



Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques

Vincent Froger

► To cite this version:

Vincent Froger. Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0040 . tel-00797548v2

HAL Id: tel-00797548

<https://pastel.hal.science/tel-00797548v2>

Submitted on 10 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Génie énergétique ”

présentée et soutenue publiquement par

Vincent FROGER

le 20 novembre 2012

**Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD
assisté par rayonnement infrarouge pour des applications
photovoltaïques**

Directeur de thèse : **Mme. Anne BOUTEVILLE**

Co-encadrement de la thèse : **Mme. Sylvie DABOS-SEIGNON & Mr. Sébastien Noël**

Jury

M. Abdou DJOUADI, Professeur des Universités, IMN, Université de Nantes

M. Constantin VAHLAS, Directeur de Recherche, CIRIMAT, ENSIACET Toulouse

Mme. Linda CATTIN-GUENADEZ, Maître de Conférences (HDR), IMN, Université de Nantes

Mme. Anne BOUTEVILLE, Professeur des Universités, LAMPA, Arts & Métiers ParisTech - Angers

Mme. Sylvie DABOS-SEIGNON, Chargée de Recherche, MOLTECH-Anjou, Université d'Angers

M. Sébastien NOEL, Ingénieur de Recherche, LITEN-DTNM, CEA Grenoble

M. Jean-Manuel DECAMS, Manager R&D, Annealsys (Industriel), Montpellier

Président & Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Le travail doctoral décrit dans ce mémoire a été cofinancé par la communauté d'agglomérations Angers Loire Métropole et par le département national de Fluides et Systèmes Energétiques (FISE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (Arts & Métiers ParisTech). Je tiens donc à remercier Mr. Jean-Claude Antonini, président d'Angers Loire Métropole, et Mr. Daniel Raoul, vice-président d'Angers Loire Métropole délégué à l'enseignement supérieur, à la recherche et à l'innovation économique, ainsi que Mr. Stéphane Clénet, directeur national du département FISE.

D'un point de vue scientifique, le sujet de thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Arts et Métiers ParisTech d'Angers (LAMPa) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, de l'Institut des Sciences Technologiques et Moléculaires d'Anjou (Moltech-Anjou) de l'Université d'Angers, et du Département des Technologies des Nanomatériaux (DTNM) du CEA de Grenoble. Toute ma gratitude va à l'équipe encadrante de ma thèse, Mme. Anne Bouteville (Directeur de Thèse ENSAM), Mme. Sylvie Dabos-Seignon (Université d'Angers) et Mr. Sébastien Noël (CEA) pour leur encadrement, leur implication et leurs conseils tout au long de ces trois années.

Je remercie également Mr. Laurent Carraro, directeur général de l'école des Arts & Métiers ParisTech, et Mr. Laurent Guillaumat, directeur du centre Arts & Métiers ParisTech d'Angers pour m'avoir accueilli au sein de leur établissement. De même, je remercie Mr. Franck Morel, directeur du laboratoire LAMPa, et Mr. Abdelhak Ambari, responsable du département FISE Angers, pour leur accueil au sein de ces structures, ainsi que Mr. Jérôme Péju (SATER) pour l'aide technique apportée au cours de ces trois années.

Parmi les collaborateurs de ce travail, je tiens à remercier Mr. David Chapron de l'Université de Lorraine, ainsi que Mr. Olivier Alévêque, Mr. Stéphane Chesne, Mr. Philippe Leriche et Mr. Philippe Blanchard du laboratoire Moltech-Anjou. J'adresse également toute ma reconnaissance à Mr. Jean-Christian Bernède, Mr. Pierre-Olivier Logerais et Mr. Olivier Riou pour les travaux parallèles et productifs que nous avons menés. Pour son implication lors de la transmission du sujet, je remercie vivement Jérôme Garnier, le doctorant me précédant au sein du laboratoire. Je suis humblement reconnaissant à Théodulf Rousseau, post-doctorant au laboratoire Moltech-Anjou, pour sa collaboration quant à l'accomplissement de l'étude des cellules solaires organiques. Je pense également à mes homologues thésards Jean-Baptiste Accary (Université d'Angers), Antoine Leliège (Université d'Angers) et Mohamed Achouri (ENSAM), qui comme moi font partis du « cru 2012 ».

J'adresse de sincères remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail : Mr. Constantin Vahlas et Mr. Abdou Djouadi, en tant que rapporteurs, et Mme. Linda Cattin-Guenadez, en tant qu'examinateur. Je remercie aussi Mr. Jean-Manuel Decams (Annealsys) d'avoir représenté le principal partenaire industriel de ce travail lors de la soutenance, l'autre étant la société Kemstream que je salue et remercie également.

Cette page demeurerait incomplète sans mentionner toute l'estime que je porte à mes honorables amis et collègues Vincent Couanet et Guillaume Malvault.

Enfin, ce mémoire étant l'accomplissement de huit années d'études, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de cette période.

Non, nisi parendo, vincitur

Novum Organum, Francis Bacon (1620)

Table des Matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>I – Les cellules solaires photovoltaïques et les technologies associées</u>	5
<u>I-1 – Physique des semi-conducteurs et effet photovoltaïque</u>	7
I-1-1 – Rappels sur les semi-conducteurs	7
I-1-2 – Notion de jonction PN	13
I-1-3 – Effet photovoltaïque (PV) au sein d’une jonction PN	17
<u>I-2 – La filière photovoltaïque dans tous ces états</u>	29
I-2-1 – L’omniprésence d’un matériau : le silicium	29
I-2-2 – L’émergence de la filière couches minces	31
I-2-3 – Le marché de la faible puissance : les cellules hybrides et organiques	33
I-2-4 – Les promesses des cellules multi-jonctions	37
I-2-5 – Des nano-objets pour les cellules solaires	39
I-2-6 – Les autres concepts d’amélioration des performances	42
<u>I-3 – Zoom sur les technologies CIGS et organique</u>	44
I-3-1 – A propos des cellules à base de CIGS	44
I-3-2 – Les cellules solaires organiques	47
<u>I-4 – Conclusion du chapitre I</u>	55
<u>I-5 – Bibliographie du chapitre I</u>	56
<u>II – Les chalcogénures de zinc en couches minces pour les dispositifs PV</u>	59
<u>II-1 – Utilisation des chalcogénures de zinc en couches minces dans les cellules solaires</u>	61
II-1-1 – Les principales voies de synthèse des couches minces cristallines	61
II-1-2 – Les couches tampons semi-conductrices	63
II-1-3 – Application aux électrodes transparentes	66
II-1-4 – Objectifs du travail doctoral	70
<u>II-2 – Techniques de caractérisations des couches minces</u>	71
II-2-1 – La spectrophotométrie	71
II-2-2 – Réflectométrie et études topographiques	72
II-2-3 – La diffraction des rayons X	73
II-2-4 – Caractérisation électronique par effet Hall	75
II-2-5 – Analyse dispersive en énergie et spectrométrie de fluorescence X	76
II-2-6 – La tensiométrie	77
II-2-7 – La microscopie à force atomique (AFM)	79

<u>II-3 – Choix des différents précurseurs chimiques</u>	80
II-3-1 – Cas de l’oxyde de zinc et de ses différents dopants	80
II-3-2 – Cas du sulfure de zinc	81
<u>II-4 – Conclusion du chapitre II</u>	82
<u>II-5 – Bibliographie du chapitre II</u>	83
<u>III – Technique spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge</u>	87
<u>III-1 – Principe de la technique mise en œuvre</u>	89
III-1-1 – Généralités sur les dépôts CVD	89
III-1-2 – Principe de base de la technique spray-pyrolyse	94
III-1-3 – Physique des aérosols	96
III-1-4 – Le phénomène de thermophorèse	105
III-1-5 – Technique spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge	109
<u>III-2 – Constitution et évolution de la géométrie interne du réacteur</u>	111
III-2-1 – Le réacteur primaire	111
III-2-2 – L’impact expérimental des modifications géométriques	117
III-2-3 – Protocole expérimental associé au nouveau dispositif	123
<u>III-3 – Approche théorique de l’interaction aérosol / rayonnement infrarouge</u>	127
III-3-1 – Evaporation des composés réactionnels	127
III-3-2 – Emission infrarouge d’une lampe halogène	129
III-3-3 – Modèle de l’absorption infrarouge pour une gouttelette	130
III-3-4 – Modèle de l’absorption infrarouge pour un nuage de gouttelettes	135
<u>III-4 – Conclusion du chapitre III</u>	141
<u>III-5 – Bibliographie du chapitre III</u>	142
<u>IV – Elaboration et caractérisation de couches tampons semi-conductrices</u>	145
<u>IV-1 – Oxyde de zinc et de magnésium $Zn_{1-x}Mg_xO$</u>	147
IV-1-1 – Evolution des propriétés en fonction du taux de magnésium	147
IV-1-2 – Dépôts de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différentes températures	153
IV-1-3 – Etude par analyse dispersive en énergie et spectrométrie de fluorescence X	154
IV-1-4 – Bilan de l’étude et situation des résultats	158
<u>IV-2 – Couches minces de sulfure de zinc ZnS</u>	160
IV-2-1 – Etude du dépôt de ZnS en fonction de la concentration en précurseurs	160
IV-2-2 – Sulfure de zinc déposé à différentes températures	161

IV-2-3 – Perspectives d'étude pour le $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$	164
IV-2-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats	165
<u>IV-3 – Conclusion du chapitre IV</u>	167
<u>IV-4 – Bibliographie du chapitre IV</u>	168
<u>V – Réalisation d'électrodes transparentes pour les cellules PV organiques</u>	171
<u>V-1 – Oxyde de zinc dopé aluminium ZnO:Al</u>	173
V-1-1 – Influence de la température de dépôt à partir du réacteur primaire	173
V-1-2 – Comparaison des propriétés entre réacteur primaire et nouveau dispositif	178
V-1-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats	180
<u>V-2 – Oxyde de zinc dopé gallium ZnO:Ga</u>	183
V-2-1 – Impact du taux de gallium dans la couche mince	183
V-2-2 – Comparaison entre le dopage gallium et le dopage aluminium	184
V-2-3 – Etude du co-dopage aluminium/gallium pour l'oxyde de zinc	188
V-2-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats	189
<u>V-3 – $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$: une nouvelle voie pour les TCO</u>	191
V-3-1 – Propriétés des dépôts en fonction des taux d'aluminium et de magnésium	191
V-3-2 – Caractérisation des surfaces par tensiométrie et microscopie AFM	193
V-3-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats	201
<u>V-4 – Cellules solaires organiques en structures inverses</u>	203
V-4-1 – Protocole expérimental pour le façonnage des cellules	203
V-4-2 – Caractérisations des cellules réalisées à partir de ZnO:Al et de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$	207
V-4-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats	210
<u>V-5 – Conclusion du chapitre V</u>	211
<u>V-6 – Bibliographie du chapitre V</u>	212
<u>Conclusion générale</u>	217
<u>Index des grandeurs physiques</u>	223
<u>Index des acronymes</u>	231
<u>Table des Figures</u>	233

Introduction générale

Etant donné les enjeux environnementaux, économiques et sociaux auxquels se retrouve confrontée notre planète, le développement durable est devenu le modèle de société à adopter pour ce vingt-et-unième siècle. Parmi les nombreuses problématiques qui s'opposent à son aboutissement, celles rencontrées dans le domaine de l'énergie y occupent une place prépondérante.

En effet, depuis la révolution industrielle, la plupart des nations ont été amenées à concevoir une alimentation en énergie entièrement basée sur les énergies fossiles telles que le pétrole, le gaz ou le charbon. Après la seconde guerre mondiale, qui vit l'avènement de l'ère atomique, une partie de ces nations fit appelle à la technologie nucléaire, s'appuyant elle aussi sur l'extraction d'un minerais (uranium), afin de subvenir massivement à leurs besoins, et ce dès 1951 pour les Etats-Unis d'Amérique. La complémentarité de ces deux vecteurs énergétiques ne fut remise en cause qu'à partir de 1973 lors du premier choc pétrolier, puis par les accidents nucléaires successifs de Three Mile Island (1979), de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011). Il apparaît alors nécessaire de trouver d'autres solutions pour produire les énergies utiles consommées telles que l'électricité ou la chaleur. Pour parvenir à créer un mix énergétique efficace, les énergies dites « renouvelables » se révèlent être un atout crédible. Ces énergies primaires offertes abondamment par la nature tel que le vent, la biomasse, l'eau, le rayonnement solaire ou encore la géothermie, ont toujours été l'unique appui énergétique au cours de l'histoire, et ce depuis l'antiquité où ces sources d'énergies étaient plus communément dénommées par quatre éléments : l'eau, la terre, le feu et l'air.

Qui plus est, les premières grandes civilisations continentales n'étaient autres que des adorateurs du soleil (Egyptiens, Incas), plaçant cette divinité au-dessus et à l'origine de tout. Source inépuisable de lumière et de chaleur, l'énergie solaire offre à la surface du sol terrestre une énergie annuelle équivalente de 10^{18} kWh¹, soit 10 000 fois la consommation énergétique mondiale de 2006. De plus, elle est totalement indépendante des changements climatiques amorcés par les activités humaines sur Terre. Parmi les systèmes de conversion de cette énergie primaire en énergie utile, les cellules photovoltaïques présentent l'avantage de pouvoir générer directement de l'électricité à partir du rayonnement solaire, sans passer par des systèmes intermédiaires.

L'amélioration des coûts, des performances et du Bilan Carbone® à tous les niveaux de la conception des cellules solaires photovoltaïques est donc capitale pour exploiter correctement cette ressource. Le travail doctoral détaillé dans ce mémoire s'inscrit dans ce contexte. Les travaux de recherche qui ont été entrepris ont pour objectifs d'améliorer et d'éprouver un procédé innovant de dépôt de couches minces de matériaux utiles aux dispositifs photovoltaïques. Un premier chapitre détaillera l'état de l'art des cellules solaires photovoltaïques et des matériaux utilisés pour les constituer. Le second chapitre développera quant à lui l'état de l'art sur les chalcogénures de zinc et les applications intéressantes qu'ils apportent pour les technologies solaires. Un descriptif détaillé du procédé de synthèse innovant utilisé et de ses améliorations sera établi au troisième chapitre, avant d'aborder dans les deux derniers chapitres les résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne la synthèse et la caractérisation des différentes couches minces de chalcogénures de zinc et des différents systèmes étudiés.

¹ Source : INES

Chapitre I

Les cellules solaires photovoltaïques et les technologies associées

<u>I-1 – Physique des semi-conducteurs et effet photovoltaïque</u>	7
I-1-1 – Rappels sur les semi-conducteurs	7
I-1-2 – Notion de jonction PN	13
I-1-3 – Effet photovoltaïque au sein d’une jonction PN	17
<u>I-2 – La filière photovoltaïque dans tous ces états</u>	29
I-2-1 – L’omniprésence d’un matériau : le silicium	29
I-2-2 – L’émergence de la filière couches minces	31
I-2-3 – Le marché de la faible puissance : les cellules hybrides et organiques	33
I-2-4 – Les promesses des cellules multi-jonctions	37
I-2-5 – Des nano-objets pour les cellules solaires	39
I-2-6 – Les autres concepts d’amélioration des performances	42
<u>I-3 – Zoom sur les technologies CIGS et organique</u>	44
I-3-1 – A propos des cellules à base de CIGS	44
I-3-2 – Les cellules solaires organiques	47
<u>I-4 – Conclusion du chapitre I</u>	55
<u>I-5 – Bibliographie du chapitre I</u>	56

L'effet photovoltaïque du rayonnement solaire sur un matériau semi-conducteur fut découvert très tôt, en 1839, par le physicien français Antoine César Becquerel (1788 ; 1878). En revanche, l'aspect phénoménologique ne trouva pas d'explication avant le début du vingtième siècle, période à laquelle Albert Einstein (1879 ; 1955) révolutionna la physique moderne en proposant le modèle de discontinuité énergétique de la lumière, basé sur l'existence des photons. Les premières applications démarrèrent vers 1954, lorsque les premières cellules au silicium cristallin présentèrent des rendements exploitables pour l'industrie aéronautique, dont les moyens considérables étaient motivés par le contexte géopolitique de l'époque (guerre froide). Depuis, les secteurs d'activités utilisant cette technologie se sont diversifiés, en touchant notamment celui de l'alimentation énergétique civile. De très nombreux travaux de recherche et développement ont permis d'obtenir aujourd'hui une gamme relativement étoffée de cellules solaires photovoltaïques, englobant même des technologies totalement indépendantes des propriétés semi-conductrices découvertes à l'origine.

I-1 – Physique des semi-conducteurs et effet photovoltaïque

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de l'effet photovoltaïque au sein des structures semi-conductrices employées pour réaliser les cellules solaires. Un rappel de la physique des semi-conducteurs est également établi afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

I-1-1 – Rappels sur les semi-conducteurs

La quasi-totalité des cellules solaires photovoltaïques a un mode de fonctionnement basé sur les propriétés semi-conductrices de certains matériaux. Afin d'expliquer ces propriétés spécifiques, il est nécessaire de remonter jusqu'aux briques élémentaires de la matière, les atomes. Tout atome est constitué d'un noyau autour duquel des électrons occupent de manière probabiliste certaines régions de l'espace : cette probabilité de présence de l'électron autour du noyau est désignée en mécanique quantique par le terme **orbitale atomique**. Une orbitale atomique dépend de la fonction d'onde de l'électron Ψ , qui est déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Chaque fonction d'onde, et a fortiori chaque orbitale atomique, est définie par trois nombres quantiques entiers qui permettent sa description : le nombre quantique principal n ($n > 0$), le nombre quantique azimutal l ($0 < l < n-1$), et le nombre quantique magnétique m ($-l < m < l$). Ces nombres entiers permettent ainsi de situer le niveau discret d'énergie que peut occuper un électron dans cet état quantique. Les deux premiers nombres définissent la sous-couche électronique et le nombre quantique magnétique permet de dénombrer les orbitales atomiques présentes dans cette sous-couche ; ainsi, la description complète des différentes orbitales atomiques d'un atome permet de remonter à sa structure électronique : on distingue ainsi un seul type d'orbitale s ($l=0$), trois types d'orbitales p ($l=1$), cinq types d'orbitales d ($l=2$). Ces deux derniers types sont dits dégénérés, car les orbitales occupent le même niveau d'énergie. Un quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin, qui correspond à un moment cinétique angulaire, i.e. la révolution de l'électron sur lui-même, impose le fait que deux électrons au plus peuvent occuper une orbitale atomique, et selon le principe d'exclusion de Pauli, ces électrons ne sont pas dans le même état quantique : on distingue donc deux états pour le nombre quantique de spin, positif ($+1/2$) et négatif ($-1/2$).^[1] En tenant compte de ces définitions, on peut ainsi décrire précisément la **structure électronique des atomes**, comme par exemple :

- L'hydrogène H : $1s^1$
- L'oxygène O : $1s^2 2s^2 2p^4$ ou $[\text{He}]2s^2 2p^4$, avec $[\text{He}]$, structure électronique de l'hélium

- L'aluminium Al : $[\text{Ne}]3s^23p^1$, avec [Ne] structure électronique du néon
- Le soufre S : $1s^22s^22p^63s^23p^4$ ou $[\text{Ne}]3s^23p^4$
- Le zinc Zn : $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$, avec [Ar] structure électronique de l'argon

La définition de telles structures électroniques, notamment en utilisant l'indexation par la structure électronique des gaz nobles, fait apparaître clairement les **électrons de valence** des atomes, que l'on peut dénombrer par l'intermédiaire des exposants des sous-couches électroniques. Bien évidemment, seuls ces électrons participeront (ou non) à la formation des liaisons covalentes dans les structures cristallines étudiées dans ce chapitre, et donc permettront d'expliquer certaines propriétés des matériaux étudiés.

Toute liaison covalente résulte de la mise en commun d'un électron de valence de la part de chaque atome impliqué dans cette dernière. Cela se traduit donc par le recouvrement des orbitales atomiques qui interviennent dans la liaison : cette combinaison des orbitales atomiques est dénommée couramment par le terme **orbitale moléculaire**.

Les orbitales moléculaires formées par un tel recouvrement peuvent être hybrides ou non, c'est-à-dire qu'elles peuvent naître de recouvrements d'orbitales similaires, c'est le cas des orbitales σ (recouvrement type s-s ou p_z - p_z) ou π (recouvrement respectif type $p_{x,y}$ - $p_{x,y}$), ou bien de recouvrements d'orbitales différentes, c'est le cas des orbitales sp , sp^2 ou sp^3 (recouvrements de types s-p). Dans tous les cas, le recouvrement des orbitales atomiques fera apparaître un dédoublement des orbitales moléculaires : une orbitale stable à plus basse énergie, que l'on nomme **orbitale liante**, et une orbitale instable, à plus haute énergie, que l'on nomme **orbitale anti-liante** (notée *). Le schéma ci-dessous (*Figure I-1-1*) illustre à type d'exemple le diagramme énergétique obtenu pour la formation d'une molécule de dihydrogène H_2 . Sachant que chaque atome d'hydrogène n'est constitué que d'une orbitale $1s^1$, l'exposant 1 nous indiquant que l'hydrogène ne possède qu'un seul électron (flèche rouge), l'orbitale σ liante se retrouve entièrement remplie avec deux électrons de spin opposés, et l'orbitale σ anti-liante est intégralement vide, ce qui nous indique que la molécule de dihydrogène existe et demeure parfaitement stable.

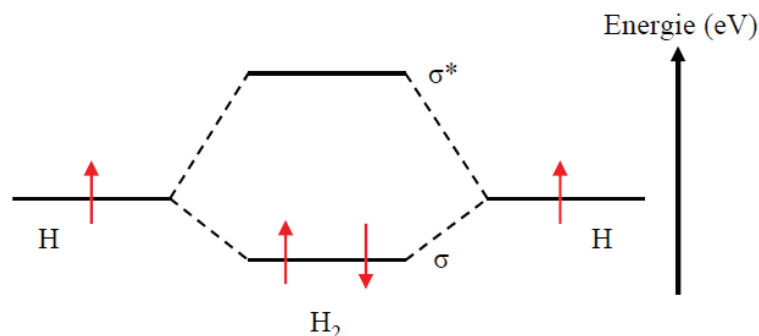


Figure I-1-1 : Diagramme énergétique de la formation d'orbitales moléculaires pour H_2 ^[1]

Dés lors que l'on raisonne à l'échelle d'un matériau, qui est constitué à partir d'un très grand nombre de molécules, les niveaux discrets d'énergie déterminés par la multiplication des orbitales moléculaires s'accumulent pour finalement ne former que des **bandes continues d'énergie**. ^[2] La modélisation de l'existence de ces bandes continues d'énergie est représentée sur la *Figure I-1-2*.

Dans un réseau cristallin, la résolution de l'équation d'onde dans le réseau réciproque, i.e. dans l'espace des vecteurs d'ondes k , donne comme solutions des fonctions d'ondes qui

résultent du produit d'une onde plane, $e^{i(k.r)}$, et d'une fonction périodique sur le réseau cristallin, $u_k(r)$: il s'agit du **théorème de Bloch**.^[3]

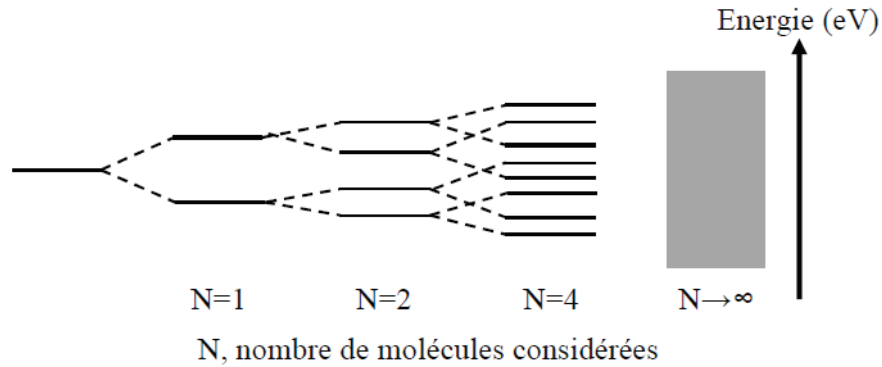


Figure I-1-2 : Formation des bandes d'énergies par accumulation d'orbitales moléculaires

A partir de telles fonctions d'ondes, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les courbes de dispersions de l'énergie E en fonction du vecteur d'onde k . Quel que soient les cas envisagés, le tracé de ces courbes fait clairement apparaître une non-continuité des niveaux énergétiques dans un réseau cristallin périodique. Ainsi, les bandes d'énergies formées permettent de distinguer deux types de zones : les zones énergétiquement permises, appelées **bandes permises**, et les zones énergétiquement non-permises, appelées **bandes interdites**.

En raisonnant uniquement à partir des électrons de valence, on se rend compte que ces derniers auront tendance à occuper la bande permise d'énergie la plus basse, c'est pourquoi on la dénomme couramment par le terme **bande de valence**. Si le nombre d'électrons de valence est trop important pour la bande de valence, alors les électrons de valence en excès occuperont légitimement la bande permise suivante. De tels cas de figures sont rencontrés pour tous les éléments métalliques de la classification périodique. Sachant que les métaux sont de bons conducteurs électroniques, cette seconde bande permise est couramment dénommée par le terme **bande de conduction**. Enfin, la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction est appelée **gap énergétique**, ce nom provenant du mot anglophone *gap* qui peut être traduit comme *vide interstitiel*.

Ainsi, les diagrammes de bandes énergétiques de chaque élément et de chaque matériau permettront de les classifiés dans deux grandes catégories au niveau électronique : les **isolants** et les **conducteurs**. Les matériaux isolants ont leurs électrons de valence contenus intégralement dans la bande de valence, ce qui est représenté (en rouge) par le cas (a) sur la Figure I-1-3. Les matériaux conducteurs ont leurs électrons de valence contenus à la fois dans la bande de valence et la bande de conduction, ce qui correspond au cas (b) de la Figure I-1-3.

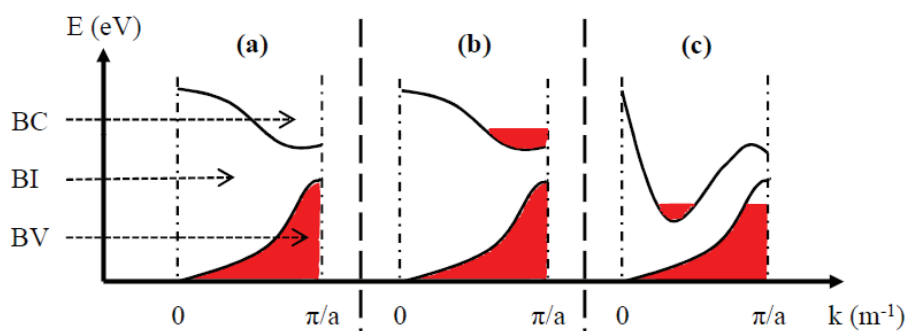


Figure I-1-3 : Exemples de diagrammes de bandes d'énergie en fonction du vecteur d'onde^[4]

Sur cette *Figure I-1-3*, la zone comprise entre 0 et π/a correspond à l'espace des vecteurs d'ondes dans la partie positive d'une première zone de Brillouin, dont la valeur ici est définie arbitrairement : cette valeur correspondrait à une interférence additive entre l'onde diffusée par un atome du réseau cristallin, de paramètre de maille a , avec l'onde diffusée par l'atome voisin. Les acronymes BC, BI et BV désignent respectivement les bandes de conduction, interdite et de valence. On peut également constater la présence d'un troisième cas qui correspond au chevauchement des bandes de valence et de conduction (cas (c)). Cette troisième catégorie de matériaux constitue la famille dite des **semi-métaux**, car les électrons de valence présents dans la bande de conduction leur confèrent les mêmes propriétés que les métaux. D'ailleurs, lorsque ce chevauchement est important et qu'il met en jeu un nombre suffisant d'états énergétiques, ces matériaux sont directement classés avec les matériaux conducteurs purs.

Les définitions des matériaux isolant et conducteur étant posées, nous allons ainsi pouvoir définir la famille des matériaux **semi-conducteurs**, qui sont ceux qui interviennent dans les technologies photovoltaïques. On a vu précédemment que les bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap énergétique. Dans le cas où la valeur de ce gap énergétique, notée E_g , est suffisamment faible, alors il est possible que des électrons, situés dans la bande de valence d'un matériau a priori isolant, puissent acquérir suffisamment d'énergie, d'origine électromagnétique par exemple, pour franchir ce gap et passer dans la bande de conduction. Des matériaux possédant une telle propriété sont dénommés semi-conducteurs.

Afin de pouvoir raisonner plus facilement avec les diagrammes de bandes d'énergie, on utilisera désormais des diagrammes simplifiés, ce qui facilitera la compréhension de certains phénomènes physiques. La *Figure I-1-4* est un exemple de diagramme des bandes d'énergie simplifié, qui permet de comparer les trois principales familles de matériaux d'un point de vue électronique.

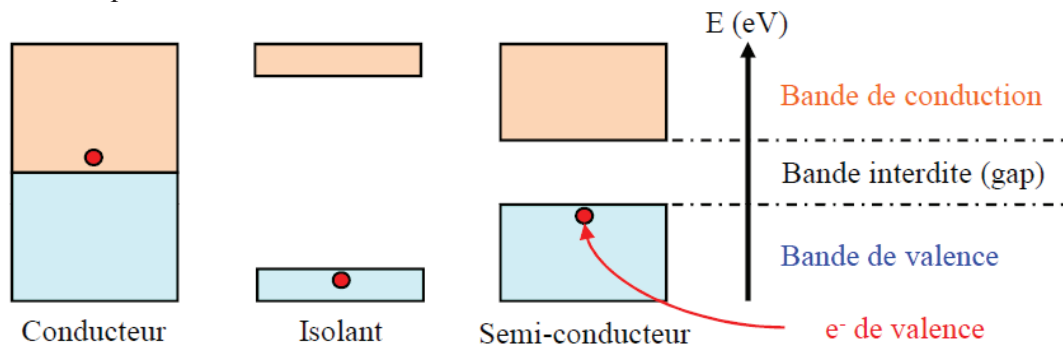


Figure I-1-4 : Diagramme des bandes d'énergie simplifié

Pour un semi-conducteur, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se traduit physiquement par la rupture d'une liaison chimique au sein du matériau considéré. L'électron libéré pourra ensuite se déplacer à travers le réseau cristallin via, par exemple, l'application d'un champ électrique, ou bien se recombiner pour reformer la liaison brisée. Un électron de charge négative $-e$ libéré va forcément laisser derrière lui une lacune électronique au sein du matériau, de charge positive $+e$, ce qui se traduira énergétiquement par l'apparition d'un trou dans la bande de valence. Ce duo de particules chargées s'appelle une **paire électron/trou**, et sous application d'un champ électrique, le courant résultant de la création de ces paires électrons/trous (notées e^-/h^+) sera la somme des électrons présents dans la BC et des trous présents dans la BV par unité de temps.

Les matériaux **semi-conducteurs intrinsèques**, i.e. qui sont sans impuretés cristallines, ont pour caractéristique, au niveau de leur structure électronique, de posséder quatre électrons de valence par site. Par conséquent, on dénombrera plusieurs familles de semi-conducteurs :

- Les semi-conducteurs élémentaires, qui correspondent aux éléments de la colonne IV du tableau périodique, tels le silicium (Si) ou le germanium (Ge).
- Les semi-conducteurs binaires, qui résultent de l'association d'éléments appartenant aux colonnes (III) et (V) ou bien (II) et (VI), tels l'arséniure de gallium (AsGa) ou bien l'oxyde de zinc (ZnO).
- Les semi-conducteurs ternaires, que l'on obtient en combinant les éléments de la façon suivante : (II)(IV)(V)₂ ou bien (I)(III)(VI)₂ comme le di-arséniure de zinc et de germanium ZnGeAs₂ ou le di-séléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂.

A ces trois grandes familles de matériaux semi-conducteurs s'ajoute également leurs alliages, qui correspondent à un dédoublement de certains éléments, comme par exemple un alliage (IV)_A(IV)_B ou l'élément A pourrait être le silicium et l'élément B le germanium.

La statistique de remplissage des niveaux d'énergie suit la **statistique de Fermi-Dirac**, puisque les électrons et les trous sont des fermions, i.e. des particules à spin demi-entier. La probabilité pour qu'un état d'énergie E soit occupé par un électron à la température T est donc de la forme suivante ^[5] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (\text{Eq. I-1-1})$$

k_B désigne la constante de Boltzmann et E_F l'énergie du **niveau de Fermi**, i.e. le niveau statistique moyen occupé par l'ensemble des porteurs de charge. Quel que soit la température, la probabilité d'occupation pour un état à cette énergie E_F est toujours égale à $\frac{1}{2}$. On peut démontrer, à partir de calculs sur les densités d'états énergétiques, que la concentration en porteurs (en cm^{-3}), i.e. en électrons n ou en trous p , est égale à ^[5] :

$$\begin{aligned} n &= N_C \times \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T}\right) & N_C &= 2 \times \left(\frac{k_B T \times m_C^*}{2\pi \times \hbar^2}\right)^{3/2} \\ p &= N_V \times \exp\left(\frac{-(E_F - E_V)}{k_B T}\right) & N_V &= 2 \times \left(\frac{k_B T \times m_V^*}{2\pi \times \hbar^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad (\text{Eqs. I-1-2})$$

N_C et N_V sont les densités effectives d'états (en cm^{-3}) pour les électrons et les trous respectivement, dont les grandeurs m^* et $\hbar$ présentent dans leurs expressions représentent la masse effective des particules concernées et la constante de Planck réduite. E_C désigne le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction, et E_V le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence. Ainsi, on peut définir l'**énergie de gap** E_g comme la différence de ces deux énergies ^[5] :

$$E_g = E_C - E_V = -k_B T \times \ln\left(\frac{n \times p}{N_C \times N_V}\right) \quad (\text{Eq. I-1-3})$$

On démontre également pour un semi-conducteur intrinsèque, pour lequel $n = p$, que le niveau de Fermi se trouve approximativement au milieu du gap, car $m_v^* \approx m_c^*$:

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3k_B T}{4} \times \ln\left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right) \quad (Eq. I-1-4)$$

En microélectronique, tout comme dans le domaine photovoltaïque, le principal dispositif utilisant les semi-conducteurs est la jonction PN, qui fait appel aux **semi-conducteurs extrinsèques**, i.e. qui possèdent des impuretés cristallines, le plus souvent obtenus par **dopage** des semi-conducteurs intrinsèques. Il existe deux types de dopage :

- Le dopage **type N**, qui consiste à substituer un site du réseau cristallin, possédant donc quatre électrons de valence, par un site pentavalent, possédant donc cinq électrons de valence. La nouvelle organisation cristalline génère donc un électron en excès qui demeure libre et, par conséquent, un site cationique chargé positivement.
- Le dopage **type P**, qui consiste à substituer un site tétravalent du réseau cristallin par un site trivalent : ce qui aura pour conséquence d'inclure une lacune électronique dans le réseau cristallin et, a fortiori, un site anionique chargé négativement.

La *Figure I-1-5* illustre pour le cas du silicium (Si) l'absence ou non de dopage au sein du réseau cristallin. Le cas (1) correspond au cas non-dopé (intrinsèque), le cas (2) au dopage de type N, par le phosphore (P), et le cas (3) au dopage de type P, par le bore (B).



Figure I-1-5 : Effet du dopage sur le réseau cristallin du silicium

La présence de ces dopants au sein du matériau semi-conducteur considéré va induire l'existence de niveau énergétique dans le gap : des niveaux de type **donneurs** (D) (cas n), qui seront pleins et situés sous la bande de conduction ; et des niveaux de type **accepteurs** (A) (cas p), qui seront vides et situés au-dessus de la bande de valence. On remarquera, par l'intermédiaire des équations (*Eqs. I-1-2*) traitant de la concentration des porteurs de charge (porteurs libres), que :

- L'augmentation de n ne peut se traduire que par une augmentation de l'énergie du niveau de Fermi à température constante, puisque les autres paramètres de l'équation sont fixés physiquement.
- De même, l'augmentation de p induira une diminution de l'énergie du niveau de Fermi dans le cas des semi-conducteurs de type P. ^[6]

Ce décalage des niveaux de Fermi, ainsi que l'apparition des niveaux donneurs et accepteurs dans le gap sont schématisés sur la *Figure I-1-6* suivante dans les cas : (1) intrinsèque, (2) dopé N, et (3) dopé P ; c'est-à-dire dans la configuration cristalline représentée sur la *Figure I-1-5*.

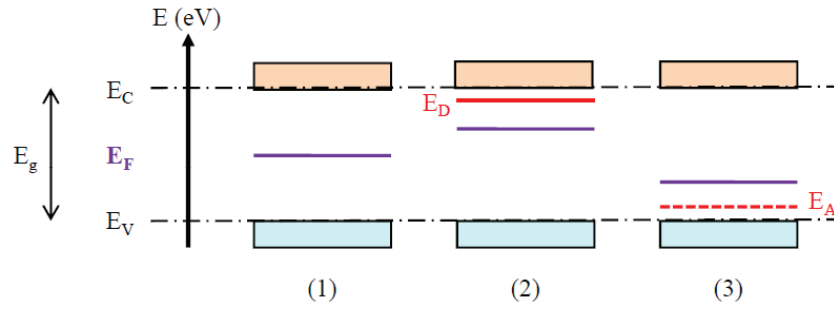


Figure I-1-6 : Position des différents niveaux d'énergie pour les 3 cas étudiés

I-1-2 – Notion de jonction PN

La mise en contact de deux semi-conducteurs, l'un dopé N et l'autre dopé P, forme ce que l'on appelle une **jonction PN**. L'association de ces semi-conducteurs va conduire à la succession de deux phénomènes. Une diffusion initiale des porteurs libres de chaque zone a lieu et laisse apparaître des sites ioniques non-neutralisés, cela engendrera la formation d'une **zone de déplétion**, dite aussi de charge d'espace (ZCE), aux bornes de laquelle apparaîtra un **champ électrique** ξ , dû à la différence de potentiels, i.e. une tension dénommée V_0 , induite par ces sites ioniques délaissés. Ce champ électrique va par la suite s'opposer à la diffusion des porteurs libres majoritaires de chaque zone, i.e. des électrons de la zone type N et des trous de la zone type P. Cette situation est schématisée sur la Figure I-1-7 ci-dessous.

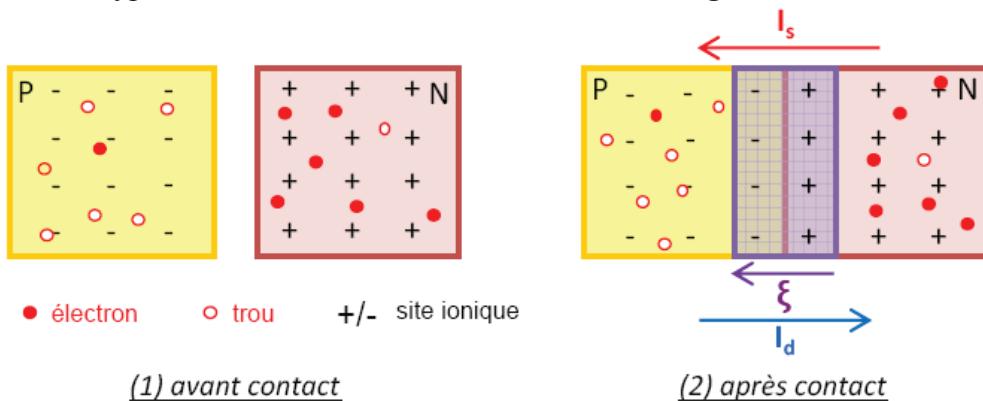


Figure I-1-7 : Formation de la zone de déplétion au sein d'une jonction PN^[7]

L'apparition du champ électrique ξ aux bornes de la zone de déplétion, qui est schématisée en violet sur la Figure I-1-7, s'accompagne de l'apparition de deux courants : I_d et I_s . En effet, on a vu précédemment que les électrons sont les porteurs de charge **majoritaires** dans la zone N, mais ils sont également **minoritaires** dans la zone P, et vice-versa pour les trous. L'origine des porteurs de charge majoritaires est bien évidemment due aux différents dopages réalisés, mais cela n'empêche pas certains porteurs de charge minoritaires d'exister, et qui statistiquement échappent aux phénomènes de recombinaison. Leur origine provient généralement de la présence de défauts dans la structure cristalline du semi-conducteur ou de la diffusion initiale lors de la formation de la jonction. Le champ électrique ξ s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires, il va par conséquent favoriser le passage des porteurs minoritaires d'une zone à l'autre. Le franchissement de la ZCE par les porteurs de charge minoritaires engendrera le **courant** I_s , dit **de saturation**. De même, il est possible que certains porteurs libres majoritaires parviennent tout de même à vaincre la force coulombienne exercée par le champ électrique. Ainsi, le franchissement de la ZCE par des porteurs de charge majoritaires créera le **courant** I_d , dit **de diffusion**. A l'équilibre, les deux courants se neutralisent et le courant total dans la jonction est nul (relation d'Einstein).

Par suite, dans ce paragraphe, ainsi que dans le *paragraphe I-2*, nous ne nous intéresserons qu'à la description des **homo-jonctions PN**, i.e. des jonctions formées par deux semi-conducteurs de même nature, comme par exemple le silicium dopé n et le silicium dopé p. La description des **hétérojonctions PN**, i.e. des jonctions formées par deux semi-conducteurs de natures différentes, ne sera abordée qu'au *paragraphe I-3* à partir d'un cas concret.

Si l'on regarde l'effet de la jonction PN en termes de positionnement des niveaux d'énergie, on remarquera que la mise en contact des deux semi-conducteurs dopés N et P va irrémédiablement engendrer un **alignement des niveaux de Fermi**, comme le schématise la *Figure I-1-8* suivante. [8]

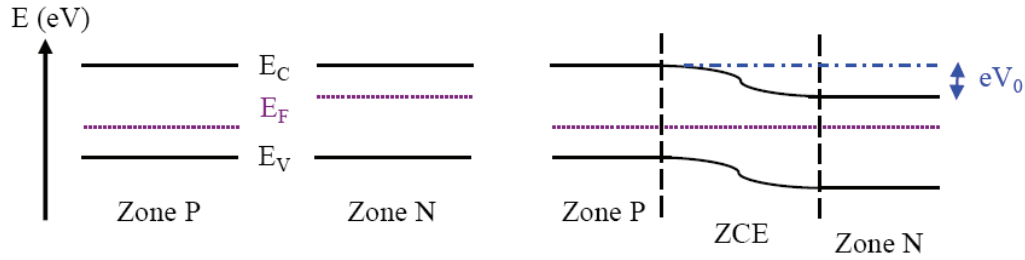


Figure I-1-8 : Alignement des niveaux de Fermi avant (gauche) et après (droite) contact

L'alignement des niveaux de Fermi implique une dénivellation des niveaux d'énergie limite des bandes de valence et de conduction, et fait clairement apparaître la **barrière d'énergie eV_0** qui siège aux bornes de la zone de déplétion. Etant donné que la position des niveaux de Fermi dans les semi-conducteurs dopés dépend fortement des niveaux accepteurs et donneurs créés respectivement pour un dopage P et N, on peut en déduire que la valeur de cette énergie eV_0 (en eV) dépend des concentrations en sites accepteurs N_A (cm^{-3}) et donneurs N_D (cm^{-3}) introduit, comme l'illustre la formule suivante.

$$eV_0 = k_B T \times \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (\text{Eq. I-1-5})$$

$$\vec{\xi} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V_0) \quad (\text{Eq. I-1-6})$$

N.B. : La quantité n_i (en cm^{-3}) correspond à la concentration de porteurs pour le matériau intrinsèque ($n = p = n_i$). De plus, les sites accepteurs et donneurs introduits ne sont pas toujours tous ionisés, cela signifie que la quantité de porteurs libres générés par le dopage n'est pas toujours égal aux quantités N_A et N_D spécifiées ci-dessus.

Pour terminer la description complète de la jonction PN à l'équilibre, il ne nous reste plus qu'à définir les expressions des deux courants qui existent et qui se neutralisent au sein de cette dernière. Lorsque certains porteurs, majoritaires ou non, réussissent tout de même à franchir la ZCE, cela engendrerait l'apparition des deux courants I_d de diffusion et I_s de saturation, qui sont contrôlés respectivement par la différence de population de porteurs libres des zones N et P, i.e. par un phénomène de diffusion, et par le champ électrique ξ qui siège aux bornes de la zone de déplétion. Cette situation est résumée par le diagramme de bandes énergétiques suivant (*Figure I-1-9*).

N.B. : Le courant de saturation est parfois dénommé par **courant de dérive**, ou **de migration**. Il s'agira du courant qui nous intéressera lors de la description de l'effet photovoltaïque au paragraphe suivant.

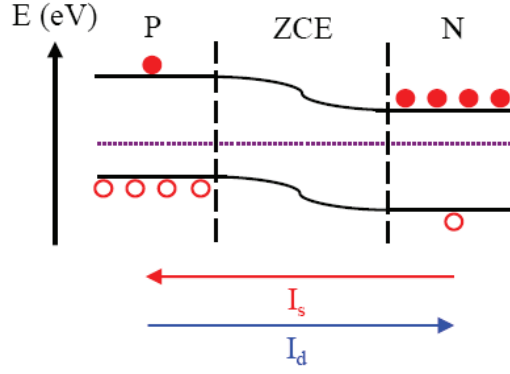


Figure I-1-9 : Etablissement des courants dans la jonction à l'équilibre

Le courant de saturation est contrôlé par le champ électrique ξ (en V.cm^{-1}), i.e. l'accélération des porteurs de charge libres entraînera des collisions avec les atomes du réseau cristallin et une vitesse de dérive constante sera rapidement atteinte. Son comportement va donc être dicté par la **loi d'Ohm généralisée** ^[8] :

$$J_s = \sigma \times \xi$$

$$|J_s| = J_{s,n} + J_{s,p} = \xi \times e \times (n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{Eqs. I-1-7})$$

J_s représente la **densité de courant de saturation** (en A.cm^{-2}), e la charge électrique élémentaire (en C), μ_i la **mobilité** des particules de type i (N ou P) (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Enfin n et p désignent toujours la concentration en porteurs libres (en cm^{-3}). Cela nous permet de définir également la formule empirique décrivant la **conductivité électronique** σ (en $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) comme indiqué par l'équation *Eq. I-1-8*. On note par ailleurs ρ , qui est l'inverse de la conductivité électronique, la **résistivité électronique** (en $\Omega.\text{cm}$). ^[8]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \times (n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{Eq. I-1-8})$$

Le courant de diffusion est contrôlé quant à lui par la différence de population de porteurs libres des zones N et P. Cette tendance à égaliser ces concentrations sera bien évidemment régie par la première **loi de Fick** qui, dans le cas unidimensionnelle, i.e. selon une échelle (Ox) en distance, nous permettra d'exprimer la formule littérale de la **densité de courant de diffusion** J_d (en A.cm^{-2}) ^[8] :

$$|J_d| = e \times \left(D_n \times \frac{dn}{dx} + D_p \times \frac{dp}{dx} \right) \quad (\text{Eq. I-1-9})$$

Les coefficients D_n et D_p représentent les **coefficients de diffusion** respectifs pour les électrons (n) et les trous (p) (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). Etant donnée qu'à l'équilibre les deux courants, et a fortiori les deux densités de courant, se neutralisent (relation d'Einstein), on peut alors en déduire l'expression de ces coefficients de diffusion en fonction de la mobilité, comme l'indique l'équation *Eq. I-1-10* suivante. ^[8]

$$D_{n,p} = \left(\frac{k_B T}{e} \right) \times \mu_{n,p} \quad (\text{Eq. I-1-10})$$

Avant d'aborder l'effet photovoltaïque au sein d'un tel dispositif, il est utile de décrire le comportement de l'homo-jonction PN hors équilibre, i.e. lorsque cette dernière est polarisée par l'intermédiaire d'une tension V_{app} appliquée à ses bornes. Deux types de polarisation sont possibles : la polarisation directe et la polarisation inverse.

Dans le cas d'une **polarisation directe**, la tension V_{app} se retrouve opposée à la tension V_0 existante aux bornes de la zone déplétion, i.e. celle qui correspond au champ électrique ξ . Ainsi, la polarisation dans le sens direct va favoriser le déplacement des porteurs libres majoritaires et va donc accroître le courant de diffusion au sein du dispositif. En termes de niveaux énergétiques, la diminution du champ électrique ξ , issu de l'application de la tension V_{app} qui s'oppose à ce dernier, se traduit par un dénivellement des niveaux de Fermi et une **diminution de la barrière d'énergie eV_0** comme l'indique le schéma suivant. ^[8]

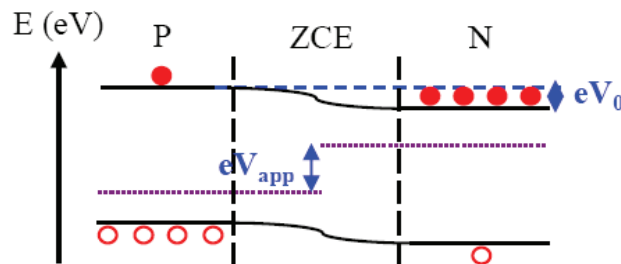


Figure I-1-10 : Polarisation directe de la jonction PN ($V_{app} > 0$)

Etant donné que le courant de saturation I_s est contrôlé par le champ électrique ξ , on peut s'attendre, au regard des équations (Eqs. I-1-7), à une diminution de ce courant. Or, il se trouve que la valeur du courant de saturation ne dépend que très peu de l'amplitude du champ électrique. Quel que soit l'accroissement ou la diminution du champ ξ , sa seule présence est suffisante pour contrôler le courant I_s , dont l'intensité dépend principalement du nombre de porteurs minoritaires qui parviennent jusqu'à la zone de déplétion. Ce nombre demeure inchangé, même après l'application d'une tension V_{app} quelconque, et le **courant de saturation reste constant**.

