substrats de verre. Les résultats de caractérisation optique réalisée par le spectrophotomètre, sont présentés dans le dernier chapitre.

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

6. Référence

- [1]. F.Ynineb, « Etude et réalisation de structure a base d'oxyde de zinc ».Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2015).
- [2]. F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ».Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [3]. V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [4]. M. Rebien, W.Heirion, M. Bar, Ch.-H. Fisher, App. Phys. Lett, 80 (2002) 3518.
- [5]. F.NG-Chean-Chin, M. Roslin, Z.H. GU. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: APPL. Phys, 31 (1998) L71.
- [6]. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61(2000) 15019.
- [7]. A.Moustaghfir, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate ». Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2004).
- [8]. J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, « The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process », Applied Surface Science 255 (2009) 3959–3964.
- [9]. S.Chelouche, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif-UFAS, (2012).
- [10]. J. Elghoul, « Elaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium ». Mémoire master, Université de Tunis El MANAR, (2007).

Chapitre III : Elaboration des couches antireflet à base de Zinc et Technique expérimentale de dépôt (spin-coating)

- [11]. A.Mahrough, « Etude des couches minces d'oxyde de zinc dopé Aluminium et Cobalt élaboré par la technique sol-gel spin coating. Application à la photo détection et au photo courant ». Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [12]. S.Rabaste, « Microcavités optiques élaboré par voie sol-gel : application aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nano cristaux semi-conducteurs de CdSe », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1 (2003).
- [13]. Certrch, centre de ressources technologiques en chimie, cahier technologique sol-gel.<http://www.certrch.be/files/FileLibraryFile.php?ID=2924>.
- [14]. M.Bekkouche, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel ».Mémoire de Master, Université Med Khider, Biskra, (2014).
- [15]. J. EL ghoul, « Elaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vandium ». Mémoire de Master, Université de Tunis El MANAR, (2007).
- [16]. H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs ».Thèse de Magister, Université de Constantine, (2007).

*« Il est bon de parler et meilleur de se taire ;
mais tous deux sont mauvais alors qu'ils sont outrés »*

Jean de la Fontaine

**Chapitre IV : Caractérisations optiques, Résultats
et discussions**

*« Il ne faut conclure que quand on ne
peut faire autrement »*

L.Pasteur

1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux caractérisations optiques des échantillons obtenus par spin-coating à partir d'une solution sol-gel et consiste à mesurer la transparence des couches par l'utilisation d'un spectrophotomètre Jasco V570 qui permet de déterminer la transmittance ainsi que l'absorbance. L'épaisseur de ces couches est ensuite mesurée par un Ellipsomètre de type ELX-L.

2. Caractérisation optique des couches minces

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple, elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau [1].

2.1. Caractérisations optiques par Spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure IV.1 [1].

A la sortie de la source, la lumière est poly-chromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon, soit la référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur [1].

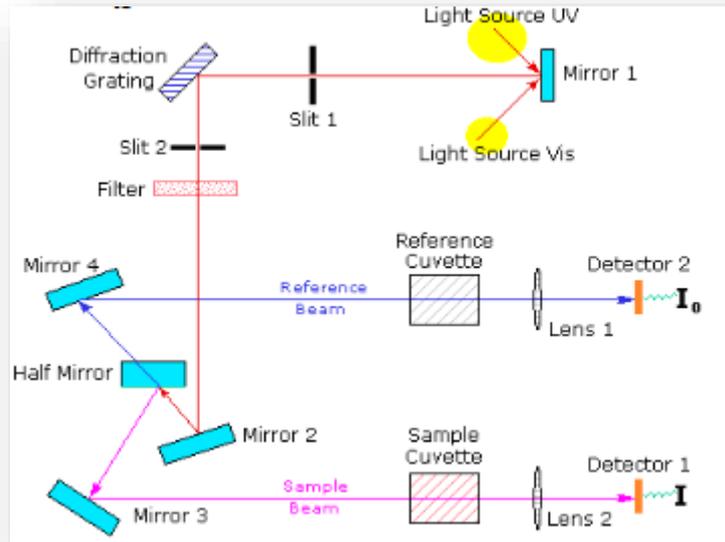


Figure IV.1 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [2].



Figure IV.2 : Photographie du spectrophotomètre Jasco V570.

• Préparation des échantillons

La figure IV.3 montre les différents échantillons obtenus en utilisant la même solution et les mêmes conditions de dépôt soit la vitesse ou le temps de rotation de la tournette ; la différence entre ces échantillons se résume dans la température du four tubulaire utilisé pour le recuit thermique.

Le tableau IV.1 résume les différentes conditions de préparation des échantillons, où la première colonne montre le numéro du substrat, la 2ème et 3ème colonne résumant la vitesse de la tournette et le temps du dépôt, quant à la 4ème colonne, elle est réservée à la température du recuit du four tubulaire.

Echantillon	Vitesse du dépôt (tr/min)	Temps du dépôt (sec)	Recuit/ temps T (°C) / t(min)
1	1000	30	50°C /15 min
2	1000	30	100°C /15 min
3	1000	30	150°C /15 min
4	1000	30	200°C /15 min
5	1000	30	250°C /15 min
6	1000	30	300°C /15 min
7	1000	30	350°C /15 min

Tableau IV.1 : Les conditions de préparation les couches de ZnO.

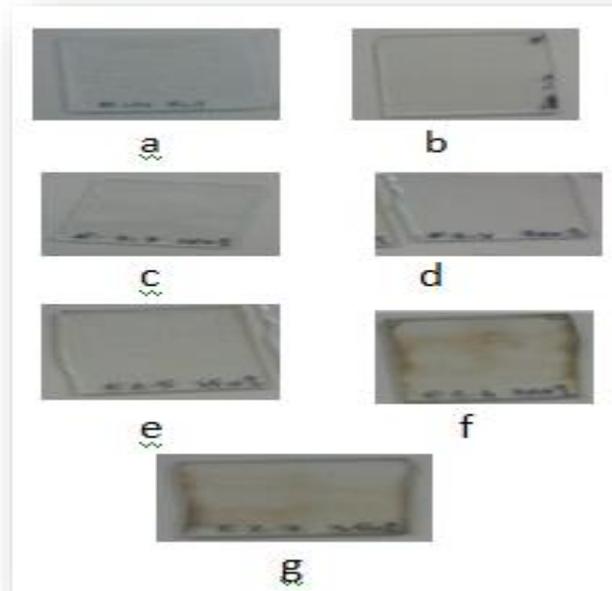


Figure IV.3 : montre les échantillons après recuit.

La figure IV.3 montre les échantillons obtenus après recuit, où on a remarqué que les échantillons a et b présentent des substrats de couleur légèrement blanche après recuit, les échantillons c,d et e ont une bonne transparence, tandis que les échantillons f et g ont été calcinés.

La caractérisation des échantillons par le spectrophotomètre a permis de tracer les courbes de la transmittance et de l'absorbance propre à chaque substrat (figures IV.4 et IV.5).