Dans le cas d'une **polarisation inverse**, la tension V_{app} se retrouve superposée à la tension V_0 , et cela engendrera un **blocage des porteurs libres majoritaires** de chaque zone, qui ne pourront plus franchir la barrière accrue d'énergie eV_0 . Cette fois-ci, l'application de la tension V_{app} se traduira également par un dénivellement des niveaux de Fermi, mais dans le sens opposé à celui d'une polarisation directe, comme l'illustre la *Figure I-1-11* ci-dessous. ^[8]

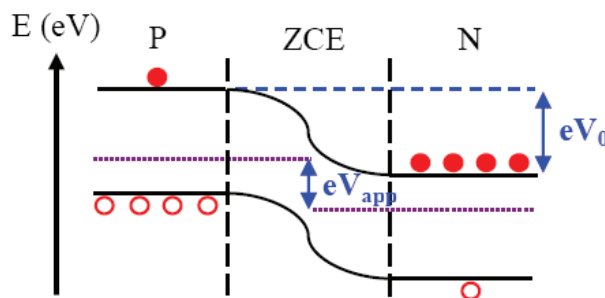


Figure I-1-11 : Polarisation inverse de la jonction PN ($V_{app} < 0$)

Même si la valeur du champ électrique est augmentée par cette polarisation en sens inverse, le courant de saturation demeure inchangé pour les mêmes raisons que précédemment.

Finalement, le comportement de la jonction PN en cas de polarisation correspond au comportement d'un composant électronique : la **diode**. En mode récepteur, la diode est un composant passif qui, en première approximation, peut être représentée par l'association d'un interrupteur K, d'un générateur de tension constante V_0 et d'une résistance ohmique R_s . Pour une polarisation en sens direct, c'est-à-dire pour une tension $V_{app} > V_0$, la diode est dite passante, i.e. interrupteur fermé. Pour une polarisation en sens inverse, donc pour $V_{app} < V_0$, la diode est dite bloquée, i.e. interrupteur ouvert. La **caractéristique I-V** correspondante est présentée sur la *Figure I-1-12* suivante. [8]

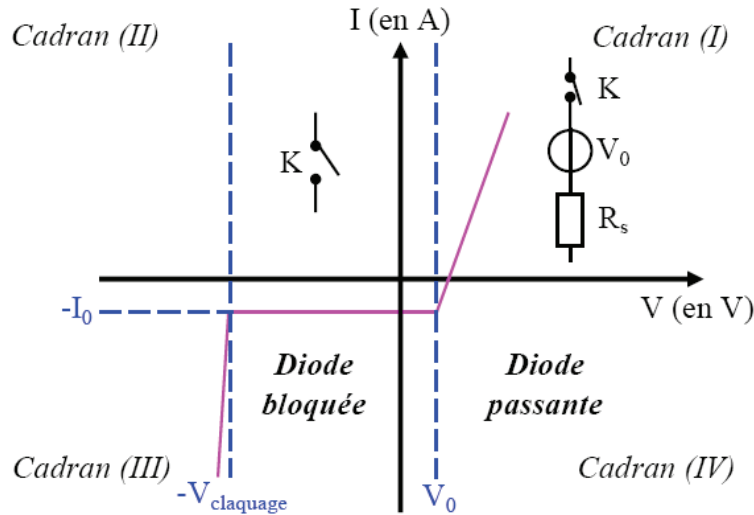


Figure I-1-12 : Caractéristique I-V simplifiée d'une diode

La tension V_0 sera désormais dénommée par le terme **tension de seuil**, et le courant de saturation I_s , qui correspond à la valeur constante du courant en polarisation inverse, sera symbolisé par I_0 , qui correspondra au courant d'obscurité dans la description des cellules solaires photovoltaïques. Ce courant englobera à la fois le courant de saturation et le courant dû à l'agitation thermique. La densité de courant associée à ce courant I_0 sera symbolisée par J_0 , la **densité de courant d'obscurité**. Il existe une seconde tension de seuil, appelée **tension de claquage** $V_{claquage}$, en dessous de laquelle la jonction PN subit un effet d'avalanche qui conduit irrémédiablement à sa destruction.

Si l'on s'intéresse à la caractéristique réelle de la diode, on montre que l'expression du courant, en convention récepteur (composant passif), est de la forme suivante :

$$I = I_0 \times \exp\left(e \times \frac{(V + R_s I)}{\alpha_i k_B T} - 1\right) \quad (Eq. I-1-11)$$

Le coefficient α_i , qui demeure sans dimension, représente **l'écart à l'idéalité** de la caractéristique du composant concerné. Sa valeur est comprise entre 1 et 2.

I-1-3 – Effet photovoltaïque (PV) au sein d'une jonction PN

L'énergie renouvelable utilisée pour produire l'effet photovoltaïque est le **rayonnement solaire**. Le soleil, d'un point de vue astronomique, n'est qu'une petite étoile de 696000 km de rayon. Mais l'énergie qu'elle dégage sous forme de **rayonnement électromagnétique**, dû aux réactions de fusion thermonucléaires qui ont lieu au sein de son noyau, est pharaonique.

La Terre, qui est située à une distance approximative de 150 millions de kilomètres de cet astre, n'intercepte qu'une toute petite fraction de cette énergie qui correspond par an à environ 1,5 millions de TWh, soit 10000 fois la consommation énergétique humaine annuelle. On peut remarquer que les écosystèmes assurant notre symbiose, i.e. utilisant le phénomène de photosynthèse, n'utilise que 0,24% de cette énergie offerte. Le soleil ne dégage pas toute son énergie sur une seule longueur d'onde, mais sur toute une gamme s'étalant du domaine ultraviolet jusqu'au domaine infrarouge lointain comme l'illustre la *Figure I-1-13*.^[9]

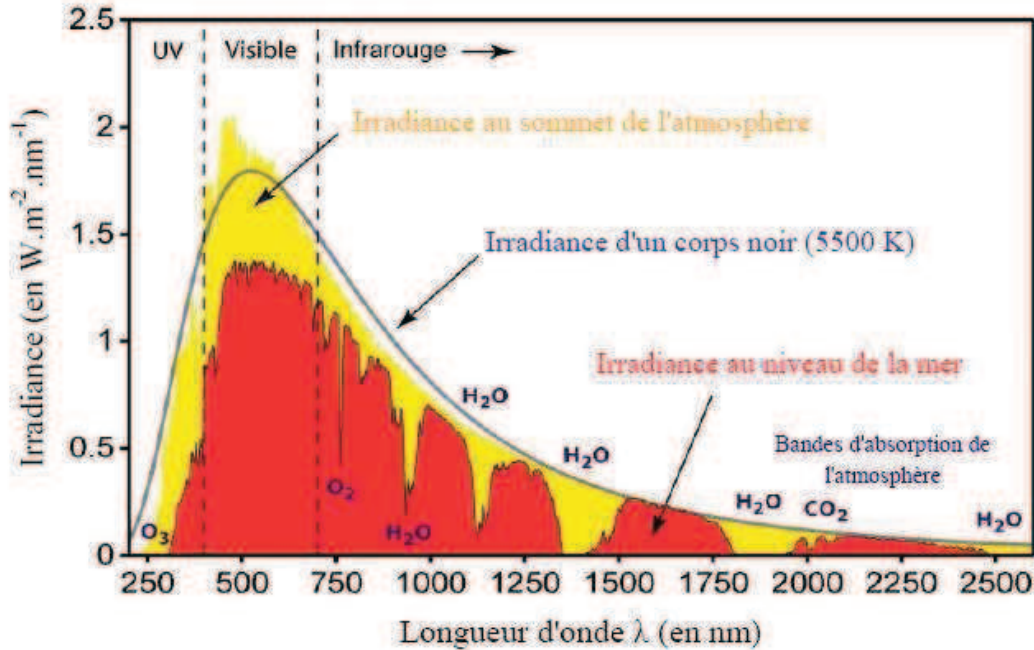


Figure I-1-13 : Spectre de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde^[10]

Comme l'indique son **spectre d'émission**, on peut considérer le soleil comme étant un **corps noir** à la température de 5800 K, mais le rayonnement offert sur Terre n'est pas complet. En effet, celui-ci dépend également des interactions avec l'atmosphère : ainsi, environ 30% de l'énergie est réfléchi, et de nombreuses atténuations sur certaines longueurs d'ondes ont lieu à cause des phénomènes de diffusion et d'absorption de différentes molécules de gaz ou d'aérosol, dont les plus actives sont l'ozone O₃, le dioxygène O₂ et l'eau H₂O. On trouvera également le di-azote N₂, l'argon Ar et les gaz carboniques. Le rayonnement au sol sera donc fonction de la composition et de l'épaisseur d'atmosphère traversée, c'est pourquoi, afin d'en tenir compte tout en considérant également la position du soleil au cours de la journée et des saisons, on définit un coefficient *m*, adimensionnel, appelé **masse atmosphérique (m)**, ou encore **nombre d'air masse (AM)**, de la façon suivante^[9] :

$$m = \frac{P}{P_{atm} \times \sin(A)} \times \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \quad (Eq. I-1-12)$$

P représente la pression (en bars), *P_{atm}* la pression atmosphérique (*P_{atm}* = 1,013 bar), *A* l'élévation du soleil sur l'horizon (en °), *z* l'altitude concerné (en km) et *z₀* l'épaisseur verticale moyenne de l'atmosphère terrestre (*z₀* = 7,8 km). Lorsque l'on se trouve hors atmosphère, on se trouve dans les conditions dites AM0. Au sol, dès lors que le soleil est au zénith, on se trouve en conditions AM1, et pour un soleil à *A* = 30°, on se retrouve en conditions AM2.

Le spectre de référence qui permettra de caractériser et de comparer les performances des cellules solaires photovoltaïques sera un **spectre AM1,5**, pour une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} , et une température ambiante de 25°C . Cela correspond à un rayonnement solaire ayant traversé 1,5 épaisseurs d'atmosphères de composition moyenne standard, et pour une position du soleil au sol de $A = 41.8^\circ$. Ce spectre de référence est représenté sur le graphique suivant, où $M_{(\lambda)}$, représentant l'irradiance (en $\text{W.m}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$), est fonction à la fois de la longueur d'onde λ (en μm) et de l'énergie E (en eV).

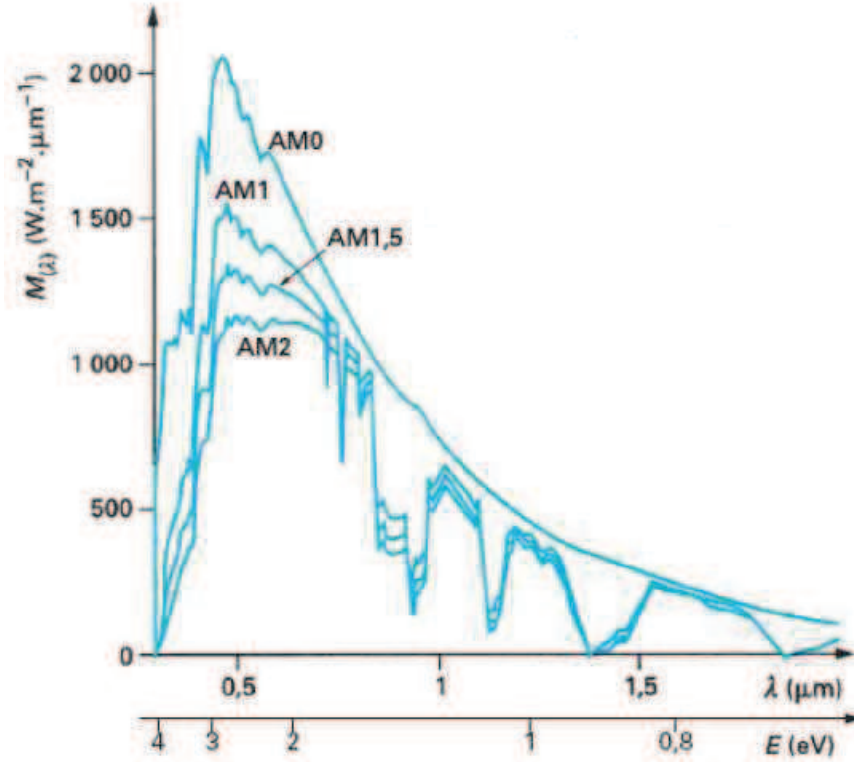


Figure I-1-14 : Spectres de référence de l'irradiance en fonction de la longueur d'onde ^[9]

Le rayonnement solaire étant polychromatique, puisqu'il constitue un spectre à part entière, cela induit qu'à chaque longueur d'onde est associé un **photon**, le corpuscule médiateur du rayonnement électromagnétique. Chaque photon porte une énergie E définie de la façon suivante :

$$E = h\nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{Eq. I-1-13})$$

Dans cette expression, E est exprimée en Joule, h désigne la constante de Planck (en J.s), c la vitesse de la lumière (en m.s^{-1}), ν la fréquence (en Hz) et λ la longueur d'onde (en m). On notera que E est inversement proportionnelle à la longueur d'onde, d'où l'échelle décroissante d'énergie sur la *Figure I-1-14*. Afin d'exprimer E en électronvolts (eV), on utilisera l'expression numérique suivante :

$$E = \frac{1,2419}{\lambda} \quad (\text{Eq. I-1-14})$$

N.B. : La longueur d'onde dans l'expression (Eq. I-1-14) s'exprime en micromètre (μm) afin d'obtenir un numérateur simplifié.

On a vu précédemment que, pour un matériau semi-conducteur, si des électrons de valence acquéraient une énergie suffisamment élevée, ils pouvaient se retrouver dans la bande de conduction et ils créaient de fait des paires électron/trou. Ainsi, les photons se manifestant dans le rayonnement électromagnétique solaire peuvent être à l'origine d'un tel apport d'énergie. L'**absorption** d'un photon d'énergie $h\nu$ par un matériau semi-conducteur conduisant à la formation d'une paire électron/trou, vouée à la création d'un courant électrique, décrit un phénomène physique que l'on nomme **effet photovoltaïque** (PV).

Cette absorption énergétique va bien évidemment être régie par la valeur de l'**énergie de gap** E_g du matériau concerné. On peut ainsi définir trois cas de figure en ce qui concerne une lumière polychromatique comme celle émise par le soleil. Ces trois possibilités sont résumées sous forme de diagrammes d'énergie simplifiés (*Figure I-1-15*).

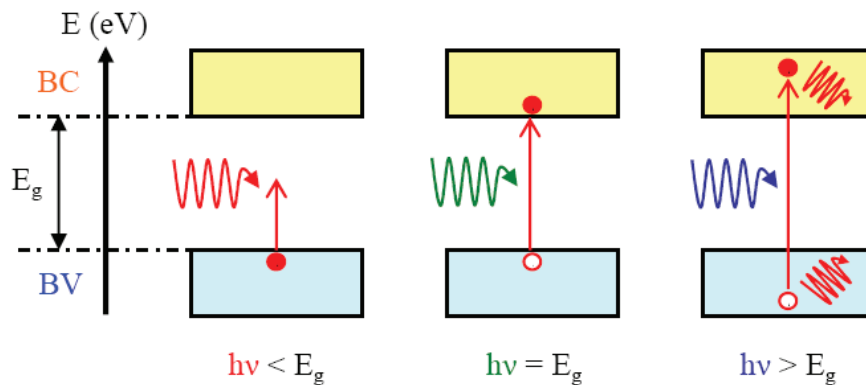


Figure I-1-15 : Absorption de différents photons par un matériau semi-conducteur

La première possibilité décrite sur le schéma correspond aux photons portant une énergie inférieure à l'énergie de gap E_g . Dans ce cas, l'énergie acquise par les électrons de valence est insuffisante pour qu'ils puissent se situer sur les niveaux énergétiquement permis de la bande de conduction. Ainsi, tous les photons ayant une énergie inférieure à E_g ne seront pas convertis en paires électron/trou et ne pourront par conséquent pas participer à l'établissement du courant photovoltaïque final.

La seconde possibilité correspond au cas idéal où l'énergie $h\nu$ du photon est égale à l'énergie de gap. Pour de telles conditions, les électrons de valence acquièrent suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction et une paire électron/trou est créée. L'énergie de gap définit ainsi la limite énergétique pour le phénomène d'absorption et cela permet d'associer à cette valeur E_g une **longueur d'onde de coupure** λ_c définie par la formule suivante.

$$\lambda_c = \frac{h \times c}{E_g} \quad (\text{Eq. I-1-15})$$

Enfin, la dernière possibilité conduit au cas où l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de gap. Dans ce cas, la conversion des photons en paires électron/trou (e^-/h^+) est possible, mais une partie de l'énergie absorbée est dissipée sous forme de **phonon**, i.e. le quanta d'énergie de vibration dans un solide cristallin qui est le corpuscule équivalent du photon en physique du solide, qui entraîne une vibration du réseau atomique et donc son échauffement. Cet excès d'énergie dissipée représente donc une perte d'énergie qui ne participera pas non-plus à l'établissement du courant photovoltaïque attendu. Ce phénomène physique d'échauffement du matériau est appelé **thermalisation**.

Sur l'ensemble du spectre solaire, les trois cas de figure précédent définiront trois zones, dont deux ne seront malheureusement pas exploitées : celle qui correspond à $h\nu < E_g$, et la partie supérieure de la zone correspondant à $h\nu > E_g$, qui correspond aux pertes par thermalisation. Ces zones sont représentées sur la *Figure I-1-16* dans laquelle la puissance et le nombre de photons sont en unités arbitraires.

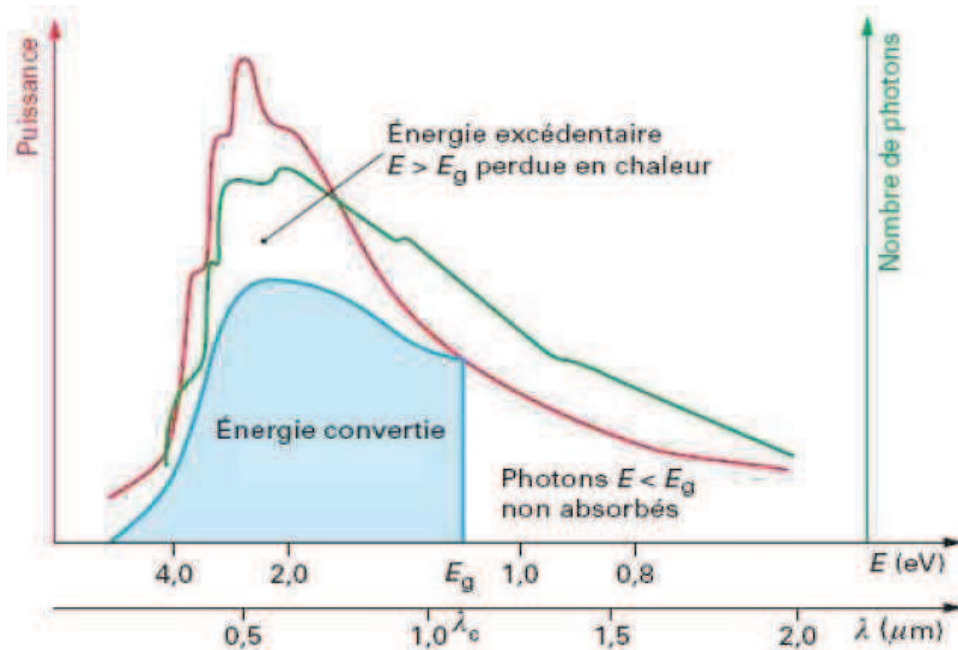


Figure I-1-16 : Diagramme schématisant la conversion ou non des photons en paires e^-/h^+ [9]

L'excédent d'énergie absorbée n'est pas le seul phénomène conduisant au processus d'émission de phonons. En effet, si l'on raisonne avec les diagrammes d'énergie réels, on se rend compte qu'il existe deux types de gaps pour les matériaux semi-conducteurs, le **gap direct** et le **gap indirect**. Les deux situations sont illustrées par la *Figure I-1-17* ci-après.

L'absorption et la conversion d'un photon en paire électron/trou comme décrit précédemment correspond à un matériau à gap direct, c'est-à-dire la correspondance du point énergétiquement le plus élevé de la bande de valence avec celui le moins élevé de la bande de conduction pour un nombre d'onde k donné. Ainsi, le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait directement.

Un matériau à gap dit indirect possède un décalage Δk entre ces deux points énergétiques. Pourtant, le passage de l'électron vers la bande de conduction se fera tout de même entre ces deux points et non par un point situé énergétiquement plus haut pour un même k . Cet écart sera remédié par la mise en jeu d'un phonon, qui permettra à l'électron, après l'absorption d'une quantité d'énergie équivalente à E_g , de s'approprier une quantité de mouvement et d'atteindre la bande de conduction.

A titre indicatif, le silicium, qui est le semi-conducteur le plus répandu dans le domaine photovoltaïque, possède un gap indirect, alors que le di-séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS), matériau semi-conducteur prometteur dans la filière couches minces, possède un gap direct. D'ailleurs, le coefficient d'absorption d'un matériau à gap direct est nettement plus important que celui d'un matériau à gap indirect, ce qui constitue un avantage technologique important comme on le verra par la suite.

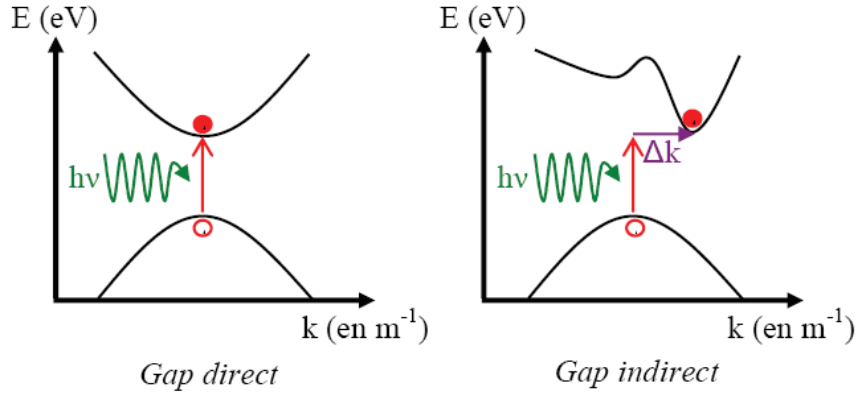


Figure I-1-17 : Exemples de spectres énergétiques de matériaux semi-conducteurs ^[11]

On a vu précédemment que seule une partie du spectre solaire incident pouvait être utilisée pour la conversion énergétique des photons en paires électrons/trous. A ces pertes de conversion vont s'ajouter d'autres **pertes d'origine électronique**, telles que les pertes dues aux différents processus de recombinaisons, aux courants de fuite, ou encore au facteur et aux chutes de tension. Les trois derniers types de pertes seront traités ultérieurement.

En ce qui concerne les **processus de recombinaisons** dans un solide cristallin, on peut en distinguer trois principaux ^[8] :

- Les recombinaisons dues aux **désexcitations radiatives** électroniques, i.e. des électrons ayant réémis l'énergie incidente qu'ils venaient d'absorber, toujours sous forme de rayonnement électromagnétique, mais pas spécifiquement à la même longueur d'onde. Ce phénomène a lieu plus rapidement dans les matériaux à gap direct.
- Les recombinaisons dues au **processus Auger** : des électrons de valence situés sur des orbitales moléculaires plus basses peuvent venir combler un trou (porteur libre) laisser par un électron passé dans la bande de conduction. Un nouveau trou (porteur libre) est créé, mais à plus basse énergie, ce qui se traduit à nouveau par un phénomène de thermalisation dissipant la différence d'énergie sous forme de chaleur au réseau cristallin. Ce phénomène est accentué dès lors que le dopage est important.
- Les recombinaisons mettant en jeu les pièges dits de **Shockley-Read-Hall (SRH)**. Au même titre que les dopants entraînent l'apparition de niveaux énergétiquement permis dans le gap du matériau concerné, des impuretés cristallines peuvent également créer ce genre de niveaux énergétiques. Cela peut conduire à la neutralisation de l'excitation électronique, i.e. l'absorption d'un photon, et donc peut empêcher la création d'une paire électron/trou.

Avec la génération de paires électron/trou, la jonction PN étudiée précédemment se retrouve bien évidemment hors équilibre. Le courant total n'est pas nul, et a fortiori la densité de courant totale non-plus. Les expressions des densités de courant de porteurs libres, i.e. les électrons (e^-) et les trous (h^+), minoritaires et majoritaires, sont indiquées ci-dessous ^[8] :

$$\begin{aligned} J_{e^-} &= -e \cdot n \cdot \mu_n \cdot \xi + e \cdot D_n \times \frac{dn}{dx} \\ J_{h^+} &= e \cdot p \cdot \mu_p \cdot \xi - e \cdot D_p \times \frac{dp}{dx} \end{aligned} \quad (\text{Eqs. I-1-16})$$

En raisonnant sur un élément de volume du matériau étudié, de profondeur dx , on peut démontrer les équations de continuité suivantes, où G représente le **taux net de génération** des porteurs libres sous l'action d'un flux lumineux (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), et U le **taux net de recombinaison** de ces porteurs libres (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) [8] :

$$\begin{aligned} \frac{1}{e} \times \frac{dJ_{h^+}}{dx} &= G - U \\ -\frac{1}{e} \times \frac{dJ_{e^-}}{dx} &= G - U \end{aligned} \quad (\text{Eqs. I-1-17})$$

Le taux net de génération dépend de la profondeur de pénétration x (en cm) des photons incidents et du **coefficient d'absorption** α (en cm^{-1}) du matériau, qui est lui-même fonction de la longueur d'onde λ du photon $h\nu$ incident. Si l'on considère le cas théorique où un photon n'engendre qu'une seule paire électron/trou, alors le taux de génération net G suit une loi de type **Beer-Lambert** :

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda) \cdot N_0(\lambda) \times \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (\text{Eq. I-1-18})$$

N_0 représente le nombre de photons incidents (en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). On peut constater que la génération de paires électron/trou est maximale à la surface d'exposition. De façon générale, pour simplifier les équations I-1-17 précédentes, on a tendance à ne pas considérer U , qui représente un lot de phénomènes parasites. On tient compte des phénomènes de recombinaison par l'intermédiaire du facteur d'idéalité n , vu au *paragraphe I-1-1* dans l'équation caractéristique réelle du courant circulant dans la diode (Eq. I-1-11), et a fortiori dans une cellule solaire. Si $n = 1$, alors les phénomènes de recombinaisons sont négligeables. Dans le cas contraire, n est compris généralement entre 1 et 2, et plus n est grand, plus les phénomènes de recombinaisons ont lieu.

Une fois la paire électron/trou créée, les porteurs de charge libre doivent être séparés pour pouvoir être collectés par les électrodes de la cellule photovoltaïque. Ce rôle sera assuré par la zone de déplétion et ses alentours. En effet, le champ électrique ξ qui règne à ses bornes va engendrer une accélération des porteurs libres créés par l'absorption des photons, et va conditionner leurs déplacements de la même manière que les porteurs libres minoritaires déjà présents dans la jonction PN. Ainsi, le **courant photovoltaïque** créé, noté I_{ph} , sera assimilable à un courant s'additionnant au courant de saturation I_s , i.e. I_0 . La densité de courant associé à ce courant photovoltaïque sera notée J_{ph} par la suite. Il faut noter que seules les paires électron/trou se formant dans ou à proximité de la zone de déplétion participe à l'établissement de ce courant I_{ph} . Les paires électron/trou se formant dans les zones N et P de la jonction subissent des recombinaisons inévitables, car la durée de vie des porteurs libres, notée τ (en s), est beaucoup trop faible pour que les porteurs libres puissent migrer jusqu'à la ZCE. Ainsi, la **largeur de la zone de déplétion** sera d'une importance capitale sur le rendement de conversion des photons en paires e^-/h^+ . Etant donné que les recombinaisons dues au processus Auger s'accroissent dès lors que le dopage augmente, on aura tout intérêt à avoir une zone de déplétion formée dans un matériau faiblement dopé, de l'ordre de quelques p.p.m., i.e. partie par million ($\approx 10^{-6}$), ce qui est souvent obtenu pour la zone type P. En contrepartie, afin d'obtenir un champ électrique suffisamment efficace, on aura une zone type N fortement dopée, c'est-à-dire quelques centaines de p.p.m.. De cette façon, la zone de déplétion sera **asymétrique**, et s'étendra beaucoup plus dans la zone type P faiblement dopée.

Cette asymétrie se justifie mathématiquement par les équations suivantes, où W représente la largeur totale de la zone de déplétion (en cm), W_N (en cm) la longueur intermédiaire de la ZCE dans la zone de type N, W_P la longueur intermédiaire de la ZCE dans la zone de type P, et ϵ la permittivité électrique du matériau (en C.V⁻¹.cm⁻¹). [8]

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot V_0}{e} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} = W_N + W_P$$

$$W_N = W \times \frac{N_D}{N_D + N_A} \quad (\text{Eqs. I-1-19})$$

$$W_P = W \times \frac{N_A}{N_D + N_A}$$

En effet, si N_A est très faible devant N_D , alors W_P sera très grande devant W_N et la zone de déplétion s'étendra principalement dans la zone de type P. Par conséquent, la zone de type N assure uniquement la formation de la jonction PN permettant la séparation des charges et n'intervient pas, ou peu, dans la conversion photovoltaïque, c'est pourquoi on la dénomme souvent par le terme de **couche tampon**.

Dans le cas où l'on néglige toute forme de pertes électroniques, l'équation de la densité de courant J résultante de l'effet photovoltaïque au sein de la jonction PN s'écrit de la façon suivante en mode récepteur (Cf. Eq. I-1-11, p. 17) [8] :

$$J = J_0 \times \left(\exp\left(\frac{e \cdot V}{k_B T}\right) - 1 \right) - J_{ph} \quad (\text{Eqs. I-1-20})$$

$$J_{ph} = e \times G \times (W + L_N + L_P)$$

L'expression de J_{ph} dépend bien évidemment du taux net de génération de paires électron/trou G , de la largeur de la zone de déplétion W , mais aussi des zones de proximité de la ZCE, qui sont représentées par les deux longueurs L_N et L_P (en cm), respectivement pour les zones de type N et de type P. Dans ces zones de proximité, les porteurs libres générés ont une durée de vie suffisamment élevées pour migrer jusqu'à la zone de déplétion et être à leur tour accélérées par le champ électrique ξ . Ces deux longueurs (Eq. I-1-21) vont donc dépendre à la fois de la durée de vie τ des porteurs libres, mais également des coefficients de diffusions définies précédemment (Eq. I-1-10). Ces phénomènes sont résumés sur la Figure I-1-18.

$$L_{N,P} = \sqrt{D_{n,p} \times \tau_{N,P}} \quad (\text{Eq. I-1-21})$$

Si l'on considère désormais l'équation régissant le courant réel I (associé à J), i.e. en tenant compte des pertes électroniques telles que les phénomènes de recombinaison, les courants de fuite, les chutes de tension, ou encore le facteur de tension, on obtient en mode générateur, i.e. en composant actif qui délivre une puissance électrique [8] :

$$I = I_{ph} - I_0 \times \exp\left(\frac{e \cdot (V + R_s I)}{n k_B T}\right) - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{Eq. I-1-22})$$

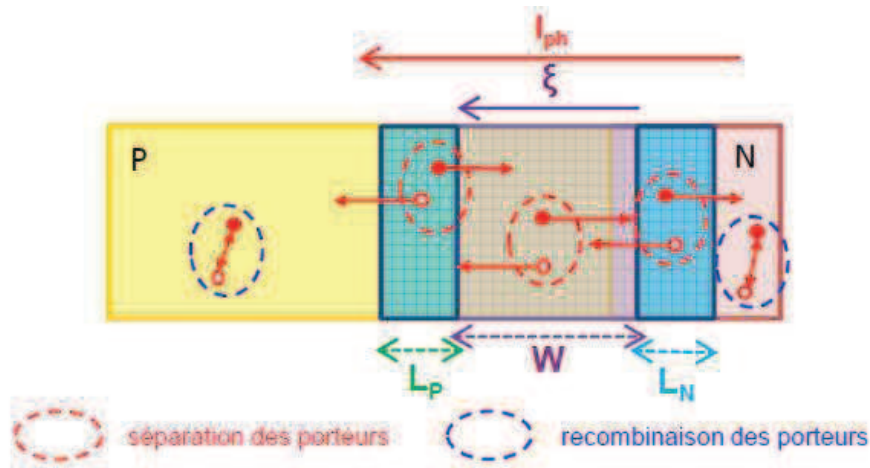


Figure I-1-18 : Schéma récapitulatif de l'exploitation ou non des paires e^-/h^+ formées pour générer le courant photovoltaïque dans une jonction PN

Dans l'équation Eq. I-1-22, R_s et R_{sh} représentent respectivement les **résistances série** et **parallèle (shunt)** (en Ω). Ces résistances sont présentes dans l'expression du courant I , et a fortiori dans l'expression de la densité de courant J associée, pour modéliser à la fois les courants de fuite, les chutes de tension, mais aussi le facteur de tension, qui correspond à une diminution de la **tension maximale** V_g pouvant être délivrée aux bornes de la jonction PN, qui est théoriquement égale à :

$$V_g = \frac{E_g}{e} \quad (\text{Eq. I-1-23})$$

Le facteur d'idéalité n tenant compte des phénomènes de recombinaison des paires électron/trou, on peut obtenir à partir de cette équation Eq. I-1-22 le schéma équivalent de l'effet photovoltaïque au sein d'une jonction PN (Figure I-1-19). On obtiendra celui d'une **cellule photovoltaïque** à partir du moment où l'on munit la jonction PN d'électrodes pour collecter le courant électrique. Le courant I_{ph} généré par l'exposition de la cellule au rayonnement solaire sera modélisée par un générateur de courant, la jonction PN elle-même par son composant caractéristique, c'est-à-dire une diode, et les résistances R_s et R_{sh} par des résistances ohmiques placées en série et en parallèle.

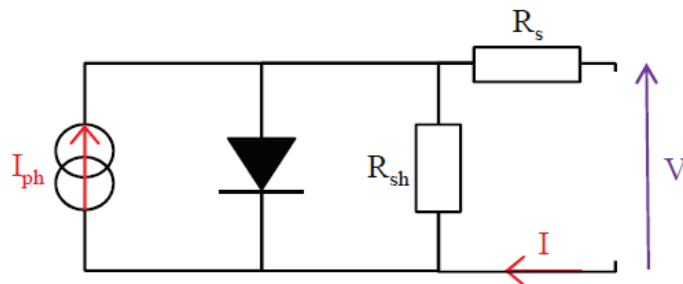


Figure I-1-19 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Si l'on trace la **caractéristique J-V** d'une cellule photovoltaïque en convention générateur, on obtient le graphique représenté sur la Figure I-1-20 ci-après (courbe rose). On notera que plus R_s est faible et R_{sh} élevée, meilleures seront les performances de la cellule, puisque les pertes d'origine électronique sont théoriquement réduites, et la caractéristique J-V tendra à être idéale (courbe bleue).

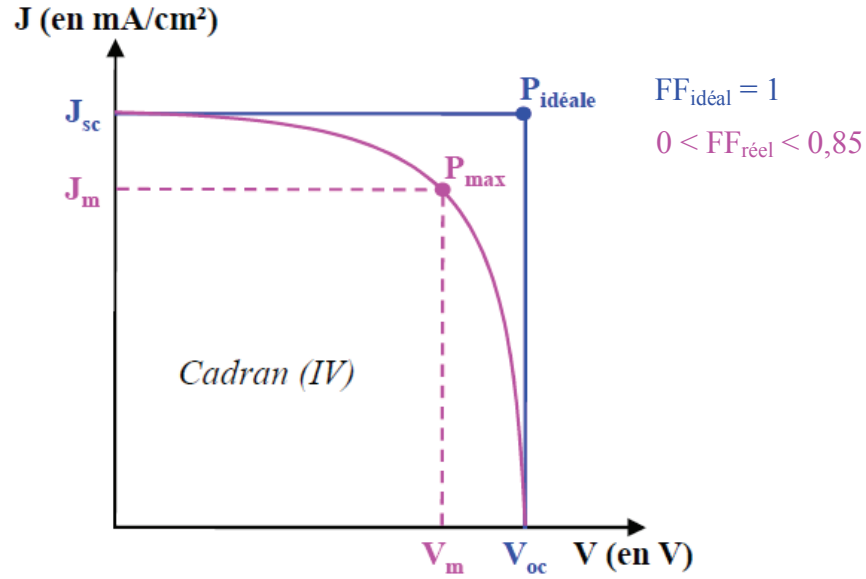


Figure I-1-20 : Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque (mode générateur)

La caractéristique J-V idéale, qui correspond à une résistance série nulle et une résistance parallèle très grande, peut être perçue tout simplement comme un générateur parfait de tension quelque soit le courant de fonctionnement, et comme un générateur parfait de courant quelque soit la tension de fonctionnement.

Plusieurs grandeurs très importantes pour la caractérisation des cellules photovoltaïques découlent de cette caractéristique. En effet, si l'on analyse la cellule en court-circuit, c'est-à-dire pour une tension V nulle, on obtient alors une valeur de **densité de courant de court-circuit** J_{sc} . De même, pour une densité de courant J nulle, on se retrouve avec une valeur de **tension de circuit ouvert** V_{oc} . Ces deux grandeurs représentent les valeurs idéales respectives de densité de courant et de tension que peut posséder la cellule photovoltaïque. Elles peuvent dépendre d'un grand nombre de paramètres physiques, dont l'impact de certains sera brièvement décrit par la suite, mais la valeur de l'énergie de gap du matériau concerné E_g est probablement le facteur prépondérant de leur conditionnement. Plus E_g est grande, plus V_{oc} sera grande, puisqu'en règle générale, $eV_{oc} \approx 0,5 \times E_g$.^[9] En revanche, J_{sc} subira l'effet inverse à partir de $E_g \approx 2$ eV, puisque le nombre de photons incidents dans le spectre solaire diminue à partir de cette valeur (Cf. Figure I-1-16).

L'obtention simultanée des valeurs de V_{oc} et de J_{sc} , qui conduisent donc à une valeur de **puissance surfacique idéale** $P_{idéal}$ (en mW/cm²), ne sont obtenues que dans le cas où la cellule est idéale, ce qui n'est jamais le cas. Le **point de puissance surfacique maximale** P_{max} (en mW/cm²), i.e. le meilleur compromis obtenu entre tension et densité de courant, permet de définir les valeurs de **tensions** V_m et de **densités de courant** J_m **maximales** réelles de la cellule. Traditionnellement, on détermine ces valeurs en traçant la puissance électrique surfacique délivrée P (en mW/cm²) en fonction de la tension V (en V) (Figure I-1-21).

Afin de caractériser l'idéalité de la caractéristique J-V, on définit un facteur adimensionnel appelé **facteur de forme FF** (*Fill Factor*), compris entre 0 et 1, de la façon suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{idéal}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (Eq. I-1-24)$$

Afin de déterminer le rendement de la cellule photovoltaïque, on définit le **rendement η** , compris entre 0 et 1, de la façon suivante :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{incidente}}} = \frac{V_m \times J_m}{P_{\text{incidente}}} \quad (\text{Eq. I-1-25})$$

$P_{\text{incidente}}$ représente la **puissance lumineuse incidente** (en mW/cm²). En règle générale, pour permettre la comparaison entre les différentes cellules caractérisées, cette valeur est fixée à 100 mW/cm² en spectre AM1,5.

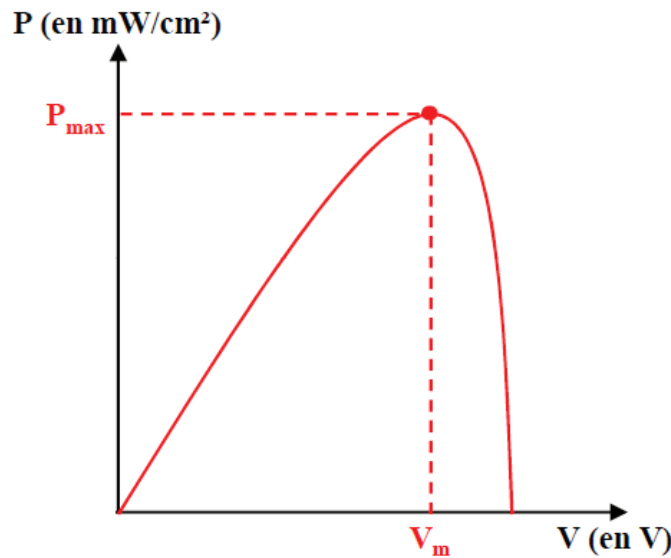


Figure I-1-21 : Détermination du point de puissance maximale (mode générateur)

Le système rassemblant les équations I-1-18, I-1-20 et I-1-22 nous indique clairement que la densité de courant maximale délivrée dépend proportionnellement de la puissance lumineuse incidente, puisque $N_0(\lambda)$, le nombre de photons incidents, croît avec $P_{\text{incidente}}$. En revanche, la tension de circuit ouvert V_{oc} n'est que peu sensible à l'augmentation de $P_{\text{incidente}}$, avec une dépendance logarithmique théoriquement liée à la densité de courant photovoltaïque générée J_{ph} .

De nombreux paramètres peuvent influencer les performances d'une cellule photovoltaïque, tels que l'angle d'incidence du rayonnement incident, les pertes liées à la connexion de plusieurs cellules entre elles, ou encore la nature de la couche anti-réfléchissante ajoutée au dispositif final. Mais ces facteurs d'influence ne seront pas étudiés ici car le dispositif final, i.e. **module photovoltaïque**, ne sera pas étudié par la suite.

Cependant, parmi ces paramètres, la **température** de la cellule lors de son exposition au rayonnement solaire et aux autres conditions expérimentales a un impact qui se révélera intéressant pour la suite de ce chapitre. En effet, pour les cellules photovoltaïques à jonction PN comme décrites précédemment, l'augmentation de la température engendre certes une légère augmentation de la densité de courant, mais surtout une diminution assez importante de la tension maximale délivrée, puisque l'énergie de gap E_g , et a fortiori V_{oc} et V_m , décroît quand T augmente (Cf. Eq. I-1-3). A titre indicatif, une cellule photovoltaïque à base de

silicium peut perdre jusqu'à 0,35 % de puissance par degré Celsius, soit environ 20 % de pertes en puissance pour une élévation de 60°C de la température de la cellule.

Le rendement η d'une cellule photovoltaïque ne doit pas être confondu avec le **rendement quantique externe EQE** (External Quantum Efficiency) qui correspond au rapport du nombre d'électrons collectés sur la quantité de photons incidents à une longueur d'onde donnée. Ce rendement EQE permet de quantifier les pertes photoniques dues à l'absorption des couches supérieures et aux réflexions ayant lieu à leurs interfaces. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, que l'on abordera par la suite, on parlera d'**IPCE** (Incident Photon to electron Conversion Efficiency), mais il s'agit de la même grandeur adimensionnelle.

I-2 – La filière photovoltaïque dans tous ces états

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art actuel de la filière photovoltaïque. Les différentes technologies, qu'elles soient matures ou encore en voie de recherche et de développement, seront énumérées et décrites aussi bien en termes technico-économiques qu'au niveau des différents principes fondamentaux de fonctionnement.

I-2-1 – L'omniprésence d'un matériau : le silicium

Les cellules solaires photovoltaïques à base de silicium furent les premières à être employées pour générer du courant électrique, notamment pour les grands débuts de l'aérospatial dans les années 1960 et 1970. Le **silicium** est un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, présent sous forme d'oxydes, ce qui fait de lui un élément semi-conducteur très apprécié du domaine photovoltaïque, mais aussi de l'industrie microélectronique. Aujourd'hui, près de 95 % des cellules photovoltaïques commercialisées sont à base de silicium, cristallin ou non (*Figure I-2-1*).

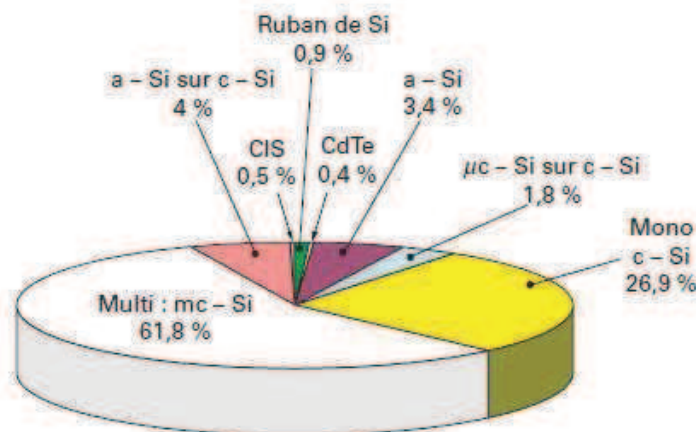


Figure I-2-1 : Répartition des parts de marché des principales cellules photovoltaïques ^[12]

Comme cela a été indiqué dans l'introduction de ce mémoire, la consommation mondiale d'énergie explose. En conséquence, la capacité photovoltaïque développée croît exponentiellement. Les chiffres relatant la part de production en puissance des filières photovoltaïques dans le monde est représentée sur la *Figure I-2-2* suivante.

On peut constater sur la *Figure I-2-1* que la filière silicium englobe plusieurs technologies. La technologie silicium amorphe (a-Si) sera abordée dans le paragraphe suivant, traitant plus principalement de la filière couches minces. La technologie prépondérante demeure le silicium **poly-cristallin** (petits grains) et **multi-cristallin** (gros grains), juste devant la technologie du silicium **monocristallin**. Les cellules photovoltaïques fabriquées à partir de ce matériau fonctionnent typiquement comme cela a été décrit dans le *paragraphe I-1-1*, car il s'agit d'une homo-jonction à gap indirect. La principale différence entre ces deux premières technologies réside principalement dans le rapport performances/prix des dispositifs. En effet, si les cellules au silicium monocristallin peuvent atteindre des rendements légèrement supérieur à 25 %, leur prix demeure plus important. Les cellules au silicium poly-cristallin peuvent fournir des rendements maximaux d'un peu moins de 22 %. D'autres technologies secondaires ont su se développer et trouver des niches commerciales tels que les couches microcristallines (μc-Si) ou le silicium ruban, qui présentent l'avantage de consommer moins

de matière première lors de la conception. ^[13] La *Figure I-2-3* résume les performances obtenues pour les différentes technologies existantes.

Les procédés de synthèse associés aux technologies silicium sont des procédés s'apparentant à des méthodes métallurgiques, qui consistent généralement à tirer des lingots (ou rubans) monocristallins ou poly-cristallins à partir de silicium fondu et purifié. Nous ne développerons pas le principe de ces procédés qui sont relativement éloignés du procédé que nous aborderons au cours des études expérimentales. Néanmoins, on peut pointer du doigt l'aspect souvent énergivore de ces techniques, qui induisent sur les technologies photovoltaïques finales des Bilans Carbone[®] mitigés.

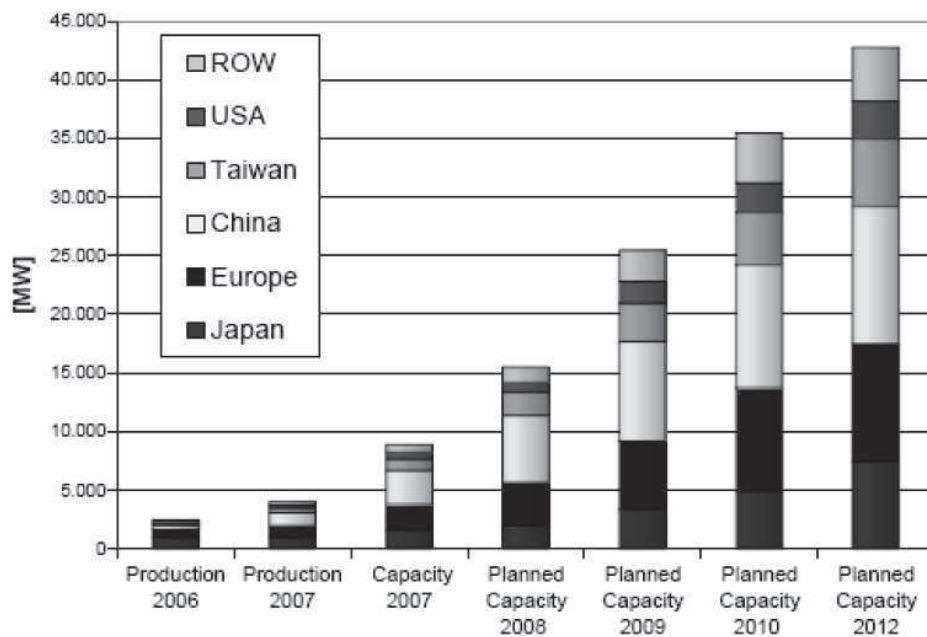


Figure I-2-2 : Répartition de la production mondiale du domaine photovoltaïque ^[14]

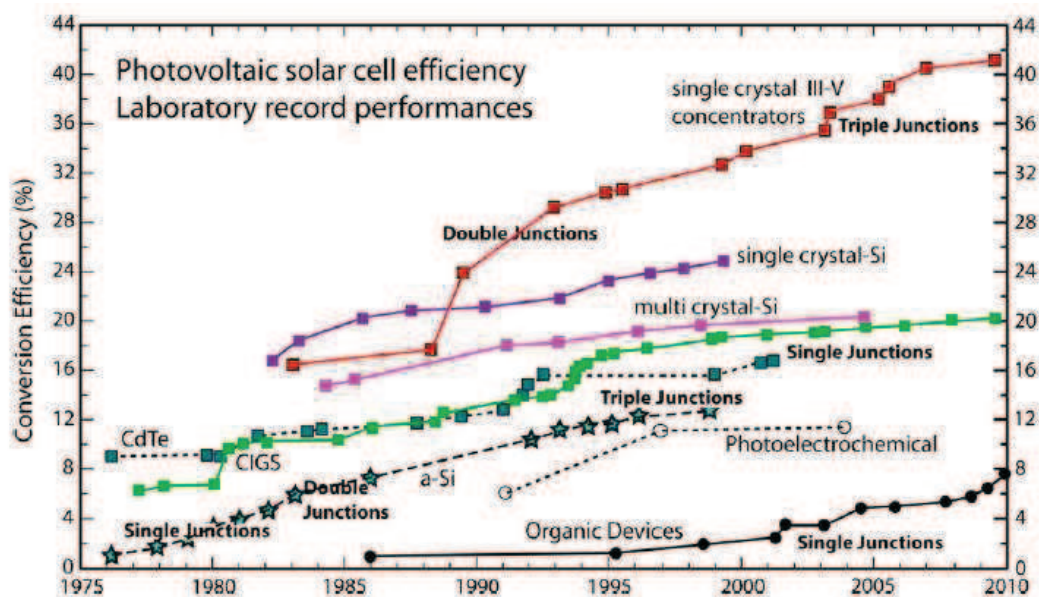


Figure I-2-3 : Récapitulatif des meilleures performances obtenues pour les technologies commercialisées ou non ^[15]

Le second point négatif de la filière silicium est sa difficulté à prendre en charge un recyclage efficace des panneaux solaires arrivant en fin de vie (15 ans). Malgré cela, la filière silicium est et restera la filière prépondérante du domaine photovoltaïque.

I-2-2 – L'émergence de la filière couches minces

Les cellules photovoltaïques à base de silicium possèdent une couche absorbante, i.e. une jonction PN dominé principalement par l'épaisseur de la zone type P (Cf. *paragraphe I-1*, p. 23), allant de 200 à 400 μm d'épaisseur. Grâce à un pouvoir absorbant beaucoup plus important, les matériaux, ainsi que leurs alliages, binaires et ternaires permettent de fabriquer ces cellules solaires à partir de couches de faibles épaisseurs, s'étalant de 20 nm à 10 μm , ce qui correspond typiquement au domaine des **couches minces**, d'où l'appellation de filières couches minces pour une famille plus importante de cellules dont les principaux représentants, qui parviennent à se démarquer tant au niveau des performances qu'au niveau des niches commerciales, sont le di-sélénure de cuivre d'indium et de gallium (**CuInGaSe₂**), le tellure de cadmium (**CdTe**), mais aussi le silicium amorphe (**a-Si**).^[13]

A l'exception des cellules au silicium amorphe, les cellules photovoltaïques de cette seconde catégorie fonctionnent toujours comme cela a été décrit dans le paragraphe précédent, au détail près qu'il s'agit cette fois-ci d'**hétérojonctions PN**. Le détail de ces différences sera abordé dans le *paragraphe I-3* suivant à travers l'exemple du **CIGS** (CuInGaSe₂) qui est une des technologies qui nous intéressera par la suite. Cependant, on peut noter d'emblée que les matériaux des technologies CIGS et CdTe possèdent des gaps directs, ce qui explique donc le fort pouvoir absorbant de ces matériaux. La structure traditionnelle d'une cellule solaire au tellure de cadmium, ainsi que la structure d'une cellule à base de CIGS, est représentée sur la *Figure I-2-4*.

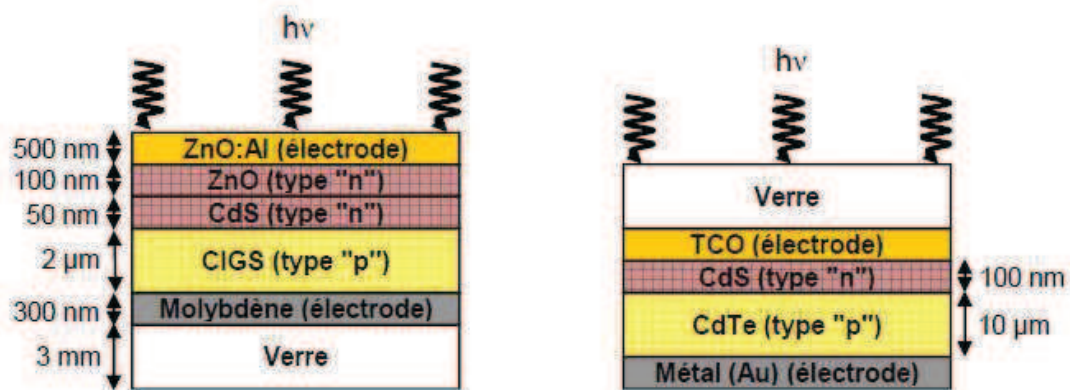


Figure I-2-4 : Structures des cellules photovoltaïques de la filière couches minces

Si l'on regarde les performances obtenues pour une cellule au CdTe sur la *Figure I-2-3*, on se rend compte que les performances maximales atteintes ces dernières années restent inférieures à celles obtenues par l'intermédiaire des technologies silicium et CIGS. L'intérêt porté pour cette technologie est un peu en déclin, d'autant plus qu'il existe un verrou technologique important lié à l'utilisation importante de **cadmium**, qui est un élément présentant des risques de **toxicité**. Cependant, elle demeure assez présente sur le marché économique grâce à toute une série d'avantage, dont une énergie de gap du CdTe de 1,5 eV associée à un fort pouvoir absorbant, qui est supérieur à $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Elles possèdent aussi une grande stabilité chimique des matériaux, qui sont obtenus par un large choix de procédés de dépôts basés principalement sur les principes des dépôts physique et chimique en phase vapeur en espace

clos ou encore par électrodéposition. Enfin, il faut noter que, contrairement aux cellules à base de silicium cristallin, les cellules de la filière couches minces peuvent se trouver aussi bien dans la configuration substrat, i.e. le verre placé en face arrière, ou superstrat, i.e. le verre placé en face avant, rendu possible par l'intermédiaire d'**oxyde transparent conducteur (TCO)** utilisé en guise d'électrode. ^[13]

La troisième technologie qui se distingue dans cette famille importante de cellules solaires photovoltaïques est la technologie au **silicium amorphe**. Tout comme les technologies à base de CIGS ou de CdTe, elle a été introduite pour la toute première fois dans les années 1970 et n'a jamais cessé de progresser jusqu'aux années 2000 où, au vu de ces rendements et de son rapport qualité prix, elle occupera un certain nombre de niches commerciales, notamment en ce qui concerne l'appareillage portable (Cf. *Figure I-2-3*).

La périodicité cristalline du silicium peut être perdue à partir du moment où apparaît une variation désordonnée des angles entre les liaisons chimiques. Ceci combiné à une **hydrogénation** des couches minces permet d'obtenir un matériau à base de silicium qui possède le même pouvoir absorbant que les couches de silicium cristallin qui sont pourtant beaucoup plus épaisses. La structure de ce type de cellules n'est ni une homo-jonction ni une hétérojonction, mais une structure dite de type **PIN**, i.e. une couche du matériau intrinsèque est intercalée entre la zone type N et la zone type P, ceci afin d'accroître la largeur de la zone de séparation des charges qui ne sera plus seulement la zone de charge d'espace, mais avant tout la largeur de cette **zone intrinsèque**. Ce type de structure existe également pour les cellules au tellure de cadmium décrites précédemment, mais elles sont plus rares.

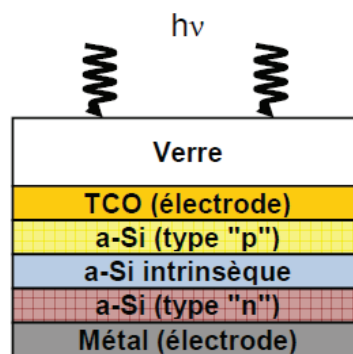


Figure I-2-5 : Structure PIN d'une cellule au silicium amorphe (a-Si)

Le gap restant tout de même celui du silicium, c'est-à-dire un gap indirect, les systèmes à base d'alliages amorphes de silicium et de germanium hydrogénés sont eux aussi étudiés avec attention car ils permettent d'avoir une meilleure absorption. Pour l'instant, leurs propriétés optoélectroniques ne sont pas suffisantes pour trouver des applications sur le marché photovoltaïque. En ce qui concerne les techniques de dépôts utilisés, une façon immédiate d'obtenir l'hydrogénation des couches minces de silicium amorphe est la décharge plasmique induite par tension alternative sous radiofréquences (**PECVD**). L'autre voie d'amélioration qui a en revanche fait ses preuves est l'utilisation de silicium amorphe en structure **PIN tandem** ou **triple jonctions** comme l'indique la *Figure I-2-3*. Le principe de la conversion photovoltaïque multi-jonctions sera développé dans le *paragraphe I-2-4* suivant.

Les différents avantages et inconvénients des trois principales technologies de la filière couche mince, selon quatre types de procédés de dépôts, sont résumées sur la *Figure I-2-6* suivante.

<u>Filière</u> <i>(Procédé associé)</i>	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
a-Si:H PIN <i>(PECVD)</i>	Procédés basse température bien maîtrisé Rayures laser au point	Faibles rendements Dégradation rapide des performances sous lumière (30 %) Très faibles vitesses de dépôt Précurseurs dangereux Procédés sous vide secondaire
Tandem a-Si-Ge:H <i>(PECVD)</i>	Réponse dans le rouge améliorée	Dégradation sous lumière (18 %) Coût plus élevé du germanium Structure plus complexe
Triple a-Si:H <i>(PECVD)</i>	Meilleure stabilité	Dégradation sous lumière (12 %) Structure très complexe
CdS-CdTe <i>(Close Space Vapour Transport CSVT)</i>	Energie de gap E_g optimale Bons rendements Bonne stabilité (stœchiométrique) Grandes vitesses de dépôt Procédé de fabrication compatible avec l'industrie du verre Coût potentiel faible	Toxicité du cadmium et de ses composés Ressources en tellure limitées Difficultés avec le contact arrière
CdS-CIGS <i>(Chemical Bath Deposition CBD) (Co-évaporation)</i>	Très bons rendements Possibilité tandem Bonne stabilité Coût potentiel faible	Forte sensibilité à l'humidité Procédés de dépôt sous vide Faibles vitesses de dépôt Rareté de l'indium Nécessité de prétraitement à l'exposition lumineuse

Figure I-2-6 : Liste des principaux avantages et inconvénients des technologies commercialisées de la filière couches minces ^[16]

I-2-3 – Le marché de la faible puissance : les cellules hybrides et organiques

Même si la technologie du silicium amorphe parvient à trouver des niches sur le marché de l'appareillage portable, les applications de faibles puissances nécessitent un cahier des charges plus adapté, notamment en termes de réduction des coûts de production, d'amélioration des Bilans Carbone[®] des procédés de synthèse, mais aussi au vu de la disponibilité des matières premières et de leurs recyclages. C'est pourquoi le marché de la faible puissance est surtout destiné à deux types de cellules solaires photovoltaïques, dont le principe de fonctionnement n'a rien avoir avec celui des dispositifs précédents.

La première de ces deux filières récentes est la **technologie organique**. Tout comme pour la technologie CIGS, les principales caractéristiques de ce type de cellules et son principe de fonctionnement seront détaillés au cours du *paragraphe I-3*. L'autre technologie s'appuyant

sur le marché de la faible puissance est la **cellule photo-électrochimique**, dite de **type Grätzel**, nom qui vient de son inventeur. L'acronyme anglais de ces cellules photovoltaïques est **DSSC**, ce qui signifie Dye Sensitized Solar Cell, soit Cellules Solaires à Colorant Photosensible. En effet, contrairement au principe qui a été décrit lors du *paragraphe I-1*, il n'existe pas de jonction PN à proprement dit, et l'absorption de la lumière incidente se fait par l'intermédiaire du spectre d'absorption des molécules d'un **colorant**, dont le meilleur candidat actuel est un complexe organométallique à base de ruthénium (symbole Ru). Un électron situé sur le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), c'est-à-dire l'orbitale moléculaire la plus haute remplie électroniquement, va passer sur le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), i.e. l'orbitale moléculaire la plus basse vide électroniquement. Cela rejoint le principe d'absorption du gap, mais il a lieu à l'échelle d'une molécule, et non d'un matériau continu. Il faut noter que les performances de ce type d'absorption sont optimum pour seulement 70 à 80 % du spectre AM1,5, i.e. une **luminosité réduite**.^[17]

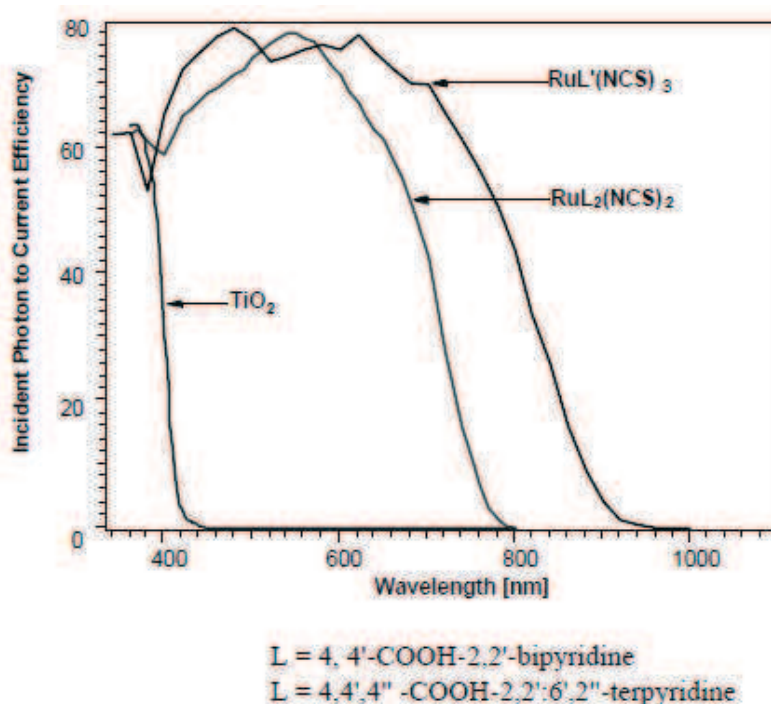


Figure I-2-7 : Spectres IPCE (en %) de complexes organométalliques à base de ruthénium^[17]

Le colorant est déposé à la surface d'un semi-conducteur à grand gap, en l'occurrence du **dioxyde de titane TiO_2** , de façon à ce qu'il puisse lui transférer un électron qui passera dans la bande de conduction du semi-conducteur. Le TiO_2 utilisé traditionnellement dans ce type de cellule est en règle générale la succession de deux couches minces déposées sur un oxyde transparent conducteur qui joue le rôle d'électrode. Les définitions relatives aux oxydes transparents conducteurs seront spécifiées au *chapitre II*, puisque le matériau ZnO:Al étudié expérimentalement dans ce travail fait partie de cette famille. Ces deux couches minces de dioxyde de titane ne diffèrent que par leurs propriétés morphologiques, en particulier la porosité. En effet la couche mince inférieure, directement en contact avec l'électrode sera dense afin d'éviter les phénomènes de court-circuit liés à la présence d'un électrolyte (Cf. ci-après). L'autre couche mince de TiO_2 est en contact avec le colorant. Elle sera poreuse afin d'augmenter la surface de contact (**surface spécifique**), ceci afin d'améliorer et d'optimiser les échanges électroniques.

Le colorant ayant cédé un électron, il se retrouve donc à l'état de cation. Afin de permettre le rétablissement de la cellule à son état initial, et donc, dans l'objectif de boucler le parcours électronique, le cation formé va pouvoir réagir avec un **électrolyte** présent dans son environnement proche. Via une **réaction d'oxydoréduction**, dont le couple redox utilisé est iodure/tri-iodure, il va pouvoir se recombinaison avec l'électron cédé lors de l'absorption d'énergie d'origine photonique, ce dernier ayant été acheminé à la contre-électrode après avoir été utilisé pour former le courant photovoltaïque généré. Les différentes étapes de ce processus sont résumées sur la *Figure I-2-8*. Le platine est présent en guise de catalyseur pour la réaction d'oxydoréduction. ^[17]

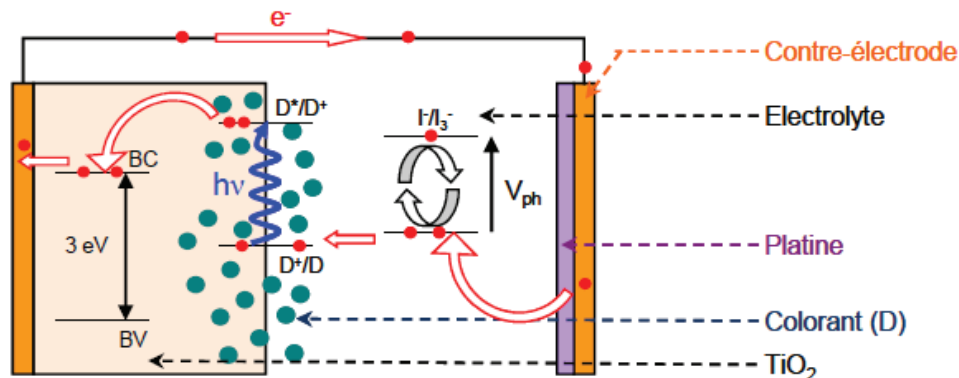


Figure I-2-8 : Schéma de principe d'une cellule photo-électrochimique

Comme l'indique la *Figure I-2-3*, les rendements maximaux obtenus avec ce type de technologies n'excèdent pas 13 %. Ceci est principalement dû aux nombreux phénomènes de recombinaisons, favorisés par l'absence d'une zone nette de séparation des charges. Les principaux phénomènes de recombinaisons pouvant avoir lieu sont représentés sur le **diagramme énergétique de Jablonski** suivant. Seules les recombinaisons directes avec l'électrolyte, i.e. quand la réaction d'oxydoréduction s'amorce sans que l'électron puisse être transféré vers l'électrode transparente, ainsi que les transferts rayonnants d'énergie entre molécules, n'apparaissent pas sur ce diagramme. Enfin, il faut noter que le potentiel redox du couple oxydant réducteur utilisé est un facteur limitant de la tension de circuit ouvert obtenue.

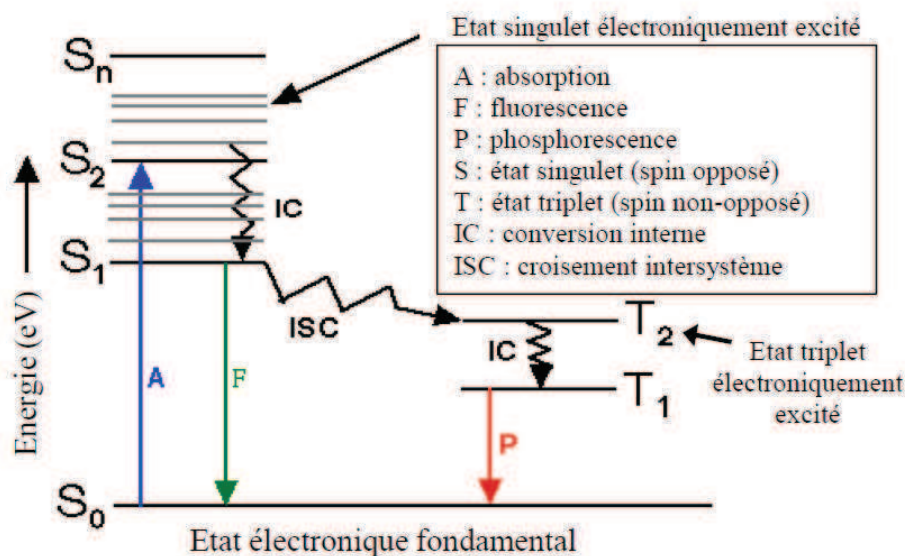


Figure I-2-9 : Diagramme énergétique des phénomènes de recombinaison possibles au sein d'une cellule photo-électrochimique ^[18]

Ces types de recombinaisons sont des **désexcitations électroniques** qui s'accompagnent généralement d'émission de chaleur, comme pour le phénomène de conversion interne, ou bien de rayonnement lumineux se situant à des longueurs d'ondes différentes de celle qui permet l'absorption des photons incidents, comme pour les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence.

Afin de pouvoir s'affirmer sur les niches commerciales du marché de la faible puissance, de nombreux travaux de recherche et de développement sont actuellement tentés, notamment en orientant la technologie sur l'usage de **colorants multiples**. Cette voie est, entre autres, freinée par un autre type de recombinaison parasite, le **transfert rayonnant d'énergie** entre les différentes molécules de colorant utilisé. Outre les avantages de recyclabilité aisée, les coûts de production réduits permettent à ces cellules d'exister sur le marché du photovoltaïque depuis le début des années 2000. Ceci est dû à l'usage de techniques de dépôt de couches minces faciles à mettre en œuvre tels que le **spin-coating** ou le **dip-coating**, ainsi qu'à une bonne disponibilité de matières premières peu onéreuses. Le tableau suivant met d'ailleurs bien en évidence les rapports entre le besoin total de **matières premières** et les réserves de ces dernières, qui sont tous faibles en ce qui concerne la technologie photo-électrochimique.

<u>Elément</u>	<u>Besoin sépcifique (en g/m²)</u>	<u>Besoin total (en Gg)</u>	<u>Besoin total / Réserves</u>
<i>Technologie CIGS</i>			
Zn	9,1	3000	0,02
Cu	1,8	590	0,0011
In	3,8	1300	570
Se	4,8	1600	20
Cd	0,19	63	0,12
Mo	10	3400	0,62
Ga	2,1	700	70
<i>Technologie CdTe</i>			
Sn	0,66	220	0,037
Cd	4,9	1600	3
Te	4,7	1600	73
Cu	0,009	3	0,0000057
Mo	10	3400	0,62
<i>Technologie Photo-électrochimique</i>			
Ru	0,1	33	5,6
Pt	0,05	17	0,56
Ti	1,2	400	0,0014
Sn	5,5	1800	0,31

Figure I-2-10 : Disponibilité des matières premières nécessaires à la fabrication des cellules solaires en couches minces et photo-électrochimiques ^[16]

I-2-4 – Les promesses des cellules multi-jonctions

Au-delà des technologies photovoltaïques déjà commercialisées, de nombreux systèmes et principes d'amélioration des performances sont en voie de recherche et de développement. En effet, on a vu au travers du *paragraphe 1* que de nombreuses pertes avaient lieu à quasiment tous les niveaux de conversion et de collection. En tenant compte uniquement des pertes citées, on peut définir une limite théorique de rendement η , dite **limite de Shockley-Queisser**, qui ne peut excéder 30,5 % pour une cellule constituée uniquement d'une seule jonction PN à base d'un matériau à énergie de gap E_g optimum sous un spectre solaire AM1,5. Les meilleurs matériaux semi-conducteurs candidats à de telles performances sont le silicium monocristallin, le di-séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS), le phosphore d'indium (**InP**) et l'arséniure de gallium (**GaAs**), mais leurs rendements réels ne dépassent pas 25 % comme l'illustre la *Figure I-2-11* suivante. ^[19]

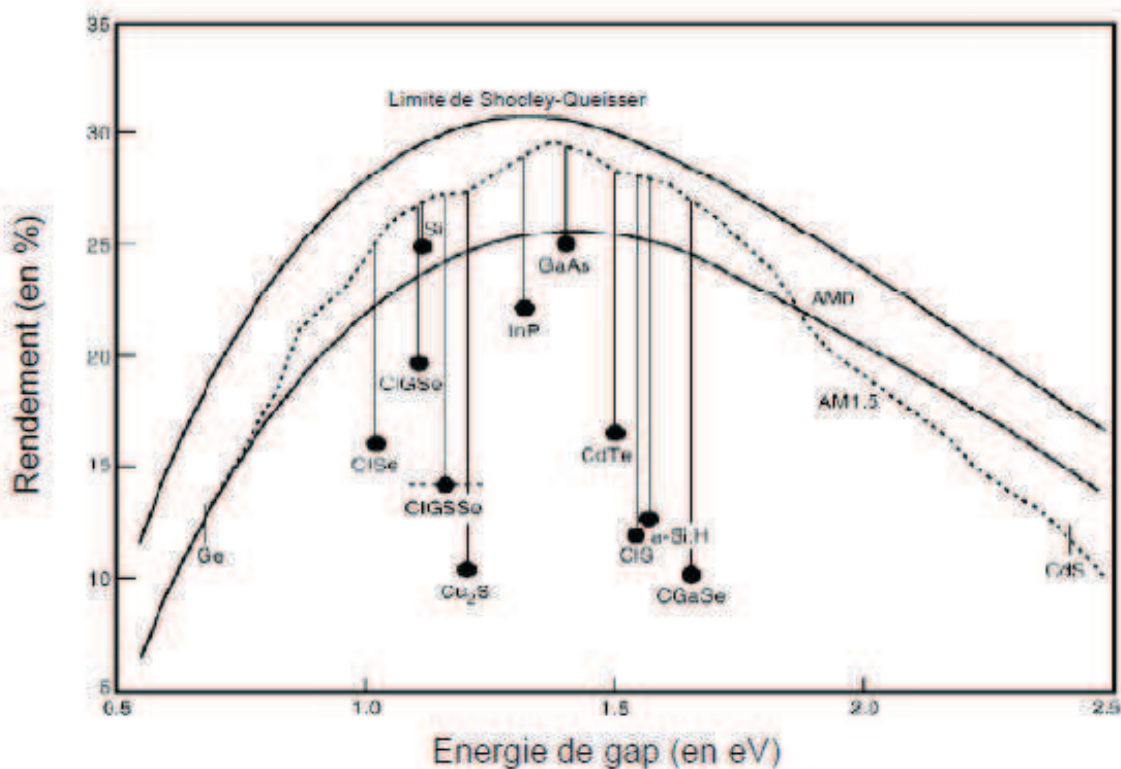


Figure I-2-11 : Positionnement des rendements obtenus selon l'énergie de gap par rapport à la limite de Shockley-Queisser ^[19]

Il faut noter que dans tous les cas de figure, les valeurs maximales de rendements obtenus sont très éloignées du **rendement théorique de Carnot** pour une cellule idéale, qui est de 95 % (Eq. I-2-1). Cependant, sur la *Figure I-2-11*, on remarque que les meilleurs gaps permettant de s'approcher de la limite de Shockley-Queisser sont ceux de matériaux binaires III-V qui pourtant n'existent pas sur le marché économique mondial. En ce qui concerne l'arséniure de gallium, dès les années 1980, cette technologie se distingue juste derrière les cellules au silicium monocristallin en termes de performances, comme le montre la courbe rouge sur la *Figure I-2-3*. Mais son coût de fabrication et ses moyens de production ne peuvent pas intéresser l'alimentation énergétique civile, c'est pourquoi seule l'industrie aérospatiale a utilisé cette technologie jusque là. En fait, la rentabilité des technologies à base de ce type de matériau se fait par la réalisation de **cellules photovoltaïques multi-jonctions**.

Le fait que les hétérojonctions PN de ces matériaux peuvent être réalisées sous formes de couches minces permet de développer un **empilement** de ces derniers dans un **ordre décroissant des gaps**. Cela engendre alors une conversion beaucoup plus importante des photons incidents, et donc le franchissement de la limite de Shockley-Queisser devient possible. Il est théoriquement possible d'empiler jusqu'à 6 jonctions PN en couches minces afin de réaliser un système très performant, mais à l'heure actuelle seule des empilements de deux jonctions (**tandem**) et de trois jonctions (**tri-jonctions**) ont donné des résultats exploitables, car l'architecture de la cellule multi-jonction est très complexe et nécessite de nombreuses couches fenêtres et barrières afin de convertir efficacement les photons incidents. La *Figure I-2-12* [9] illustre d'ailleurs la structure traditionnelle d'une cellule triple jonction à base de GaInP/GaInAs/Ge.

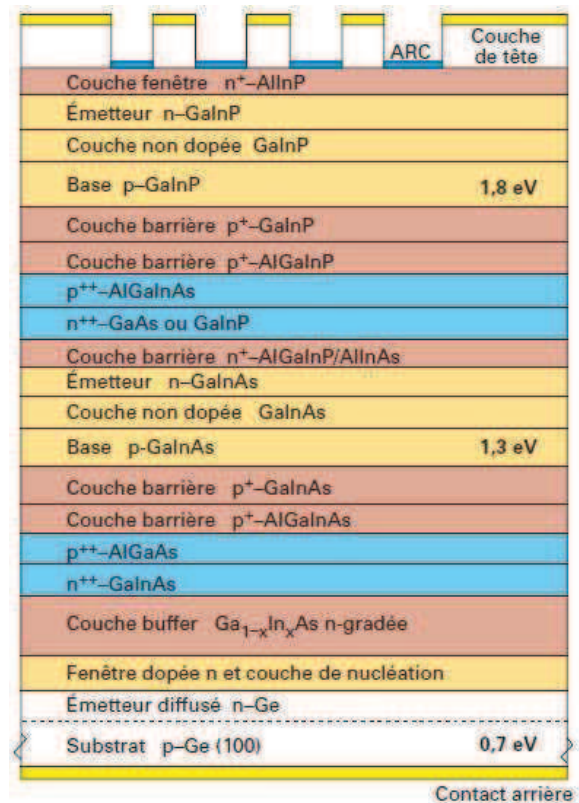


Figure I-2-12 : Cellule solaire tri-jonctions

La collection des électrons photo-générés est elle aussi un verrou technologique dans ce type de cellules, car l'on peut soit appliquer deux électrodes, i.e. une couche de tête et un contact arrière, ou bien multiplier les terminaux de collection entre chaque jonction PN. Bien évidemment, les structures très complexes et les nombreux verrous technologiques empêchent toute forme de commercialisation pour le moment, d'autant que l'augmentation importante des rendements sur ce type de technologie peut se faire à partir de la technique du concentrateur solaire, qui sera abordé plus loin.

$$\eta_{CARNOT} = 1 - \frac{T_{Terre}}{T_{Soleil}} = 1 - \frac{293K}{5800K} \approx 0,95 \quad (Eq. I-2-1)$$

La *Figure I-2-13* suivante présente un récapitulatif des meilleures performances obtenues pour les technologies (cellules) fonctionnant à partir d'une ou plusieurs jonctions PN tel que cela a été décrit dans le *paragraphe I*. On peut constater que l'augmentation du nombre de jonctions PN s'accompagne surtout d'un **accroissement** important de la **tension de circuit ouvert**, car les jonctions sont empilées en série et par conséquent auront tendance à traduire une loi d'additivité des tensions. En ce qui concerne les performances mono-jonctions, on retrouve bien les technologies citées précédemment auxquelles vient s'ajouter la technologie AsGa, avec un rendement supérieur à 25 % et une tension de circuit ouvert supérieure à un volt.

Le principe d'empilement des couches absorbantes s'applique également pour les technologies organiques, mais s'avère beaucoup moins efficace. Ce point sera abordé dans le *paragraphe I-3* suivant.

<u>Groupe</u>	<u>Technologie</u>	<u>V_{oc} (mV)</u>	<u>J_{sc} (mA/cm²)</u>	<u>S (cm²)</u>	<u>η (%)</u>	<u>FF (%)</u>
UNSW	monojonction mono-c-Si	706	42,2	4	24,7	82,8
FhG-ISE	monojonction multi-c-Si	664	37,7	1	20,3	80,9
Sanyo	monojonction amorphe-Si:H	887	19,4	1	12,7	74,1
USSC/Cannon	tandem amorphe-Si:H	1621	11,7	> 1	12,5	65,8
USSC	tri-jonction amorphe-Si:H	2375	7,72	> 1	13,5	74,4
NREL	monojonction CIGS	693	35,7	> 1	19,5	79,4
NREL	monojonction CdTe	845	25,9	1	16,5	75,5
Kopin	monojonction GaAs	1022	28,2	4	25,1	87,1
Kopin/Boeing	tandem GaAs/CIGS	#	#	4	25,8	#
Japan Energy	tandem GaAs/GaInP	2488	85,6	4	30,3	81,5
Spectrolab	tri-jonction GaInP/GaAs/Ge	2622	14,37	4	32,0	85,0

Figure I-2-13 : Meilleures performances obtenues pour des cellules photovoltaïques à jonctions PN uniques et multiples ^[19]

I-2-5 – Des nano-objets pour les cellules solaires

Une autre voie possible pour dépasser la limite de Shockley-Queisser réside en l’usage de **nano-cristaux semi-conducteurs**. L’essor actuellement important de ce type de travaux de recherche et de développement est directement lié aux activités scientifiques intenses dans le domaine des nanosciences et de ses applications.

Les nanostructures possèdent des propriétés qui peuvent être totalement différentes de celles des matériaux massifs et peuvent en particulier amener une propriété de **confinement quantique** électronique potentiellement exploitable pour de nouveaux concepts de cellules solaires photovoltaïques. A l’échelle nanométrique, en réduisant une, deux ou trois dimensions, on obtient respectivement des puits, des fils et des boîtes quantiques (*quantum dots QD*), dont les fonctions de dispersions d’énergie E en fonction du vecteur d’onde k sont illustrées sur la *Figure I-2-14* suivante. On remarquera que plus les dimensions sont réduites, plus l’énergie aura tendance à se discrétiser, ce qui peut être exploité pour convertir plus de photons incidents et/ou multiplier les paires électrons/trous générées (i.e. **excitons**). ^[20]

Les dispositifs utilisant ces propriétés sont toujours au stade expérimental : il s’agit des **cellules à bande intermédiaire (MIB)**, des **cellules à multiples génération d’excitons (MEG)** et des **cellules à porteurs chauds (hot carriers HC)**.

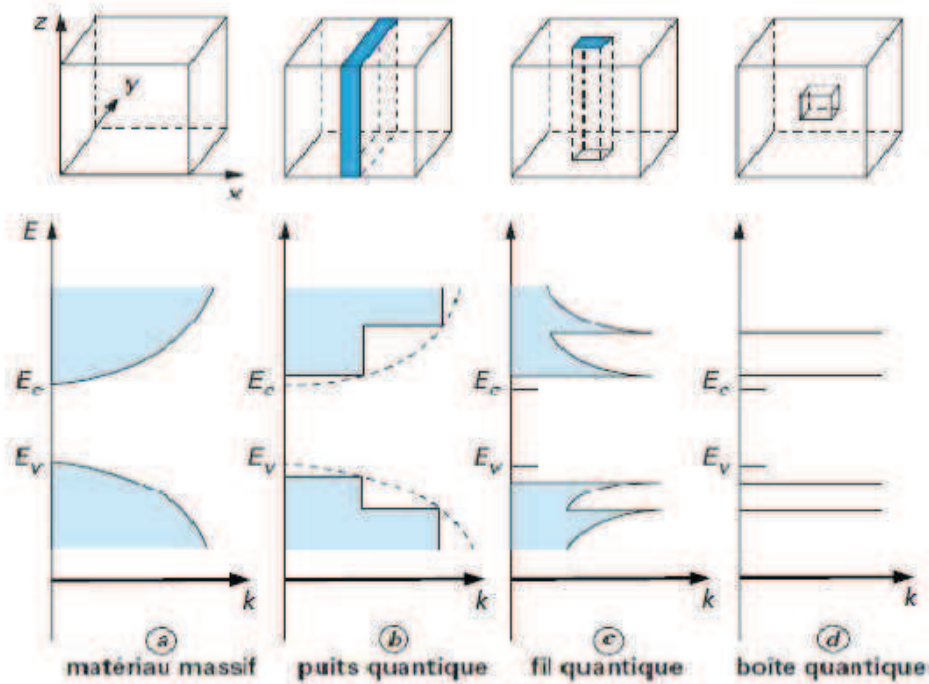


Figure I-2-14 : Densités d'état d'énergie en fonction du vecteur d'onde dans différents confinements quantiques ^[20]

Les nano-cristaux couramment utilisés pour réaliser ce genre d'artifices sont des semi-conducteurs binaires ou ternaires tels que l'arséniure de gallium GaAs, le phosphore d'indium InP ou le phosphore d'indium et de gallium InGaP, car ils représentent théoriquement les meilleurs sources de résultats dès lors qu'ils sont utilisés dans un matériau confinant semi-conducteur à grand gap, tels que la silice SiO₂, ou encore l'oxyde de zinc ZnO. D'autres nano-cristaux comme le séléniure de plomb PbSe ou l'arséniure d'indium InAs sont également utilisés, mais plus pour les cellules de type MEG.

Les cellules de type MIB ont pour but de créer un niveau ou une **bande énergétique intermédiaire** dans le gap du matériau hôte. Ainsi, au lieu d'absorber à partir d'une seule longueur d'onde de coupure λ_{cv} , le dispositif va pouvoir générer des paires électrons trous à partir de deux longueurs d'ondes λ_{ci} et λ_{iv} supplémentaires, ce qui revient à une cellule possédant trois gaps différents sans pour autant multiplier les jonctions PN comme cela était le cas pour les dispositifs multi-jonctions. La Figure I-2-15 illustre d'ailleurs ce principe de conversion de plusieurs photons par une cellule de type MIB en termes de bandes d'énergie.

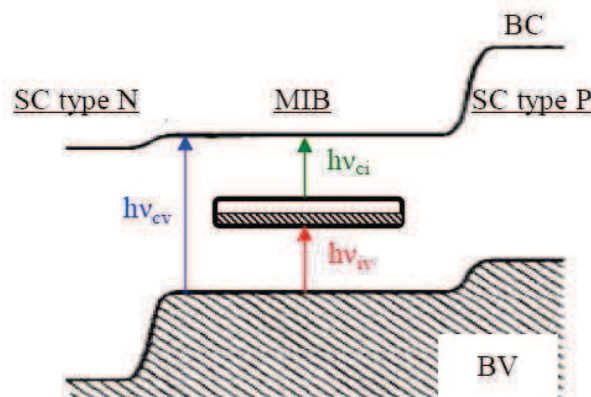


Figure I-2-15 : Principe de l'absorption de trois photons pour un dispositif MIB ^[21]

En ce qui concerne ce type de technologie, il existe deux façons expérimentales pour achever ce type d'absorption. L'utilisation de **multiples puits quantiques**, comme définis précédemment, consiste à prendre en sandwich des couches minces de quelques nanomètres d'épaisseurs, soit quelques dizaines d'angström, à faible gap dans le matériau confinant à grand gap. Cela permet alors au matériau confinant de pouvoir absorber des photons de plus faibles énergies que celle de son gap E_g . Si en théorie des rendements approchant les 50 % sont possibles avec ce genre de technologies, leurs rendements expérimentaux ne parviennent pas à ces attentes, car ce type de structure favorise également les pertes photovoltaïques énumérées lors du *paragraphe I-1*, qui nécessitent un surcoût et de la complexité structurale afin d'en diminuer l'influence. ^[20]

L'autre système permettant de réaliser des structures de type MIB fait appel cette fois-ci à l'utilisation d'un **réseau de boîtes quantiques**. Dans un réseau, les boîtes quantiques sont suffisamment proches pour que leurs fonctions d'onde se recouvrent et créent une bande intermédiaire qui serait électroniquement à moitié pleine. Cela constitue un avantage certain pour le dispositif de type MIB, car cela favorise la création de plusieurs excitons tout en diminuant l'influence des recombinaisons possibles grâce à l'usage d'un semi-conducteur barrière. Si de telles technologies parvenaient à aboutir expérimentalement, on peut espérer des rendements théoriques dépassant les 55 %, ce qui révolutionnerait totalement la filière photovoltaïque dans sa globalité. La *Figure I-2-16* représente les deux concepts de réalisation des cellules solaires de type MIB. ^[20]

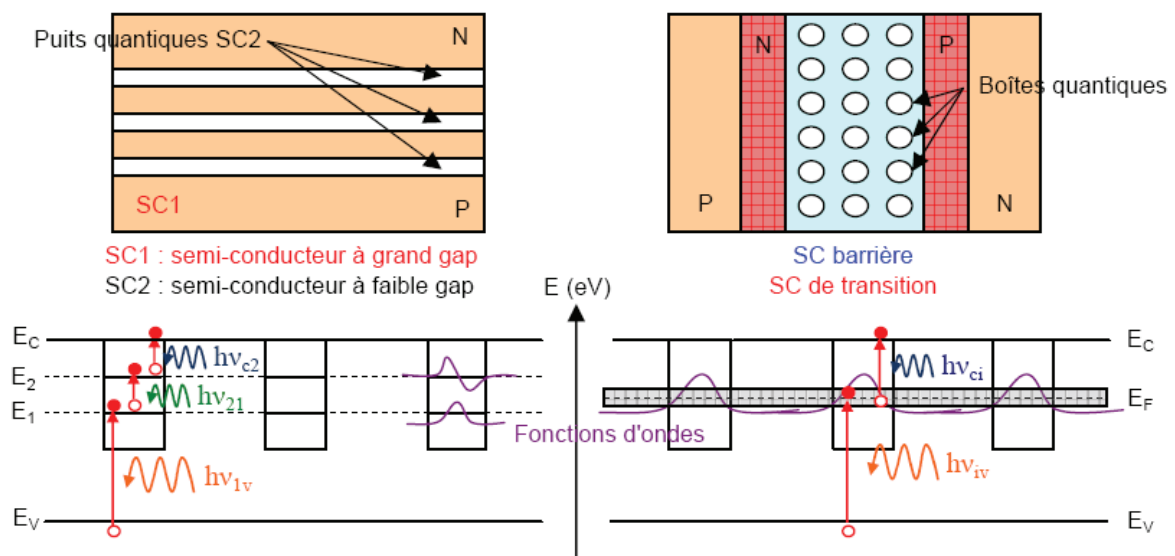


Figure I-2-16 : Structuration et principe des cellules photovoltaïques de type MIB ^[20]

Les cellules de type MEG se basent également sur la structuration en réseau de boîtes quantiques. En revanche, sur le principe, il s'agit cette fois-ci de pouvoir créer plusieurs paires électron/trou par l'intermédiaire d'un seul photon incident, contrairement aux cellules de type MIB qui elles nécessiteraient l'intervention de plusieurs photons d'énergies différentes. Au sein d'une boîte quantique, un photon de grande énergie absorbée par le nano-cristal semi-conducteur ne va pas forcément conduire au phénomène de thermalisation comme décrit dans le *paragraphe I-1*, mais va au contraire lors de la libération de l'énergie en excès créer d'autres excitons qui pourront participer à l'établissement d'un courant photovoltaïque. Cependant, ce fonctionnement nécessite que le **taux d'excitons** supplémentaires générés soit plus important que les taux de transfert électronique et de recombinaisons telles que les désexcitations radiatives, les processus Auger ou la thermalisation. De même, afin que les

porteurs de charge créés puissent participer au courant attendu, il faut également que le **taux de transfert électronique** soit lui-même supérieur aux différents taux de recombinaisons possibles. ^[22]

Enfin, le dernier type de cellules explorant le concept des nano-cristaux semi-conducteurs pour les cellules solaires correspond aux cellules à **porteurs chauds**. Le principe consiste à collecter les porteurs de charge créés traditionnellement par l'effet photovoltaïque lorsque l'énergie de gap E_g est inférieure à l'énergie du photon incident. La présence de tels nano-cristaux au niveau des électrodes permettant la collection des charges permettrait de récupérer les porteurs « chauds » avant que le phénomène de thermalisation ne s'enclenche. Cela engendrerait bien évidemment une augmentation importante des propriétés du dispositif final, notamment en termes de tension électrique. ^[20]

I-2-6 – Les autres concepts d'amélioration des performances

Afin d'améliorer les performances des cellules solaires, ils existent de nombreuses astuces technologiques qui peuvent se mettre en œuvre. Nous n'aborderons dans ce paragraphe que deux d'entre elles : la **technique concentratrice** et le **concept de down-conversion**.

La technique concentratrice consiste simplement à accroître l'intensité lumineuse incidente par l'intermédiaire de dispositifs optiques, tels que des miroirs ou des lentilles convergentes, permettant de concentrer les rayons lumineux sur une petite surface de travail. Ainsi, on ne se retrouve plus dans les conditions standards d'un spectre AM1,5, mais avec un spectre équivalent à de **multiples soleils**.

<u>Groupe</u>	<u>Technologie</u>	<u>Nombre de soleils</u>	<u>S (cm²)</u>	<u>η (%)</u>
<i>Stanford University</i>	<i>monojonction mono-c-Si</i>	<i>140</i>	<i>0,15</i>	<i>26,5</i>
<i>Sun Power</i>	<i>monojonction mono-c-Si</i>	<i>96</i>	<i>1,60</i>	<i>26,8</i>
<i>NREL</i>	<i>monojonction CIGS</i>	<i>#</i>	<i>0,10</i>	<i>21,1</i>
<i>Spire</i>	<i>monojonction GaAs</i>	<i>255</i>	<i>0,13</i>	<i>27,6</i>
<i>NREL</i>	<i>monojonction InP</i>	<i>#</i>	<i>0,08</i>	<i>24,3</i>
<i>NREL</i>	<i>tandem GaAs/GaSb</i>	<i>100</i>	<i>0,53</i>	<i>32,6</i>
<i>NREL</i>	<i>tandem InP/GaInAs</i>	<i>50</i>	<i>0,63</i>	<i>31,8</i>
<i>NREL</i>	<i>tandem GaInP/GaAs</i>	<i>180</i>	<i>0,10</i>	<i>30,2</i>
<i>NREL</i>	<i>tri-jonction GaInP/GaAs/GaInAs</i>	<i>10</i>	<i>0,24</i>	<i>37,9</i>
<i>Spectrolab Boeing</i>	<i>tri-jonction GaInP/GaAs/Ge</i>	<i>236</i>	<i>0,27</i>	<i>39,0</i>

Figure I-2-17 : Meilleures performances obtenues sous différents concentrateurs ^[19]

Les meilleures performances obtenues pour les systèmes déjà énumérés lors du *paragraphe I-2-4* sont listés dans le tableau précédant (*Figure I-2-17*), avec le nombre de soleils correspondant. On peut constater que sur certaines technologies, une concentration du rayonnement lumineux incident dix fois moins importante que pour une autre technologie donne des résultats similaires. Cela dépend aussi, notamment pour les cellules multi-jonctions, des types de terminaux de récupération du courant photovoltaïque et de l'architecture globale de la cellule. Les meilleurs rendements sont encore obtenus pour les cellules tri-jonctions, qui avoisinent les 40 %.

Si les dispositifs à base de concentrateurs ont fait leurs preuves expérimentalement, ce n'est pas encore le cas en ce qui concerne le concept de *down-conversion*. Cela consiste à modifier la **nature du spectre incident** par l'intermédiaire d'une couche de matériaux qui absorberaient les photons d'une énergie supérieure à $2 E_g$ et qui pourrait les réémettre dans un intervalle énergétique situé entre E_g et $2 E_g$ tout en restant transparent sur les autres plages énergétiques. Ce phénomène, assimilable à la fluorescence (Cf. *Figure I-2-9*), permettrait théoriquement d'accroître le nombre de paires électron/trou créées puisque cela minimiserait le phénomène de thermalisation en jouant uniquement sur le domaine spectrale incident (Cf. *Figure I-1-16*). ^[20]

Cette couche spéciale pourrait être intercalée, ou bien incorporée, dans la partie supérieure constituant le module final, c'est-à-dire au niveau de la succession verre, couche anti-réfléchissante (ARC) et matrice encapsulante d'EVA (acétate vinyle éthylène). Le terme incorporé sous-entend le fait que cette couche spéciale pourrait être réalisée à base de nanocristaux semi-conducteurs, toujours sous formes de boîtes quantiques. Actuellement, des nanomatériaux comme le sulfure de cadmium CdS, le silicium Si ou des **composés à base de terres rares** telles que le néodyme Nd ou l'erbium Er, qui sont déjà utilisés pour la conception d'émissions lasers, sont expérimentés mais n'ont pas encore rendu compte de résultats probants. ^[20]

I-3 – Zoom sur les technologies CIGS et organique

Dans le paysage technico-économique décrit lors du paragraphe précédent se distinguent donc deux technologies auxquelles les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse pourront s'appliquer. Il s'agit de la technologie CIGS, issue de la filière couches minces, et de la technologie organique, issue des innovations visant à s'introduire sur le marché de la faible puissance. Ce paragraphe est voué à décrire plus précisément ces deux technologies, afin de cerner avec précision les applications visées par les travaux effectués.