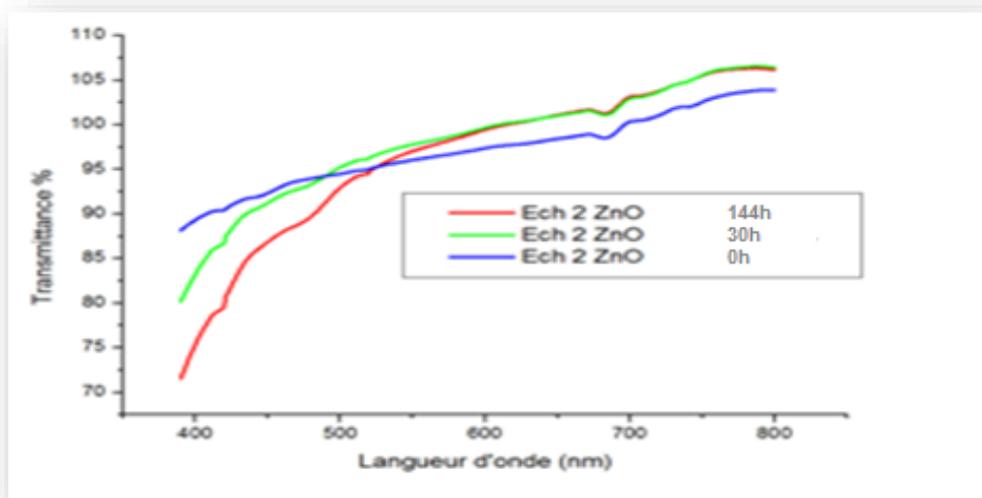


Figure IV.4 : La variation de la transmittance de l'E.2 en fonction du temps [0h, 30h et 144 h].

La figure IV.4 montre la transmittance de l'échantillon, où elle décroît de 95 à 87 % tout juste après la fin du protocole chimique, et diminue après 100h où elle se stabilise à 75 % dans le domaine visible.

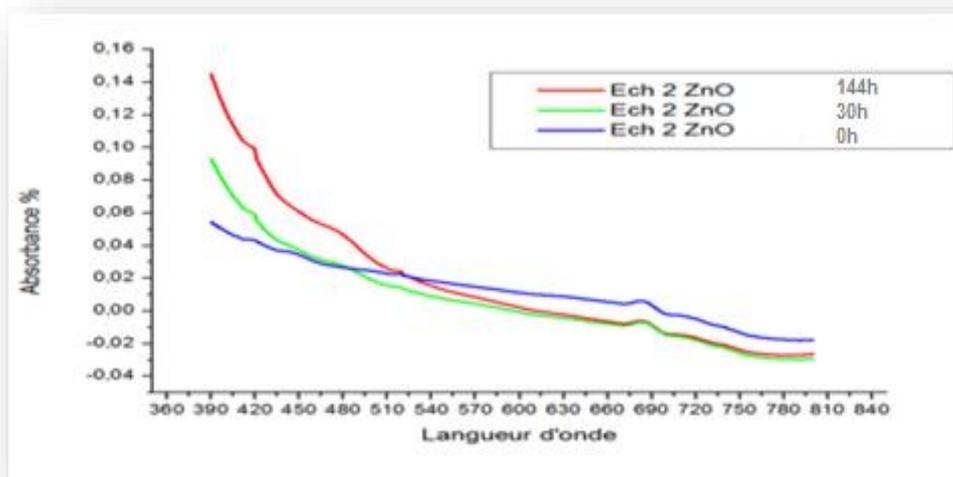


Figure IV.5 : La variation de l'absorbance de l'E.2 en fonction du temps [0h, 30h et 144h].

De même la figure 5 montre l'absorbance de l'échantillon qui augmente à travers le temps pour atteindre 14%.

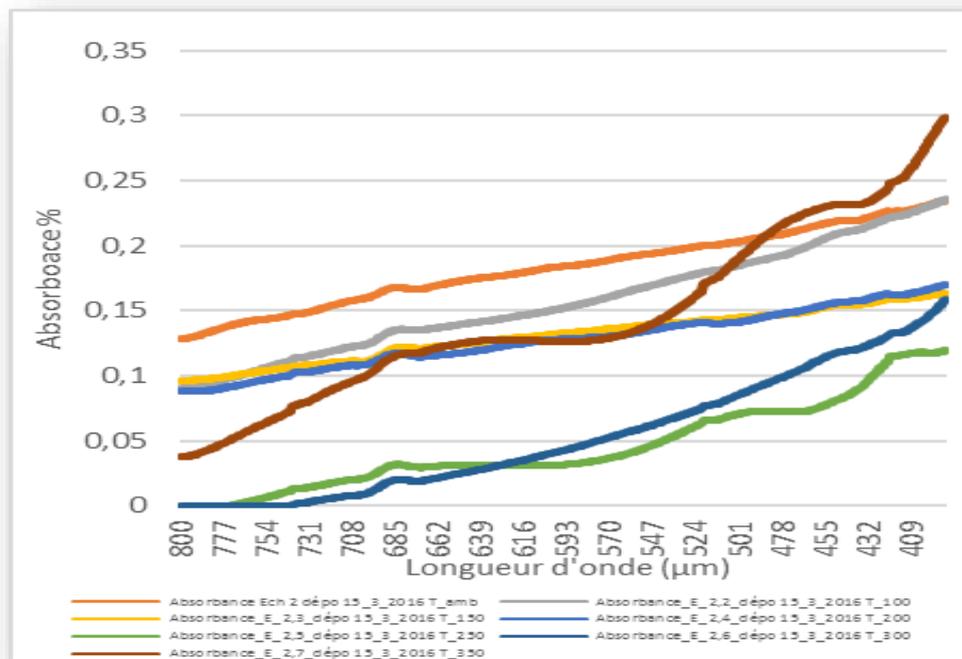


Figure IV.6 : La variation de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la Température du recuit [50°C à 350°C].

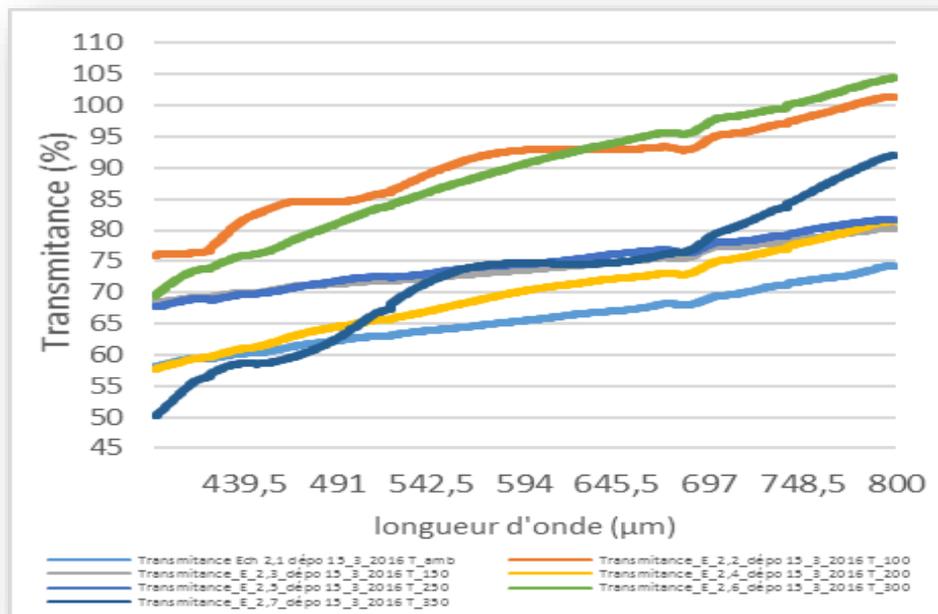


Figure IV.7 : La variation de la transmittance de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50°C à 350°C].

Les figures IV.6 et IV.7 montrent l'évolution du coefficient de transmission et d'absorption des différents échantillons en faisant varier les températures de recuit de 50°C à 400°C par un pas de 50°C.

Les échantillons qui présentent des transparences acceptables sont E 2.3 et E2.4 et sont recuits à une température $T = 200^{\circ}\text{C}$ et $T = 250^{\circ}\text{C}$, respectivement. Au-delà (température supérieure à 300°C) les échantillons sont brûlés.