I-3-1 – A propos des cellules à base de CIGS

A travers le *paragraphe I-2*, nous avons vu que parmi les trois principales technologies de la filière couches minces, la technologie CIGS était une des plus prometteuses en terme de performances électroniques. La structure type, ainsi que l'ordre de grandeur des différentes couches constituant ce genre de cellules, est indiquée sur la *Figure I-2-4* précédente.

Le procédé traditionnel de dépôt des différentes couches minces utilisées pour synthétiser la cellule est généralement constituer des étapes suivantes ^[23] :

- Dépôt par pulvérisation cathodique de l'**électrode métallique en molybdène** sur un substrat en **verre sodocalcique**, permettant d'obtenir ainsi le contact arrière de la cellule.
- Dépôt par co-évaporation thermique de la couche de **di-sélénure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS)**, qui constituera la partie P de la jonction PN au sein de la cellule. Pour les raisons énoncées au *paragraphe I-1*, cette couche sera le principal absorbeur du rayonnement solaire incident. Sur ce type de dépôt, le sélénium est généralement introduit en excès par rapport aux autres composés, qui quant à eux, peuvent générer un gradient de concentration dans la couche finale selon le positionnement des sources dans le réacteur comme le montre la *Figure I-3-1*.
- Dépôt de la couche de **sulfure de cadmium CdS** par l'intermédiaire d'un bain chimique. Cette couche constituera la première partie de la couche tampon, i.e. la zone N de la jonction PN.
- Dépôt de la couche d'**oxyde de zinc ZnO** pulvérisation cathodique en radiofréquence, qui constituera la seconde partie de la couche tampon.
- Dépôt d'une couche d'**oxyde de zinc dopé aluminium ZnO:Al** toujours par pulvérisation cathodique en radiofréquence. Cette dernière couche mince servira de contact avant : il s'agit d'une électrode transparente (TCO). Ce type de couches minces sera abordé plus en détail à travers le *chapitre II*. Ce dépôt sera suivi d'une évaporation par canon à électrons de l'**alliage nickel/aluminium (aludel)** afin d'améliorer la prise de contact au sommet de la cellule.

Il existe bien entendu plusieurs gammes de procédés de dépôt des couches minces pour synthétiser les cellules photovoltaïques de type CIGS, mais nous ne les aborderons pas dans ce chapitre. En revanche, les différentes techniques de dépôt des couches d'oxyde de zinc, dopées ou non, seront abordées au *chapitre II*.

N.B. : Etant donné que le ZnO et le ZnO:Al ont de grandes énergies de gap, ils n'absorbent qu'une partie du rayonnement ultraviolet et transmettent optiquement les parties visible et infrarouge du spectre solaire, c'est pourquoi on peut les dénommer par « **couches fenêtres** ».



Figure I-3-1 : Principe du dépôt par co-évaporation thermique du CIGS

Outre le fait que la structure de la cellule et son mode fonctionnement l'amènent à posséder d'excellentes propriétés, plusieurs points secondaires sont également à l'origine des performances observées. Tout d'abord, la présence de **sodium** dans le verre utilisé comme substrat engendre une diffusion de ce dernier à travers la couche de molybdène pendant la co-évaporation du CIGS. Cela a pour impact de doper le matériau CIGS par les **cations** Na^+ , ce qui aura pour conséquence d'augmenter la concentration en porteurs de charge et la conductivité. Il faut noter que le CIGS est un semi-conducteur de type P du fait de sa **structure chalcopyrite** (Figure I-3-2) et de ce pseudo-dopage. En effet, dans la structure chalcopyrite naturelle du CIGS, les propriétés semi-conductrices de type P sont simplement dues à des vacances de cuivre dans le réseau cristallin, ainsi qu'à quelques substitutions parasites du cuivre par de l'indium. Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est donc **cuivre-pauvre**. [23]

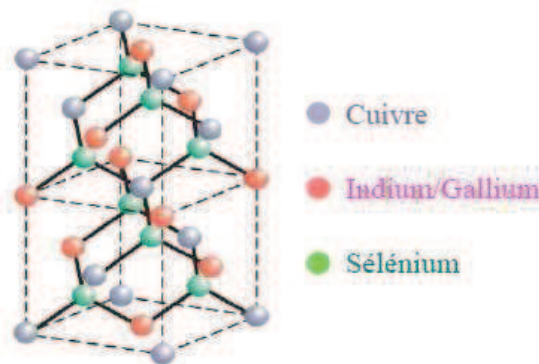


Figure I-3-2 : Structure cristallographique du CIGS

En second lieu, l'interface entre le CIGS et la couche de molybdène engendre la formation d'une **couche de MoSe_2** , ce qui engendrera une baisse de la résistance de contact arrière. Enfin, le **gap direct** du matériau CIGS est **ajustable** en fonction du **ratio indium/gallium** présent dans la structure cristalline. Cela constitue un avantage certain, car il peut ainsi être ajusté aux différentes couches fenêtres testées pour constituer le dispositif final. Traditionnellement, la proportion de gallium est toujours inférieure à celle de l'indium, car son augmentation engendre une diminution de l'absorption des photons incidents. [23]

Etant donné que les matériaux constituant la couche tampon sont différents de celui constituant la couche type P, nous obtenons pour ce type de technologie une **hétérojonction**. Le *paragraphe I-1* détaille le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à homo-jonction. Si le principe de séparation des charges reste le même dans les deux cas, il existe

néanmoins une différence importante en ce qui concerne les hétérojonctions : l'apparition de **discontinuités** au niveau des différentes bandes d'énergie. La présence et la forme de ces discontinuités énergétiques dépend des valeurs d'énergies de gap E_g des matériaux mis en contact, mais aussi de leurs affinités électroniques A_e (Cf. *Paragraphe I-3-2* suivant). En effet, l'alignement des niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs engendrera un décalage des bandes de valence et de conduction, pouvant conduire à deux types de discontinuités : une **barrière énergétique** dans le cas où le niveau E_c de la couche tampon en contact est supérieur à celui du CIGS, ou bien une **marche énergétique** dans le cas inverse (*Figure I-3-3*).^[23]

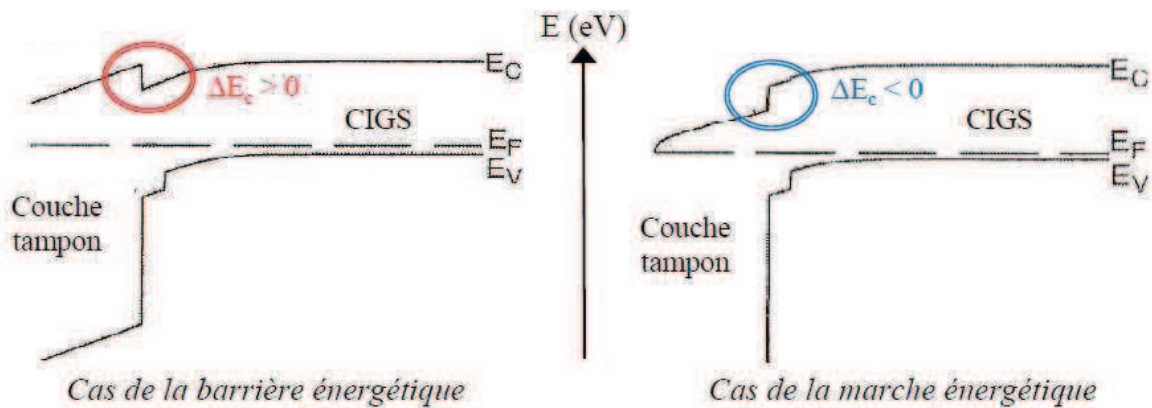


Figure I-3-3 : Diagrammes d'énergie représentant les différentes discontinuités possibles

Instinctivement, on pourrait croire que la jonction PN la plus favorable serait celle possédant une marche énergétique, puisque la barrière énergétique représenterait un obstacle à la circulation des électrons minoritaires transitant la zone de déplétion vers la couche tampon. En réalité, il s'avère que les meilleures performances relevées, dans le cas des technologies à base de CIGS, sont celles d'une hétérojonction possédant une barrière énergétique, à condition que celle-ci ne soit pas supérieure à 0,3 eV. Cette configuration de barrière énergétique faible permet d'obtenir un compromis entre la circulation des électrons, qui parviennent tout de même à franchir la barrière qui demeure de faible énergie, et « l'enfouissement » de la jonction dans la zone de type P (CIGS), ce qui permet alors une meilleure séparation des charges grâce à un élargissement de la zone de déplétion.^[23]

Actuellement, la meilleure couche tampon expérimentée et exploitée industriellement est l'association de couches minces d'oxyde de zinc ZnO et de sulfure de cadmium CdS^[19] (Cf. *Figure I-3-4*). L'utilisation de ce duo est très intéressante grâce à la propriété d'ajustabilité du gap du CIGS selon le ratio d'indium et de gallium présent dans la structure cristalline. Mais la vision relativement simpliste du modèle décrit ci-dessus (**modèle d'Anderson**) n'est peut-être pas le seul élément explicatif des bonnes propriétés électriques des cellules photovoltaïques réalisées. En effet, le véritable rôle de la couche de CdS est sujet à de nombreux autres phénomènes, dont des **phénomènes d'interdiffusion** du sélénium et du cadmium, qui peuvent conduire à l'existence d'une ou plusieurs interphases. Ces phénomènes de diffusions pourraient également conduire à des différences allotropiques et optoélectroniques entre la surface des couches et leurs propres volumes.^[23]

Quoiqu'il en soit, les travaux de recherche actuels visent à remplacer la couche de CdS par une autre couche semi-conductrice à grand gap en vue d'éliminer l'apport de cadmium à la technologie CIGS. En effet, on a vu dans le *paragraphe I-2* que l'autre technologie en couches minces qui est arrivée à maturité industrielle était la technologie à base de tellure de cadmium. Mais le principal problème réside en la **toxicité du cadmium**. L'apport d'une

couche contenant du cadmium dans la technologie CIGS n'est donc pas souhaitable car elle amputerait un sérieux avantage. Les matériaux actuellement envisagés et étudiés, car prometteurs, sont In_2S_3 , ZnOS et ZnMgO . Même si In_2S_3 promet de très bons résultats sur les dispositifs finaux, il n'en demeure pas moins handicapant à cause de la rareté, et donc du coût, de l'indium (Cf. *Figure I-2-10*). L'intérêt d'expérimenter ces trois matériaux en guise de remplaçants à la couche de CdS vient du fait que, comme pour le CIGS, ils peuvent présenter une énergie de gap ajustable en fonction du ratio des différents éléments les constituant.

Structure de la cellule	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (en V)	η (en %)	Fill Factor	S (en cm^2)
ZnO / CIGS	36,19	0,61	15,00	0,68	0,46
ZnO / Cd-doped CIGS	34,64	0,64	15,70	0,72	0,44
ZnS / CIGS	34,00	0,67	17,70	0,78	0,15
ZnO / CdS / CIS	33,70	0,54	13,40	0,74	0,19
ZnO / CdS / CIGS	35,70	0,69	19,50	0,79	0,41

Figure I-3-4 : Récapitulatif des performances obtenues selon la couche tampon ^[19]

Un autre élément justifiant le besoin de trouver un autre matériau que le CdS pour réaliser la couche tampon est le phénomène de **light soaking**, que l'on pourrait traduire en français par « *douche lumineuse* ». Le light soaking consiste à exposer la cellule de type CIGS à un prétraitement d'exposition lumineuse durant la ou les première(s) heures de son fonctionnement. Le spectre traditionnellement utilisé pour ce genre de prétraitement est composé uniquement des longueurs d'onde du domaine visible. Cette exposition a pour conséquence d'améliorer sensiblement les propriétés électriques de la cellule. En effet, durant ses premières heures de fonctionnement, un dispositif photovoltaïque à base du CIGS possède généralement un **comportement métastable**. Le light soaking a pour effet d'influencer l'établissement du comportement stable de la cellule, et cet effet est avant tout conditionné par la maîtrise de la valeur de la différence d'énergie eV_0 entre les bandes de conduction des zones N et P de l'hétérojonction (Cf. *paragraphe I-1-1*). La variation de cette différence d'énergie est elle-même conditionnée par la nature et la stœchiométrie de la couche tampon directement en contact avec le CIGS, e.g. par le ratio O/S dans le ZnOS ou par le ratio Mg/Zn dans le ZnMgO . ^{[24] [25]}

I-3-2 – Les cellules solaires organiques

Nous avons vu à travers le *paragraphe I-2* que le marché de la faible puissance était surtout destiné à deux principales technologies : les cellules photo-électrochimiques dont nous avons déjà détaillé le concept, mais aussi les **cellules photovoltaïques organiques**. Ces cellules ont un mode de fonctionnement particulier qui n'est plus du tout celui décrit lors du *paragraphe I-1*.

Les technologies organiques mettent en jeu des matériaux absorbants que l'on dénomme souvent par **semi-conducteur organique**. Contrairement à un semi-conducteur cristallin, qui nécessite un dopage pour acquérir des propriétés de donneur ou accepteur d'électrons, un semi-conducteur organique n'est pas dopé : le caractère donneur ou accepteur d'un matériau sera défini par rapport à son **électronégativité** propre. Plus un matériau sera électronégatif, i.e. plus il aura la capacité d'attirer vers lui les électrons, plus son caractère accepteur électronique sera renforcé, et vice-versa pour les matériaux à caractère donneur. Il faut donc

noter que les notions d'accepteur et de donneur sont désormais inversées par rapport aux matériaux inorganiques. ^[26]

Afin de pouvoir générer des **excitons**, i.e. des paires électron/trou liées par interaction électrostatique, les semi-conducteurs organiques doivent absorber une énergie incidente, qui bien entendu dans notre cas sera l'énergie du spectre solaire incident. Tout comme décrit pour les cellules photo-électrochimiques (Cf. *paragraphe I-2*), l'absorption ne sera pas conditionnée à l'échelle du matériau mais à l'échelle moléculaire, au niveau du gap existant entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO (orbitales π). Etant donné l'absence de la zone de charge d'espace, et ce pour les trois types de structures de cellules que nous allons voir par la suite, traditionnellement présente en ce qui concerne les cellules cristallines, les **phénomènes de recombinaison** et les autres phénomènes parasites (Cf. *Figure I-2-9*) peuvent être prépondérant. C'est pourquoi, dans les architectures de ces cellules, il est très important de prendre en compte certaines grandeurs énergétiques supplémentaires liées à la collecte des porteurs de charge par les électrodes : il s'agit des **travaux d'extraction électroniques**. ^[26]

En définissant le **niveau énergétique de vide** E_0 (en eV) comme niveau d'énergie permettant aux électrons de se détacher du noyau de l'atome (électrons libres), on définit alors le **travail de sortie** W_S (en eV) comme la différence d'énergie entre le niveau de Fermi E_F et le niveau de vide. W_S représente alors dans une cellule solaire l'énergie d'extraction des porteurs de charge de la couche absorbante vers une électrode. Etant donné que les notions de donneur et d'accepteur sont inversés par rapport aux cellules traditionnelles, l'électrode collectant les électrons sera la cathode, i.e. possédant le travail de sortie le plus faible, tandis que l'anode, qui collectera les trous, sera l'électrode au travail de sortie le plus élevé. Ainsi, la couche de matériau organique absorbant se retrouve sandwichée entre deux électrodes conductrices : s'il n'existe pas à proprement dit de zone de charge d'espace, il existe néanmoins un **champ électrique interne** ξ_{int} qui apparaît dès lors que l'équilibre thermodynamique est atteint, et qui oriente les charges électriques libérées. Il est dû à la **différence d'énergie** ΔW_e (en eV) induite par les travaux de sortie de chaque électrode, sachant que la cellule possède une structure assimilable à la succession conducteur/isolant/conducteur. L'équation de ce champ électrique (en V/m) régnant aux bornes de la couche organique absorbante est donnée par l'équation suivante où e est la charge élémentaire (en C) et d l'épaisseur de la couche (en m) :

$$\xi_{int} = \frac{\Delta W_e}{e \times d} \quad (Eqs I-3-1) \quad [27]$$

$$\Delta W_e = W_S^{anode} - W_S^{cathode}$$

Nous voyons désormais dans les technologies photovoltaïques organiques le rôle prépondérant des travaux de sortie au niveau des électrodes, d'où l'intérêt d'expérimenter des matériaux nouveaux pouvant être utilisés comme électrodes transparentes. On peut situer une telle énergie sur un diagramme énergétique simplifié comme pour les semi-conducteurs inorganiques (Cf. *Figure I-3-5*). Afin de mieux définir l'énergie de vide, on peut noter sur ce diagramme la définition de l'**énergie d'ionisation** E_i (en eV) et d'**affinité électronique** A_e (en eV) qui correspondent respectivement aux énergies nécessaires à fournir pour arracher un électron à la bande de valence et à la bande de conduction, où les niveaux HOMO et LUMO moléculaires sont assimilables aux énergies E_V et E_C .

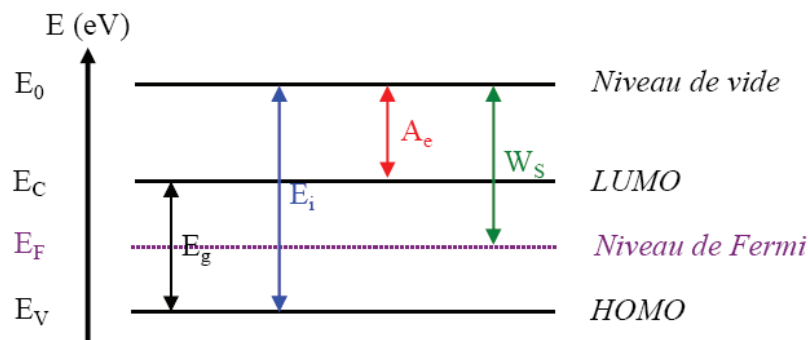


Figure I-3-5 : Diagramme simplifié situant les nouvelles énergies définies [26]

Comme indiqué ci-dessus, il existe trois principales structures pour les cellules photovoltaïques organiques. Parmi elles, la **structure** dite **monocouche** est la moins expérimentée, car les performances sont trop insuffisantes comparées à celles obtenues par l'intermédiaire des deux autres technologies. Ces cellules consistent simplement à insérer une couche de semi-conducteur organique entre les deux électrodes, électrodes qui collectent chacune les charges électriques qui leur correspondent après la photo-génération d'un exciton. Bien évidemment, la maîtrise du champ électrique interne et de l'optimisation des travaux de sortie sont les clés pour améliorer les rendements obtenus car les excitons sont soumis aux phénomènes de recombinaisons. C'est pourquoi les travaux de recherche et de développement se sont rapidement diversifiés et orientés vers une **structure bicouche**, qui est assimilable à une **hétérojonction de semi-conducteurs organiques** donneur et accepteur.

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à structure bicouche est basé sur la succession de plusieurs phénomènes physiques. En premier lieu, la photo-génération d'un exciton au sein de la couche absorbante peut avoir lieu grâce à la différence d'énergie apparaissant entre les différents niveaux HOMO et LUMO des matériaux accepteur et donneur mis en jeu (Cf. Figure I-3-6). Cette couche absorbante est assurée par l'hétérojonction des matériaux semi-conducteurs organiques employés qui peuvent être de deux sortes : soit sous forme de **polymères**, c'est-à-dire des chaînes macromoléculaires entremêlées dans une phase amorphe formées par n fois la répétition d'une unité monomérique ; soit sous forme de **petites molécules semi-conductrices** dont les masses moléculaires sont beaucoup moins importantes que celles des polymères. Les excitons créés sur de tels matériaux peuvent être de nature différente : si la distance séparant les deux charges électriques créées est faible, i.e. les charges sont localisées sur la même molécule ou unité monomérique, alors on parle de paire ou d'**exciton de Frenkel**. A contrario, si la distance est plus grande, les charges sont délocalisées et l'on parle d'**exciton de type Wannier**. En ce qui concerne les paires électron/trou dans les cellules photovoltaïques cristallines, l'**énergie de liaison** E_L entre les deux charges électriques est généralement faible, de l'ordre de la dizaine de meV. Ce n'est pas le cas des excitons dans les semi-conducteurs organiques qui ont une énergie de liaison de l'ordre de plusieurs centaines de meV. C'est pourquoi la présence du champ électrique interne ξ_{int} est nécessaire pour limiter au maximum les phénomènes de recombinaison (Cf. Figure I-2-9) qui conduisent à l'observation de phénomènes de **photoluminescence**. [28]

Afin de provoquer la séparation des charges électriques photo-générées, les excitons doivent apparaître, ou migrer le cas échéant, vers un site moléculaire ou monomérique pour lequel le champ électrique interne est suffisamment intense. Dans une structure bicouche, ces sites se situent principalement à l'**interface** des deux semi-conducteurs organiques. Comme pour les

cellules inorganiques, pour lesquelles les paires électron/trou exploitable sont situées dans et à proximité de la zone de déplétion, la proximité de l'interface peut également fournir des excitons exploitables, puisque les excitons peuvent **diffuser** sur une longueur L_d (Cf. *Eq. I-1-21*) qui dépend des caractéristiques du matériau employé.

La dissociation des charges électriques constituant l'exciton est conditionnée à la fois par la répartition des différents niveaux HOMO et LUMO et par la valeur des énergies de liaison mises en jeu, puisque les charges électriques d'un exciton présentent une interaction coulombienne. Les photons incidents portant une énergie $E_{inc} = h\nu_{inc} = E_g - E_L$ sont absorbés par les matériaux donneur et accepteur, possédant chacun leurs propres valeurs de E_g et de E_L . Lors d'une telle dissociation, dans le matériau donneur, l'électron va pouvoir transiter vers le niveau LUMO de l'accepteur, et dans le matériau accepteur, le trou va pouvoir transiter vers le niveau HOMO du donneur (Cf. *Figure I-3-6*). L'énergie $E_{exciton}$ associée à la paire électron/trou dissociée dans le matériau donneur est alors la différence de l'énergie E_{LUMO} de l'accepteur et de l'énergie E_{HOMO} du donneur, et vice-versa pour un exciton dissocié dans le matériau accepteur. Ainsi, pour promouvoir une bonne photo-génération, l'énergie E_{inc} doit être égale ou légèrement supérieure à l'énergie $E_{exciton}$, d'où l'intérêt de bien maîtriser le positionnement des différents niveaux d'énergie dans les semi-conducteurs organiques employés, sans perdre de vue que ces niveaux doivent aussi répondre à un bon positionnement par rapport à ceux des électrodes employées à cause de l'importance des travaux d'extraction électronique. C'est cet ensemble de conditions de fonctionnement qui font que l'efficacité de la photo-conversion de ces cellules demeure insuffisante aujourd'hui. Les rendements dans ce type de cellules sont encore faibles par rapport à ceux espérés, et ne permettent pas encore de créer de niches commerciales exploitables (Cf. *Figure I-3-11*).^[26]

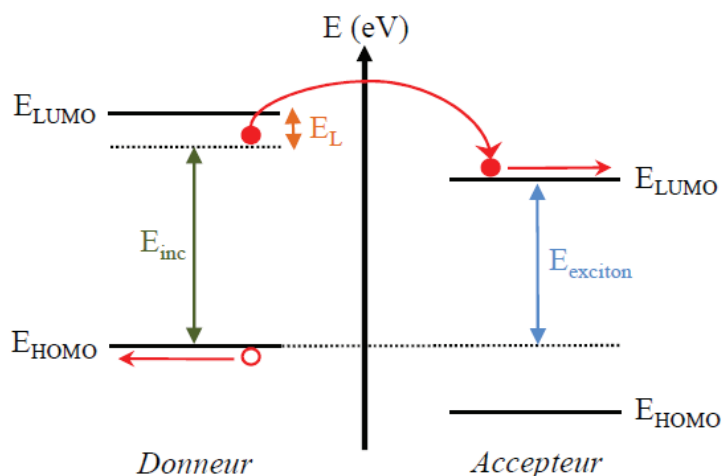


Figure I-3-6 : Principe de la dissociation de l'exciton dans un matériau donneur^[26]

Outre l'adaptation des différents niveaux d'énergie pour optimiser les travaux de sortie, la collecte des porteurs de charge ne peut se faire que si les matériaux organiques utilisés possèdent une **mobilité μ** suffisamment élevée. La plupart des matériaux expérimentés pour les cellules photovoltaïques organiques présentent justement ce handicap, à l'exception de certains polymères et certaines molécules qui s'organisent en réseau colonnaire, i.e. présentant de très courtes distances (quelques Å) entre les molécules ou unités monomériques. De façon générale, plus l'ordre moléculaire est amélioré, plus la mobilité sera importante. De même, il est nécessaire d'avoir très peu d'impuretés dans les couches déposées, notamment oxygénées, car elles représentent des pièges à charges électriques.

Dans le cas d'une cellule organique à structure bicouche, on peut adapter le schéma équivalent utilisé pour décrire le comportement des cellules cristallines (Cf. *Figure I-1-19*). A ce schéma équivalent seront ajoutés trois nouveaux éléments : une **seconde diode D_2** placée tête-bêche avec la première, qui permet de prendre en compte un contact bloquant au niveau des électrodes ; une **seconde résistance shunt R_{sh2}** , qui symbolisera les pertes dues à la recombinaison des porteurs au niveau des électrodes, car ce phénomène n'est pas pris en compte traditionnellement ; et un **condensateur C** qui permet d'évaluer les phénomènes électrocinétiques de charge et de décharge ayant lieu dans la cellule. Le schéma correspondant est représenté en *Figure I-3-7*.^[26]

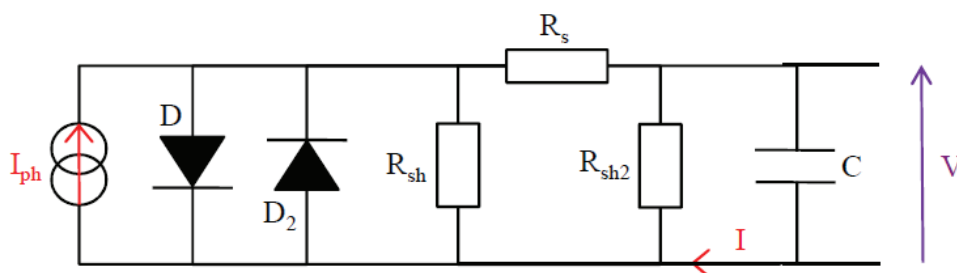


Figure I-3-7 : Schéma équivalent d'une cellule organique bicouche

Dans ce type de structure bicouche, il existe de nombreux matériaux organiques expérimentés actuellement pour parvenir à des rendements exploitables. Les principaux polymères organiques semi-conducteurs employés dans les cellules solaires organiques sont représentés sur la *Figure I-3-8*, et les principales molécules semi-conductrices sont quant à elles représentées sur la *Figure I-3-9*.

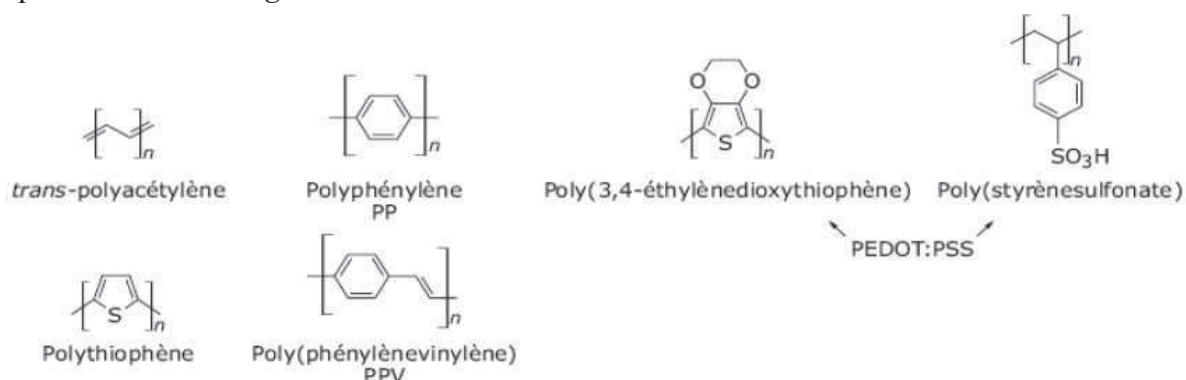


Figure I-3-8 : Principaux polymères semi-conducteurs employés^[26]

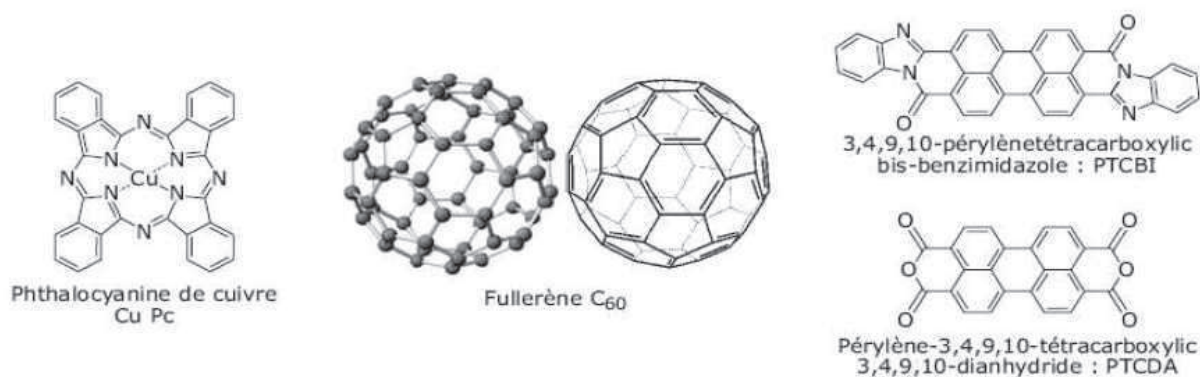


Figure I-3-9 : Principales molécules semi-conductrices employées^[26]

Les matériaux semi-conducteurs organiques cités ci-dessus sont expérimentés en vertu de leurs propriétés physico-chimiques, mais surtout de leurs **IPCE** (Cf. *paragraphe I-1*, p. 28) attractifs pour ce genre d'applications.

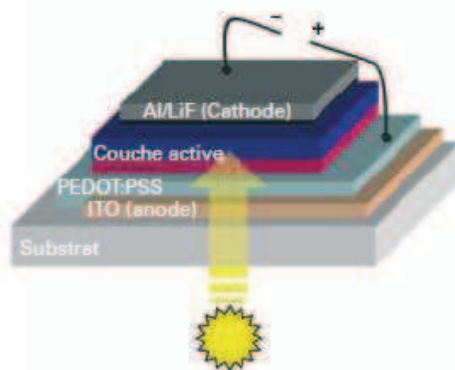


Figure I-3-10 : Exemple de cellule photovoltaïque bicouche contemporaine ^[27]

La troisième et dernière structure rencontrée parmi les technologies organiques est la **structure interpénétrée**, dite encore **structure à hétérojonction en volume**. Afin de réaliser une telle structure, il est nécessaire de mêler intimement les matériaux donneur et accepteur sans formation d'interface propre. Le matériau donneur est généralement un polymère (PPV). Ce dernier est associé à des molécules semi-conductrices acceptrices, qui sont généralement des molécules de fullerène (C_{60}) ou de ses dérivés, i.e. greffés de groupes fonctionnels. Le fullerène fonctionnalisé possède une bonne solubilité dans les matrices polymériques, cela permet dans une structure interpénétrée d'augmenter le **taux de dissociation** des excitons. La difficulté pour ce type de structure est d'assurer une bonne migration des charges vers les électrodes, c'est pourquoi il est commode de sandwicher la structure interpénétrée dans une structure bicouche, afin de pallier au maximum à ce problème.

La *Figure I-3-11* résume les principales performances obtenues pour les principales structures de cellules solaires organiques détaillées précédemment. La totalité des cellules, dont les structures sont détaillées couche par couche, possèdent des surfaces inférieures à 1 cm^2 . On peut remarquer que seules les **structures élaborées** dans les technologies bicouche et interpénétrée donnent des rendements suffisamment élevés pour prêter à des interprétations. On constatera également que les performances maximales des cellules ne sont pas toujours obtenues sous un spectre AM1,5 de 1000 W/m^2 (i.e. 100 mW/cm^2), mais souvent entre 70 et 80 % de ce spectre, tout comme pour les technologies photo-électrochimiques. Le record actuel pour ce type de technologies est détenu officiellement par l'entreprise Konarka avec un rendement avoisinant les 10 %. ^[29] On peut constater de surcroît que les performances maximales obtenues pour les technologies bicouches sont liées à l'utilisation de **films minces supplémentaires** aux interfaces entre les électrodes et les matériaux donneurs et accepteurs.

Entre le matériau donneur et l'électrode transparente d'ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), i.e. l'oxyde d'indium dopé étain, est souvent ajouté une couche de poly(3,4-éthylène dioxythiophène) dopé poly(styrène sulfonate), i.e. **PEDOT:PSS**, dont l'un des rôles est de permettre une meilleure adaptation des niveaux HOMO et LUMO afin d'améliorer le travail électronique de sortie et d'accroître la séparation des charges. Ce type de couche est dénommée **Hole Transport Layer (HTL)**. Cette couche permet aussi de passiver la surface de l'électrode d'ITO. Outre ce matériau organique, il n'est pas rare de rencontrer des oxydes métalliques tels que le trioxyde de molybdène MoO_3 . Entre le matériau accepteur et l'électrode métallique est souvent ajouté

une couche de **BCP**, i.e. bathocuproïne, de calcium **Ca**, ou de fluorure de lithium (**LiF**) dans le but de protéger la couche active pendant le procédé de métallisation qui peut être agressif pour cette dernière. Cette couche assure aussi le confinement des électrons issu de la séparation des charges : *Electron Transport Layer* (ETL). ^[26]

Afin d'accroître la longévité des cellules solaires organiques, une nouvelle façon de les réaliser a récemment eu un gain d'intérêt de la part de la communauté scientifique concernée : les **structures inverses**. Au même titre que les cellules solaires inorganiques décrites précédemment peuvent se retrouver dans la configuration superstrat, il en est de même pour les cellules organiques. Plusieurs avantages découlent de ce type de configuration : une meilleure protection de la couche absorbante, l'utilisation de cathode métallique plus rentables que l'ITO, la possibilité de développer des couches ETL à base d'oxydes métalliques (ZnO, TiO₂) beaucoup plus stable que les couches citées ci-dessus ou encore la simplification des méthodes de dépôts sur substrat flexible. L'usage de cathodes métalliques permet également d'obtenir des travaux de sortie plus importants, et donc un accroissement du champ électrique interne. ^[30]

Structure de la cellule	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (en V)	η (en %)	Fill Factor	P _{inc} (mW/cm ²)
<u>Structure monocouche</u>					
Ag / mérocyanine / Al	0,18	1,20	0,62	0,25	78,00
<u>Structure bicouche</u>					
ITO / CuPc / PTCBI / Ag	2,60	0,45	0,95	0,65	75,00
ITO / DM-PTCBI / H2PC / Au	2,70	0,40	0,76	0,56	78,00
ITO / PPV / C60 / Al	0,0036	0,80	0,55	0,48	#
ITO / CuPc / PTCBI / BCP / Ag	4,20	0,48	1,10	0,55	100,00
ITO / PEDOT-PSS / CuPc / C60 / BCP / Ag	18,80	0,58	3,60	0,52	150,00
<u>Structure interpénétrée</u>					
ITO / PEDOT-PSS / MDMO-PPV:PCBM / LiF / Al	5,25	0,82	2,50	0,61	80,00
ITO / MDMO-PPV:PCBM / Al	7,20	0,94	3,10	0,46	100,00

Figure I-3-11 : Principales performances obtenues pour les technologies organiques ^[26]

N.B. : Si le dépôt des électrodes, transparentes ou métalliques, requiert des procédés de dépôt assez évolués (Cf. *chapitre II*), le dépôt des différentes couches organiques absorbantes est très souvent assuré par le procédé de **spin coating**, procédé simple et peu onéreux, consistant simplement à solubiliser les précurseurs chimiques dans un solvant et à les étaler en films minces par l'intermédiaire d'une tournette à haute vitesse de rotation.

Tout bien pesé, les efforts fournis en recherche et développement autour de cette technologie innovante sont très intenses actuellement. Les principales voies d'amélioration des rendements obtenus s'orientent avant tout vers un accroissement important de l'IPCE et du coefficient de mobilité μ des matériaux organiques employés. Les **nanosciences** et la physico-chimie qui en découle présentent de nombreuses pistes pour y parvenir. Le verrou technologique le plus handicapant pour ces cellules concerne leurs stabilités, qui engendrent un **vieillissement** trop rapide des systèmes mis en jeu. En effet, Les matériaux organiques

utilisés sont sensibles à la présence d'oxygène et d'eau, qui sont des espèces gazeuses pouvant engendrer une photo-oxydation de la couche absorbante. Il est également possible que ces mêmes matériaux peuvent amorcer des réactions chimiques avec les électrodes auxquelles ils sont en contact, d'où l'intérêt de trouver des films minces intermédiaires qui peuvent remplir cette fonction. ^[27]

I-4 – Conclusion du chapitre I

Au cours de ce chapitre introductif, nous avons pu aborder le contexte scientifique et industriel dans lequel s'inscrit ce travail doctoral. Les différents aspects de la **filière photovoltaïque**, tant sur le fonctionnement théorique des principales technologies rencontrées que sur leur répartition sur le marché mondial et les enjeux économiques qui en découlent, ont été détaillés.

Les deux technologies sur lesquelles nous nous focaliserons par la suite ont été situées dans ce contexte : les **cellules solaires organiques** et les **dispositifs à base de CIGS**. La compréhension de leurs principes de fonctionnement et le détail de leurs constitutions ont permis de mettre en évidence l'enjeu qui subsiste au sein de certaines couches minces de matériaux employés, notamment la nécessité de développer de nouvelles couches tampons pour les dispositifs à base de CIGS, et de réaliser des électrodes transparentes sans surcoût pour les technologies organiques. Les solutions proposées pour résoudre ces deux points feront l'objet du chapitre suivant.

I-5 – Bibliographie du chapitre I

- [1] J. Dalibard, P. Grangier, (2010) **Introduction à la théorie des orbitales moléculaires**, Catalogue des cours de l'Ecole Polytechnique, p. 21-40
- [2] C. Kittel, (1972) **Introduction à la physique de l'état solide**, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, p. 295
- [3] C. Kittel, (1972) **Introduction à la physique de l'état solide**, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, p. 305
- [4] C. Kittel, (1972) **Introduction à la physique de l'état solide**, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, p. 316
- [5] C. Kittel, (1972) **Introduction à la physique de l'état solide**, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, p. 367-368
- [6] C. Kittel, (1972) **Introduction à la physique de l'état solide**, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, p. 372-373
- [7] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/pn-junction-diodes>
- [8] <http://www.pveducation.org/pvcdrom>
- [9] S. Astier, **Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule**, Technique de l'Ingénieur D 3 935
- [10] http://www.bibnum.education.fr/files/u1/Figure-3_27.jpg
- [11] C. Kittel, (1972) **Introduction à la physique de l'état solide**, Dunod Université 630, 3^{ème} édition, p. 365
- [12] J.C. Muller, **Electricité photovoltaïque : filières et marchés**, Technique de l'Ingénieur BE 8 579-2
- [13] J. Kessler, (2008) **Technologies photovoltaïques en couches minces**, Cours
- [14] The German Energy Society, (2008) **Planning and installing photovoltaic systems**, Earthscan
- [15] A.A. Rockett, (2010) **The future of energies – Photovoltaics**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 14 117-122
- [16] A. Ricaud, **Modules photovoltaïques : aspects technico-économiques**, Technique de l'Ingénieur D 3 941
- [17] M. Grätzel, (2003) **Review : Dye Sensitized Solar Cells**, Journal of Photochemistry and Photobiology, 4 145-153
- [18] <http://mounier.univ-tln.fr/projet/meef/image/JABLON.GIF>

- [19] L.L. Kazmerski, (2006) **Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview**, Journal of Electron Spectroscopy and Related phenomena, 150 105-135
- [20] A. Slaoui, **Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques**, Technique de l'Ingénieur NM 5 200
- [21] A. Luque, A. Marti, (2010) **The Intermediate Band Solar Cell: Progress Toward the Realization of an Attractive Concept**, Advanced Materials 22 160-174
- [22] A.J. Nozik, (2008) **Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots**, Chemical Physics Letters, 457 3-11
- [23] H. Marko, (2010) **Développement de dispositifs photovoltaïques à base de CIGSe à grande bande interdite**, Thèse, p. 6-47, Institut Polytechnique de Grenoble
- [24] F.J. Haug, D. Rudmann, H. Zogg, A.N. Tiwari, (2003) **Light soaking effects in Cu(In,Ga)Se₂ superstrate solar cells**, Thin Solid Films, 431-432 431-435
- [25] T. Minemoto, H. Hori, H. Takakaura, (2009) **Light soaking effect on photocurrent collection in (Zn,Mg)O / Cu(In,Ga)Se₂ solar cells**, Physica Status Solidi, C6 N°5 1225-1228
- [26] P. Destruel, I. Seguy, (2004) **Les cellules photovoltaïques organiques**, Technique de l'Ingénieur RE 25
- [27] T. Heiser, P. Levêque, **Matériaux nano-structurés pour les cellules photovoltaïques organiques**, Technique de l'Ingénieur NM 5 205
- [28] S. Alem-Boudjemline, (2004) **Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques**, Thèse, p. 25-50, Université d'Angers
- [29] Y.J. Kang, K. Lim, S. Jung, D.G. Kim, J.K. Kim, C.S. Kim, S.H. Kim, J.W. Kang (2012) **Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells**, Solar Energy Materials & Solar Cells 96 137-140
- [30] T. Stubhan, H. Oh, L. Pinna, J. Krantz, I. Litsov, C.J. Brabec (2011) **Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer**, Organic Electronics 12 1539-1543

Chapitre II

Les chalcogénures de zinc en couches minces pour les dispositifs photovoltaïques

<u>II-1 – Utilisation des chalcogénures de zinc en couches minces dans les cellules solaires</u>	61
II-1-1 – Les principales voies de synthèse des couches minces cristallines	61
II-1-2 – Les couches tampons semi-conductrices	63
II-1-3 – Application aux électrodes transparentes	66
II-1-4 – Objectifs du travail doctoral	70
<u>II-2 – Techniques de caractérisations des couches minces</u>	71
II-2-1 – La spectrophotométrie	71
II-2-2 – Réflectométrie et études topographiques	72
II-2-3 – La diffraction des rayons X	73
II-2-4 – Caractérisation électronique par effet Hall	75
II-2-5 – Analyse dispersive en énergie et spectrométrie de fluorescence X	76
II-2-6 – La tensiométrie	77
II-2-7 – La microscopie à force atomique (AFM)	79
<u>II-3 – Choix des différents précurseurs chimiques</u>	80
II-3-1 – Cas de l’oxyde de zinc et de ses différents dopants	80
II-3-2 – Cas du sulfure de zinc	81
<u>II-4 – Conclusion du chapitre II</u>	82
<u>II-5 – Bibliographie du chapitre II</u>	83

Au cours du *chapitre I*, nous avons abordé la constitution et le fonctionnement de plusieurs dispositifs photovoltaïques. Les couches minces de certains matériaux permettent d'assurer différents rôles dans ces technologies, tels qu'une **couche tampon** ou une **électrode transparente**. Parmi ces matériaux, les **chalcogénures de zinc** représentent une catégorie très importante, avec une très large gamme d'applications. De nombreux procédés de dépôts permettent d'obtenir ce type de couches minces, mais la plupart souffre d'handicaps sur le coût, la mise en œuvre ou l'adaptabilité aux processus industriels. Les objectifs de la thèse étant de développer et d'améliorer un procédé de dépôt innovant pour synthétiser ce type de matériaux, et de tester ces matériaux dans les dispositifs adéquats, il est nécessaire d'établir un panorama sur la synthèse et les qualités de ces matériaux spécifiques. Ajouté à cela, le *chapitre II* détaillera également les **techniques de caractérisations** des couches minces utilisées au cours de ce travail.

II-1 – Utilisation des chalcogénures de zinc en couches minces dans les cellules solaires

Un **chalcogénure** est un composé chimique contenant au moins un élément de la famille des chalcogènes, qui correspond à la colonne VI-B du tableau périodique des éléments. Dans notre étude, nous ne nous intéresserons qu'au soufre et à l'oxygène. Combiné à des éléments métalliques des colonnes (II), ou de l'association d'éléments métalliques des colonnes (I) et (III), les chalcogénures de métaux sont des semi-conducteurs binaires, ou ternaires, qui possèdent un grand nombre d'applications dans le domaine électronique. Utilisés sous formes de **couches minces**, les **chalcogénures de zinc** peuvent remplir plusieurs rôles dans les technologies photovoltaïques, tel qu'une utilisation en tant que couche tampon, couche fenêtre ou encore comme électrode transparente.

II-1-1 – Les principales voies de synthèse des couches minces cristallines

Une couche mince est un **revêtement** dont l'épaisseur, très faible, varie entre les échelles du nanomètre et du micromètre. Afin d'obtenir des matériaux cristallins à une telle épaisseur, de nombreuses techniques de dépôts ont été développées et éprouvées. Dans ce paragraphe, nous réaliserons une énumération exhaustive de ces méthodes excepté celles qui concernent les dépôts chimiques à partir de la phase vapeur (CVD) et par spray pyrolyse, qui seront détaillées au cours du *chapitre III*.

- ❖ **Dépôt par bain chimique (CBD).** Cette technique se base sur la précipitation du composé que l'on souhaite obtenir sur un substrat plongé dans la solution chimique contenant les précurseurs de la **réaction de précipitation**. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous (solution aqueuse) a généralement lieu à température modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). ^[1] Les avantages de cette méthode de dépôt sont un faible coût de mise en œuvre, une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs. En revanche, le dépôt de chalcogénures de zinc (sulfures et oxydes) est pénalisé par la présence régulière de groupes hydroxydes HO^- au sein des couches. ^{[2] [3]} De plus, l'inconvénient de cette méthode provient du fait qu'elle n'est pas adaptée, industriellement parlant, pour le dépôt de couches tampons pour les cellules solaires cristallines comme les technologies à base de CIGS.
- ❖ **Dépôt atomique couche par couche (ALD).** Il s'agit d'une technique s'appuyant sur les **technologies du vide** ($P \approx 1 \text{ mbar}$), ce qui autorise l'utilisation de précurseurs

chimiques gazeux volatiles, et normalement instable à pression atmosphérique. Le procédé consiste à **cycler** le passage des différents précurseurs gazeux, ainsi que leurs purges, de façon à obtenir des réactions de saturation de surface (**adsorption chimique**) au sein d'une chambre réactionnelle. Les principaux paramètres de contrôle de l'épaisseur (souvent atomique) déposée sont la température du substrat, les pressions partielles des gaz utilisés et la durée de chaque cycle. ^[4] L'uniformité et la densité des couches obtenues constituent les principaux avantages de la technique. Son coût de mise en œuvre et l'utilisation de précurseurs potentiellement dangereux (di-éthyle de zinc, sulfure d'hydrogène) sont les principaux inconvénients. Les très faibles vitesses de dépôts constituent également un facteur limitant. ^[5]

- ❖ *Dépôt par ionisation en phase gazeuse (ILGAR[®])*. Il s'agit d'une **technique hybride**, résultant d'un croisement des procédés ALD et de spray pyrolyse (Cf. *paragraphe III-1-2*). Toujours de façon séquentielle, les précurseurs sont acheminés au niveau du substrat sous forme d'aérosols (apport du zinc) et de gaz (apport des chalcogènes). L'avantage de cette technique par rapport à l'ALD est de pouvoir opérer à **pression ambiante** et de pouvoir s'accorder aux lignes de production industrielles. En revanche, l'utilisation de gaz toxiques, comme le sulfure de zinc, représente encore le talon d'Achille de ce procédé. ^[5] ^[6]
- ❖ *Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering / PVD)*. Ce procédé fait partie des procédés utilisant la technique de dépôt physique en phase vapeur (**condensation**). Par application d'une différence de potentiel entre le substrat et la cible, contenant le(s) précurseur(s), dans une atmosphère neutre (Argon), la création d'un plasma d'ions Ar⁺ et d'électrons apparaît au sein de l'enceinte réactionnelle. Les ions formés sont alors accélérés par le champ électrique existant et bombardent la cible qui sous l'action de la pulvérisation relâche les atomes de matériaux précurseurs qui finissent par atteindre le substrat au sein de leur cône de propagation. ^[1] En opérant à **faible pression** (environ 10⁻³ mbar), cette méthode est handicapée par l'usage des technologies du vide, mais aussi par une inaptitude à créer une bonne juxtaposition des couches minces de chalcogénures de zinc avec le CIGS. ^[5] En revanche, cette technique est industriellement appréciée pour son très faible taux de gaspillage en matière première et pour sa capacité à travailler sur de grandes surfaces.
- ❖ *Dépôt par évaporation thermique sous vide (PVD)*. Basé également sur le phénomène de condensation des précurseurs sur la surface du substrat, cette technique s'appuie sur une enceinte fermée dans laquelle règne un **ultravide** (environ 10⁻⁷ mbar). Le composé est évaporé par application d'un courant électrique intense au niveau du creuset dans lequel il est placé (Cf. *paragraphe V-4*). Cette technique n'est pas appréciée pour les mêmes raisons que celles du procédé par pulvérisation cathodique en ce qui concerne le dépôt des chalcogénures de zinc. En revanche, elle possède l'avantage de pouvoir co-évaporer plusieurs précurseurs en même temps (Cf. *Figure I-3-1, p. 45*).
- ❖ *Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)*. Apparenté à la méthode Sputtering, la cible contenant le(s) précurseur(s) est cette fois-ci pulvérisée par l'utilisation d'un **faisceau laser pulsé de haute énergie** focalisé sur cette dernière. Par suite, les atomes sont projetés et condensés sur le substrat chauffé, dont la faible température est régulée. Cet avantage de travailler à faible température provient de la pression interne de la chambre réactionnelle (environ 10⁻⁵ mbar). Cette technique dégage quelques avantages

comme la possibilité de déposer des matériaux complexes, une bonne reproductibilité et une rapidité d'élaboration de la couche mince. En revanche, elle fait appel une fois de plus aux technologies du vide, et donc apparaît comme onéreuse. D'ailleurs, comme pour les procédés PVD, la pureté des cibles qui s'étend de 5N (99,999 %) à 6N (99,9999 %) est aussi un handicap en termes de coût en amont de la méthode. ^[7]

- ❖ *Dépôt par voie Sol-Gel.* Il existe deux types de procédés découlant de cette technique : la centrifugation (**spin-coating**) et la trempe (**dip-coating**). Pour ce type de procédés, les précurseurs sont solubilisés dans un solvant et déposés en couches minces à température ambiante. La **vitesse de rotation** (spin-coating) ou la **vitesse de retrait** (dip-coating) du substrat est un paramètre clé pour contrôler l'épaisseur déposée au moment de l'évaporation du solvant. Un autre paramètre important pour ces procédés est la concentration initiale en précurseurs (Cf. *paragraphe V-4*). Il s'agit de loin de la technique la moins onéreuse, en revanche la qualité cristalline des couches ne peut s'obtenir que par certains post-traitements tels que des recuits thermiques. ^[8]

Tout bien pesé, les techniques traditionnelles de dépôts des couches minces exploitent chacune les différents avantages qu'elles dégagent et trouvent assez aisément des niches commerciales pour leurs applications. Néanmoins, elles présentent systématiquement un ou plusieurs des inconvénients suivants : coût, sureté des réactifs, qualité des matériaux synthétisés ou adaptabilité aux méthodes industrielles. Dans cet aperçu, seule la technique ILGAR parvient à dégager un **compromis** intéressant. La technique de dépôt qui sera développée et utilisée dans ce travail doctoral sera également une **technologie hybride**, recherchant le compromis entre les deux dernières méthodes de dépôts non détaillées dans ce paragraphe : le dépôt chimique à partir de la phase vapeur (CVD) et le dépôt par spray pyrolyse.