2.2. Caractérisations optiques par l'Ellipsomètre

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface. Même si le principe de cette technique est connu depuis longtemps, son application n'a pu se développer que depuis l'apparition des micro-ordinateurs et de la commande électronique des moteurs, permettant l'automatisation, l'optimisation et l'exploitation des mesures. L'ellipsométrie à l'avantage d'être non destructive, avec une large gamme de mesure et des possibilités de contrôle in situ permettant la mesure d'épaisseurs de couches pendant leur croissance en temps réel [3] (Figure IV.8).



Figure IV.8 : Photographie de l'ellipsomètre ELX-L

La caractérisation des échantillons par un ellipsomètre permet de déterminer l'épaisseur de la couche mince de chaque substrat, ainsi que l'indice de réfraction, qui est résumés dans le tableau IV.2.

Echantillon	Épaisseur (nm)	Indice de réfraction
E 2.1	66.5389	2.512
E 2.2	63.2788	2.3935
E 2.3	60.1083	2.484
E 2.4	58.7457	2.4670
E 2.5	58.6898	2.4
E 2.6	58.3939	2.455
E 2.7	58.3062	2.4975

Tableau IV.2 : Epaisseur de l'échantillon et l'indice de réfraction.

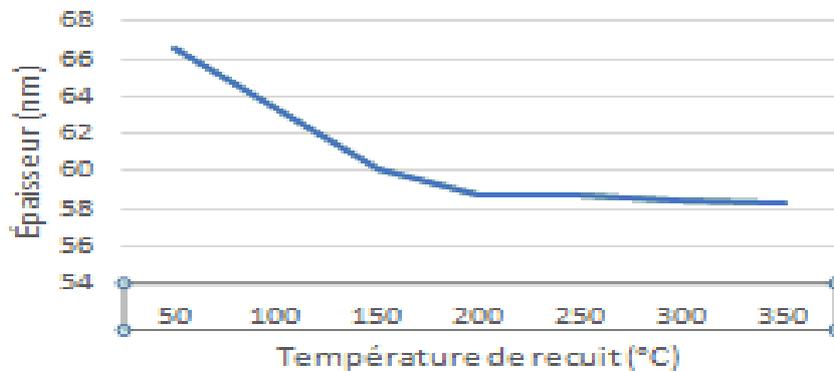


Figure IV.9 : La variation de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température du recuit [50°C à 350°C].

Chapitre IV : Caractérisations optiques, Résultats et Discussions

Il est à noter que les couches résultantes sont très minces avec une légère diminution d'épaisseur en augmentant la température de recuit des substrats comme le montre la figure IV.9.

3. Conclusion

Les couches minces d'oxyde conducteur transparent, sont préparées par le procédé sol-gel, en suivant un protocole chimique défini.

Les propriétés optiques obtenues par la caractérisation des échantillons montrent que la transparence varie de 93% à 75% selon les conditions suivies.

L'utilisation de la technique spin-coating pour la déposition de la solution obtenue sur un substrat en verre, permet d'avoir des couches minces d'épaisseur qui varie de 57 nm à 70 nm déposée selon la température du four tubulaire utilisé.

Le recuit des échantillons a révélé l'influence de la température du four sur les propriétés optiques (la transmittance ou l'absorbance), et l'épaisseur des échantillons obtenues.

4. Référence:

- [1]. E.Benyahia, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO ». Magister en physique, Université Mentouri Constantine.
- [2]. P.Mille : Pot.Eng. 15(5) : 451-459 (1976).
- [3]. Frank BERNOUX, Jean-Philippe PIEL, Bernard CASTELLON, Christophe DEFRANOUX, Jean-Hervé LECAT, Pierre BOHER, Jean-Louis STEHLÉ, « Ellipsométrie théorie », Technique de l'ingénieur, (2003).

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation optique des couches minces de ZnO pures et dopé par les nanoparticules de cuivre. Les échantillons ont été élaborés par la méthode sol-gel à partir d'une solution d'acétate de zinc. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. Les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre en utilisant la technique de dépôt par spin-coating.