II-1-2 – Les couches tampons semi-conductrices

Etant donné que l'étude des couches tampons synthétisées pour ce travail est vouée à une application aux cellules solaires à base de CIGS, nous ne développerons ici que l'application des couches tampons à cette technologie. Les propriétés et le comportement physique général de ces matériaux, dédiés à ce type d'applications, correspondent au *paragraphe I-1*. Nous avons vu également dans le *paragraphe I-3-1* que la meilleure couche tampon actuelle était le sulfure de cadmium (chalcogénure). En effet, l'association de cette couche tampon à une couche fenêtre d'oxyde de zinc a permis d'établir le record en rendement pour les technologies à base de CIGS (19,9 %). ^[9] Néanmoins, son utilisation est controversée au vu de la **toxicité de l'élément cadmium**. D'autres couches candidates telles que In_2S_3 ont prouvé leurs valeurs mais malheureusement demeurent pénalisées par le coût d'une quantité d'indium supplémentaire pour sa réalisation. C'est pourquoi la recherche actuelle s'oriente vers des couches tampons ne présentant pas ce genre de handicap. Pour ce faire, les couches minces à base de chalcogénures de zinc sont des candidates très intéressantes.

Bien que les performances des cellules solaires utilisant la jonction PN CIGS/CdS soient excellentes, le sulfure de cadmium possède une **énergie de gap assez basse**, environ 2,4 eV, ce qui représente un handicap en terme d'absorption. En effet, à travers une électrode transparente, une couche fenêtre et une couche tampon, la transmission de la lumière incidente doit être maximum et la plus étendue possible sur le spectre électromagnétique. Ainsi, le cahier des charges d'une couche tampon à base d'un chalcogénure de zinc rassemble : ^[5]

- Une énergie de gap suffisamment grande pour ne pas handicaper les performances de la cellule.
- Le **caractère ajustable** de cette énergie de gap de façon à obtenir un positionnement de la bande de conduction entre celles du CIGS et celle de la couche fenêtre de ZnO et aussi de façon à réduire la proportion d'indium à son minimum dans la couche de CIGS.
- Une densité volumique de charges n (cm^{-3}) adaptée de façon à limiter les phénomènes de recombinaisons (semi-conducteur de type N).
- Une **qualité d'interface** avec la couche de CIGS de façon à maîtriser le phénomène de diffusion des défauts vers cette interface.

Avec des énergies de gap respectives d'environ 3,3 eV et 3,7 eV, l'**oxyde de zinc ZnO** et le **sulfure de zinc ZnS** sont a priori des candidats très sérieux pour ce type d'application.

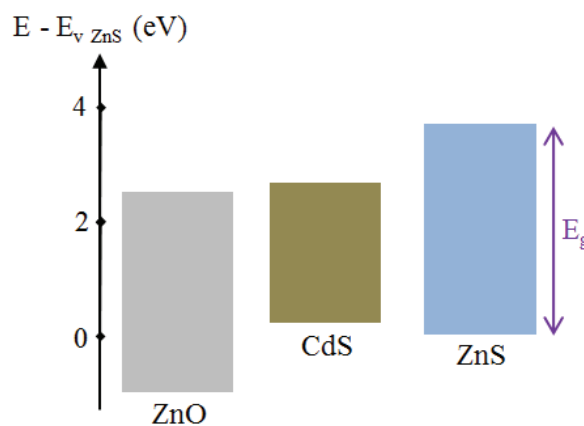


Figure II-1-1 : Alignement des bandes d'énergie de semi-conducteurs II-VI ^[10]
(Le niveau E_v du ZnS est fixé arbitrairement à 0 eV)

Sur la *Figure II-1-1*, on peut observer que le positionnement des niveaux E_C (haut du gap) et E_v (bas du gap) ne sont pas idéalement positionnés par rapport à ceux du sulfure de cadmium. Le **positionnement du niveau d'énergie E_C est prépondérant** pour obtenir un bon alignement du niveau de Fermi du CIGS avec celui de la couche tampon utilisé. Afin d'augmenter le positionnement du niveau E_C de l'oxyde de zinc, ou de diminuer celui du sulfure de zinc, il est nécessaire de travailler avec **un alliage à base de ces matériaux**.

Afin de travailler avec une nouvelle couche tampon, on peut choisir de conserver la stœchiométrie de la couche de CIGS utilisée avec le sulfure de cadmium (fort taux d'indium) et adapter uniquement le positionnement du niveau E_C de la couche tampon. Ce sera le cas du semi-conducteur $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, qui remplira ce rôle pour des valeurs de x modérées, tout en conservant une énergie de gap importante. ^[10] On peut aussi opter pour le $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$, qui pour de faibles valeurs de z , pourra s'associer avec une couche de CIGS possédant un taux faible d'indium (double-ajustement). De tels matériaux remplissent les différents points du cahier des charges détaillé précédemment. D'ailleurs, le caractère ajustable des énergies de gaps de ces matériaux est illustré sur les *Figures II-1-2 et II-1-3* suivantes. ^[11]

N.B. : La présence d'une couche de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ au sein d'un dispositif à base de CIGS permet également d'améliorer le facteur de forme de la caractéristique J-V obtenue après traitement par **light soaking** (Cf. *paragraphe I-3-1*). ^[12]

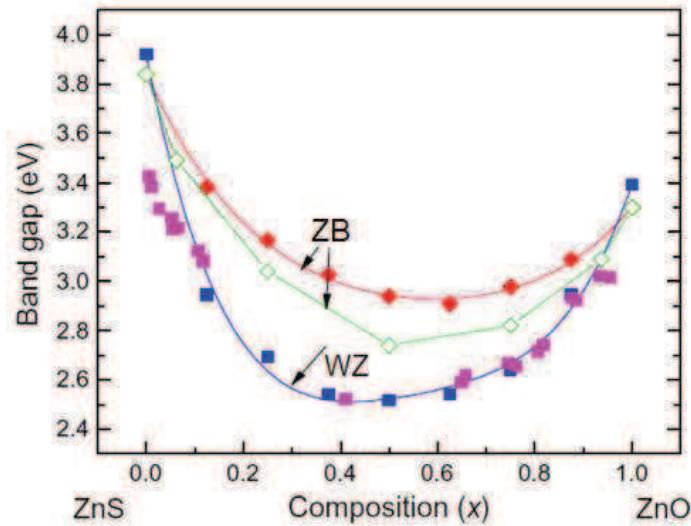


Figure II-1-2 : Evolution de l'énergie de gap du $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ en fonction du taux x ^[13]
 (Rouge (théorique) et Vert (numérique) : structure Zinc Blende)
 (Bleu (théorique) et Rose (numérique) : structure Wurtzite)

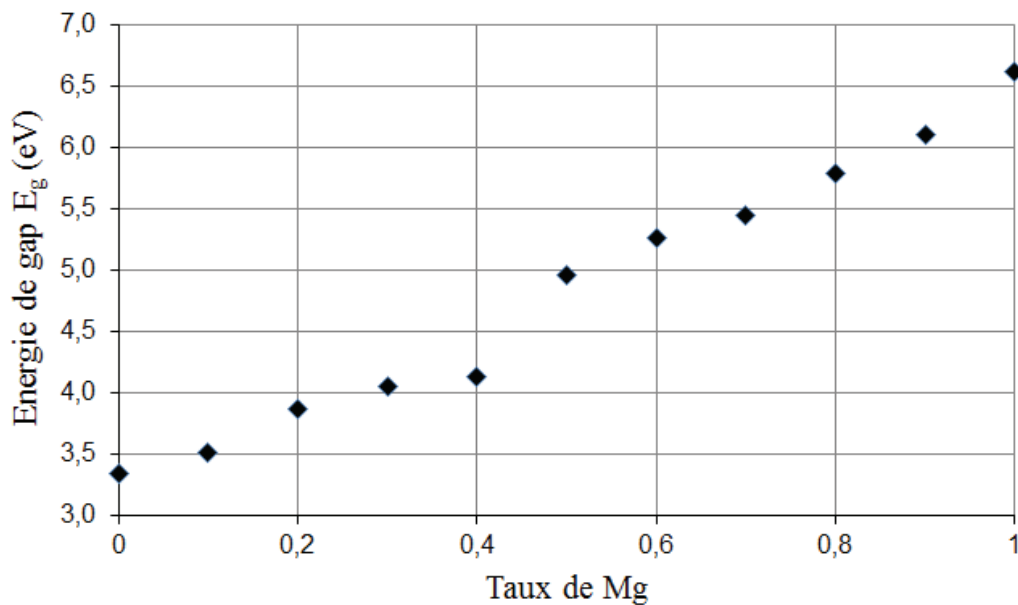


Figure II-1-3 : Evolution de l'énergie de gap du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction du taux x de Mg ^[14]

On peut remarquer sur la Figure II-1-2 la différenciation des courbes selon deux acronymes, *WZ* et *ZB*. Ces acronymes servent à distinguer les deux principales formes allotropiques sous lesquelles le sulfure de zinc et l'oxyde de zinc peuvent se trouver : **Wurtzite** (WZ) et **Zinc Blende** (ZB). La forme Wurtzite correspond à une maille cristalline hexagonale, ce qui revient au groupe d'espace $P6_3mc$ (Figure II-1-4). Sous cette forme cristalline, la masse volumique du matériau est de $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ et le taux de compacité, qui correspond au rapport du volume occupée dans la maille par le volume total de la maille, est de 0,702. La forme Blende correspond à une maille cubique faces-centrées, ce qui revient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Figure II-1-5). Ayant le même taux de compacité que dans le cas hexagonal, la masse volumique de ce matériau est légèrement supérieure ($4,10 \text{ g.cm}^{-3}$).

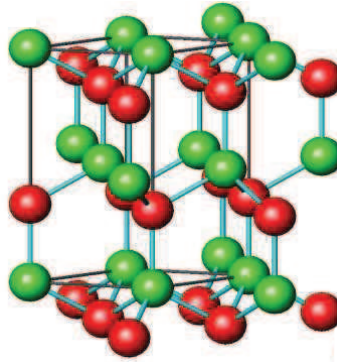


Figure II-1-4 : Structure cristalline de type Wurtzite ^[15]
(Atomes verts : Zn ou Mg ; Atomes rouges : O ou S)

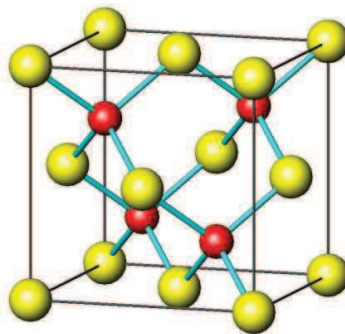


Figure II-1-5 : Structure cristalline de type Blende ^[15]
(Atomes jaunes : O ou S ; Atomes rouges : Zn ou Mg)

Dans une architecture atomique de sulfure de zinc, l'ajout d'atomes d'oxygène se fera par **substitution** des atomes de soufre. Etant donné qu'ils possèdent le même nombre d'électrons de valence, cela permettra de conserver la nature semi-conductrice du matériau tout en influençant l'énergie de gap par modification de la longueur moyenne des paramètres de maille. En effet, le rayon atomique de l'atome d'oxygène (0,604 Å) est plus petit que celui du soufre (1,035 Å). De même, dans une architecture atomique d'oxyde de zinc, l'ajout d'atomes de magnésium se fera par substitution des atomes de zinc puisqu'ils ont des valences identiques. Il faut noter que pour une quantité trop importante d'éléments chimiques ajoutés, le phénomène de substitution est contrebalancé par une coexistence de plusieurs mailles cristallines des différents matériaux mis en jeu. Cette valeur critique correspond à la **limite de solubilité** d'un élément dans un matériau. ^[16]

II-1-3 – Application aux électrodes transparentes

On a vu dans le paragraphe précédent que les semi-conducteurs à base de chalcogénures de zinc possédaient une énergie de gap suffisamment grande pour n'engendrer que très peu d'absorption en couches minces dans les domaines visible et infrarouge. De tels matériaux peuvent également être utilisés en tant qu'**électrode transparente** pour les cellules photovoltaïques à partir du moment où on peut leur conférer des propriétés conductrices sans altérer leurs excellentes transparences optiques. Ces propriétés antinomiques font de ces semi-conducteurs à grand gap en couches minces des cas particuliers de la physique du solide.

L'application pour les couches semi-conductrices à base de chalcogénures de zinc concernait les technologies photovoltaïques à base de CIGS. Bien que des électrodes transparentes à base

d'oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO:Al) soient utilisées pour les technologies cristallines (CIGS, silicium amorphe), nous ne nous intéresserons dans les études expérimentales de ce travail qu'aux applications aux **technologies organiques**. L'oxyde de zinc dopé aluminium se pose comme principal concurrent au dioxyde d'étain dopé indium (ITO), actuellement utilisé en dépit du surcoût dû à la rareté de l'indium (Cf. *Figure I-2-10*), ainsi qu'à sa principale méthode de synthèse (sputtering).^[10] D'autres candidats sont aussi très intéressants tel que le dioxyde d'étain dopé fluor SnO₂:F (FTO)^[17], ou encore le dioxyde de titane dopé niobium (TiO₂:Nb).^[18]

ZnO:Al et son alliage Zn_{1-x}Mg_xO:Al sont les deux **matériaux transparents et conducteurs**, réalisés à base de chalcogénures de zinc, qui nous intéresseront pour l'étude expérimentale à venir. L'origine des propriétés conductrices de ce matériau s'explique par les propriétés intrinsèques de l'oxyde de zinc et par le rôle du dopant métallique (aluminium). En effet, comme tous les matériaux cristallins, l'oxyde de zinc possède des **défauts cristallins** qui peuvent conduire à la création de porteurs libres, électrons ou trous, créant ainsi un caractère N ou P naturel. Parmi ces défauts de cristallinité, on peut trouver des atomes interstitiels, des vacances atomiques ou encore des inversions de sites. Si l'on se réfère aux **enthalpies de formations** de ce genre de défauts pour l'oxyde de zinc, on se rendra compte que les défauts majoritairement créés (enthalpies faibles) seront les atomes de **zinc interstitiels** et les **vacances d'oxygène**. Conduisant très régulièrement à un matériau riche en zinc, l'existence de ces défauts engendrera la formation de niveaux d'énergies donneurs au sein du gap, conférant ainsi les propriétés semi-conductrices type N et une concentration volumique en porteurs (électrons) assez élevée à l'oxyde de zinc.^[10]

L'atome d'aluminium étant un atome trivalent, et se substituant aux atomes de zinc (bivalent) dans le cas du dopage du ZnO, l'insertion de ces atomes au sein du matériau conduit à un **dopage de type N** (Cf. *paragraphe I-1-1*). La création de niveaux donneurs supplémentaires au sein du gap, en plus de ceux formés par les atomes de zinc interstitiels et par les vacances d'oxygène, finit par générer certains de ces niveaux au sein de la bande de conduction. Ainsi, pour une quantité non-négligeable d'aluminium au sein de l'oxyde de zinc, des électrons libres finissent par exister au sein de la bande de conduction laissant le matériau se conduire comme un conducteur métallique : on parle alors de **semi-conducteur dégénéré**. La transition vers le caractère conducteur du matériau est conditionnée théoriquement par la concentration en porteurs libres (électrons) selon le **critère de Mott** (*Eq. II-1-1*)^[8] :

$$n \times a_0^* = 0,26 \pm 0,05 \quad (\text{Eq. II-1-1})$$

$$a_0^* = \frac{h^2 \times \epsilon_0 \times \epsilon_r}{\pi \times q^2 \times m^*} \quad (\text{Eq. II-1-2})$$

n représente la concentration en électrons libres (en cm⁻³), a_0^* est le rayon de Bohr effectif du matériau, dont la définition est donnée par l'équation II-1-2. Dans cette expression, h représente la constante de Planck (en J.s), q est la charge de l'électron (en C), m^* désigne la masse effective de l'électron dans le matériau (en kg), tandis que ϵ_0 et ϵ_r désignent respectivement les permittivités du vide et relative du matériau. En règle générale, les oxydes transparents conducteurs ont des concentrations en porteurs libres d'à peu près **10⁺¹⁹ à 10⁺²⁰ cm⁻³**.

Les principaux paramètres électroniques des couches minces d'oxydes transparents conducteurs, qui sont les mêmes que pour les couches minces semi-conductrices, ont été défini au cours du *paragraphe I-1*. Il s'agit de la **concentration en porteurs libres** n (cm^{-3}) (*Eq. I-1-2*), de la **résistivité** ρ (en $\Omega.\text{cm}$), de la **conductivité** σ (en S.cm^{-1}) (*Eq. I-1-8*) et de la **mobilité électrique** μ (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cette dernière grandeur est jusque-là la seule à ne pas avoir été défini mathématiquement tout simplement car elle dépend énormément des **mécanismes de diffusions des porteurs libres** mis en jeu : diffusion par impuretés ou défauts cristallins neutres ou ionisés, diffusion aux joints de grains ...

Chaque mécanisme possède son propre modèle. Néanmoins, nous nous focaliserons uniquement sur le mécanisme de diffusion aux joints de grains qui est le mécanisme prépondérant dès lors que la concentration en porteurs n'excède pas l'ordre de grandeur de 10^{+20} cm^{-3} . Les **joints de grains** sont des couches atomiques totalement désorganisées qui représentent des pièges à porteurs libres. Electriquement chargés, ils représentent une **barrière d'énergie** E_b (en J) handicapant la circulation des porteurs libres. L'expression de la mobilité électronique μ_g dans ce cas s'exprime de la façon suivante : ^[19]

$$\mu_g = \frac{|Q| \times D}{\sqrt{2 \times \pi \times m^* \times k_B \times T}} \times \exp\left(-\frac{E_b}{k_B \times T}\right) \quad (\text{Eq. II-1-3})$$

Q représente la charge (en C) du piège à porteurs libres, **D est le diamètre du grain** (en cm), k_B désigne la constante de Boltzmann (en J.K^{-1}) et T la température (en K). Pour que le mécanisme de diffusion aux joints de grains influence fortement la mobilité électronique du matériau, il faut que le **libre parcours moyen du porteur libre** λ_q (en cm) soit du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des grains D . Ce libre parcours moyen se calcule de la façon suivante :

$$\lambda_q = \frac{h}{2\pi \times |q|} \times \mu \times (3\pi \times n)^{1/3} \quad (\text{Eq. II-1-4})$$

h représente la constante de Planck (en J.s) et q la charge du porteur libre (en C). Si cette condition n'est pas remplie, alors ce sont les mécanismes de diffusion des impuretés et des défauts cristallins qui deviennent prépondérant.

Dans un semi-conducteur dégénéré, l'énergie de gap n'est plus perçue comme la différence d'énergie entre les niveaux E_C et E_V , mais par la différence entre le plus haut état d'énergie occupé dans la bande de conduction et le niveau E_V . Cela induit donc une augmentation de l'énergie de gap qui est fonction du nombre de porteurs libres présent dans la bande de conduction. L'augmentation sensible de l'énergie de gap entraînera inévitablement une diminution de la longueur d'onde de coupure λ_c (*Eq. I-1-15*) : ce phénomène est appelé **effet Moss-Burstein**. ^[10] Il faut noter qu'à part ce décalage de λ_c vers les courtes longueurs d'ondes, les propriétés optiques des couches minces d'oxydes transparents conducteurs ne sont pas pénalisées par la présence d'une forte concentration en porteurs libres. Ces matériaux conservent une excellente transparence dans les domaines visible et proche infrarouge. Le **phénomène de réflexion** est d'ailleurs négligeable dans ces domaines, il ne commence à se manifester qu'à partir d'une longueur d'onde caractéristique λ_p appelée **longueur d'onde plasma**.

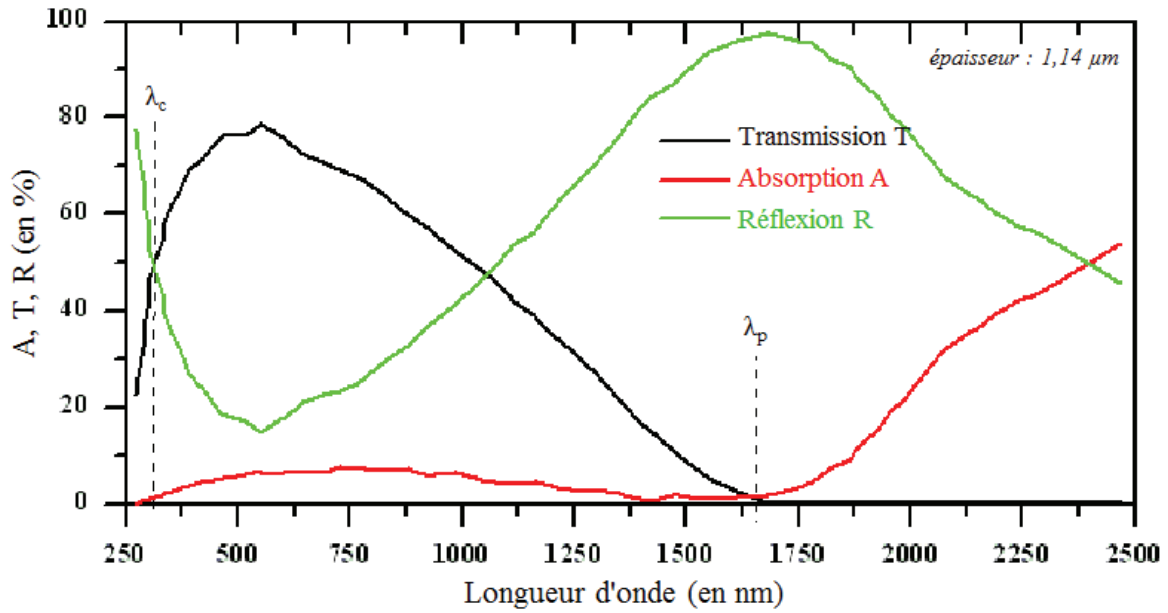


Figure II-1-6 : Spectres optiques pour un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ ^[20]

La fréquence plasma ν_p , ou **fréquence de Langmuir**, associée à λ_p correspond à la fréquence caractéristique d'oscillation des charges électriques dans un milieu conducteur. Cette dernière est explicitée par l'équation (Eq. II-1-5) suivante :

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \times \left(\frac{n \times |q|^2}{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times m^*} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-1-5})$$

Afin de comparer les propriétés électroniques des différents oxydes transparents conducteurs, Haacke a uniformisé les comparaisons par le calcul d'un facteur tenant en compte la transparence T du matériau, son épaisseur e (en cm) et sa résistivité ρ (en $\Omega \cdot \text{cm}$). Ce **facteur Φ_{TC}** (en Ω^{-1}) est appelée **figure de mérite**. ^[21]

$$\Phi_{TC} = T^{10} / R_{\square} \quad (\text{Eq. II-1-6})$$

$$R_{\square} = \rho \times e \quad (\text{Eq. II-1-7})$$

La **résistance surfacique $R_{\square}$** (en Ω) est très utile pour juger de l'aspect résistif ou non des électrodes transparentes au sein des cellules solaires organiques, et donc leurs possibles utilisations.

N.B. : Etant donné que les électrodes transparentes ZnO:Al et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ sont de type N, les cellules solaires organiques que l'on pourra synthétiser à partir de celles-ci seront forcément en **structure inverse** (Cf. paragraphe I-3-2, p.53).

II-1-4 – Objectifs du travail doctoral

Le travail doctoral antérieur au mien ^[8] avait pour but de tester et de valider la **technique innovante de dépôt** que nous détaillerons par la suite (Cf. *Chapitre III*), et d'en dégager les principaux avantages par rapport aux procédés classiques de spray pyrolyse et de dépôt CVD. Les matériaux sélectionnés pour cette étude étaient le SnO₂:F et le ZnO:Al, qui sont des oxydes transparents conducteurs.

Au vu des résultats positifs et encourageants obtenus, mon travail doctoral, s'inscrivant dans la lignée du précédent, aura pour objectifs les points suivants :

- ◆ L'**amélioration du dispositif expérimental** en termes de conception, de mise en œuvre et de caractéristiques de dépôts obtenus à partir des matériaux ZnO et ZnO:Al déjà testés précédemment.
- ◆ Etendre l'**éventail des matériaux** que l'on peut synthétiser en couches minces à partir d'un tel dispositif, notamment les chalcogénures de zinc (sulfure, alliages et dopages) autres que l'oxyde de zinc pur, en vue d'une application en tant que couches tampons pour les technologies photovoltaïques à base de CIGS ou en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires organiques.
- ◆ Une **meilleure compréhension** des phénomènes physiques pouvant avoir lieu, ainsi que l'identification des **limites d'utilisation** de l'appareillage et positionner ce dernier par rapport aux autres techniques de dépôts existantes en termes de résultats.

A travers les *Chapitres III, IV et V*, nous aborderons l'ensemble de ces trois points pour répondre à la problématique suivante :

Est-ce que les couches minces de chalcogénures de zinc synthétisées par le procédé innovant « Spray CVD assisté par rayonnement infrarouge » peuvent se positionner comme principale alternative aux mêmes films déposés par les techniques « traditionnelles » en tant que couches tampons dans les cellules solaires à base de CIGS, et en tant qu'électrodes transparentes, notamment pour les cellules solaires organiques en structure inverse ?

II-2 – Techniques de caractérisations des couches minces

Afin de caractériser les couches minces que nous synthétiserons au cours des différentes études, nous utiliserons diverses **techniques de caractérisation**. Dans ce paragraphe, nous détaillerons le principe de ces techniques et de leurs appareillages respectifs.

II-2-1 – La spectrophotométrie

Les caractérisations optiques ont été réalisées en utilisant un **spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-VIS**. Cet appareil est équipé d'une technique de mesure double faisceau, ce qui permet de soustraire le signal optique dû au substrat de verre sur lequel est déposée la couche mince étudiée. Le signal optique peut être, selon les cas envisagés, soit en **transmission T**, soit en **absorbance A** dans le cas des solutions chimiques (Cf. *paragraphe III-3-3*). Des lampes au Deutérium et Tungstène-Halogène permettent respectivement de générer le signal incident I_0 dans les domaines ultraviolet et visible-infrarouge en faisant varier la longueur d'onde. La détection du signal I transmis à travers l'échantillon est assurée par un photomultiplicateur R6872 dans les domaines ultraviolet et visible, alors que la détection dans le domaine infrarouge sera assurée par une photodiode à base de sulfure de plomb PbS refroidie par effet Peltier pour limiter le bruitage de la mesure dans ce domaine.

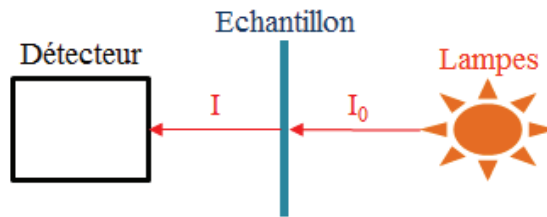


Figure II-2-1 : Schéma de principe de la spectrophotométrie

Le rapport I/I_0 permet de remonter à la transmission T (en %) à chaque longueur d'onde explorée. Dans nos études futures, l'application des couches synthétisées est vouée aux cellules solaires (couches fenêtres ou tampons et électrodes transparentes). Ainsi, nous ne nous intéresserons qu'à la transmission T dans un domaine spectral qui englobe le rayonnement ultraviolet, visible et proche infrarouge (300 à 1200 nm), qui est traditionnellement le domaine privilégié pour les couches absorbantes.

A partir de l'acquisition d'un spectre en transmission, on peut extrapoler la valeur du coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) par l'intermédiaire de la **loi de Beer-Lambert** :

$$\alpha = \frac{1}{e} \times \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (\text{Eq. II-2-1})$$

Etant donné qu'en incidence normale, le coefficient de réflexion R est très petit devant T , on pourra le considérer comme négligeable. Etant donné que nous réalisons cette approximation, on ne s'intéressera par la suite qu'au **coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible** (400 à 800 nm). L'avantage d'étudier ce paramètre vient du fait qu'il tient compte de l'épaisseur e (en cm) de l'échantillon.

On pourra aussi extrapoler des spectres mesurées l'énergie de gap E_g du matériau étudié par l'intermédiaire de la relation de Tauc (Eq. II-2-2).

$$(\alpha \times h \times \nu)^2 = C \times (h \times \nu - E_g) \quad (Eq. II-2-2)$$

C représente une constante (en eV.cm⁻²), h la constante de Planck (en eV.s) et ν la fréquence (en Hz) associée à la longueur d'onde considérée.

N.B. : A chaque changement de lampes (émission) ou de détecteurs (réception) au cours de la mesure, on pourra observer sur certains spectres l'apparition de **distributions**. Localisées à 320 nm (changement de lampe) et 870 nm (changement de détecteur), ces distributions résultent d'un mauvais **étalonnage** de l'appareil.

II-2-2 – Réflectométrie et études topographiques

La réflectométrie est une technique de mesure optique de l'**épaisseur** des couches minces. L'appareillage utilisé est un *Nanocalc-2000 Mikropack*. Le principe de la mesure consiste à véhiculer par l'intermédiaire de fibres optiques un signal lumineux incident à la surface de l'échantillon à caractériser et de mesurer la quantité de lumière réfléchie (fibre optique détectrice). Le domaine d'étude se situe dans les domaines spectraux visible et proche infrarouge. Cette méthode présente l'avantage d'être non-destructive pour l'échantillon. A travers les *chapitre III* et *V*, plusieurs études topographiques des échantillons synthétisés seront menées afin de visualiser la distribution de l'épaisseur sur la totalité de la surface. Ces études ont été réalisées par réflectométrie grâce à un quadrillage complet de l'échantillon.

Soit E_d , le champ total réfléchi et capté par le détecteur. On peut considérer que ce champ E_d sera défini par la relation suivante :

$$E_d = E_1 + E_2 \quad (Eq. II-2-3)$$

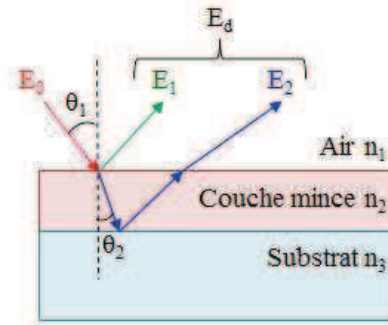


Figure II-2-2 : Schéma de principe de la technique de mesure

$$E_1 = E_0 \times r_{12} \quad (Eq. II-2-4)$$

$$E_2 = E_0 \times (t_{12} \times \exp(i\phi)) \times r_{23} \times (t_{21} \times \exp(i\phi)) \quad (Eq. II-2-5)$$

$$\phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right) \times n_2 \times e \quad (Eq. II-2-6)$$

$$r_{jk} = \frac{n_j \times \cos(\theta_j) - n_k \times \cos(\theta_k)}{n_j \times \cos(\theta_j) + n_k \times \cos(\theta_k)} \quad (Eq. II-2-7)$$

$$t_{jk} = \frac{2 \times n_j \times \cos(\theta_j)}{n_j \times \cos(\theta_j) + n_k \times \cos(\theta_k)} \quad (Eq. II-2-8)$$

E_0 est l'amplitude complexe du champ E à longueur d'onde λ_0 , Φ représente le **déphasage** accumulé lors le traversée de la couche mince d'épaisseur e et d'indice optique n_2 . Les coefficients r_{jk} et t_{jk} représentent respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude, $n_{j,k}$ correspond à l'indice optique de la couche traversée et $\theta_{j,k}$ l'angle de déviation du faisceau lumineux. La *Figure II-2-2* représente le faisceau incident arrivant sur la surface de façon oblique afin de bien distinguer les composantes E_1 et E_2 qui constituent le signal total mesuré. Dans la pratique, le faisceau arrive en **incidence normale**. A partir des équations précédentes, on peut exprimer E_d en fonction du déphasage de la façon suivante :

$$E_d = E_0 \times [r_{12} + t_{12} \times r_{23} \times t_{21} \times \exp(i \times 2 \times \phi)] \quad (Eq. II-2-9)$$

Dans le plan complexe, on obtient alors :

$$E_d = E_0 \times [r_{12} + t_{12} \times r_{23} \times t_{21} \times \{\cos(2\phi) + i \times \sin(2\phi)\}] \quad (Eq. II-2-10)$$

En considérant l'**intensité I_d détectée** comme étant la partie réelle du champ E_d , on a :

$$I_d = I_0 \times [r_{12} + t_{12} \times r_{23} \times t_{21} \times \cos(2\phi)] \quad (Eq. II-2-11)$$

Le **coefficient de réflexion en intensité R** étant défini par le rapport I_d/I_0 , on peut constater que ce dernier est un **signal périodique** en fonction de l'inverse de la longueur d'onde. La période T_{Id} (en nm^{-1}) qui correspond à cette fonction sera :

$$T_{I_d} = \frac{1}{2 \times n_2 \times e} \quad (Eq. II-2-12)$$

Ainsi, connaissant l'**indice optique** de n_2 du matériau constituant la couche mince étudiée, on peut déduire de la périodicité de la mesure de R l'épaisseur e (en nm) de cette couche mince. Par l'intermédiaire de l'appareillage mis à disposition, on peut mesurer des épaisseurs sur la gamme [50 nm ; 100 μm]. La précision théorique sur la mesure est de 0,1 nm, mais elle dépend avant tout de la connaissance précise de l'indice optique de réfraction n_2 .

II-2-3 – La diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer les **distances interatomiques** et l'agencement des atomes dans le réseau cristallin. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées **pics de diffraction**, peuvent être déterminées très simplement par l'intermédiaire de la loi de Bragg (*Eq. II-2-13*).

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta) = \lambda_{Cu} \quad (\text{Eq. II-2-13})$$

λ_{Cu} est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (en Å) qui correspondra dans notre cas à la raie $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å), θ représente le demi-angle de déviation (en rad) et d_{hkl} correspond à la distance inter-réticulaire (en Å) entre deux plans cristallographiques successifs aux indices h,k et l de Miller.

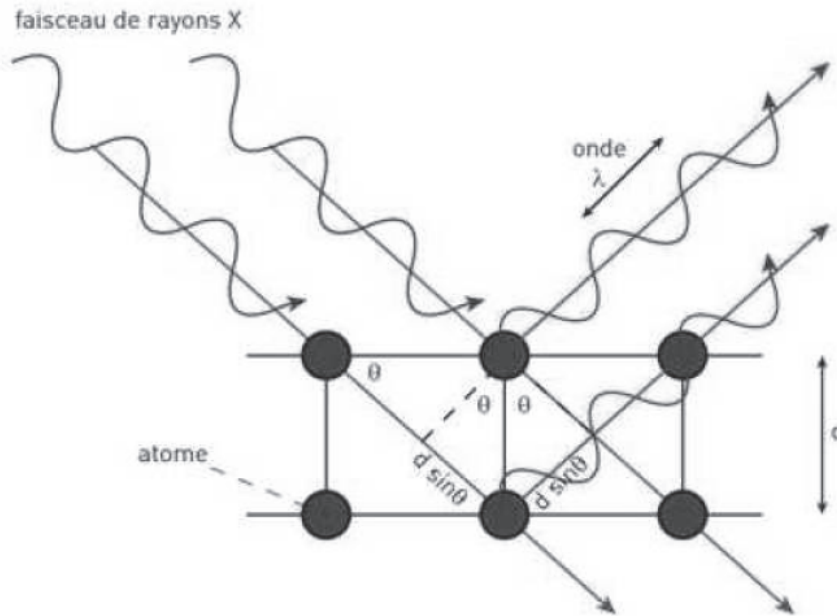


Figure II-2-3 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [22]

Le dispositif expérimental (*Bruker D8 Advance & Vantec Speed Detector*) consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle θ) et du détecteur (angle 2θ) par rapport au faisceau incident de rayons X et nécessite un **goniomètre à deux cercles** : on se retrouve ainsi dans la géométrie de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. L'orientation aléatoire des grains n'autorise la diffraction qu'aux angles permis par le facteur de forme atomique. On peut obtenir ainsi un diagramme de diffraction dont la position des pics et leurs intensités vont nous permettre d'identifier le composé étudié, et de déterminer les différents **paramètres de maille** de sa structure cristalline.

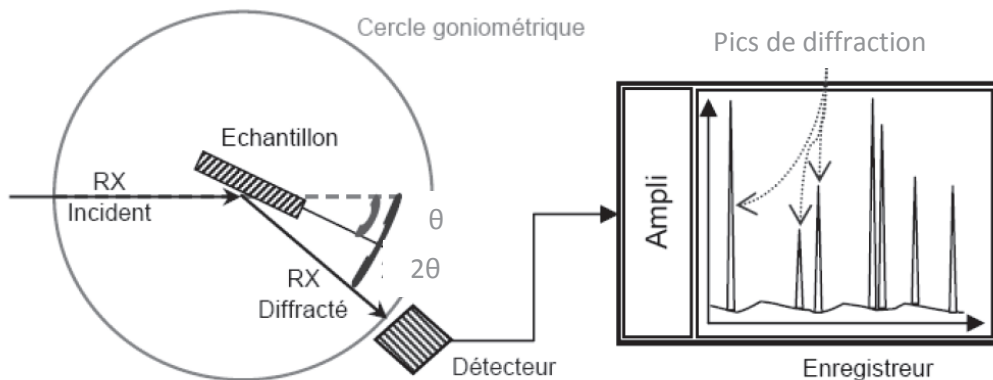


Figure II-2-4 : Illustration de la technique de mesure $\theta/2\theta$

La corrélation entre la distance inter-réticulaire et le(s) paramètre(s) de maille (a et c par exemple) dépend bien évidemment de la structure cristalline identifiée par le positionnement des pics de diffraction. Les équations II-2-14 et II-2-15 donne respectivement les relations pour des structures hexagonale et cubique.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \times (h^2 + h \times k + k^2)}{3 \times a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (Eq. II-2-14)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (Eq. II-2-15)$$

Enfin, pour déterminer le **diamètre moyen des cristallites**, nous nous appuyerons sur la formule de Scherrer qui permet l'extrapolation de ce diamètre en le corrélant à la largeur à mi-hauteur FWHM (en rad) des pics de diffraction enregistrés.

$$D_{cristallite} = \frac{0,9 \times \lambda_{Cu}}{FWHM \times \cos(\theta)} \quad (Eq. II-2-16)$$

Les diamètres des cristallites réels doivent être distribués autour de cette valeur. On peut également avoir un élargissement des pics dû à l'optique de l'appareillage utilisé, ce qui rend délicat l'interprétation de ce diamètre moyen dès lors qu'il est inférieur à un micromètre.

N.B. : Les contributions dues à la raie $K\alpha_2$ et au bruit issu du substrat amorphe ont été soustraites au signal final sur les différents spectres de diffraction des rayons X qui ont été effectués au cours de ce travail doctoral.

II-2-4 – Caractérisation électronique par effet Hall

La détermination des **paramètres électroniques** des couches minces a été réalisée par l'intermédiaire d'un appareil de mesures par effet Hall (Ecopia HMS 3000 Microworld). Cet appareil exploite la **technique de Van der Pauw** pour mesurer les différents paramètres électroniques.

Pour un échantillon de forme quelconque, la technique consiste à prendre quatre contacts ponctuels A, B, C et D qui permettent alternativement d'injecter un courant I_h (en mA) entre deux contacts et de mesurer une tension U_m (en V) entre les deux autres. En plaçant les contacts de façon symétriques (carré parfait) et en réalisant la moyenne des différentes tensions U_m mesurées, on peut déduire une résistance moyenne R_m (en Ω) qui va permettre de déterminer la **résistivité ρ** ($\Omega.cm$) de la couche mince d'épaisseur e (en cm) étudiée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi \times e \times R_m}{\ln(2)} \quad (Eq. II-2-17)$$

Afin de déterminer le **nombre de porteurs libres n** (ou p) (en cm^{-3}), il est nécessaire de mesurer la tension Hall U_h mesurée entre deux contacts dès lors qu'on applique un courant I_h entre les deux autres sous l'action d'un champ magnétique B de 0,55 Tesla perpendiculaire à l'échantillon. En réalisant une permutation de l'orientation de ce champ magnétique, et en

faisant la moyenne des différentes mesures pour chacune de ces permutations, on peut obtenir la valeur de la tension Hall moyenne U_{hm} (en V) et déterminer n (ou p) ainsi que la **nature des porteurs libres** (électrons ou trous) par l'intermédiaire du signe associée à la charge q (en C) grâce à la formule suivante : ^[23]

$$n \text{ (ou } p) = \frac{I_h \times B}{\pm q \times U_{hm} \times e} \quad (Eq. II-2-18)$$

Enfin, connaissant n et ρ , on peut en déduire la **mobilité électronique** μ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par l'intermédiaire de sa définition (Cf. Eq. I-1-8) :

$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \times n \times \rho} \quad (Eq. II-2-19)$$

II-2-5 – Analyse dispersive en énergie et spectrométrie de fluorescence X

Afin d'étudier la **composition chimique** des couches minces réalisées, des études par analyse dispersive en énergie ont été menées en utilisant le *module EDAX* d'un microscope électronique à balayage *SEM Philips XL30*.

Lors de l'interaction du faisceau monocinétique d'électrons (15 keV) avec l'échantillon, il existe lors d'une analyse par microscopie électronique à balayage différents signaux secondaires émis par les constituants chimiques bombardés : électrons secondaires, électrons Auger mais aussi des **rayons X caractéristiques**.

Pour le cas de l'analyse dispersive en énergie, nous ne nous intéresserons qu'aux rayons X émis par l'échantillon. En effet, sous l'effet du bombardement électronique, certains électrons de cœur des éléments chimiques constituant le matériau peuvent être extraits de la sous-couche électronique qu'ils occupent. Par relaxation énergétique, les électrons situés sur les sous-couches supérieures peuvent venir occuper ces états moins énergétiques que ceux qu'ils occupent. Cette relaxation s'accompagne par une dissipation d'énergie sous forme de rayons X caractéristiques propres à chaque élément. Le signal détecté permet alors de rendre compte de raies d'émission propres à chaque transition de couches (raies K, L ou M) pour chaque élément. L'identification de ces raies permet de remonter à la composition chimique du matériau étudié de façon **semi-quantitative**.

L'aspect semi-quantitatif de cette méthode pour les couches minces provient du fait que leurs épaisseurs sont inférieures au micromètre, alors que la poire d'interaction des électrons primaires issus du faisceau incident (15 keV) peut interagir jusqu'à deux micromètres de profondeur. Ainsi, pour les spectres obtenus, les éléments chimiques présents dans le substrat de verre pourront contribuer à la présence de **raies parasites** sur les spectres obtenus.

La **spectrométrie de fluorescence X** se base exactement sur le même phénomène d'émission de rayons X caractéristiques, mais il s'agira dans ce cas de déterminer de **façon qualitative** la **répartition spatiale des différents éléments chimiques** constituant la couche mince afin d'étudier l'homogénéité de cette dernière. La tension d'accélération utilisée pour les études présentées dans les chapitres suivants est de 30 keV. Les mesures ont été effectuées sur le *Microscope XGT 7000 Horiba Jobin-Yvon*.

II-2-6 – La tensiométrie

Afin de caractériser l'état de surface de nos échantillons, nous avons employé l'appareil *G10/G40 Krüss GmbH* pour déterminer l'**énergie de surface** (en mN.m^{-1}), i.e. le travail minimum nécessaire à l'accroissement d'une interface par unité d'aire, propre aux couches minces déposées.

La technique employée est celle de la **goutte sessile**, qui consiste à déposer sur la surface de la couche mince une goutte d'un liquide, dont les propriétés thermo-physiques et tensiométriques sont connues, et à mesurer l'**angle de contact** θ (en $^\circ$) entre cette goutte et la surface (*Figure II-2-5*). La stabilisation de la goutte met en jeu trois grandeurs interfaciales : l'énergie de surface solide/gaz σ_{SG} (en mN.m^{-1}), la tension superficielle liquide/gaz σ_{LG} (en mN.m^{-1}) et la tension interfaciale solide/liquide σ_{SL} (en mN.m^{-1}). Ces grandeurs sont similaires, leurs appellations sont différentes car cela dépend des phases (liquide, solide ou gaz) mises en jeu. Par la suite, nous assimilerons σ_{SG} à l'énergie de surface du solide seul (σ_S) et σ_{LG} à la tension superficielle du liquide seule (σ_L). L'**équation de Young** permet de relier ces grandeurs interfaciales au cosinus de l'angle de contact :

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \times \cos(\theta) \quad (\text{Eq. II-2-20})$$

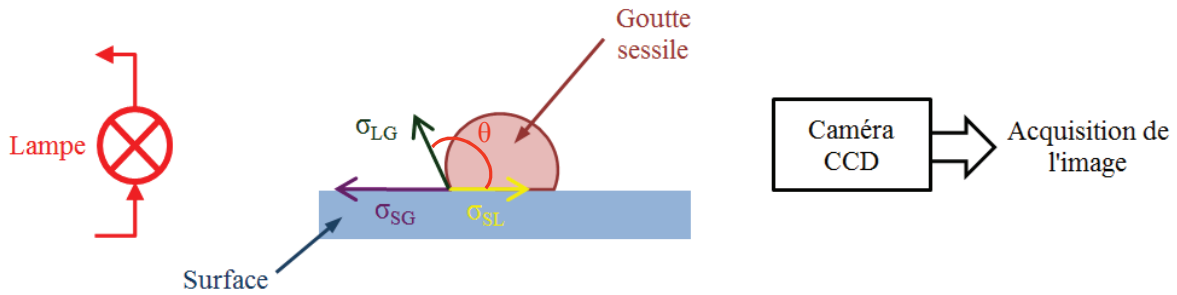


Figure II-2-5 : Illustration de la technique de mesure de la goutte sessile

Etant donné que σ_L est connue et que l'angle θ est l'objet de la mesure, seule la tension interfaciale σ_{SL} demeure inconnue pour pouvoir remonter à la valeur de σ_S . Cette tension interfaciale peut être définie par l'**équation de Dupré** (*Eq. II-2-21*) dans laquelle W_{SL}^{adh} (en mN.m^{-1}) représente le travail d'adhésion entre le liquide et le solide mis en présence.