La caractérisation optique a été réalisée par la mesure de transmittance et absorption optique par l'utilisation de spectrophotomètre et mesure de l'épaisseur par l'ellipsomètre.

Dans la première partie de notre travail, nous avons conçus et réalisé un système de dépôt des couches minces. Le principe de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc par la technique « spin-coating », est consisté à déposer par centrifugation une solution sur un substrat du verre bien nettoyé. Avant de procéder au dépôt des films minces de ZnO nous avons calibré les différents organes de système (la durée de rotation, l'accélération et la vitesse de rotation).

Dans la deuxième partie de travail, nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres (vitesse de rotation de dépôt, température de recuit). Pour chaque série, les couches ont été caractérisées par une seule méthode de caractérisation qu'est la spectrophotométrie de transmission dans l'UV-Visible. A cette méthode, nous avons mesuré les propriétés optiques de ZnO (la transmittance et l'absorbance). Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques.

La caractérisation par la mesure de l'absorbance optique a permis de mettre en évidence la transparence dans le domaine du visible et une absorption importante dans l'ultraviolet avec un seul abrupte vers 375 nm. Ce seuil se déplace vers les grandes énergies avec le recuit thermique.

La caractérisation des échantillons par l'ellipsomètre permet de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces de chaque substrat.

Résumé

Dans ce travail, des couches minces de ZnO ont été obtenus par un procédé sol-gel en suivant un protocole chimique où l'acétate de zinc est utilisé comme matériau précurseur

Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation cathodique, sol-gel ...etc. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de sol-gel sur des substrats en verre. La solution obtenue est déposée sur des substrats de verre par la technique spin-coating.

La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme spectrale allant de 280 à 800 nm. L'analyse des spectres de transmittance et d'absorbance nous a permis de déterminer les épaisseurs.

Mots clés : Couches minces, TCO, Oxyde de zinc, sol-gel, spin coating, spectrophotomètre UV-Visible, ellipsométrie,

Abstract

In this work, thin layers of ZnO were obtained by a sol-gel process following a chemical protocol where zinc acetate is used as a precursor material.

Thin ZnO films can be developed by several techniques, such as pyrolysis spray, thermal evaporation, cathodic sputtering, sol-gel, etc. In this work, thin layers of Zinc oxide were deposited by the sol-gel technique on glass substrates. The solution obtained is deposited on glass substrates by the spin-coating technique.

Optical characterization of the films was performed using UV-Visible spectrophotometry in the spectral range of 280 to 800 nm. Analysis of the transmittance and absorbance spectra allowed us to determine the thicknesses.

Keywords: Thin layers, TCO, Zinc oxide, sol-gel, spin coating, UV-Visible spectrophotometer, ellipsometry.

ملخص

في هذا العمل تم الحصول على طبقات رقيقة من أكسيد الزنك بواسطة عملية محلول-هلام بعد بروتوكول كيميائي حيث يتم استخدام أسيتات الزنك كمادة مسبقة.

يمكن تطوير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك من خلال عدة تقنيات مثل رذاذ الانحلال الحراري التبخر الحراري الرش الكاثودي محلول-هلام...الخ في هذا العمل ترسبت طبقات رقيقة من أكسيد الزنك بواسطة تقنية تطبق على ركائز الزجاج. تم ترسب المحلول على الركائز الزجاجية بواسطة تقنية طلاء الدوران. تم إجراء التوصيف البصري للأفلام باستخدام القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية في المدى الطيفي من 280 إلى 800 نانومتر. سمح لنا تحليل النفاذية وأطياف الامتصاص بتحديد السماكة.

الكلمات المفتاحية

مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية ، طلاء الدوران، محلول-هلام، أكسيد الزنك، طبقات رقيقة . TCO، المرئية مقياس الاهتزاز