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - W_{SL}^{adh} \quad (\text{Eq. II-2-21})$$

Afin de simplifier la détermination de cette grandeur de l'équation de Young, Owens a proposé un modèle basé sur la décomposition de l'énergie de surface en deux composantes :

- Une **partie dispersive** σ_D , qui modélise les interactions de Van der Waals, correspondant aux interactions électromagnétiques de faible intensité entre les atomes et/ou molécules mis en présence.
- Une **partie polaire** σ_P , qui modélise les interactions dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène et, s'il y a lieu, le phénomène d'interaction acide-base de Lewis.

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ijD} + \sigma_{ijP} \quad (\text{Eq. II-2-22})$$

A partir de ce modèle de l'énergie de surface, **Owens, Wendt, Rabel et Kaeble** ont déterminé l'expression (moyenne géométrique) de σ_{SL} en fonction des parties polaire et dispersive de σ_S et σ_L :

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \times \left(\sqrt{\sigma_{SD} \times \sigma_{LD}} + \sqrt{\sigma_{SP} \times \sigma_{LP}} \right) \quad (Eq. II-2-23)$$

Ainsi, en combinant les équations (II-2-20), (II-2-21) et (II-2-23), on obtient l'équation :

$$\frac{\sigma_L \times (1 + \cos(\theta))}{2 \times \sqrt{\sigma_{LD}}} = \sqrt{\sigma_{SP}} \times \sqrt{\frac{\sigma_{LP}}{\sigma_{LD}}} + \sqrt{\sigma_{SD}} \quad (Eq. II-2-24)$$

A partir du moment où les propriétés tensiométriques des liquides sont connues, la mesure de l'angle θ pour plusieurs d'entre eux permettra d'extrapoler les valeurs dispersive et polaire de l'énergie de surface du solide étudié, en l'occurrence le matériau constituant la couche mince, grâce au caractère **linéaire** de l'équation II-2-24 qui est de la forme $y = a \times x + b$, où le coefficient a est la racine carrée de la partie polaire de σ_S , et b la racine carrée de la partie dispersive de σ_S .

Liquide	σ_L (mN.m ⁻¹)	σ_{LD} (mN.m ⁻¹)	σ_{LP} (mN.m ⁻¹)	ν (cm ² .s ⁻¹)
Ethylène glycol	47,7	30,9	16,8	1,44.10 ⁻⁵
Formamide	58,2	39,5	18,7	3,31.10 ⁻⁶
Eau dé-ionisée	72,8	21,8	51,0	1,00.10 ⁻⁶
Glycérine	63,4	37,0	26,4	1,18.10 ⁻³

Figure II-2-6 : Propriétés tensiométriques et viscosité ν des liquides utilisés pour les études

A cette méthode de détermination de l'énergie de surface des couches minces, deux définitions permettent de compléter la connaissance du comportement de la surface étudiée :

- La **mouillabilité** : une surface est considérée comme mouillable pour un liquide donnée si l'angle de contact θ du liquide avec la surface est inférieur à 90°. Ce caractère mouillable est important par exemple dans le dépôt de couches organiques sur la surface d'une électrode transparente par un procédé sol gel.
- La **polarité** χ , qui représente l'influence plus ou moins forte de la répartition asymétrique des charges électriques existant à la surface de la couche. Plus χ sera proche de 1, plus cette influence se manifestera. Cette asymétrie électrique provient du fait que les premières couches atomiques du matériau constituant la couche mince cristalline sont désorganisées et imparfaites à cause de la rupture abrupte de l'agencement cristallin en surface.

$$\chi = \frac{\sigma_{SP}}{\sigma_{SP} + \sigma_{SD}} \quad 0 \leq \chi \leq 1 \quad (Eq. II-2-25)$$

N.B. : Plusieurs grandeurs d'influence peuvent perturber la mesure de l'angle de contact, telles que l'absorption de la goutte (rayonnement, impuretés), la température ou l'hygrométrie. Néanmoins, une mesure rapide, grâce à la stabilisation quasi-immédiate de la goutte, et réitérée permet de s'affranchir de ce problème. ^[24]

II-2-7 – La microscopie à force atomique (AFM)

Dans le but de cartographier la surface de certains échantillons à l'échelle atomique, nous avons également réalisé des études par **microscopie AFM** (*Pico SPM Molecular Imaging Inc.*). Cette méthode consiste à mesurer les différentes forces d'interaction entre la surface étudiée et une pointe sonde pyramidale fixée sur un levier triangulaire. Ce levier possède une raideur en flexion souvent comprise entre 10^{-2} et 10^2 N.m⁻¹, ce qui l'autorise à fléchir avec une bonne sensibilité sous l'action des forces agissant sur la pointe. Ce fléchissement du levier est mesuré à l'aide d'un faisceau laser qui, réfléchi par le levier, envoie le signal lumineux sur une photodiode. Un support piézoélectrique permet les déplacements dans les trois dimensions de l'espace, ce qui permettra d'établir une boucle d'asservissement pour maintenir la force d'interaction pointe/échantillon constante. Cette force d'interaction peut résulter de différentes interactions :

- **Interaction faible portée** : il s'agit de forces répulsives magnétiques, ayant pour origine le principe d'exclusion de Pauli.
- **Interactions longues portées** : il s'agira des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques de type Coulombienne ou des interactions magnétiques dipôle/dipôle.

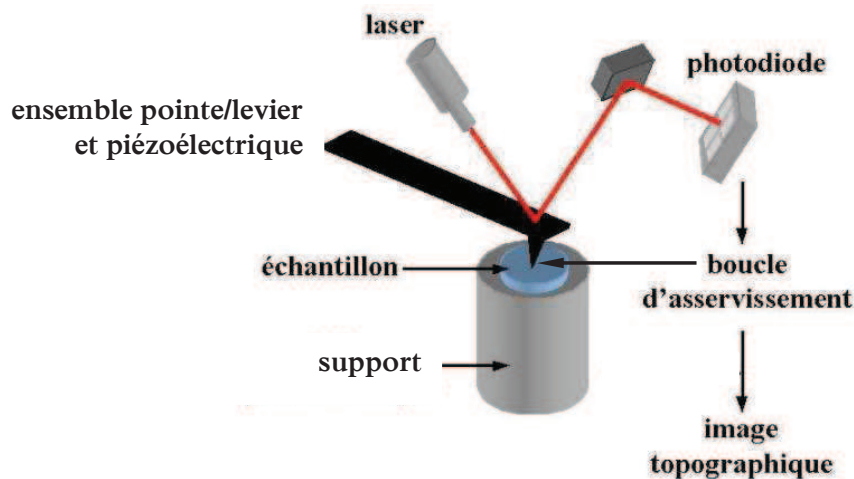


Figure II-2-7 : Schéma de principe de la microscopie AFM ^[25]

Parmi les modes de mesure, nous n'utiliserons que le **mode contact**, c'est-à-dire que la pointe reste de façon permanente en contact avec la surface analysée de façon à n'observer l'effet que des interactions faibles portées. Dans ce type de mesure, le matériau piézoélectrique permet d'ajuster la hauteur de la sonde pendant que l'échantillon demeure immobile. Une résolution atomique peut ainsi être atteinte mais il n'est pas rare d'être confronté à des problèmes de friction, qui peuvent engendrer des rayures sur les échantillons fragiles et/ou l'apparition de stries sur l'image topographique acquise. Néanmoins, ce dernier inconvénient peut être corrigé lors du **traitement de l'image**, par l'intermédiaire du logiciel WsXM. ^[26]

II-3 – Choix des différents précurseurs chimiques

Toutes les techniques de dépôts de couches minces requièrent l'usage de **précurseurs chimiques** afin de synthétiser les matériaux souhaités. Cette matière première représente souvent le talon d'Achille de nombreuses techniques traditionnelles : emploi de gaz toxiques ou explosifs (ALD, CVD, ILGAR[®]), de liquides corrosifs ou dangereux pour l'environnement (chlorures, nitrates) ... Afin de synthétiser les couches minces de chalcogénures de zinc que l'on souhaite étudié, nous avons opté pour l'usage de **molécules organométalliques**, ce qui permet d'obtenir un très large choix de précurseurs en s'affranchissant des contraintes citées précédemment. La technique de dépôt Spray CVD assisté par rayonnement infrarouge nécessitera l'apport de ces précurseurs sous forme liquide, ainsi ces derniers seront solubilisés dans un **solvant** pour former une solution mère (Cf. *chapitre III*).

II-3-1 – Cas de l'oxyde de zinc et de ses différents dopants

La synthèse d'oxyde de zinc ZnO pur et dopé aluminium ayant été testée lors du travail doctoral antérieur au mien, nous sommes partis des recettes élaborées et inspirées par la technique de spray pyrolyse de molécules organométalliques. ^[8] Afin d'obtenir l'oxyde de zinc pur, le précurseur organométallique choisi est l'**acétate de zinc di-hydraté** ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nous n'avons pas retenu le 2,4-pentanedionate de zinc car ce dernier conduisait à des vitesses de dépôt moins attractives. En effet, la formation de l'oxyde de zinc ZnO était handicapée par la présence d'acétylacétone, le coproduit gazeux de la réaction chimique principale. ^[8] Le précurseur retenu sera dilué dans du **méthanol** (CH_3OH) qui sera utilisé comme solvant. Le méthanol a été choisi comme solvant car il permet une excellente solubilisation de l'acétate de zinc et parce qu'il possède une **température d'évaporation** de 65 °C attractive pour notre procédé, contre 79°C pour l'éthanol et 82°C pour l'isopropanol. Bien que de nombreux complexes puissent se former au moment de la dissolution, et influencer le mécanisme réactionnel au moment de la **formation endothermique du ZnO** lors de la réaction en phase gazeuse du procédé (Cf. *paragraphe III-1-1*), on peut écrire l'équation bilan de la synthèse de l'oxyde de zinc :



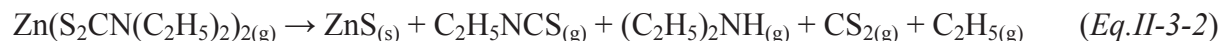
Dans cette réaction, l'apport du zinc est assuré par le précurseur organométallique, et l'apport d'oxygène par le solvant. On notera que l'action des molécules d'eau, issues de l'acétate de zinc di-hydraté, sera négligeable étant donné la très faible proportion qu'elles représenteront face au solvant. Pour un volume de 40 mL de solvant, la concentration en acétate de zinc di-hydraté sera systématiquement de **0,3 mol.L⁻¹** dans la totalité des études effectuées, sauf mention contraire. Cette concentration a été déduite des travaux antérieurs comme étant l'optimum entre la vitesse de dépôt et les propriétés des films obtenus.

Afin d'obtenir l'**oxyde de zinc et de magnésium Zn_{1-x}Mg_xO**, nous avons profité de la bonne association acétate/méthanol pour employer l'**acétate de magnésium tétra-hydraté** ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). ^[27] Ce précurseur organométallique subira la même solubilisation que l'acétate de zinc di-hydraté et donc aura le même type d'équation bilan (Eq. II-3-1) en remplaçant l'atome de zinc par un atome de magnésium. Ainsi, toujours à une concentration de 0,3 mol.L⁻¹, un mélange des deux acétates sera réalisé pour constituer la solution mère. La **variation des quantités introduites** de chacun des acétates devrait normalement permettre de faire varier la quantité de zinc et de magnésium dans la couche mince synthétisée (Cf. *paragraphe IV-1*). ^[28]

Le dopage de ces deux chalcogénures de zinc sera réalisé par un autre type de précurseur : le **2,4-pentanedionate d'aluminium et/ou de gallium** ($M(C_5H_7O_2)_3$) selon le dopant métallique M souhaité. ^[8] Nous avons opté pour ce précurseur car il permet d'introduire un dopant métallique au sein des couches minces synthétisées. Cela nous permet de nous affranchir de l'utilisation du trichlorure d'aluminium par exemple qui, en plus d'être un précurseur nocif, pourrait représenté un risque de pollution par des atomes de chlore de la couche mince synthétisée, mais aussi un risque de détérioration de certaines parties du dispositif employé (Cf. *paragraphe III-2*). Ce précurseur est ajouté directement dans la solution mère car il se solubilise également dans le méthanol dès lors que l'apport en masse est inférieur à 5 %. D'ailleurs, pour des apports en masse supérieurs à 3 %, on peut observer une légère décantation de ce composé. Cette perte de solubilité ne nous gênera pas outre mesure, car les taux de dopants que nous utiliserons ne dépasseront pas cette valeur.

II-3-2 – Cas du sulfure de zinc

La réalisation d'une solution mère pouvant conduire à la **formation endothermique de sulfure de zinc** a été réalisé en collaboration avec l'équipe DTNM/LCRE du CEA de Grenoble et l'industriel Kemstream. ^[29] Cette fois-ci, les deux atomes nécessaires à la synthèse de sulfure de zinc ZnS sont compris dans la même molécule d'organométallique : il s'agit du **di-éthyl-di-thio-carbamate de zinc** ($Zn(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$), un précurseur qui a déjà fait ses preuves pour la technique CVD traditionnelle. ^[30] L'équation bilan de cette réaction endothermique en phase gazeuse sera :



Etant donné le nombre de coproduits générés, il n'est pas rare dans ce type de réaction d'être confronté à des pollutions carbonées de la couche mince de ZnS obtenue. ^[31] Le principal obstacle à la réalisation de la solution mère est la difficulté de trouver un solvant permettant à la fois de solubiliser le précurseur et de **ne pas amener de source d'oxygène**, car l'objectif à long terme est d'obtenir le matériau ZnO_zS_{1-z} . Seule une association solvant/additif permettra de solubiliser le précurseur sans apporter d'atomes d'oxygène : le solvant sera la **1,3,5-triméthylbenzène** ($C_6H_3(CH_3)_3$), plus communément appelé **mésitylène**, et l'**additif** une molécule non-renseignée dans ce manuscrit (confidentialité industrielle).

Malgré la présence de l'additif, la solution mère était tout de même victime d'une **légère décantation** après quelques minutes sans agitation. La prise en compte de ce problème sera détaillée au *paragraphe IV-2-1*. L'autre désavantage est une **température d'évaporation assez haute** du mésitylène (environ 165°C), ce qui risque de compromettre la bonne évaporation du précurseur avant l'atteinte de la zone réactionnelle en phase gazeuse. Ceci-dit, notre procédé de dépôt autorise la tenue d'une réaction typique de spray pyrolyse dans le cas où l'évaporation ne serait pas complète (Cf. *Figure III-1-3*) sous l'action du rayonnement infrarouge, qui est l'aspect innovant de la méthode.

N.B. : Si les précurseurs chimiques utilisés pour réaliser le ZnO, le $Zn_{1-x}Mg_xO$ et le ZnS sont chimiquement stables à l'air libre et permettent de travailler à pression atmosphérique lors de la réaction endothermique de formation de ces matériaux, on notera que les solvants présentent les désavantages d'être toxique à haute dose en ce qui concerne le méthanol, et dangereux pour les milieux bio-aquatiques en ce qui concerne le mésitylène.

II-4 – Conclusion du chapitre II

A travers ce chapitre, nous avons pu situer l'utilisation des couches minces de chalcogénures de zinc en tant que **couches tampons** pour les cellules solaires à base de CIGS et en tant qu'**électrodes transparentes** pour les cellules solaires organiques.

En ce qui concerne la réalisation de couches tampons, les matériaux visés seront le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et le $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ étant donné qu'ils répondent tous les deux au cahier des charges défini pour une utilisation efficace au sein des dispositifs photovoltaïques à base de CIGS, notamment en termes d'adaptation de l'énergie de gap. Le *paragraphe II-3* détaille d'ailleurs les **précurseurs chimiques** à partir desquels nous travaillerons via le procédé de dépôt retenu. Ce procédé sera abordé en détails dans le chapitre suivant. Parmi ces précurseurs, nous dénoterons en particulier l'absence de molécules dangereuses (gaz explosif) ou corrosives (chlorures), ainsi que l'emploi innovant d'une molécule unique et inédite pour un procédé spray : le di-éthyl-di-thio-carbamate de zinc.

La réalisation d'électrodes transparentes sera rendue possible par l'intermédiaire du **dopage** de couches à base d'oxyde de zinc ZnO et de ses alliages. Le dopant sera un atome trivalent, tel que l'aluminium ou le gallium, et conduira à la réalisation de semi-conducteurs dégénérés, conférant à ces matériaux des **propriétés antinomiques** associant une grande transparence à une très bonne conductivité électronique.

Enfin, au cours de ce chapitre, le principe et les objectifs des **techniques de caractérisations** des couches minces que nous rencontrerons par la suite ont été abordés.

II-5 – Bibliographie du chapitre II

- [1] C. Brahim (2006), **Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide**, Thèse, Université Paris VI
- [2] W. Vallejo, C.A. Arredondo, G. Gordillo (2010), **Synthesis and characterization of Zn(O,OH)S and AgInS₂ layers to be used in thin film solar cells**, Applied Surface Science 257 503-507
- [3] C. Hubert, N. Naghavi, O. Roussel, A. Etcheberry, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, O. Kerrec, D. Lincot (2009), **The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin film Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based solar cells Part I: Fast chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers for industrial application and co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ and electrodeposited CuIn(S,Se)₂ solar cells**, Prog. Photovol: Res. Appl. 17:470-478
- [4] M. Rittala, M. Leskelä (2002), **Handbook of Thin Film Materials Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films**, Academic Press p. 103-159
- [5] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Törndahl (2010), **Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin films photovoltaics: present status and current developments**, Prog. Photovol: Res. Appl. 18:411-433
- [6] C.H. Fischer, N.A. Allsop, S.E. Gledhill, T. Köhler, M. Krüger, R. Sáez-Araoz, Y. Fu, R. Schweiger, J. Richter, P. Wohlfart, P. Bartsch, N. Lichtenberg, M.C. Lux-Steiner (2011), **The spray-ILGAR® (ion layer gas reaction) method for the deposition of thin semiconductor layers: Process and applications for thin film solar cells**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 1518-1526
- [7] E.V. Sandana (2011), **Synthèse et maîtrise de la croissance de nano-cristaux : applications aux composants à base de semi-conducteurs à grande bande interdite**, Thèse, Ecole Polytechnique X
- [8] J. Garnier (2009), **Elaboration de couches minces d'oxydes transparent conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques**, Thèse, Arts & Métiers ParisTech (ENSAM)
- [9] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi (2008), **19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor**, Prog. Photovol: Res. Appl. 16:235-239
- [10] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech (2007), **Transparent Conductive Zinc Oxide**, Academic Press, p.1-229
- [11] T. Törndahl, E. Coronel, A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, K. Leifer, M. Edoff (2009), **The effect of Zn_{1-x}Mg_xO buffer layer deposition temperature on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: A study of the buffer/absorber interface**, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17:115-125

- [12] J. Pettersson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff (2009), **Temperature-dependent Current-voltage and Lightsoaking Measurements on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD-Zn_{1-x}Mg_xO Buffer layers**, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17:460-469
- [13] X.F. Fan, Z.X. Shen, Y.M. Lu, J.L. Kuo (2009), **A theoretical study of thermal stability and electronic properties of wurzite and zincblende ZnO_xS_{1-x}**, New Journal of Physics 11 093008
- [14] A. Kaushal, D. Kaur (2009), **Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanocomposite thin films**, Solar energy Materials & Solar Cells 93 193-198
- [15] G. Aka, **Chimie du Solide, Partie A, Les solides cristallisés : du modèle ionique au solide iono-covalent**, cours Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
- [16] K.T.R. Reddy, P. Prathap, N. Revathi, A.S.N. Reddy, R.W. Miles (2009), **Mg-composition induced effects on the physical behavior of sprayed Zn_{1-x}Mg_xO films**, Thin Solid Films 518 1275-1278
- [17] J.W. Bae, S.W. Lee, G.Y. Yeom (2007), **Doped-fluorine on electrical and optical properties of tin oxide films grown by ozone-assisted thermal CVD**, Journal of Electrochemical Society, 154(1) D34-D37
- [18] K. Tonooka, T.W. Chiu, N. Kikuchi (2009), **Preparation of transparent conductive TiO₂:Nb thin films by pulsed laser deposition**, Applied Surface Science 255 9695-9698
- [19] J.Y.W. Seto (1975), **The electrical properties of polycrystalline silicon films**, J. Appl. Phys. 46 5247
- [20] E. Elangovan, K. Ramamurthi (2005), **A study on low cost high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films**, Applied Surface Science, 249 183-196
- [21] G. Haacke (1976), **New figure of merit for transparent conductors**, Journal of Applied Physics Vol. 47 No. 9
- [22] <http://neel.cnrs.fr/>
- [23] F. Severac (2009), **Jonctions ultra-minces p⁺/n pour MOS « ultimes » : étude de l'impact des défauts cristallins sur la mobilité et l'activation du bore**, Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse III
- [24] <http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/theorie-franzoesisch/angle-de-contact.html>
- [25] R. Arinero (2005), **Microscopie à force atomique** (<http://mon.univ-montp2.fr/claroline/backends/download.php?url=L0FGTS1HRU5FukFMSVRFUy5wZGY=&cidReset=true&cidReq=NANO>)
- [26] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro (2007), **WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology**, Rev. Sci. Instrum. 78 013705

- [27] H. Nishinaka, Y. Kamada, N. Kameyama, S. Fujita (2010), **Growth characteristics of single-crystalline ZnMgO layers by ultrasonic spray assisted mist CVD technique**, Phys. Status. Solidi B 247, No. 6, 1460-1463
- [28] K.T.R. Reddy, P. Prathap, N. Revathi, A.S.N. Reddy, R.W. Miles (2009), **Mg-composition induced effects on the physical behavior of sprayed $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films**, Thin solid Films 518 1275-1278
- [29] H. Guillon (2010), Kemstream, <http://www.kemstream.com/>
- [30] V.G. Bessergenev, E.N. Ivanova, Y.A. Kovalevskaya, S.A. Gromilov, V.N. Kirichenko, S.M. Zemskova, I.G. Vasilieva, B.M. Ayupov, N.L. Shwarz (1995), **Optical and structural properties of ZnS and ZnS:Mn films prepared by CVD method**, Materials Research Bulletin, Vol. 30, No. 11, 1393-1400
- [31] N.H. Tran, R.N. Lamb, G.L. Mar (1999), **Single source chemical vapour deposition of zinc sulphide thin films film composition and structure**, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 155 93-100

Chapitre III

Technique spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge

<u>III-1 – Principe de la technique mise en œuvre</u>	89
III-1-1 – Généralités sur les dépôts CVD	89
III-1-2 – Principe de base de la technique spray-pyrolyse	94
III-1-3 – Physique des aérosols	96
III-1-4 – Le phénomène de thermophorèse	105
III-1-5 – Technique spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge	109
<u>III-2 – Constitution et évolution de la géométrie interne du réacteur</u>	111
III-2-1 – Le réacteur primaire	111
III-2-2 – L’impact expérimental des modifications géométriques	117
III-2-3 – Protocole expérimental associé au nouveau dispositif	123
<u>III-3 – Approche théorique de l’interaction aérosol / rayonnement infrarouge</u>	127
III-3-1 – Evaporation des composés réactionnels	127
III-3-2 – Emission infrarouge d’une lampe halogène	129
III-3-3 – Modèle de l’absorption infrarouge pour une gouttelette	130
III-3-4 – Modèle de l’absorption infrarouge pour un nuage de gouttelettes	135
<u>III-4 – Conclusion du chapitre III</u>	141
<u>III-5 – Bibliographie du chapitre III</u>	142

A travers les deux premiers chapitres, nous avons abordés succinctement certaines techniques de dépôt. Parmi celles-ci, seul le procédé de synthèse de couches minces par **dépôt chimique à partir de la phase vapeur (CVD)** d'un aérosol de précurseurs chimiques, généré par spray, sera développé puisqu'il s'agit du procédé mis en œuvre pour les études qui suivront. Ce troisième chapitre est voué à décrire les phénomènes physico-chimiques de base mis en jeu, ainsi que la description complète du matériel et des protocoles expérimentaux utilisés. Ce chapitre abordera aussi les premières études expérimentales de ce mémoire, notamment en ce qui concerne les évolutions du dispositif employé.

III-1 - Principe de la technique mise en œuvre

Un procédé CVD consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage du substrat chaud utilisé, soit avec la surface chaude du substrat en question de façon à provoquer une réaction chimique dont au moins un produit est à l'état solide. Il existe donc de nombreuses manières d'exploiter un tel procédé et de nombreux dispositifs ont vu le jour. Parmi ces différents dispositifs, nous n'utiliserons qu'un système, basé sur l'association d'une technique de **spray** à un processus **CVD**, doublé d'un mode de **chauffage radiatif**.

III-1-1 - Généralités sur les dépôts CVD

Comme son acronyme le sous-entend, un processus CVD permet de déposer des couches minces de matériaux à partir de la phase gazeuse des réactifs employés. On peut dénombrer tout un lot de **réactions chimiques endothermiques** qui peuvent conduire à la formation de telles couches, telles que les réactions de déplacement, d'oxydation, de réduction, de dismutation ou de décomposition thermique. L'équation bilan de telles réactions CVD peut se mettre sous la forme suivante :



Les réactifs de la réaction AX et B doivent se trouver dans leur phase gazeuse. On peut utiliser aussi bien des **gaz** que des **composés en solution** comme nous allons le voir. L'un des produits X de la réaction doit se trouver à l'état solide, afin d'obtenir le matériau que l'on souhaite déposer en couches minces. Les éventuels autres produits de la réaction (coproduits) devront quant à eux se retrouver en phase gazeuse.

Ce type de réactions chimiques a traditionnellement lieu au sein d'un **réacteur**, et il n'est pas rare d'être confronté à des résultats imprévisibles pour ce type de procédés. La maîtrise des réacteurs CVD fait appel à de nombreuses notions, dont la **mécanique des fluides**, les phénomènes de transport ou encore la **cinétique chimique réactionnelle**. Le schéma de principe et les différentes étapes d'une réaction CVD au sein d'un réacteur sont représentés sur la *Figure III-1-1*.

La qualité de la couche mince va fortement dépendre des **conditions expérimentales** qui s'appliquent aux différentes étapes énumérées ci-dessus, telles que la pression interne du réacteur, la **température** du substrat ou la **composition de la phase gazeuse**.

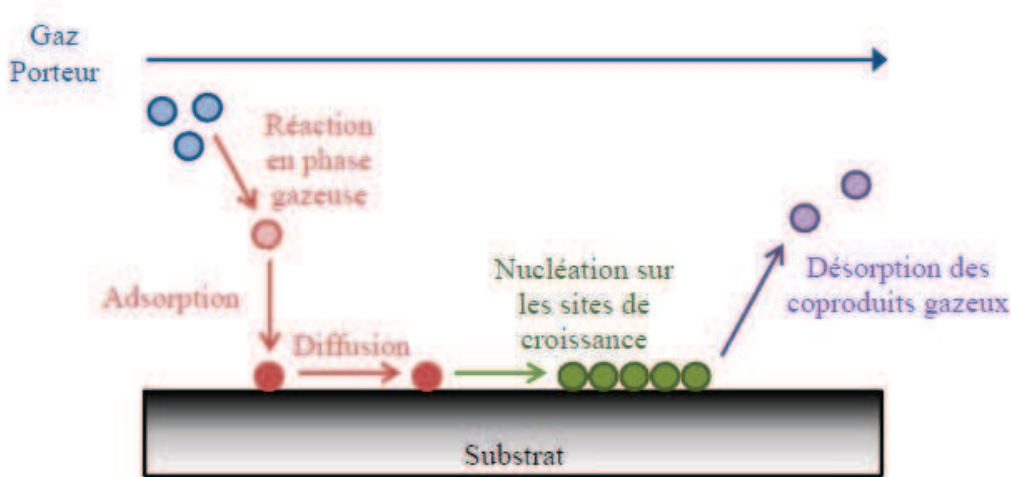


Figure III-1-1 : Schéma de principe d'une réaction CVD ^[1]

Dans les procédés CVD, la température est de loin le paramètre le plus important. En effet, la nature cristalline de la couche mince sera lourdement impactée par la valeur de la température maintenue au niveau du substrat sur laquelle elle se dépose. Traditionnellement :

- Les couches **amorphes** sont obtenues à faibles températures, avec des vitesses de dépôt importantes.
- Les couches **monocristallines** sont généralement obtenues à hautes températures, avec de faibles vitesses de dépôt. Il est aussi nécessaire d'utiliser un substrat possédant une maille cristalline adaptée pour la croissance des monocristaux.
- Les couches **poly-cristallines** sont quant à elles obtenues pour des températures intermédiaires, avec une vitesse de dépôt intermédiaire.

La **vitesse de dépôt** étant elle-même régulée par la température imposée au substrat, l'évolution de cette dernière permet de distinguer trois régimes cinétiques distincts comme l'illustre la *Figure III-1-2*.

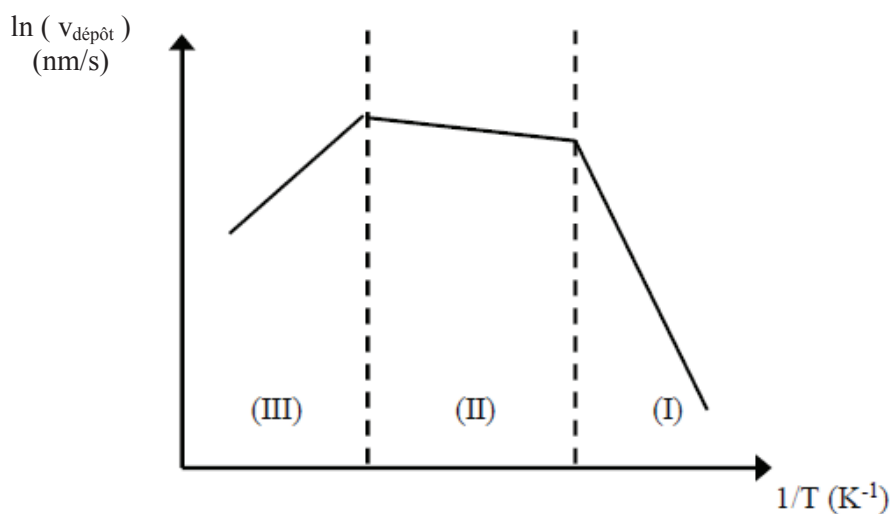


Figure III-1-2 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température ^[1]

La zone (I), à faible température, correspond au régime de vitesse limitée par la cinétique réactionnelle. Dans cette zone, la vitesse de dépôt suit une **loi de type Arrhenius**, où E_a représente l'énergie d'activation apparente (en J.mol^{-1}), k_B la constante de Boltzmann, T la température (en K) et A la constante de vitesse réactionnelle (en m.s^{-1}).

$$v_{\text{dépôt}}^{(I)} = A \times \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. III-1-2})$$

La zone (II), à température intermédiaire, permet d'obtenir une vitesse de dépôt maîtrisée par le phénomène de transport vers la surface réactionnelle. La zone (III), à haute température, engendre une désorption très importante des différentes phases gazeuses en présence, ce qui aura tendance à handicaper la formation de la couche mince.

Il existe théoriquement trois modes de croissance cristalline dans les procédés CVD qui permettent d'obtenir des couches minces ^[1] :

- La **croissance en îlots tridimensionnels** (Volmer / Weber). Le phénomène de nucléation se caractérise par la formation de clusters, qui vont croître petit à petit pour former des îlots. Ces îlots finiront eux-mêmes par coalescer afin de former la couche mince du matériau visé. On rencontre souvent ce cas lorsque les atomes issus des réactifs sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes constituant le substrat.
- La **croissance couche par couche** bidimensionnelle (Franck / van der Merwe). La nucléation se caractérise par une croissance du matériau sur un maximum de surface, et non en des sites spécifiques comme c'est le cas pour les îlots. Ce cas est rencontré dès lors que les atomes issus des réactifs sont liés plus faiblement, ou de manière égale, avec ceux constituant le substrat.
- La **croissance en couches et îlots** (Stranski / Kastanov). Il s'agit de la combinaison des deux modes vus précédemment. En règle générale, c'est la présence d'impuretés et/ou de défauts cristallins qui permet aux îlots d'exister dans ce type de configuration.

Comme cela a été dit précédemment, les résultats obtenus avec ce type de procédés peuvent être aléatoires. Cependant, il est très utile de définir et d'utiliser certains nombres adimensionnels afin de s'assurer de la faisabilité du dépôt dans un dispositif. Le **nombre de Reynolds** est l'un des plus importants. Il permet de caractériser le régime d'écoulement en termes de turbulences. U représente la vitesse d'écoulement (en m.s^{-1}), D le diamètre du tube traversé (en m) et ν la viscosité cinématique du fluide considéré (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

$$\text{Re}_D = \frac{U \times D}{\nu} \quad (\text{Eq. III-1-3})$$

Le **nombre de Prandtl** quantifie quant à lui le rapport entre la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité de la quantité de chaleur. α représente la diffusivité thermique (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\alpha} \quad (\text{Eq. III-1-4})$$

Le **nombre de Schmidt** permet de quantifier le rapport entre le profil de la vitesse d'écoulement et le transfert de matière dans cet écoulement. Le coefficient D_m représente la diffusivité massique (en $m^2.s^{-1}$).

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} \quad (Eq. III-1-5)$$

Les deux nombres adimensionnels précédents ne sont pas spécialement intéressants pris chacun isolément. Mais ils permettent de définir les **nombres thermique et massique de Péclet**. Le premier permet de quantifier le rapport entre le transfert de chaleur par convection et celui par conduction. Le second quantifie le rapport entre le transfert de matière par convection et celui par diffusion.

$$\begin{aligned} Pe^{thermique} &= Re \times Pr \\ Pe^{massique} &= Re \times Sc \end{aligned} \quad (Eqs. III-1-6)$$

Les nombres de Péclet permettent de caractériser l'étape d'acheminement des réactifs vers le substrat, puisque les phénomènes mis en jeu sont la mécanique des fluides (écoulement), le transfert de chaleur et le transfert de matière. Le transfert de matière d'un milieu à un autre est gouverné par les **lois de Fick**, qui modélise les phénomènes de diffusion. La première loi de Fick avait déjà été appliquée à l'établissement d'une densité de courant de diffusion J_d au Chapitre I (Cf. Eq. I-1-9, p. 15). Les deux lois de Fick sont énoncées ci-après.

$$\begin{aligned} \vec{J} &= -D_m \times \vec{\nabla} C_i \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \end{aligned} \quad (Eqs. III-1-7)$$

La combinaison des deux lois précédentes donne l'équation générale de la diffusion d'une espèce i de concentration C_i , possédant un coefficient de diffusion D_m :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_m \times \Delta C_i = 0 \quad (Eq. III-1-8)$$

Dans le cas où une réaction chimique a lieu, on ajoute en général un terme source (ou puits) ^[2] qui tient en compte la vitesse réactionnelle ω_i de l'espèce i considérée (produit ou réactif). Ce terme est pondéré par un nombre adimensionnel Da , appelé **nombre de Damköhler**.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_{i\text{ gaz}} \times \Delta C_i = \pm \omega_i \times Da \quad (Eq. III-1-9)$$

Le nombre Da , appelé parfois nombre CVD, est très utile en cinétique chimique pour définir les conditions opérationnelles d'une réaction. En CVD, il quantifie le rapport entre le temps de diffusion du gaz à la surface et le temps caractéristique de la cinétique réactionnelle ^[3]. Sa définition est donnée ci-dessous. $D_{i\text{ gaz}}$ (en $m^2.s^{-1}$) représente le coefficient de diffusion de

l'espèce gazeuse, e^{CL} l'épaisseur de la couche limite thermique (en m) et A la constante de vitesse réactionnelle (en $m.s^{-1}$).

$$Da = \frac{e^{CL} \times A}{D_{i\text{ gaz}}} \quad (Eq. III-1-10)$$

Si le nombre de Damköhler est inférieur à 1, alors il n'y aura pas de résistance au dépôt car la diffusion du gaz sera importante : la cinétique réactionnelle est maîtrisée. S'il est supérieur à 1, le régime de dépôt est limité par la diffusion de l'espèce gazeuse. L'épaisseur de la **couche limite thermique** varie d'un réacteur à l'autre, mais pour des nombre de Reynolds de l'ordre de 10^2 , elle est souvent proportionnelle à $d \times Re^{-1/2}$, où d est la distance comprise entre l'entrée du réacteur et le substrat. ^[4]

Le calcul du nombre de Péclet massique permet donc de caractériser l'étape d'acheminement des réactifs vers le substrat, en pondérant l'influence des phénomènes de diffusion et de convection massique. De façon générale, l'équation (Eq. III-1-9) est complétée par un terme modélisant l'écoulement du fluide porteur à une vitesse U (en $m.s^{-1}$). Cette équation (Eq. III-1-11) est communément appelée **équation de diffusion-convection**.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_{i\text{ gaz}} \times \Delta C_i + \vec{\nabla} \cdot (C_i \times \vec{U}) = \pm \omega_i \times Da \quad (Eq. III-1-11)$$

Le caractère imprévisible d'un dépôt par un procédé CVD est souvent dû à la naissance de **cellules convectives** dans l'écoulement à différents endroits du réacteur. L'observation expérimentale de l'écoulement à l'intérieur d'un réacteur CVD se fait traditionnellement par des méthodes optiques telles que la rétrodiffusion de nuages de particules de dioxyde de titane, l'anémométrie laser à effet Doppler ou encore l'interférence holographique. Toutes ces techniques nécessitent une optique visuelle, qui comme on le verra plus tard n'est pas simple à mettre en œuvre sur le système que nous utiliserons : optique visuelle très difficile à obtenir et risques de contaminations particulières. La naissance de ces cellules convectives est très souvent due à l'existence de **gradients de pression**, ayant eux-mêmes pour origine des gradients de température et/ou de concentration. ^[1]

L'action des cellules convectives peut conduire à différents phénomènes. Un gradient de pression au niveau du substrat peut engendrer un **phénomène de flottabilité** sur ce dernier, et peut perturber le flux entrant dans le réacteur. D'autres cellules convectives sont possibles, notamment aux niveaux des bords chauds du substrat ou des parois refroidies du réacteur. Ces vortex convectifs sont souvent à l'origine d'**écoulements secondaires** (retours de flux). Afin d'évaluer le degré de présence de ces cellules convectives, on peut se baser sur la valeur du **nombre de Rayleigh Ra**.

$$Ra = Gr \times Pr = \left(\frac{g \times \beta \times L^3 \times \Delta T}{\nu^2} \right) \times \left(\frac{\nu}{\alpha} \right) \quad (Eq. III-1-12)$$

Gr représente le nombre de Grashof, g l'accélération de la pesanteur (en $m.s^{-2}$), L une longueur caractéristique (en m), β la dilatation volumique thermique (en K^{-1}) et ΔT la différence de température (en K). Plus le nombre de Rayleigh sera important, plus les cellules

convectives pourront se manifester, que ce soit de façon longitudinale ou transversale. Ce sera le cas par exemple pour l'utilisation d'un flux de di-azote N_2 .

D'autres phénomènes de perturbation de l'écoulement peuvent avoir lieu selon les techniques employées. Par exemple, lorsqu'on emploie un mode de chauffage radiatif dans un réacteur horizontal dont les parois sont refroidies, on observe couramment le développement d'une couche limite thermique sur la paroi du haut. Ce phénomène est appelé « *cold finger* », au vu de la répartition des isothermes entre le substrat chaud et la paroi froide. Ce genre de phénomènes, tout comme les phénomènes convectifs cités précédemment, conduisent très souvent à une inhomogénéité constitutive et/ou à des gradients d'épaisseurs.^[1]

Afin de contrebalancer les problèmes générés par les modifications de l'écoulement, il est possible d'agir sur les paramètres de dépôt, en abaissant par exemple la **pression** à l'intérieur du réacteur. Les technologies du vide étant assez onéreuses, il est aussi possible à moindre coût d'agir sur la **géométrie interne** du réacteur de façon à relativiser l'influence de ces phénomènes convectifs. Par exemple,^[5] à pression atmosphérique, introduire un angle d'inclinaison de quelques degrés au substrat permet de réduire la taille des cellules convectives longitudinales et transversales, et donc d'améliorer l'homogénéité de la couche mince obtenue grâce à une plus grande uniformité de la distribution du flux de chaleur. En revanche, dans un réacteur horizontal, l'ajout d'obstacle sur le parcours du fluide a un effet néfaste sur l'homogénéité obtenue (résultats numériques).

III-1-2 – Principe de base de la technique spray-pyrolyse

La technique de **spray-pyrolyse** consiste à entraîner un aérosol, créé à partir d'une solution chimique contenant les précurseurs, sur un substrat chaud. Tout comme pour les dépôts CVD, une couche mince sera déposée par réaction chimique après impact de l'aérosol sur la surface du substrat. Si l'on retrouve quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la principale différence provient de la génération de l'**aérosol**.

Un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en **suspension** dans un milieu gazeux. Dans notre cas, il s'agira de fines gouttelettes de solvant (liquide) contenant le(s) précurseur(s) chimique(s) que l'on souhaite acheminer jusqu'au substrat. Dans la plupart des cas, la solution mère consiste à mettre un composé organométallique en solution dans un solvant. Il existe plusieurs techniques de spray pour générer une telle suspension^[6] :

- Une génération **ultrasonique** d'aérosol crée un brouillard en soumettant la solution chimique initiale à des vibrations hautes fréquences générées par un transducteur ultrasonique, qui est le plus souvent constitué par un matériau piézoélectrique. Il s'agit du dispositif le plus répandu dans les techniques spray-CVD pour générer les aérosols souhaités. La taille des gouttelettes obtenues, qui est fonction des propriétés physiques de la solution à pulvériser ainsi que des caractéristiques d'utilisation du transducteur, est très souvent distribuée avec des diamètres s'étalant de 1 à 10 μm .
- Le **jet d'aérosol pneumatique** utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet liquide. La distribution et la taille des diamètres des gouttelettes est un peu plus importante que celle obtenue avec une génération ultrasonique. Ce procédé pneumatique est plutôt utilisé pour les techniques de spray-pyrolyse.

- L'**atomisation électrostatique** peut être mise en œuvre de deux façons : soit par génération ultrasonique avec l'application d'une différence de potentiel pour charger électrostatiquement les gouttelettes ; soit en générant directement l'aérosol en appliquant la différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes. Ces techniques électrostatiques permettent de maîtriser un peu plus la taille des gouttelettes qui deviennent fonction des propriétés électriques de la solution chimique employée.

Tout comme pour les dépôts CVD, la température du substrat et la composition de la solution de précurseur conduisant à l'aérosol seront les paramètres expérimentaux les plus importants. La température conditionne la totalité des étapes d'un processus spray-pyrolyse, excepté celle de génération de l'aérosol. Elle est donc déterminante en ce qui concerne les propriétés et la morphologie des couches minces synthétisées. La maîtrise de la température permet d'obtenir par ce procédé des couches denses ou poreuses.

La composition de la solution de précurseur permet quant à elle un ajustement de ces propriétés. Il existe plusieurs moyens pour modifier cette composition tels qu'agir sur la concentration, la nature du solvant, la valeur du pH. Il peut aussi s'avérer utile d'utiliser des additifs, notamment pour améliorer la solubilité.

Comme cela a été dit précédemment, la technique spray-pyrolyse se décompose en plusieurs étapes. Les trois étapes principales sont l'atomisation de la solution de précurseur, le transport de l'aérosol et la décomposition du précurseur sur le substrat chaud. L'**atomisation** de la solution se fait par l'une des méthodes décrites ci-dessus. Elle sera fonction des propriétés physico-chimiques du liquide, notamment la viscosité, et des conditions expérimentales au niveau de l'injection. Le **transport de l'aérosol** est une étape qui peut être sujette à de nombreux phénomènes et à de nombreuses grandeurs d'influence. Parmi les forces qui s'exercent sur les particules solides ou liquides d'un aérosol, nous pouvons citer entre autres les forces gravitationnelle, électrostatique ou encore thermophorétique. ^[7] Ces forces ont tendance à influencer la trajectoire des particules, mais aussi leurs sites d'évaporation. Le comportement d'un aérosol sous l'action de telles forces sera abordé en détail dans le *paragraphe III-1-3* suivant.

L'étape cruciale est bien évidemment la maîtrise de la **décomposition chimique** du précurseur pour former la couche mince sur le substrat. Si nous nous plaçons dans le cas d'un aérosol constitué de fines gouttelettes, alors la principale difficulté en spray-pyrolyse résidera en l'achèvement d'une **adsorption idéale** des espèces chimiques par le substrat. En effet, cette adsorption est directement liée à la bonne **évaporation** du solvant. Si cette évaporation a lieu trop tard lors du procédé, le précurseur et son solvant atteignent le substrat à l'état liquide, et engendrent alors un étalement de la gouttelette. Cette situation correspond au cas (I) sur la *Figure III-1-3*. Ce procédé ne sera pas recherché dans notre étude car il promet des couches pouvant être épaisses et sujettes par conséquent à de fortes porosités, voir à des craquelures. Généralement, les dépôts par spray-pyrolyse doivent être séquentiels pour conduire à de bons résultats. Si l'évaporation a lieu trop tôt, alors la réaction chimique peut s'amorcer avant que les précurseurs n'aient atteint le substrat. Cela conduit à la formation de particules solides du matériau souhaité qui viennent ou non par la suite se déposer sur le substrat, cela correspond au cas (IV). Le dépôt obtenu est alors poreux et possède une faible adhérence au substrat.

Les cas (II) et (III) sur la *Figure III-1-3* correspondent aux meilleures configurations pour un dépôt en spray-pyrolyse, puisque l'évaporation du solvant et/ou des précurseurs ont lieu au bon moment. Cependant, la réaction chimique n'a pas lieu en phase gazeuse en ce qui concerne le cas (II). Ces deux cas conduisent à des dépôts denses et présentant une excellente adhérence aux substrats. Le cas (III) sera donc le procédé recherché pour notre étude, puisqu'il sera assimilable à un dépôt par **spray-CVD**, c'est-à-dire l'acheminement des précurseurs sous forme d'aérosol, suivi d'une réaction chimique en phase vapeur qui conduit à la formation du dépôt. Il faut noter que le cas (III) est assez difficile à obtenir en spray-pyrolyse car la température du substrat est souvent insuffisante pour cela. L'obtention d'un tel processus nécessiterait donc une source de chaleur supplémentaire.

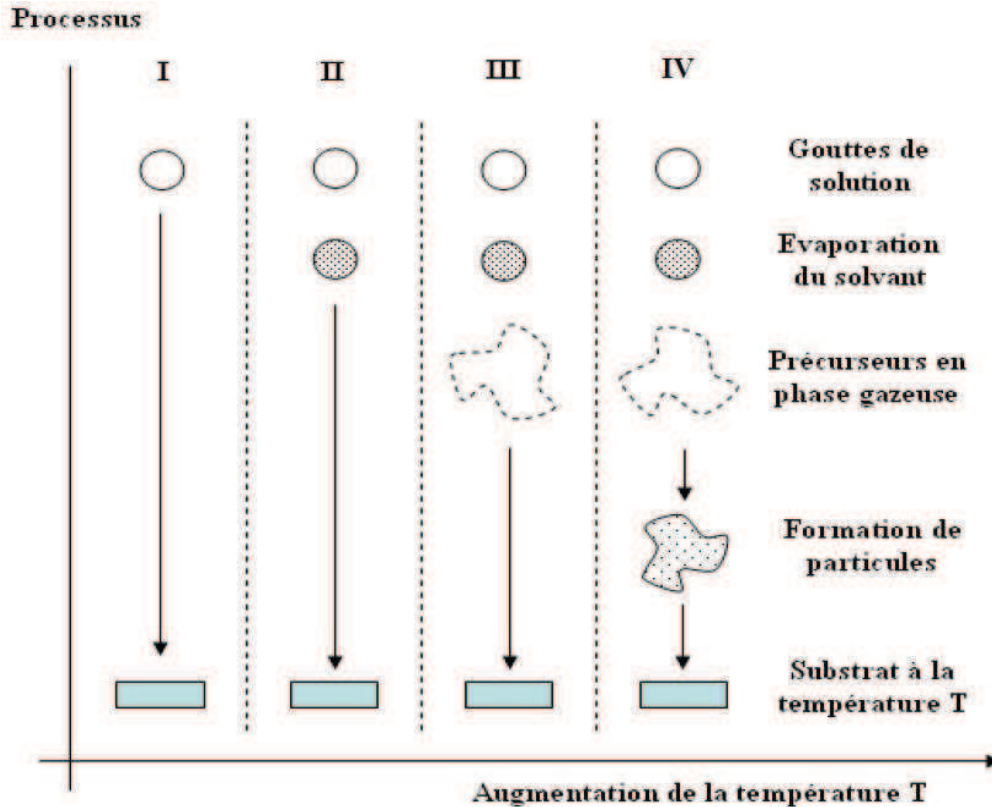


Figure III-1-3 : Principaux cas réactionnels rencontrés en spray-pyrolyse ^[7]

Le **craquage** des molécules de précurseur employées est géré par l'aspect endothermique de la réaction. Le cas le plus courant est l'utilisation de molécules organométalliques. Nous pouvons obtenir des dépôts métalliques uniquement si les **liaisons métal-ligand** sont partiellement rompues. Si ces liaisons sont relativement stables, alors on peut obtenir avec une telle technique des dépôts associant l'atome de métal à un ou plusieurs atomes issus des molécules constituant les ligands. A ce titre, les molécules organométalliques offrent un très large choix de matériaux à déposer. ^[8]

III-1-3 – Physique des aérosols

Le mot aérosol a été employé pour la première fois en 1920. Un aérosol désigne la suspension dans un milieu gazeux de particules solides et/ou liquides avec une vitesse de chute négligeable. Le diamètre des particules peut varier de quelques angströms à une centaine de micromètres. Théoriquement, on assimile très souvent le système diphasique gaz/particule à la particule elle-même. ^[9]

Si les particules constituant l'aérosol sont soumises à un mouvement Brownien, i.e. à un mouvement aléatoire dans un fluide régit uniquement par les chocs entre particules, alors on peut sous certaines conditions appliquer la **théorie cinétique des gaz**. On fera les hypothèses suivantes :

- Les particules sont toutes identiques, sphériques et leur volume est très faible par rapport au volume de leur environnement.
- Leur répartition obéit aux lois du hasard et leur trajectoire est rectiligne et uniforme.
- Les chocs sont uniquement de nature élastique.

Nous pouvons à partir de la théorie cinétique des gaz définir certaines grandeurs utiles à la description d'un aérosol et de son comportement. La distribution de la vitesse des particules d'un aérosol suit une **loi de Maxwell-Boltzmann**. A l'équilibre thermique, la vitesse moyenne (en m.s⁻¹) d'une particule de masse m_p (en kg) sera :

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8 \times k_B \times T}{\pi \times m_p}} \quad (Eq. III-1-13)$$

De même, le **libre parcours moyen** de cette particule sera défini comme suit :

$$\lambda_m = \frac{1}{n \times \pi \times d_p^2 \times \sqrt{2}} \quad (Eq. III-1-14)$$

n représente le nombre de particules (m⁻³) soumises au mouvement Brownien et d_p le diamètre de la particule (en m). Ainsi, le **nombre de chocs Z** (en s⁻¹) subi par une particule vaudra :

$$Z = \frac{\bar{U}}{\lambda_m} \quad (Eq. III-1-15)$$

Si nous nous intéressons désormais au cas de deux particules différentes, par exemple celles constituant un aérosol mono-dispersé : les n_z molécules de gaz de masses m_z seront représentées par l'indice z et les n_g gouttelettes de masses m_g et de diamètres d_g > d_z seront représentées par l'indice g. On supposera à juste titre que n_z > n_g et que m_z < m_g, ainsi les chocs entre gouttelettes seront négligeables par rapport à l'ensemble des chocs dans l'aérosol. Dans ces conditions, le libre parcours moyen d'une gouttelette vaudra :

$$\lambda_g = \frac{1}{n_z \times \pi \times d_g^2} \times \sqrt{\frac{m_z}{m_g}} \quad (Eq. III-1-16)$$

De même, s'il existe des écarts de concentration dans l'aérosol, on pourra définir un **coefficient de diffusion mutuelle D** (en m².s⁻¹), et un coefficient de diffusion des gouttelettes g dans le gaz z D_{zg} (en m².s⁻¹) à partir des coefficients de diffusion respectifs du gaz et des gouttelettes D_z et D_g :

$$D = \frac{n_z \times D_g + n_g \times D_z}{n_z + n_g} \quad (Eq. III-1-17)$$

$$D_{zg} = \frac{3 \times \lambda_g}{8 \times m_z} \times \sqrt{\frac{m_g \times \pi \times k_B \times T}{2}} \quad (Eq. III-1-18)$$

A partir de la définition du libre parcours moyen, on peut définir un nombre adimensionnel très important pour la classification des aérosols et de leurs propriétés : le **nombre de Knudsen Kn**.

$$Kn = \frac{\lambda_z}{r_g} \quad (Eq. III-1-19)$$

λ_z (en m) est le libre parcours moyen des molécules de gaz et r_g (en m) est le rayon de la gouttelette de diamètre d_g . Si $Kn > 1$, alors le milieu peut être considéré comme un milieu moléculaire (discontinu), qui obéit à la théorie cinétique des gaz. Si $Kn < 1$, alors le milieu peut être considéré comme un milieu continu : c'est le **domaine de Stokes**. Dans le cas où $Kn \approx 1$, il s'agira d'un domaine intermédiaire à celui de Stokes, appelé domaine de Milikan. Par suite, nous ne nous intéresserons pas au cas $Kn > 1$, car la technique de spray-CVD que nous utiliserons ne peut pas obéir aux lois d'un tel domaine.

Les grandeurs définies ci-dessus s'appliquent aux particules constituant un aérosol. On peut également les définir pour l'aérosol lui-même. Ainsi, nous pouvons décrire la vitesse d'un aérosol comme étant la vitesse moyenne d'une particule à l'instant t après son dernier choc.

$$\bar{U}_{aéro} = \bar{U} \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{aéro}}\right) \quad (Eq. III-1-20)$$

$\tau_{aéro}$ est le **temps de relaxation** de l'aérosol (en s). A partir de cette grandeur, nous pouvons définir le libre parcours moyen de l'aérosol $\lambda_{aéro}$ (en m), ainsi que sa **distance d'arrêt** $d_{arrêt}$ (en m) dans le cas où l'aérosol est animé initialement d'une vitesse U_0 (en $m.s^{-1}$).

$$\lambda_{aéro} = \bar{U} \times \tau_{aéro} \quad (Eq. III-1-21)$$

$$d_{arrêt} = U_0 \times \tau_{aéro} \quad (Eq. III-1-22)$$

A titre d'exemple, la liste ci-dessous donne les ordres de grandeurs typiquement rencontrés dans le cas d'un aérosol mono-dispersé possédant des particules de diamètre 10 μm . ^[9]

$$\begin{aligned} d_{arrêt} &= 10^{-1} \text{ cm} \\ U_{aéro} &= 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1} \\ D &= 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \\ \tau_{aéro} &= 10^{-4} \text{ s} \\ \lambda_{aéro} &= 10^{-2} \mu m \end{aligned}$$

Une fois généré, un aérosol mono-dispersé peut subir de nombreux phénomènes physiques. Parmi ces phénomènes, nous trouverons entre autres la sédimentation, la thermophorèse, la photophorèse, la coagulation particulaire, la diffusion et l'absorption optique, l'évaporation, la condensation ou encore l'action de forces électriques ou capillaires. Nous allons abordés succinctement l'effet de ces phénomènes sur un aérosol, excepté la **thermophorèse** et **l'absorption optique**. En effet, ces deux phénomènes auront un réel impact sur la technique de spray-CVD que nous utiliserons, et seront étudiés plus en détail dans *les paragraphes III-1-4 et III-3*.

La **sédimentation** d'un aérosol a lieu dès lors que les particules sont soumises à l'action de la pesanteur. On considère dans ce cas que les seules forces qui s'appliquent à l'aérosol sont la pesanteur, la poussée d'Archimède et la résistance du milieu. Lorsque $Kn < 1$, la force exercée par la résistance du milieu suit la **loi de Stokes**, où η_z représente la viscosité dynamique du fluide constituant le milieu d'évolution (en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

$$\vec{F}_{sed} = 6 \times \pi \times \eta_z \times r_g \times \vec{U}_{aéro} \quad (Eq. III-1-23)$$

Lorsqu'il s'établit un équilibre entre les différentes forces à l'œuvre, on peut définir une **vitesse limite de chute** U_{lim} (en m.s^{-1}) dans laquelle g représente l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}) et ρ_g^* la densité de la particule (gouttelette).

$$U_{lim} = \frac{2 \times r_g^2 \times g \times \rho_g^*}{9 \times \eta_z} \quad (Eq. III-1-24)$$

Néanmoins, l'expression de F_{sed} , qui conduit à l'expression III-1-24 de la vitesse limite de chute n'est valable que pour les faibles valeurs du nombre de Reynolds particulaires. Lorsque la valeur augmente, il faut noter que F_{sed} n'est plus proportionnelle à $U_{aéro}$ mais à $U_{aéro}^n$. C'est aussi pour cela qu'on multiplie $U_{aéro}^n$ par un **coefficient de traînée** C_D adimensionnel qui sera fonction du nombre de Reynolds particulaire. Ce coefficient diminuera avec l'augmentation du nombre Reynolds. Lorsque $Kn \approx 1$, la vitesse limite de chute est multipliée par la facteur correctif de Cunningham Cu .^[9]

La **photophorèse** peut avoir lieu à partir du moment où un aérosol est soumis à un rayonnement électromagnétique. L'exposition d'une gouttelette à un tel rayonnement peut conduire à une distribution non-uniforme de la température à sa surface. Il apparaît alors une **force radiométrique** qui peut être positive ou négative. Généralement, plus la gouttelette (ou la particule) est absorbante, plus l'échauffement sur la surface exposée est important, c'est pourquoi on observe souvent un déplacement des gouttelettes dans le même sens que le rayonnement (photophorèse positive).

Lorsque $Kn < 1$, le module de la force photophorétique s'exprime comme suit :

$$F_{PhF} = \frac{3 \times \pi \times \eta_z^2 \times R \times \nabla T}{2 \times P \times M_z} \quad (Eq. III-1-25)$$

R est la constante des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), P la pression (en Pa), M_z la masse molaire du gaz constituant le milieu (en g.mol^{-1}) et ∇T représente le gradient de température générée à la surface de la gouttelette (en K.m^{-1}).^[9]

Le phénomène de **coagulation thermique**, i.e. qui est uniquement dû à la diffusion dans un mouvement Brownien, caractérise le processus d'adhésion ou de fusion d'une particule avec une autre particule au sein d'un aérosol mono-dispersé. On définit généralement un **coefficient de coagulation** K (en cm^3s^{-1}), qui correspond au nombre de chocs se produisant par unités de volume et de temps pour une concentration de 1 particule. cm^{-3} ^[10]. Ce coefficient peut évoluer selon les conditions expérimentales^[11]. Lorsque $\text{Kn} < 1$ et que le nombre de Reynolds particulaire est suffisamment faible, K s'exprime par l'équation III-1-26 suivante.

$$K = \frac{4 \times k_B \times T}{3 \times \eta_z} \quad (\text{Eq. III-1-26})$$

L'une des conditions sine qua none pour observer ce type de phénomène est la concentration particulaire de l'aérosol, qui doit être supérieure strictement à 10^5 particules. cm^{-3} . Nous savons que la technique de dépôt que nous emploierons par la suite répond à cette condition puisque la concentration de gouttelettes par unités de volume et de temps vaut $3,76225.10^5$ gouttelettes. $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ (Cf. paragraphe III-3-4).

Si on s'intéresse à l'évolution de la concentration particulaire $n_g(t)$ en fonction du temps, et en posant $n_g(t = t_0) = n_0$, alors pour les faibles valeurs de nombre de Reynolds particulaire, cela revient à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dn_g(t)}{dt} = -K \times n_g(t)^2 - S_{\text{pertes}} \times n_g(t) \quad (\text{Eq. III-1-27})$$

S_{pertes} (en s^{-1}) représente le coefficient de pertes sur les parois par unité de temps, coefficient souvent introduit lorsque l'aérosol subit un phénomène de transport comme dans la technique spray-pyrolyse. La résolution de l'équation III-1-27 donne :

$$\frac{1}{n_g(t)} = \left(\frac{1}{n_0} + \frac{K}{S_{\text{pertes}}} \right) \times \exp(S_{\text{pertes}} \times t) - \frac{K}{S_{\text{pertes}}} \quad (\text{Eq. III-1-28})$$

Dans le cas où S_{pertes} est négligeable, alors la solution de l'équation III-1-27 devient :

$$n_g(t) = \frac{n_0}{1 + K \times n_0 \times t} \quad (\text{Eq. III-1-29})$$

A partir de ce résultat, on peut extrapoler l'évolution du diamètre moyen des particules $d_g(t)$ en fonction du temps en posant d_0 le diamètre initial de la particule à $t = t_0$. Si le coefficient S_{pertes} est négligeable, on obtient :

$$d_g(t) = d_0 \times (1 + n_0 \times K \times t)^{1/3} \quad (\text{Eq. III-1-30})$$

En ce qui concerne les propriétés optiques, l'**absorption** sont très intéressante pour notre étude. De façon générale, la loi d'absorption pour un aérosol mono-dispersé, qui est extrapolé de la loi de Beer-Lambert, vaut ^[11] :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\pi \times n_g \times d_g^2 \times Q_A \times L_e}{4}\right) \quad (Eq. III-1-31)$$

I_0 est l'intensité du flux lumineux incident (en lm), I est l'intensité du flux lumineux après la traversée d'un aérosol, dont l'épaisseur serait L_e (en m), et Q_A représente le coefficient d'absorption particulaire (adimensionnel). Néanmoins, ce type de calcul s'applique uniquement pour l'ensemble de l'aérosol soumis à un rayonnement monochromatique. Dans le *paragraphe III-3*, nous établirons notre propre modèle théorique en ce qui concerne l'absorption d'une gouttelette, ou d'un ensemble de gouttelettes, au sein de la technique spray-CVD développée.

Nous ne nous attarderons pas sur le phénomène de **diffusion de type Rayleigh**, puisque celui-ci ne peut avoir lieu que pour des particules dont le diamètre est inférieur à 0,05 μm . En revanche, il est possible de décrire le phénomène de diffusion pour ce type d'aérosol par l'intermédiaire de la **théorie de Lorenz-Mie**. L'intensité I de la lumière diffusée à un angle θ par rapport à lumière incidente est la somme de deux séries de fonctions de Legendre qui ne dépendent que de cet angle. Sans entrer dans les détails, on peut observer que le diagramme de diffusion $I(\theta)$ présente des oscillations dues à des **interférences** entre les rayons diffractés, réfléchis et transmis. Ces interférences sont très souvent accentuées lorsque les particules de l'aérosol sont transparentes. En revanche, ces oscillations subiront un phénomène d'amortissement si les particules sont absorbantes, ce qui sera le cas dans notre étude. ^[11]

Qui plus est, notre technique inclue une étape de transport de l'aérosol. Par conséquent, nous pourrions aussi être confrontés au **phénomène d'adhésion de l'aérosol sur les parois** du système. Différentes forces d'adhésion peuvent conduire à la fixation d'un aérosol sur une paroi, telles que les forces de Van des Waals, les forces électrostatiques ou les forces de capillarité.

Entre deux molécules électriquement neutres séparées par une distance x (en cm), s'exerce toujours une force d'attraction due à une interaction électriquement faible. Dans la majeure partie des cas, l'origine de cette interaction faible provient de la différence d'électronégativité des atomes constituant la molécule. Ces forces, appelées **forces de Van der Waals**, engendrent une force d'adhérence pour une particule sphérique sur une paroi plane qui vaut :

$$F_{adh} = \frac{h_{LV} \times d_g}{16 \times \pi \times x^2} \quad (Eq. III-1-32)$$

F_{adh} s'exprime dans le système d'unités CGS (en mdyn). h_{LV} représente la constante de Lifshitz / Van der Waals (en eV). Une telle force peut engendrer une déformation de la particule initialement considérée comme sphérique.

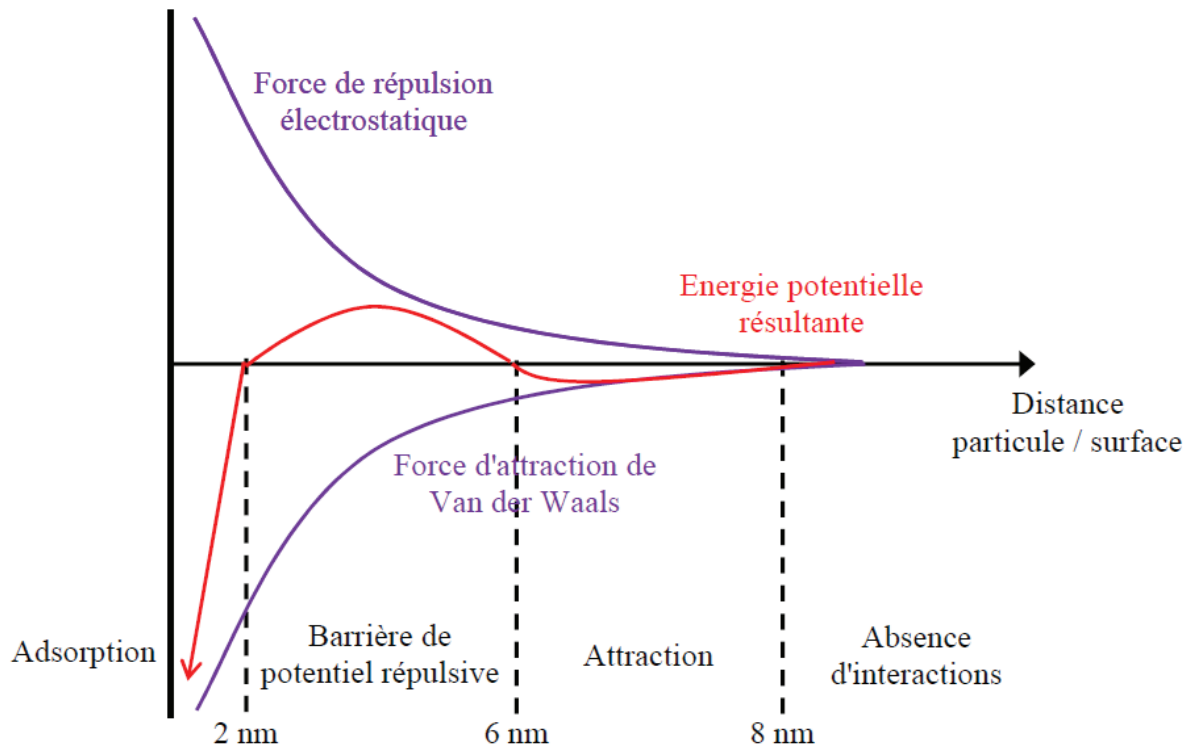


Figure III-1-4 : Diagramme d'énergie d'interaction entre une particule et une paroi ^[11]

Les **forces électrostatiques** entrent en jeu dès lors que les particules sont électriquement chargées. Derjaguin et Landau, ainsi que Verwey et Overbeck ^[11] ont combiné l'influence des forces électrostatiques et de Van der Waals dans un seul modèle, la **théorie DLVO**. Les forces mises en jeu sont remplacées dans ce modèle par une énergie d'interaction résultante (Figure III-1-4). Selon la distance où se trouve la particule par rapport à la paroi, on observera tantôt une attraction, tantôt une répulsion. On notera tout de même que si le diamètre de la particule est inférieur à 50 μm , alors les forces de Van der Waals seront prépondérantes sur les forces électrostatiques.

Le troisième type de force qui peut engendrer l'adhérence d'un aérosol sur une paroi a pour origine le **phénomène de capillarité**. En effet, l'apparition d'un film de condensation capillaire entre la surface et la particule a tendance à augmenter l'attraction entre deux corps. Néanmoins, il faut un certain nombre de conditions pour observer ce phénomène dont une forte humidité relative (environ 70 %), des surfaces hydrophiles et des particules hygroscopiques.

Si les particules d'un aérosol peuvent se fixer sur une paroi, elles peuvent aussi être réentraînées. Sous l'action d'un écoulement, la particule peut soit glisser, soit rouler le long de la paroi, jusqu'à ce qu'elle atteigne un lieu où les forces d'adhésion sont moins forte, ou jusqu'à ce qu'elle acquiert une énergie cinétique suffisante pour être arrachée à la paroi. La **force de réentraînement** F_R (en N) est la combinaison de deux forces prépondérantes :

- La **force de traînée**, qui s'exerce horizontalement. Elle est déterminante en ce qui concerne le détachement de la particule.
- La **force de portance**, qui s'exerce verticalement. Cette force est nécessaire pour la mise en mouvement de la particule.

Dans le cas où un écoulement est limité par une paroi, ce qui est le cas dans les dispositifs de spray-pyrolyse, les expressions des forces de traînée F_D (en N) et de portance F_L (en N) seront décrites par les formules semi-empiriques suivantes ^[11] :

$$F_D = 8,02 \times \rho_z \times v_z^2 \times \left(\frac{U_f \times d_g}{v_z} \right)^2 \quad (\text{Eq. III-1-33})$$

$$F_L = 4,2 \times \rho_z \times v_z^2 \times \left(\frac{U_f \times d_g}{v_z} \right)^{2,31} \quad (\text{Eq. III-1-34})$$

Dans ces expressions, ρ_z (en kg.m^{-3}) représente la masse volumique du gaz constituant le milieu, et U_f la vitesse de la particule sous l'effet de frottements (en m.s^{-1}). Si ces deux forces sont prépondérantes dans le phénomène de réentraînement particulaire, d'autres effets peuvent avoir lieu tels que des mouvements de rotation ou d'oscillation. Ces effets ne sont pas toujours négligeables, c'est pourquoi Reeks et Hall ont proposé un modèle qui tient compte à la fois des forces de traînée et de portance, ainsi que de ces phénomènes subsidiaires (Eq. III-1-35). ^[12]

$$F_R = 10,45 \times \rho_z \times v_z^2 \times \left[1 + 300 \times \left(\frac{d_g}{2} \right)^{-0,31} \right] \times \left(\frac{U_f \times d_g}{2 \times v_z} \right)^{2,31} \quad (\text{Eq. III-1-35})$$

Bien que cela ne soit pas mis en évidence par la formule III-1-35, il existe un **effet de seuil** en dessous duquel le phénomène de réentraînement ne peut avoir lieu. Ce seuil est fonction du diamètre de la particule et de la vitesse d'écoulement du fluide.

Un dernier phénomène fréquemment rencontré en physique des aérosols est l'**évaporation / condensation**. Afin de pouvoir traiter de ce phénomène, il est utile d'introduire deux grandeurs :

- La **pression de vapeur saturante P_s** (en Pa), qui correspond à la pression nécessaire pour maintenir la vapeur en équilibre de masse avec la vapeur condensée à une température donnée.
- Le **taux de saturation S** , qui correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur étudiée sur la pression de vapeur saturante de la même vapeur. Si $S = 1$, alors la vapeur est saturée, i.e. le taux d'évaporation à la surface est identique à celui de condensation. Si $S > 1$, il y aura sursaturation (condensation favorisée). Si $S < 1$, il y aura sous-saturation (évaporation favorisée).

Si on applique la **formule de Laplace** à une gouttelette issue d'un aérosol mono-dispersé, on obtient :

$$\Delta P = \frac{2 \times \gamma_g}{r_g} \quad (\text{Eq. III-1-36})$$

ΔP représente la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de la gouttelette (en Pa) et γ_g est la tension superficielle du liquide constituant la gouttelette (en N.m⁻¹). Pour que la gouttelette soit à l'équilibre, il faut que $\Delta P > 0$.

La définition de la pression de vapeur saturante précédente est valable uniquement pour une surface plane. La surface d'une gouttelette étant fortement incurvée, cette pression P_s sera donc plus élevée que pour une surface plane. Donc, à une température donnée, il faudra que la gouttelette soit en légère sous-saturation ($S \leq 1$) pour trouver son équilibre : c'est l'**effet Kelvin**.^[13]

La **relation de Thomson-Gibbs** donne l'évolution du taux de saturation en fonction des différents paramètres mis en jeu :

$$S = \frac{P_g}{P_s} = \exp\left(\frac{4 \times \gamma_g \times M_g}{\rho_g \times R \times T_{zg} \times d_g}\right) \quad (Eq. III-1-37)$$

P_g est la pression partielle de vapeur à la surface de la gouttelette (en Pa), M_g est la masse molaire du liquide constituant la gouttelette (en g.mol⁻¹), ρ_g est masse volumique du liquide (en g.cm⁻³), T_{zg} est la température à la surface de la gouttelette (en K) et d_g est le diamètre d'une gouttelette ne subissant ni évaporation, ni condensation (en m). On peut constater que P_g augmente dès lors que le diamètre de la gouttelette diminue. Ainsi, le phénomène de condensation ne sera efficace que pour les très petits diamètres de particule ($d_g < 0,1 \mu m$). Dans les autres cas, c'est le phénomène d'évaporation qui sera favorisée. En revanche, la présence de **particules étrangères** favorisera le phénomène de condensation.

A titre d'exemple, nous pouvons nous intéresser au calcul du taux de saturation de gouttelettes de méthanol (^{met}) et de mésitylène (^{mes}) (1,3,5-triméthylbenzène) de diamètres 10 μm afin de vérifier si elles sont sujettes ou non à l'effet Kelvin. A partir des données suivantes (ramenées en unités SI), et en utilisant la formule (Eq. III-1-37), nous obtenons $S = 1,000$ dans les deux cas.

$$\begin{aligned} M^{met} &= 32,04 \text{ g.mol}^{-1} ; M^{mes} = 120,19 \text{ g.mol}^{-1} \\ \gamma^{met} &= 22,7 \text{ mN.m}^{-1} ; \gamma^{mes} = 28,8 \text{ mN.m}^{-1} \\ \rho^{met} &= 0,791 \text{ g.cm}^{-3} ; \rho^{mes} = 0,865 \text{ g.cm}^{-3} \\ R &= 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1} ; T_{zg} = 293 \text{ K} ; d_g = 10 \mu m \end{aligned}$$

A priori, les gouttelettes constituées de ces deux liquides sont par définition dans un **état d'équilibre**. Cependant le taux de saturation S est strictement égal à 1. Or pour une surface sphérique, l'équilibre (effet Kelvin) n'est atteint que pour une légère sous-saturation. Ainsi, il n'est pas exclu que de telles particules soient sujettes ponctuellement au phénomène de condensation, sous réserve que les conditions physico-chimiques soient réunies dans l'environnement dans lequel elles évolueront. Dans tous les cas, on peut affirmer que l'évaporation naturelle de ce type de gouttelettes n'est pas envisageable dans notre procédé sans apport énergétique supplémentaire.

Dans le cas où $Kn < 1$, on peut établir, pour les particules ayant un diamètre supérieur à 1 μm , l'équation différentielle décrivant l'évolution du rayon de la gouttelette en fonction du temps pendant le phénomène d'évaporation à une température T donnée (Eq. III-1-38).^[11]

$$r_g \times \frac{dr_g}{dt} = - \frac{D_{vap} \times M_{vap} \times P_g}{\rho_g \times R \times T} \quad (Eq. III-1-38)$$

D_{vap} représente le coefficient de diffusion de la vapeur (en $m^2.s^{-1}$) et M_{vap} la masse molaire de la vapeur (en $g.mol^{-1}$).

III-1-4 – Le phénomène de thermophorèse

La **thermophorèse**, ou **effet Soret**, est un phénomène physique décrivant le fait que les particules d'un aérosol sont repoussées par un corps très chaud à cause de l'existence d'un **gradient de température**. Il fut observé pour la première fois par le physicien irlandais John Tyndall (1820 ; 1893) et trouva ses premières explications à la suite des travaux de l'allemand Carl Ludwig (1856), puis grâce à ceux du scientifique suisse Charles Soret (1879). Les premières théories ont été établies par Albert Einstein (1929), puis ont été reprises par de multiples auteurs.

L'existence d'une force thermophorétique F_{Th} répulsive dans un gradient de température provient du fait que les molécules de gaz qui sont situées entre le corps chaud (température T_1) et la particule possèdent une énergie cinétique plus importante que celles qui sont situées entre la particule et le reste de l'environnement (température $T_2 < T_1$).^[7]

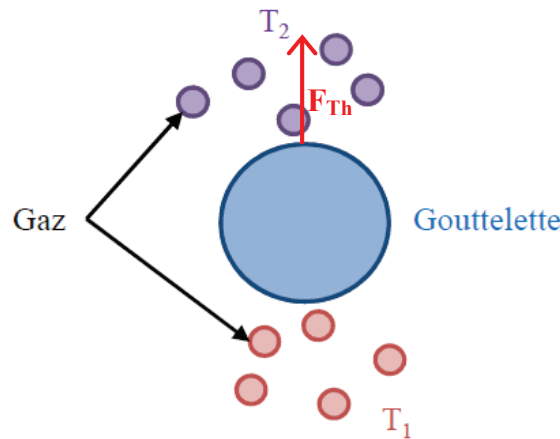


Figure III-1-5 : Effet Soret sur une particule d'aérosol

En règle générale, il apparaît autour du corps chaud une zone totalement exempte de particules : il s'agit de la **zone claire de Tyndall**. Cette zone est due à la fois aux effets thermophorétiques, mais aussi au courant de convection engendré par le gradient de température sur les molécules de gaz. L'épaisseur de cette zone est dans la plupart des cas inférieure à 1 mm. L'existence de cette zone est prépondérante dans les techniques de dépôts par spray-pyrolyse, car elle favorise les cas (II) et (III) au détriment du cas (I) où la gouttelette vient directement s'étaler sur le substrat (Cf. Figure III-1-3).

Comme cela a été dit en introduction, la théorie initialement posée par Einstein a été reprises de nombreuses fois par différents auteurs. Les expressions de la force et de la vitesse thermophorétique sont néanmoins toujours fonction du nombre de Knudsen, du gradient de température $\vec{\nabla}T$ (en $K.m^{-1}$) et du rayon de la particule (en m).^[13]

La **force thermophorétique** F_{Th} (en N) exercée sur une particule peut être exprimée pour des nombres de Knudsen plus petit que 1 en fonction de la pression P (en Pa) du milieu par ^[9] :

$$\vec{F}_{Th} = -6 \times \pi \times \eta_z \times r_g^2 \times \frac{Kn}{\lambda_z} \times \left(\frac{2 \times k_z^2}{k_z + k_g} \right) \times \left(\frac{\vec{\nabla} T}{5 \times P} \right) \quad (Eq. III-1-39)$$

Dans cette expression, k_z et k_g représentent respectivement les conductivités thermiques du gaz et des particules (en $W.m^{-1}.K^{-1}$). Le signe négatif indique bien qu'il s'agit d'une **force répulsive**.

D'autres formulations existent pour définir F_{Th} , la plupart étant des solutions issus de la résolution du **modèle BGK** (Bhatnagar-Gross-Krook), modèle basé sur les équations de Boltzmann appliquées à la distribution des vitesses des molécules gazeuses impactant une particule (1954). Parmi les solutions existantes, on trouvera celle proposée par Brock (1967) (Eqs. III-1-40), celle proposée par Yalamov et Ivchenko (1970) (Eq. III-1-41), ou encore celle proposée par Yamamoto et Ishihara (1988) (Eq. III-1-42). ^[14]

$$\vec{F}_{Th} = - \left(\frac{32 \times k_{zt} \times r_g^2 \times \vec{\nabla} T}{15 \times \bar{U}_z} \right) \times \left[1 - \frac{0,06 + 0,37 \times \alpha_s - 0,14 \times \alpha_s^2 \times \left(\frac{k_z}{k_g} \right)}{Kn} \right]$$

$$\vec{F}_{Th} = -\vec{F}_{fm} \times \left[1 - \frac{0,06 + 0,37 \times \alpha_s - 0,14 \times \alpha_s^2 \times \left(\frac{k_z}{k_g} \right)}{Kn} \right] \quad (Eqs. III-1-40)$$

Dans cette première expression, $\bar{U}_z$ représente la vitesse moyenne du gaz (en $m.s^{-1}$), k_{zt} est le coefficient de conductivité de la partie du gaz qui est soumise au gradient de température (en $W.m^{-1}.K^{-1}$) et α_s est la fraction de molécules de gaz qui entrent en contact avec la surface de la particule. Le terme résumé par F_{fm} représente la **solution de Waldmann** pour les particules en régime libre. On retrouvera systématiquement ce terme, ainsi que le signe moins qui montre toujours l'aspect répulsif de ce type de force, dans les autres solutions (Eq. III-1-41) et (Eq. III-1-42).

$$\vec{F}_{Th} = -\vec{F}_{fm} \times \left[1 + 0,48 \times (1 - \alpha_s) - \frac{0,26 \times \alpha_s \times (1 - \alpha_s) + 0,0672 - 0,015 \times \alpha_s - 0,0679 \times (1 - \alpha_s)^2}{Kn} \right]$$

(Eq. III-1-41)

$$\vec{F}_{Th} = -\vec{F}_{fm} \times \left(\frac{16\sqrt{\pi}}{15} \right) \times \frac{a - b \times \left(c + Kn \times \frac{5 \times \pi \times k_z}{4 \times k_g} \right)}{c + Kn \times \frac{5 \times \pi \times k_z}{4 \times k_g}} \quad (Eq. III-1-42)$$

Les coefficients a, b et c dans l'équation III-1-42 sont des valeurs numériques qui dépendent de la valeur du nombre de Knudsen. Les résultats issus des solutions III-1-40 et III-1-42 s'accordent bien, et ce quel que soit la valeur du nombre de Kn. D'ailleurs, ces deux expressions de la force thermophorétique dépendent tout comme l'expression III-1-39 du gradient de température, du nombre de Knudsen, du rayon de la particule élevé au carré, et aussi des conductivités thermiques du gaz et de la particule. En revanche, l'expression III-1-41 ne sera correcte que pour les grandes valeurs de Kn. On remarquera que cette expression ne dépend plus du coefficient de conductivité thermique de la particule. ^[14]

L'évolution de cette force F_{th} a été également étudiée expérimentalement et les résultats confirment la proportionnalité de cette dernière avec le gradient de température et avec le rayon de la particule élevé au carré, ainsi qu'avec le nombre de Knudsen dès lors qu'il est inférieur à 1. Si la proportionnalité de F_{th} avec les coefficients de conductivité thermique du gaz et de la particule n'est pas avérée, on peut néanmoins observer une diminution de la force thermophorétique quand on augmente les valeurs de k_z et k_g . Cette diminution est d'ailleurs plus franche avec la conductivité thermique du gaz. ^[14]

La **vitesse thermophorétique** peut être extrapolée de l'équation III-1-39, et ce en considérant une force de résistance du milieu analogue à celle présentée par l'équation III-1-23. On obtient alors l'expression suivante ($Kn < 1$) : ^[9]

$$\vec{V}_{Th} = -\frac{2 \times k_z^2}{2 \times k_z + k_g} \times \frac{\vec{\nabla} T}{5 \times P} \quad (Eq. III-1-43)$$

Cependant, d'autres modèles concernant l'expression de cette vitesse ont été établis. Le modèle le plus utilisé demeure celui proposé par **Talbot, Cheng, Schefer et Willis** (1980) pour une particule de rayon r_g . ^{[15][16]}

$$\vec{V}_{Th} = -\Lambda \times v_z \times \vec{\nabla}(\ln(T)) \times \left[1 + Kn \times \left(1,2 + 0,41 \times \exp\left(-\frac{0,88}{Kn}\right) \right) \right] \quad (Eq. III-1-44)$$

$$\Lambda = \frac{2 \times C_s \times \left(C_t \times Kn + \frac{k_z}{k_g} \right)}{(1 + 3 \times C_m \times Kn) \times \left(1 + 2 \times C_t \times Kn + 2 \times \frac{k_z}{k_g} \right)} \quad (Eq. III-1-45)$$

Les coefficients adimensionnels C_s , C_t et C_m représentent respectivement les corrections dues au saut de température gaz / particule, à la vitesse d'échange gaz / particule et au glissement thermique gaz / particule. La partie entre crochets de l'équation III-1-44 correspond au **facteur de correction de Cunningham-Milikan-Stokes**, C_{CMS} . Dans ce modèle, la vitesse thermophorétique varie cette fois-ci en fonction du gradient du logarithme de la température.

Dans le cas où les particules de l'aérosol sont des gouttelettes, on peut constater que la force thermophorétique permet de repousser principalement les plus grosses gouttelettes, et ainsi permet de diminuer leur influence néfaste sur la vitesse de dépôt dans le cas d'un procédé spray-CVD. ^{[17][18]}

Par ailleurs, l'action de la force thermophorétique ne se limite pas au seul phénomène de répulsion. Le gradient de température peut aussi engendrer une modification du taux de coagulation des gouttelettes. En ce qui concerne le phénomène de coagulation thermique décrit précédemment, le **taux de coagulation Brownien** β_{CT} pour deux gouttelettes de rayons r_{g1} et r_{g2} est défini par l'équation suivante. ^[19]

$$\beta_{CT} = \frac{3 \times k_B \times T}{2 \times \eta_z} \times \left(2 + \frac{r_{g1}^2 + r_{g2}^2}{r_{g1} \times r_{g2}} \right) \times C_{CMS} \quad (Eq. III-1-46)$$

On définit le **taux de coagulation thermophorétique** β_{Th} par l'expression suivante : ^[19]

$$\beta_{Th} = \pi \times (r_{g1} + r_{g2})^2 \times (V_{Th1} - V_{Th2}) \quad (Eq. III-1-47)$$

V_{Th1} et V_{Th2} sont les vitesses thermophorétiques respectives des gouttelettes de rayon r_{g1} et r_{g2} . Ces vitesses suivent la loi énoncée par l'équation III-1-44. Par conséquent, en présence d'un gradient thermique, le taux de coagulation total sera la combinaison des taux thermophorétique et Brownien comme l'indique l'équation III-1-48.

$$\beta_{Total} = (\beta_{CT} + \beta_{Th}) \times f(Pe) \quad (Eq. III-1-48)$$

Le terme $f(Pe)$ est un facteur de correction exprimée en fonction du **nombre de Péclet** massique (Eq. III-1-6). I et K étant les fonctions de Bessel modifiées, son expression sera définie par la somme suivante : ^[19]

$$f(Pe) = \frac{4 \times \pi}{Pe \times (4 + Pe)} \times \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \times (2j + 1) \frac{I_{j+1/2}(Pe/2)}{K_{j+1/2}(Pe/2)} \quad (Eq. III-1-49)$$

Il est important de remarquer que pour les gradients de température inférieurs à 10^5 K.m^{-1} , le taux de coagulation total n'est que très peu affecté par le phénomène de thermophorèse.

Le gradient thermique qui est à l'origine de l'effet Soret peut aussi générer un phénomène de transport des gouttelettes en créant à la surface de ces dernières un **gradient de tension superficielle**. Ce phénomène qui se superpose à l'effet traditionnel de diffusion est appelé **effet Marangoni**. ^[20]

III-1-5 – Technique spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge

Afin de réaliser les couches minces nécessaires aux études que nous envisageons, nous avons utilisé et développé un procédé combinant la technique de spray-pyrolyse et le dépôt chimique en phase vapeur dans un réacteur horizontal. Cela correspond au cas (III) de la *Figure III-1-3*. L'apport des **précurseurs** se fera par l'intermédiaire d'un aérosol généré à partir d'une solution mère contenant les espèces chimiques nécessaires, i.e. solvant et composé organométallique.

Parmi les méthodes de génération d'aérosol qui nous intéresse, nous n'avons pas retenu les techniques ultrasoniques et électrostatiques, car ces méthodes s'avèrent respectivement inefficaces en ce qui concerne l'atomisation de solutions chimiques visqueuses et en termes de facilité de mise en œuvre. C'est pourquoi la génération de l'aérosol dans notre procédé de dépôt sera assurée par une autre méthode : l'**injection pulsée**.

L'injection pulsée permet de générer un aérosol par l'intermédiaire d'un **dispositif électromécanique**. Un circuit électronique commande l'ouverture d'électrovannes qui laissent passer le liquide, puis l'aérosol nécessaires créé sous haute pression. Il est possible de maîtriser le débit massique de l'aérosol, à la fois par le temps d'ouverture des électrovannes, mais aussi en modifiant la fréquence d'injection. Cette technique est quasi-indépendante de la viscosité des solutions employées et permet l'utilisation d'un grand nombre de solvants chimiques. Le diamètre des gouttelettes obtenues se distribue finement autour d'une valeur de 10 μm . Un tel dispositif engendre également une reproductibilité très appréciable en mode de dépôt CVD.

Une fois généré, l'aérosol sera sujet à l'ensemble des phénomènes qui ont été décrit dans le *paragraphe III-1-4*. A partir de l'*équation III-1-24*, on peut calculer la vitesse limite de chute pour un aérosol constitué de gouttelettes de méthanol (solvant) de diamètre 10 μm dans un milieu constitué par de l'azote gazeux. La masse volumique du méthanol valant 791 kg.m^{-3} et la viscosité dynamique de l'azote étant de $1,76.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la vitesse limite de chute pour un tel aérosol sera de $2,45 \text{ mm.s}^{-1}$. Etant donné la valeur de cette vitesse de chute, ainsi que la distance source d'injection / substrat que doit parcourir l'aérosol, cela justifie bien la nécessité d'utiliser dans ce type de technique un **flux de gaz porteur** avec une vitesse d'écoulement suffisamment élevée afin d'acheminer l'aérosol jusqu'au dessus du substrat.

En revanche, nous ne devrions pas être confrontés au phénomène de coagulation thermique. En effet, à partir de la concentration particulaire $n_0 = 3,76225.10^5 \text{ gouttelettes.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ (Cf. *paragraphe III-3-4*) et pour une température de 300 K, alors le coefficient de coagulation K vaut $9,41.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$. A partir de cette donnée, on peut s'intéresser (*Eq. III-1-29*) au temps $t_{n0/2}$ nécessaire pour diminuer la concentration de moitié, qui serait d'environ 4 heures ; et (*Eq. III-1-30*) au temps t_{2dg} nécessaire pour doubler le diamètre d'une gouttelette, qui serait approximativement de 8 heures et 20 minutes. Bien que cette méthode de calcul ne soit adaptée qu'aux faibles valeurs de nombre de Reynolds, les temps calculés nous informent sur la durée particulièrement longue pour observer l'impact du phénomène de coagulation thermique. Etant donné que dans notre cas l'aérosol ne séjournera que quelques secondes avant d'être évacué du dispositif, on peut considérer qu'il n'existera pas de phénomène de coagulation thermique des gouttelettes.

On a vu avec l'*équation III-1-35* que l'effet des forces de réentraînement des particules d'un aérosol ancrées sur une paroi était sujet à un effet de seuil. Si l'on se reporte aux valeurs

données par la littérature ^[11], un tel phénomène ne peut avoir lieu lorsque nous avons à faire à des gouttelettes de diamètre 10 μm et à une vitesse d'écoulement du fluide porteur de 0,16 m.s^{-1} (Cf. *paragraphe III-3*).

Une fois généré et entraîné par un flux de gaz porteur, l'aérosol sera acheminé horizontalement dans le réacteur jusqu'au substrat via une géométrie interne constituée principalement de **tubes en quartz**. Le choix d'un **réacteur horizontal** et non vertical permet de s'affranchir des éventuelles trop grosses gouttelettes qui pourraient venir impacter le substrat et dans ce cas nous ramener à un simple procédé de spray-pyrolyse, ce qui n'est pas le but recherché. D'ailleurs, afin de se distinguer davantage de ce type de techniques, et afin d'accroître la probabilité de se retrouver dans le cas III de la *Figure III-1-3*, un mode de **chauffage radiatif** a été privilégié afin de bannir au maximum le cas II. En effet l'**absorption** d'une partie du rayonnement infrarouge auquel sont sujets les précurseurs durant l'étape d'acheminement de l'aérosol est envisageable (Cf. *paragraphe III-3*), et cela représente l'**aspect innovant** de notre procédé de dépôt.

Par contre, l'utilisation de ce mode de chauffage nous confrontera aux phénomènes de photophorèse et de thermophorèse que l'on a décrit précédemment. Il nous sera difficile d'évaluer l'impact de ces phénomènes d'autant que l'action photoréticque s'opposera à l'action thermophorétique engendrée par le gradient thermique existant autour du substrat. On notera aussi qu'un second effet thermophorétique pourra être déclenché par le gradient thermique généré par les lampes utilisées comme source de rayonnement infrarouge, lui aussi s'opposant à l'action thermophorétique engendrée par le substrat chaud.

Outre l'aspect innovant du chauffage radiatif, notre technique de spray-CVD offre de nombreux avantages comparée aux techniques CVD et spray-pyrolyse prises séparément :

- Elle s'affranchit totalement des **technologies du vide**, qui sont coûteuses et lourdes à mettre en œuvre. Cela nous permettra de travailler à pression atmosphérique, avec des températures n'excédant pas les 550°C.
- Elle permet de travailler avec un très large **choix de précurseurs et de solvants**. Cela permet de bannir l'utilisation traditionnelle des gaz, qui en CVD sont souvent toxiques, corrosifs et/ou explosifs.
- L'utilisation d'un chauffage radiatif promet de **meilleures vitesses de dépôt** que dans le cas d'un chauffage conductif (plaque chauffante), ainsi que des **rugosités plus faibles**. ^[6]

En revanche, comme nous allons le voir dans le *paragraphe III-2*, elle ne permet pas de solutionner les problèmes régulièrement rencontrés en CVD en matière de connaissances thermodynamiques (cinétiques réactionnelles complexes) ou en termes d'homogénéité du dépôt.

III-2 – Constitution et évolution de la géométrie interne du réacteur

Dans ce paragraphe, nous allons aborder la constitution à proprement dite du réacteur utilisé pour synthétiser les couches minces par la technique spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge. Nous développerons les premiers points expérimentaux de la thèse, notamment en ce qui concerne l'impact des **modifications géométriques** qui ont conduit à l'évolution du dispositif créé initialement.

III-2-1 – Le réacteur primaire

Au cours d'un travail de thèse antérieur au mien ^[6], un dispositif utilisant la technique spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge a été éprouvé. Les travaux réalisés ont montré la faisabilité et la reproductibilité des dépôts de couches minces avec un tel appareillage. Ce réacteur expérimental était basé sur l'association d'une **source de spray par injection pulsée** et d'un mode de chauffage radiatif assuré par plusieurs **lampes halogènes**. Le schéma global du dispositif est illustré par la *Figure III-2-1*.

La partie rouge du schéma du montage correspond au dispositif de génération de spray et à l'alimentation en gaz de différents points du système. Le gaz choisi est bien évidemment un gaz neutre : il s'agit de **di-azote N₂** (qualité U) fourni par la société **Air Liquide**, pur à 99,99 %. L'ensemble tête d'injection pulsée (modèle *Atokit*) et réservoir pour la solution chimique contenant les précurseurs, ainsi que le module électronique et le logiciel *VapsSoft* qui permettent de maîtriser les différents paramètres d'injection ont été développés par la société **Kemstream**.

La partie schématique bleue et noire du montage correspondent respectivement au réacteur CVD horizontal muni d'un mode de chauffage radiatif et à la croix en inox permettant de faire la jonction avec la partie génératrice de spray (modèle croisé *AS Micro / Spray-CVD 050*). Cette partie, ainsi que son système de contrôle électronique et son logiciel *Annealsoft* permettant son utilisation, a été développé par la société **AnnealSys**. Enfin, la partie schématisée en vert correspond aux différents points d'évacuation du système. Celle-ci, ainsi que les modifications apportées aux différents points du dispositif expérimental, ont été développées au sein de notre laboratoire.

Le détail des différentes parties du système, ainsi que leur fonctionnement et la gestion des paramètres qui en découlent sera précisé point par point au cours des pages suivantes. Ceci-dit, nous n'aborderons pas tous les **systèmes subsidiaires de régulation et de sécurité**. Il est juste nécessaire de retenir que ces systèmes existent : isolation électrique (Terre), circuit de refroidissement par eau et par ventilation, arrêts d'urgence et garde-fous. La seule partie du dispositif qui est entièrement à la charge du manipulateur est l'alimentation en gaz des appareillages. C'est pourquoi des **manomètres de régulation** sont placés sur la bouteille de di-azote ainsi qu'à différents points du montage (tête d'injection, sortie du réacteur) afin de contrôler les différentes valeurs à tout instant.

L'alimentation en di-azote gazeux est nécessaire pour trois éléments du montage : le réservoir contenant la solution mère de précurseurs chimiques, la tête d'injection et l'entrée de la croix. L'alimentation en di-azote de l'entrée Ouest de la croix est nécessaire pour créer le **flux de gaz porteur** qui entraînera l'aérosol qui proviendra de la partie Nord de la croix. Afin de pouvoir contrôler la vitesse et le régime d'écoulement de ce flux, nous avons placé un **débitmètre** devant l'entrée ouest de la croix.

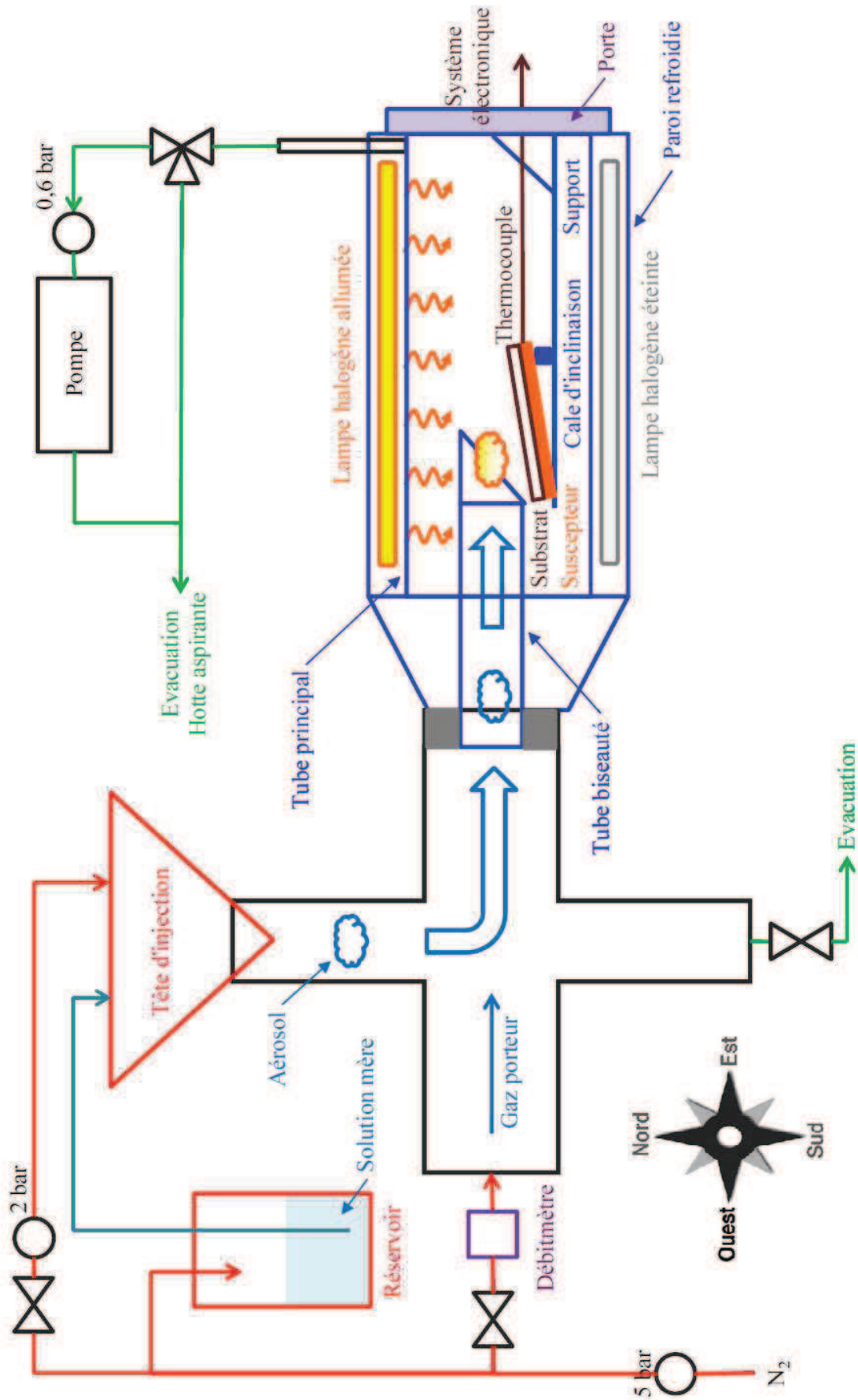


Figure III-2-1 : Schéma de principe du réacteur primaire

Afin de pouvoir générer l'aérosol par la tête d'injection pulsée, dont le principe de base a été abordé dans le *paragraphe III-1-5*, il est nécessaire d'acheminer les deux constituants du système diphasique, à savoir le gaz et le liquide contenant les précurseurs chimiques. La *Figure III-2-2* illustre la constitution et le principe de fonctionnement de la tête d'injection Atokit.

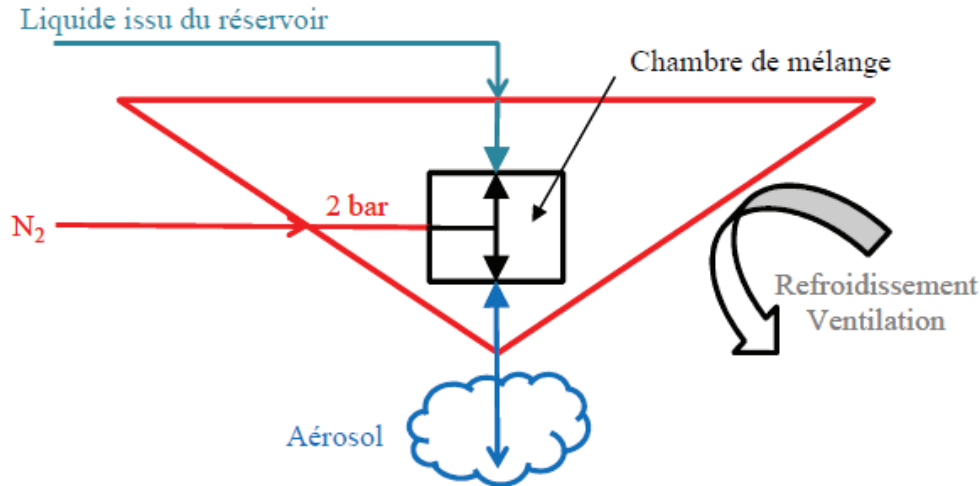


Figure III-2-2 : Principe de fonctionnement de la tête d'injection pulsée ^[21]

On peut constater que la **chambre de mélange** est alimentée directement en gaz, à une pression de 2 bars. Afin de l'alimenter en liquide, on exerce une pression de 5 bars à l'intérieur du réservoir, ainsi la différence de pression entre le réservoir et la chambre de mélange engendrera une aspiration du liquide. Comme cela a été précisé précédemment, le temps et la fréquence d'ouverture des deux électrovannes (liquide et mélange) permet de contrôler le débit massique d'aérosol généré. Il est donc possible, en travaillant à une **fréquence d'injection f_0** (en Hz) suffisamment élevée, de générer un flux quasi-continu d'aérosol. De même, si l'on souhaite travailler avec une double tête d'injection, on pourrait générer, en travaillant à des fréquences suffisamment faibles, un flux séquentiel de deux aérosols différents. Un **chronogramme** des différentes étapes est donné à titre d'exemple sur la *Figure III-2-3*.

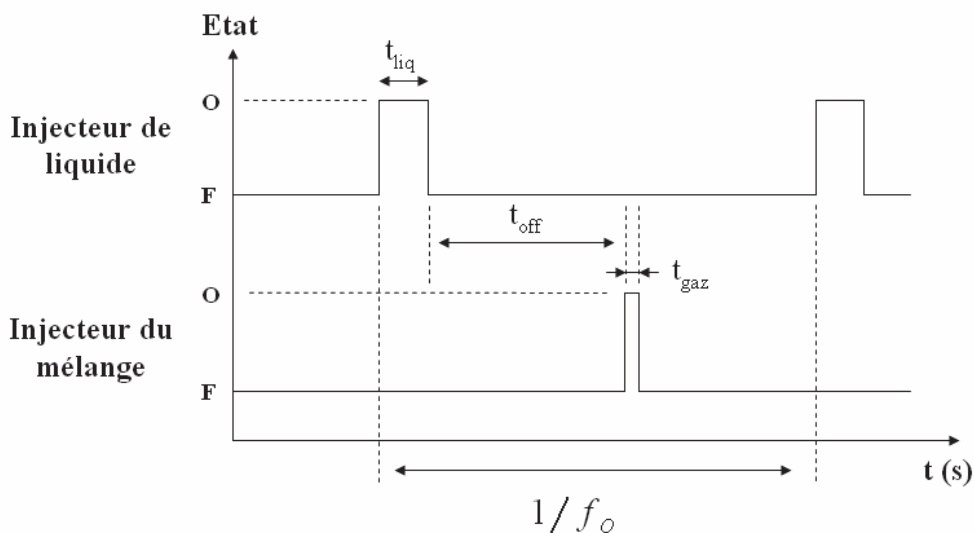


Figure III-2-3 : Chronogramme d'un cycle de la tête d'injection ^[6]

Sur ce diagramme, l'état O indique que l'électrovanne est en position ouverte, et l'état F correspond à la position fermée. t_{liq} est la **durée d'ouverture de l'électrovanne** d'admission du liquide, t_{gaz} est la durée d'ouverture de l'électrovanne d'injection du mélange diphasique. La durée t_{off} correspond au décalage entre la fermeture de la première électrovanne et l'ouverture de la seconde. Nous ne serons pas confrontés à ce genre de configuration par la suite, car nous ne souhaitons pas que l'aérosol généré séjourne dans la chambre de mélange, ceci afin d'éviter un encrassement trop important de cette dernière. C'est pourquoi t_{off} sera inexistant dans nos procédures de dépôts. On remarquera que la fréquence f_0 intègre également une durée, fixée à 2 ms, après la fermeture de l'électrovanne d'injection de l'aérosol. Cette durée est un garde-fou permettant de marquer un temps d'arrêt pour les électrovannes entre deux cycles.

Une partie de l'aérosol généré risque néanmoins de ne pas être entraînée par le flux de gaz porteur. C'est pourquoi la partie Sud de la croix permet de récupérer cette perte et de ne pas la laisser perturber le procédé. Une **vanne de purge** a été d'ailleurs positionnée sous cette partie Sud afin de n'avoir qu'une seule vidange à faire pour chaque dépôt. La partie de l'aérosol qui a été entraîné par le flux de gaz porteur va par la suite se diriger vers la zone Est de la croix et entrer directement dans le réacteur.

Le réacteur *AS Micro / Spray-CVD 050* est constitué à la fois de pièces solidaires à la machine, mais aussi de pièces démontables et interchangeables que le manipulateur peut dimensionner et positionner à sa guise. La partie solide du réacteur est constituée du capot opaque en inox, abritant les **réflecteurs pariétaux en inox**, mais aussi les six **lampes halogènes** responsables de l'émission infrarouge conduisant au mode de chauffage radiatif. Les lampes sont commercialisées par la société **Ushio**. Elles sont constituées d'un filament de tungstène emprisonné dans une ampoule en quartz renfermant un mélange gaz halogène / gaz rare. Trois lampes sont situées au dessus du **tube en quartz principal** servant à confiner le milieu réactionnel, les trois autres lampes sont situées en dessous. L'association quartz / lampes halogènes est justifié par les spectres respectifs de transparence du quartz et d'émission des lampes comme l'indique la *Figure III-2-4*.

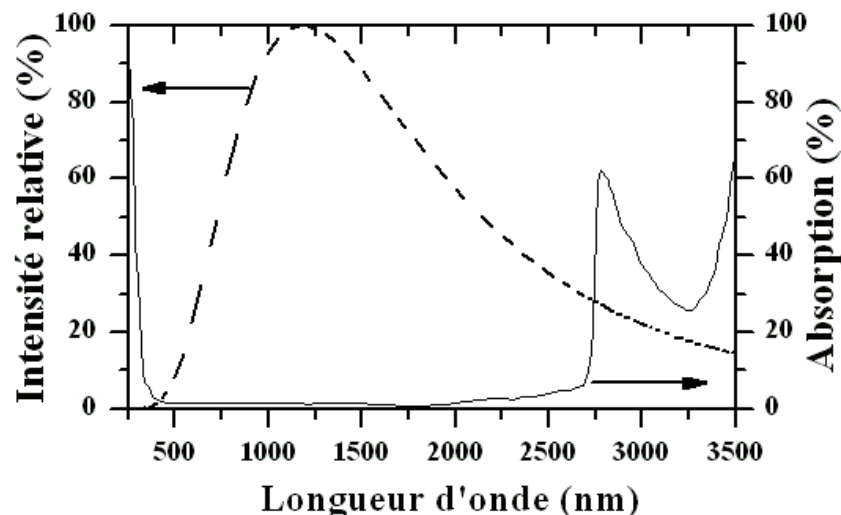


Figure III-2-4 : Spectre d'émission d'une lampe halogène et spectre d'absorption du quartz ^[6]

Au cours du travail de thèse précédent, il a été démontré que la meilleure gestion du chauffage, en termes de puissance électrique consommée et de résultats obtenus pour les

couches minces synthétisées, était assumée par l'allumage unique des trois lampes halogènes supérieures. ^[6]

Parmi les pièces amovibles, nous retrouverons l'ensemble des **pièces en quartz** servant de support au suscepteur et au substrat. Toutes ces pièces n'apparaissent pas sur la *Figure III-2-1*, afin d'éclaircir le schéma global. La partie support est schématisée par la *Figure III-2-5* suivante. On trouvera le **porte-suscepteur**, qui est fixée sur la partie interne de la porte, le **bateau de maintien**, servant à immobiliser et placer le suscepteur, et la **cale d'inclinaison** qui permet d'induire un angle d'inclinaison au suscepteur. Cet angle peut devenir un paramètre géométrique du réacteur à part entière.

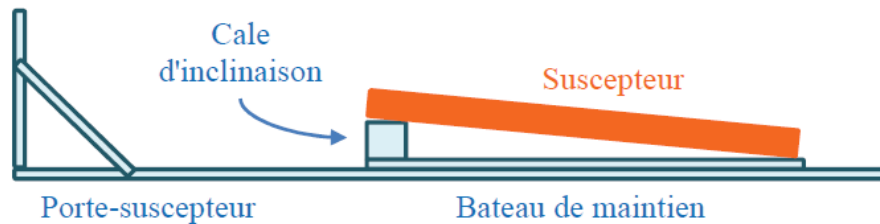


Figure III-2-5 : Enchevêtrement des différentes pièces de support en quartz

Le **suscepteur** porté par ces pièces en quartz a pour fonction de chauffer le substrat à la température voulue. Etant donné que l'on utilise un mode de chauffage radiatif, ce suscepteur ne peut être qu'une plaque constituée par un matériau possédant une forte absorbance du rayonnement infrarouge. Nous nous sommes tournés vers le **carbure de silicium** SiC, car en plus de ces caractéristiques, il présente une bonne résistance chimique en milieu oxydant. ^[6] Ce suscepteur est foré de la face arrière jusqu'au centre afin que l'on puisse y positionner un **thermocouple**. Ce thermocouple de type N servira à réguler la température du suscepteur à une **température de consigne** qui correspondra à la température de dépôt. La régulation est assurée par le système électronique du réacteur *AS Micro*, néanmoins l'expérimentateur peut régler lui-même les valeurs de **tables de PID** afin de générer des étapes durant le dépôt. Ces étapes seront gouvernées en durée et soit en température de consigne, soit en puissance électrique consommée de consigne. La procédure de régulation la plus souvent utilisée est représentée sur les *Figures III-2-6 et III-2-7*, elle est directement issue de l'historique des fichiers du logiciel *AnnealSoft*.

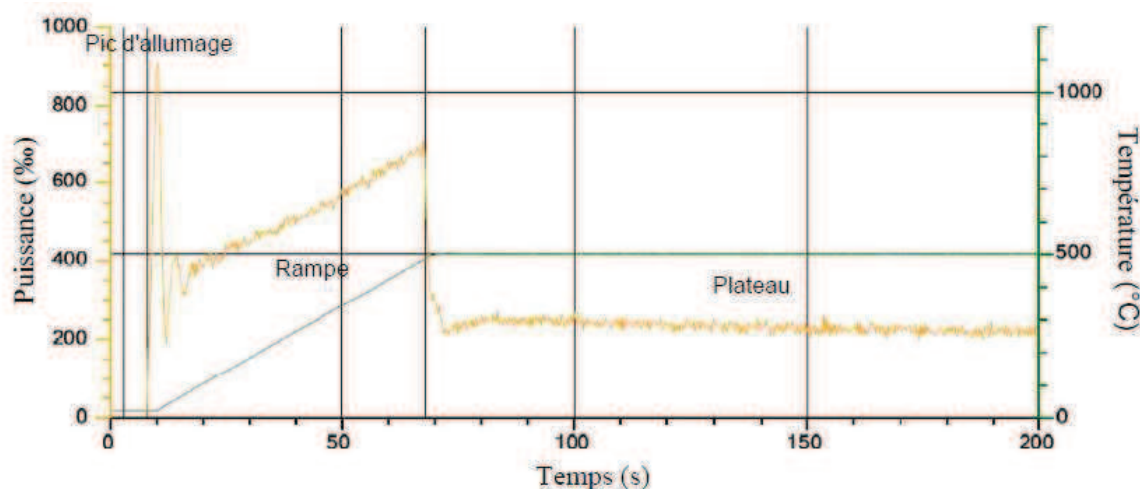


Figure III-2-6 : Procédure de chauffage du suscepteur pour un dépôt à 500°C

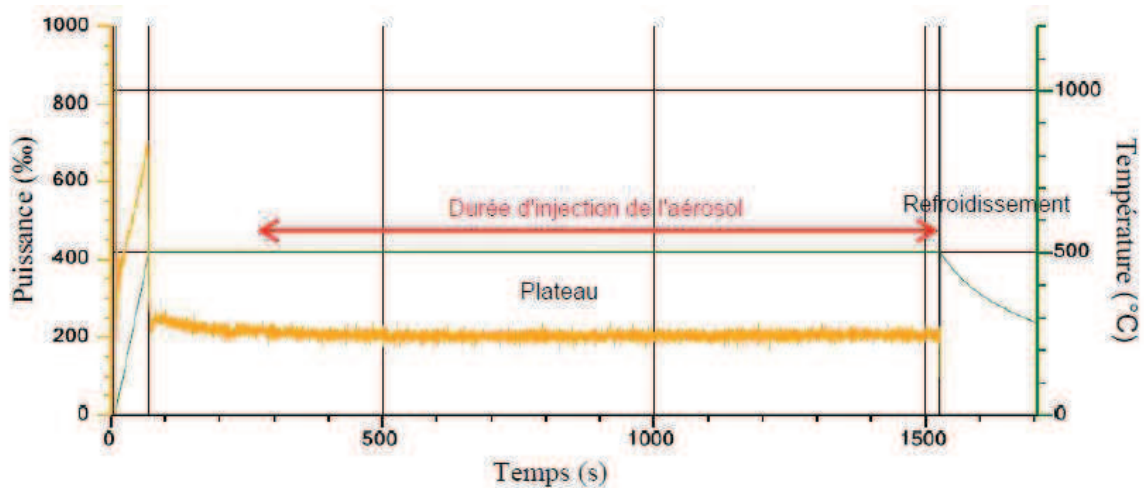


Figure III-2-7 : Procédure de régulation du suscepteur pour un dépôt à 500°C

Il faut remarquer que la température de consigne imposée au suscepteur ne sera pas forcément la température réelle du **substrat en verre borosilicaté** qui est posé dessus. Entre le phénomène de conduction thermique ayant lieu entre le suscepteur et le substrat, le phénomène de convection thermique forcée engendré par le flux de gaz porteur, et les phénomènes de transfert de masse et de chaleur lors de la réaction chimique, on peut considérer que la température réelle du substrat est approximativement inférieure d'une quinzaine de degrés.^[6] Par la suite, nous ne retiendrons comme température de dépôt que la température du suscepteur indiquée par le thermocouple. Nous noterons que le substrat demeurera parfaitement centré sous les lampes dans toutes les configurations (*Figures III-2-1* et *III-2-8* pas à l'échelle).

L'entrée de l'aérosol dans le réacteur se fait donc par la sortie Est de la croix, et est assuré par le flux de gaz porteur. Afin d'améliorer le conditionnement de l'aérosol et de l'acheminer le plus efficacement possible au dessus du substrat, il est nécessaire d'utiliser un tube de quartz amovible, appelé **tube spray**. Au sein du réacteur primaire, il s'agit d'un simple tube dont l'une des extrémités est biseautée (Cf. *Figure III-2-1*). Le diamètre externe de ce tube correspond au diamètre interne de la partie Est de la croix, c'est-à-dire 25 mm. Les dimensions internes et externes de ce tube étant respectivement de 18 et 22 mm, l'écart de 3 mm est assuré au niveau de la croix par une **bande de Téflon**. L'usage de cette matière plastique, dénommée également par polytétrafluoroéthylène (PTFE), est justifié par sa remarquable inertie chimique et son pouvoir antiadhésif. Afin de protéger au maximum le tube principal des pollutions et des salissures, on utilise également un second tube en quartz de diamètre inférieur : c'est le contre-tube. Celui-ci n'est pas représenté sur la *Figure III-2-1* afin d'alléger le schéma.

La sortie du gaz porteur, de l'aérosol n'ayant pas participé à la réaction CVD et des coproduits de la réaction CVD s'effectue par la partie Est du réacteur. L'évacuation est assurée par une **issue aérienne**, de diamètre 6,35 mm (un quart de pouce). Etant donné le faible diamètre de la sortie du réacteur, cette dernière est reliée à une **pompe** permettant d'améliorer l'extraction. Une fois pompée, l'ensemble des composantes citées ci-dessus est acheminée vers une **hotte aspirante** et l'évacuation est ainsi assurée. L'usage de la pompe aura également pour conséquence de diminuer la pression interne du réacteur. Celle-ci ne sera plus à pression atmosphérique (1 bar) mais à 0,6 bar. Le diamètre de cette issue du réacteur et l'usage de la pompe qui engendre inévitablement un bouleversement de l'écoulement du gaz porteur, donc de l'aérosol, représente le principal handicap de ce réacteur.

III-2-2 – L'impact expérimental des modifications géométriques

Afin de résoudre le problème du diamètre de sortie et de l'usage de la pompe, nous avons fait appel au fabriquant **AnnealSys** pour réaliser des modifications géométriques sur l'entrée et la sortie du réacteur. Désormais, le réacteur primaire est abandonné au profit d'un **nouveau dispositif** dont l'entrée du réacteur est de diamètre 50 mm, et la sortie du réacteur est de diamètre 25 mm sans pompe. Cette dernière ne sera plus aérienne mais située dans le fond du réacteur, juste devant la porte d'accès. Le schéma représenté en *Figure III-2-1* demeure valable, excepté en ce qui concerne le réacteur. La disposition interne des quartz amovibles a bien évidemment été le premier axe d'étude sur ce nouveau dispositif. De nombreux tests ont été effectués dans le but de trouver le meilleur **compromis** entre la simplicité de la mise en place de ces derniers, mais aussi en essayant d'améliorer au maximum l'homogénéité des dépôts.

L'enchevêtrement des différentes pièces de support en quartz a été conservé (*Figure III-2-5*), avec un angle d'inclinaison fixé à 6° par défaut. Le débit de gaz porteur est fixé à 2,5 L.min⁻¹ et les couches minces déposées étaient soit de l'oxyde de zinc avec une concentration en précurseur de 0,3 mol.L⁻¹, soit du sulfure de zinc avec une concentration en précurseur de 0,02 mol.L⁻¹ [6] (Cf. *Chapitre IV*). Dans cette configuration, de nombreux tests ont été réalisés sans obtenir de dépôt sur le substrat :

- L'absence de tube spray, et donc de confinement de l'aérosol, ne permet pas d'obtenir de couches minces. Sa présence est donc indispensable pour l'obtention d'une couche mince. Par la suite, seuls deux tubes spray ont retenu notre attention : un **tube biseauté**, comme dans le réacteur primaire, mais redimensionné pour le nouveau dispositif, et une succession de tubes soudés de trois diamètres différents. Ce dernier tube spray sera appelé **tube cascade** (Cf. *Figure III-2-8*).
- L'utilisation d'un tube spray biseauté permet d'obtenir des couches minces uniquement dans le cas de l'oxyde de zinc, c'est-à-dire pour un **aérosol fortement concentré** en précurseur chimique. Il faut remarquer qu'aucun test effectué avec le nouveau dispositif n'a permis de réaliser des dépôts à partir d'un aérosol faiblement concentré en précurseur.
- L'utilisation d'un tube spray de type cascade permet aussi d'obtenir des couches minces, mais uniquement en l'associant à d'autres éléments comme nous allons le voir par la suite.
- D'autres essais ont été tentés avec ces tubes spray tels que la modification de **l'angle d'inclinaison** du substrat ($i = 0^\circ$ et 8°) ou l'augmentation (4,5 L.min⁻¹) et la diminution (1,25 L.min⁻¹) du débit de gaz porteur. Ceux-ci n'ont apporté aucune amélioration notable.

Etant donné que l'entrée du réacteur est désormais de diamètre 50 mm, il est nécessaire d'adjoindre aux tubes spray une **pièce de maintien**, qui permet à la fois de guider l'aérosol, mais aussi de stabiliser et de faciliter le positionnement de la pièce en quartz qu'elle supporte. Cette pièce cylindrique en **polyéthylène** est constituée d'une rampe et d'un tronçon perforé qui permet d'y introduire une des extrémités des tubes spray. Son diamètre étant égal au diamètre interne de la partie Est de la croix, l'aérosol transporté ne peut qu'être entraîné par la **rampe** et déboucher à l'intérieur du tube spray (*Figure III-2-8*). Afin de protéger la face extérieure de cette pièce du rayonnement infrarouge existant au sein du réacteur, celle-ci sera recouverte d'**aluminium** étant donné son excellente réflectivité dans ce domaine spectral. Le

contour de la pièce, sujet aux stagnations de liquide dues aux phénomènes de pertes lors du transport de l'aérosol, est protégé par une bande de Téflon (PTFE).

Parmi les deux tubes spray retenus, nous avons opté pour l'utilisation systématique du tube cascade, et ce pour deux raisons :

- Le tube biseauté nous confrontait à des problèmes de stabilité durant le dépôt. Celui-ci étant beaucoup plus lourd que sa pièce de maintien, l'humidification par l'aérosol des zones de contact entre ces derniers conduisait inévitablement à des déviations aléatoires du tube.
- Le tube cascade, ne souffrant pas de ces problèmes de stabilité car il possède deux points d'appui (entrée et sortie) (Cf. *Figure III-2-8*), promeut de plus grandes surfaces de dépôts.

Comme cela a été dit précédemment, le tube cascade ne permet de faire de bons dépôts que s'il est associé à d'autres pièces. Le **plateau anti-retour** est une pièce basique se ramenant ni plus ni moins à une plaque de verre positionnée en amont du bateau de maintien portant le susceptible et le substrat. Il permet de former une zone continue entre ce bateau et l'extrémité du tube cascade. Sa présence est indispensable au bon déroulement du procédé, car l'utilisation du tube cascade, qui confine l'aérosol tour à tour dans trois tubes de diamètres différents, engendre des problèmes d'écoulement, dont visiblement un problème de **retour de flux** (Cf. *paragraphe III-2-1* et *Figure III-2-9*) circulant sous le porte-suscepteur. Le plateau anti-retour permet de s'affranchir de cette contrainte et favorise le bon déroulement des différentes étapes du procédé.

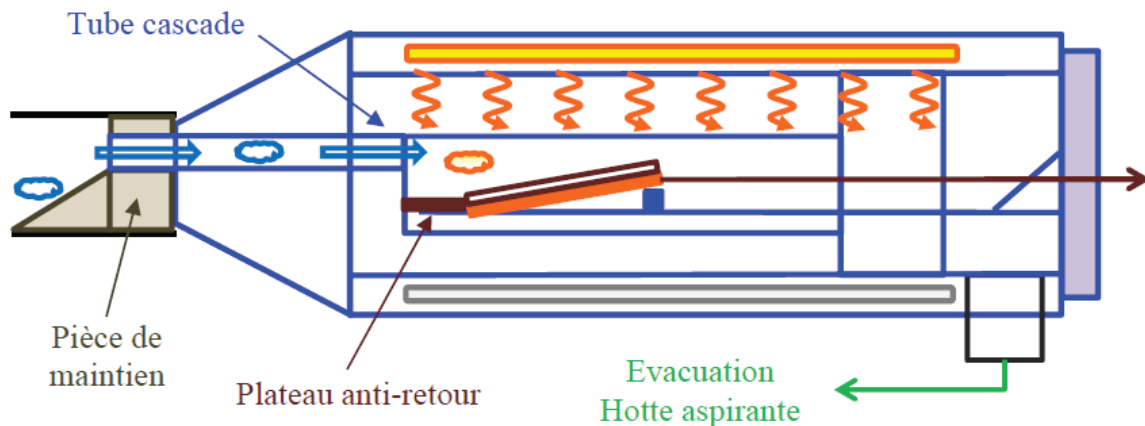


Figure III-2-8 : Géométrie retenue pour le nouveau dispositif

Quoique la surface de l'échantillon couverte par le dépôt est suffisamment importante, elle n'en demeure pas moins inhomogène en épaisseur. Un **gradient d'épaisseur**, qui se traduit à l'œil nu par un gradient d'irisation de l'échantillon, s'étend sur toute la longueur du substrat. De plus, les zones arrières droite et gauche de l'échantillon sont dépourvues de dépôt. La symétrie troublante de ce résultat nous a poussé à sonder d'un peu plus près l'influence du tube cascade sur l'écoulement du gaz porteur, et donc de l'aérosol. Sans tenir compte des gradients de concentration et de température, on peut déjà obtenir par l'intermédiaire des logiciels *Fluent* et *CFD-ACE* le résultat suivant en ce qui concerne l'évolution des **vecteurs vitesse** (vitesse relative) en deux plans médians (milieu et arrière) de la partie droite de l'échantillon (demi-substrat en largeur) située dans la zone centrale du tube cascade.

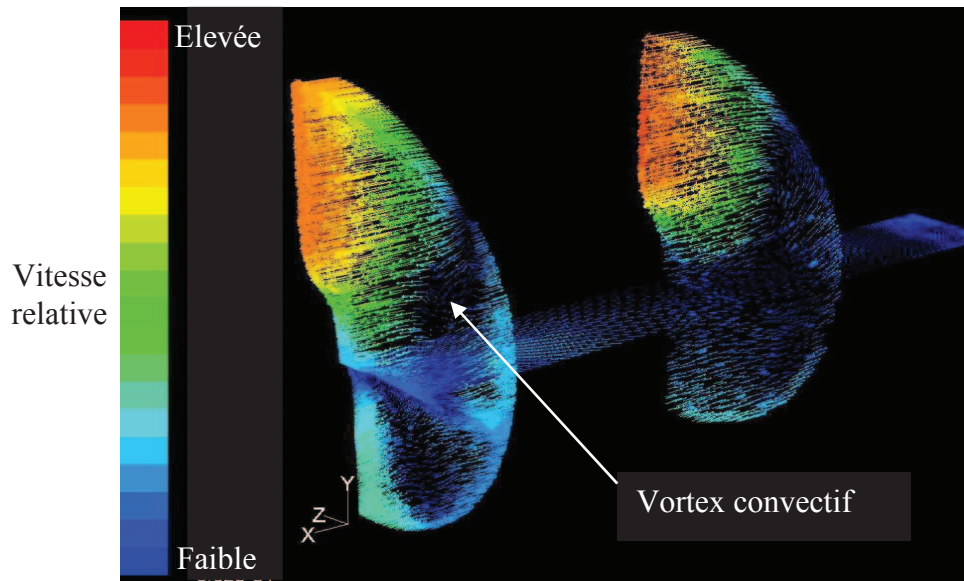


Figure III-2-9 : Evolution des vecteurs vitesse du diazote dans le tube cascade ^[22]

Ce résultat montre de toute évidence l'existence de **vortex convectifs** à l'arrière du substrat. Ces cellules convectives parasites sont à l'origine des zones dépourvues de dépôts dans la partie arrière de l'échantillon. Afin de pouvoir s'affranchir de ce phénomène, nous avons continué à tester l'ajout de nouvelles pièces amovibles dans cette géométrie et à en évaluer l'impact. Certains de ces essais sont restés vains, tels que la présence de plaques de pyrex verticales à l'arrière de l'échantillon, ou encore la présence d'un ressort en inox placé tout en amont du tube cascade, au niveau de la pièce de maintien, afin de générer des turbulences par formation d'une **allée de tourbillons de Von Kármán**.

D'autres essais ont été beaucoup plus probants, notamment en combinant le tube cascade aux éléments en quartz suivants :

- Un **tube secondaire** de diamètre légèrement inférieur à celui de la zone centrale du tube cascade, insérer dans cette partie centrale.
- Un **chaland**, servant à sertir le susceptible et le substrat de parois latérales. Dans ce cas, le plateau anti-retour n'est plus utilisé car il ne peut plus être positionné.

Nous allons effectuer la comparaison avec l'usage du tube cascade seul, mais aussi avec l'usage d'une pompe associée à une petite **cheminée en pyrex** insérée au niveau de la sortie du réacteur, ceci afin d'imiter l'évacuation du réacteur primaire et d'observer les différences. Nous nous focaliserons sur l'homogénéité des dépôts, l'épaisseur obtenue et la facilité de mise en œuvre pour dégager les principaux avantages et inconvénients de chaque configuration.

L'usage du tube cascade seul correspond à la configuration schématisée sur la *Figure III-2-8*. Les **résultats topographiques** (Logiciel *Graphis*) obtenus en termes d'épaisseur e (en nm) de dépôt sont présentés sur les *Figures III-2-10*, *III-2-11*, *III-2-12* et *III-2-13* suivantes. Le *graphique III-2-14* correspond à l'évolution de l'épaisseur le long de la ligne centrale des échantillons dans le sens de la longueur (axe Y ; $X = 12,5$ mm). Les dimensions totales du substrat sont $25 \times 75 \times 1$ mm³, le zéro de l'axe Y correspond au bord avant de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées par **réflectométrie** (Cf. *Chapitre II*).

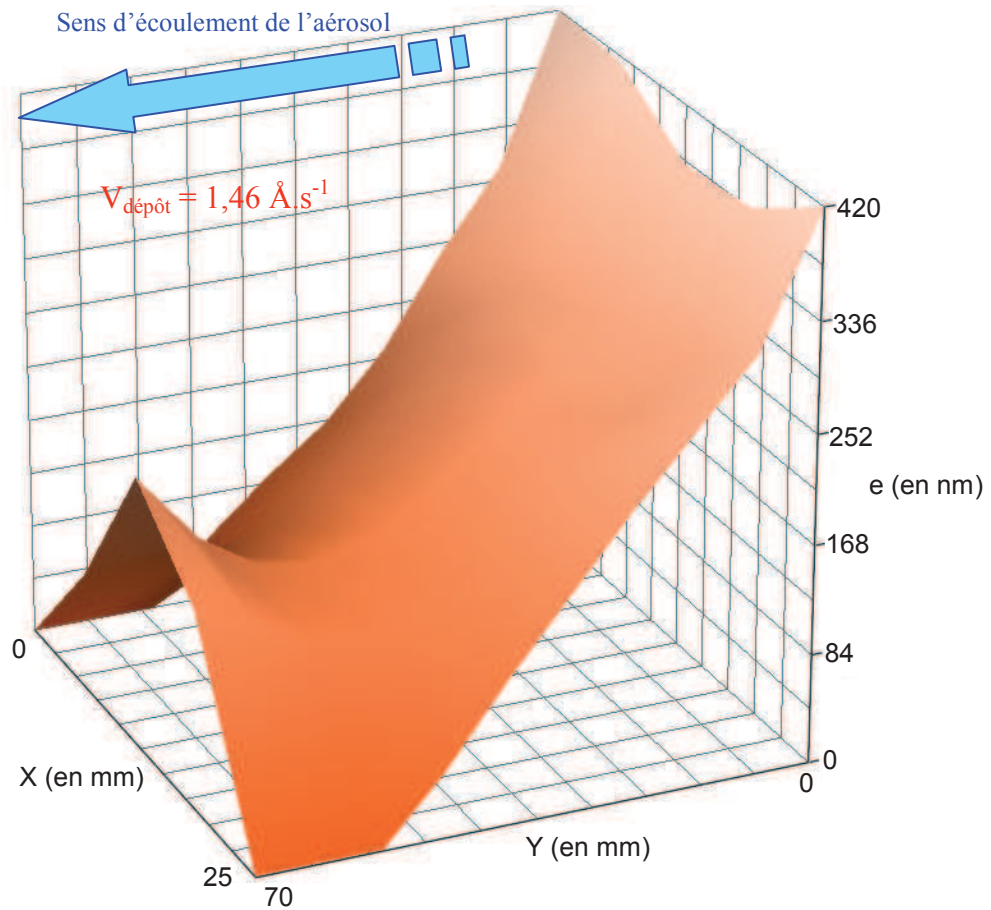


Figure III-2-10 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec le tube cascade seul

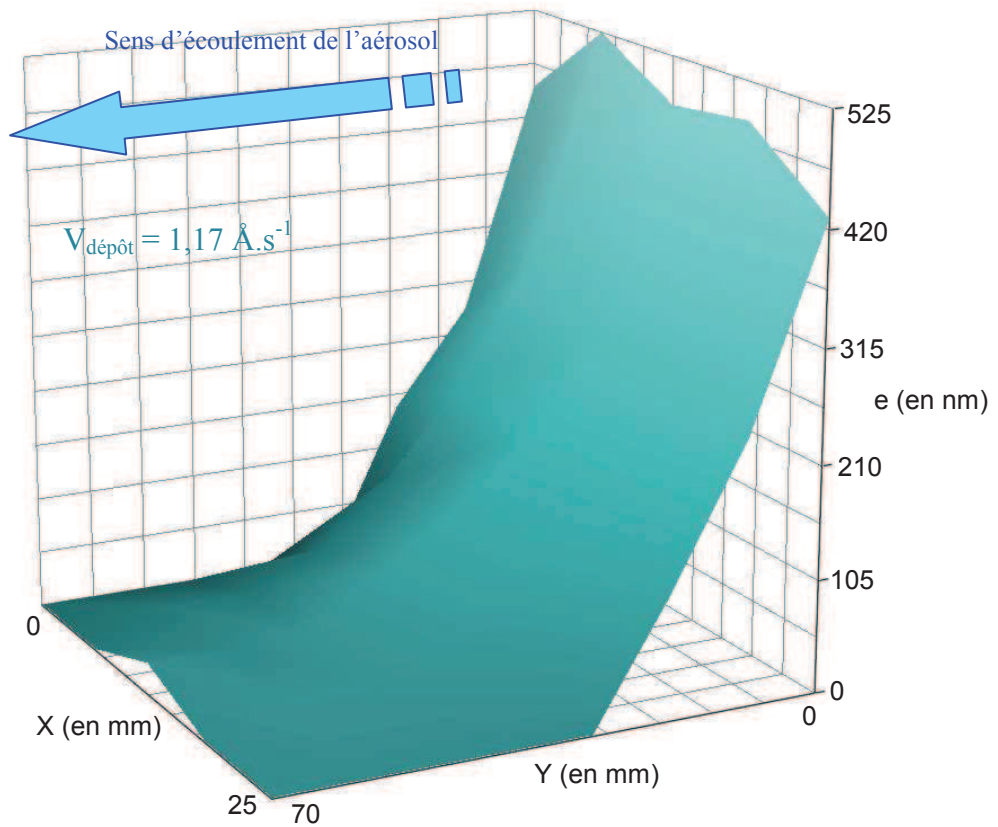


Figure III-2-11 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc pour avec tube cascade et chaland

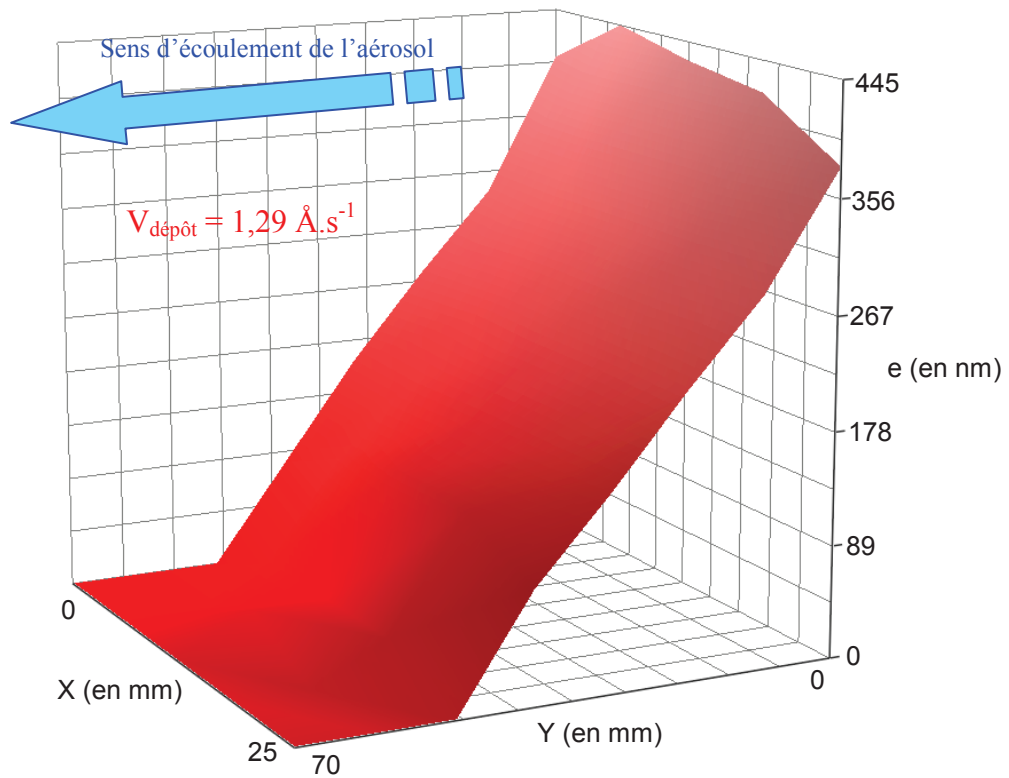


Figure III-2-12 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec tube cascade et usage de la pompe et d'une cheminée en pyrex

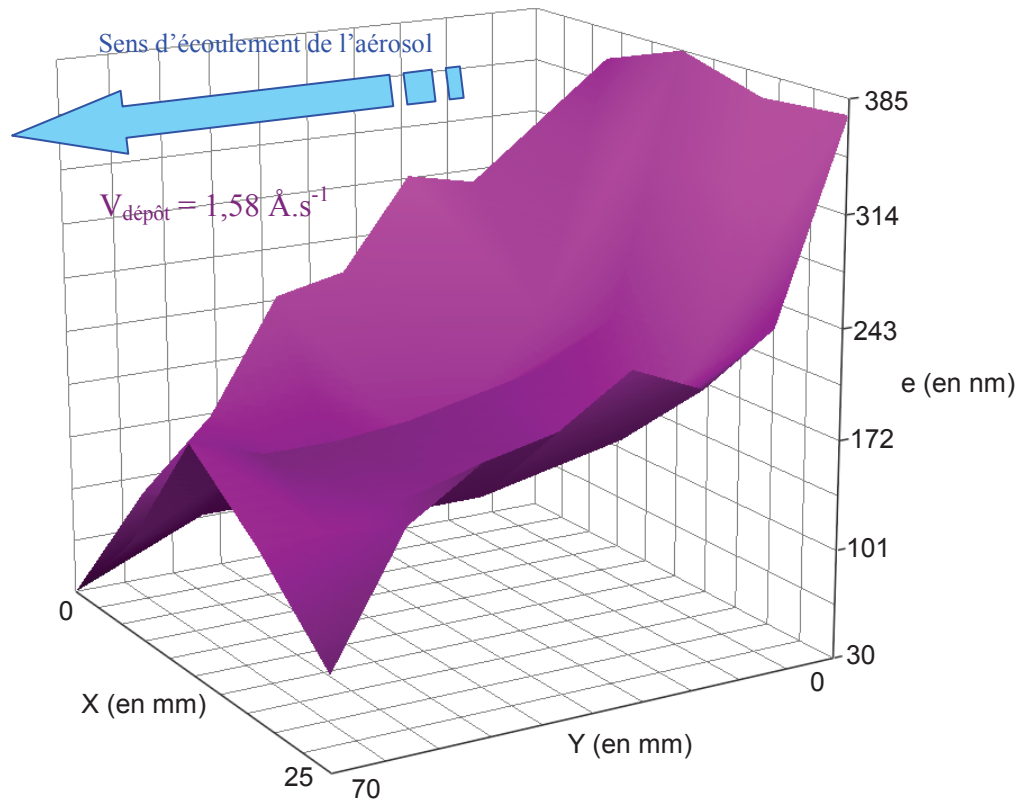


Figure III-2-13 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec l'association tube cascade et tube secondaire

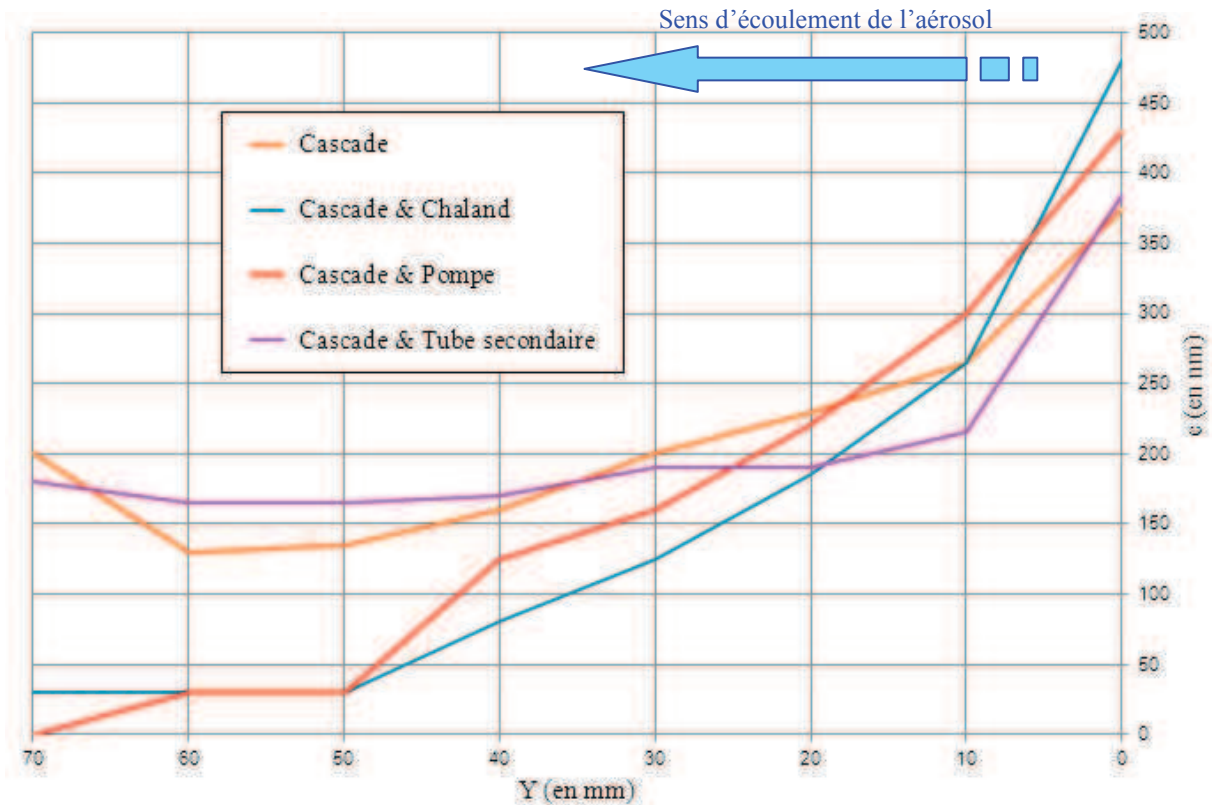


Figure III-2-14 : Evolution de l'épaisseur le long de l'axe central des différents échantillons

Les résultats topographiques montrent clairement l'existence du gradient d'épaisseur sur toute la longueur du substrat. Aucune des géométries testées n'ont pu résoudre ce problème qui demeurera la principale **difficulté de mise au point du procédé de dépôt** employée. La configuration tube cascade et pompe associée à une cheminée en pyrex est celle qui donne le gradient le plus fort. Elle avait été mise en œuvre dans l'unique but de vérifier si un dépôt à partir d'un aérosol faiblement concentré était rendu possible, comme dans le réacteur primaire. Etant donné que ce n'est pas le cas, l'usage de la pompe ne sera plus utile au niveau dispositif. La simplification de la mise en œuvre du dépôt par l'affranchissement de l'usage de la pompe était l'un des objectifs du nouveau dispositif, l'autre étant l'accroissement de la sécurité au niveau de l'entrée et de la sortie de la chambre réactionnelle.

La configuration tube cascade et chaland donne elle aussi un gradient très important du fait que l'épaisseur sur les premiers millimètres est supérieure à 400 nm. Ceci est probablement dû à un renforcement des **effets de bord**. Sur les vingt millimètres suivant, l'écart d'épaisseur entre cette configuration et la configuration tube cascade seul est inférieur à 150 nm. Hormis ce gain raisonnable d'épaisseur, la présence du chaland en quartz n'apporte aucun autre avantage (vitesse de dépôt plus faible). De plus, sa présence complique la mise en place du susceptible et du thermocouple qui lui est associé lors du montage des pièces amovibles du réacteur.

La configuration tube secondaire donne des résultats différents de ceux vus précédemment. En effet, le gradient d'épaisseur ne s'exprime plus spécialement dans le sens de la longueur, mais tantôt dans la longueur, tantôt dans la largeur de l'échantillon (*Figure III-2-13*). En revanche, ces gradients d'épaisseurs sont beaucoup moins intenses que dans les trois autres cas. Si les résultats topographiques sont attractifs et la vitesse de dépôt supérieure aux autres, la mise en place du tube secondaire induit deux inconvénients majeurs :

- L'enchevêtrement de ce dernier dans le tube cascade est délicat, et le risque de rayures pour les tubes en quartz sont trop important pour être répétés un grand nombre de fois.
- L'extrémité du tube secondaire exerce sur la gaine en inconel du thermocouple une force qui pourrait conduire à sa rupture.

Tout bien pesé, les différentes associations testées pour améliorer la physionomie du dépôt n'ont pas permis d'obtenir une meilleure homogénéité de l'épaisseur des couches minces. Les quelques progrès observés ne justifient pas l'usage de ces modifications étant donné les contraintes de **mise en œuvre** qu'elles engendrent. Cependant, elles ont mis en évidence le poids très important de la géométrie interne du réacteur sur les résultats obtenus dans ce type de procédé.

III-2-3 – Protocole expérimental associé au nouveau dispositif

Dans les *chapitres IV* et *V*, nous aborderons des résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur primaire (version originale) et avec le nouveau dispositif dont la géométrie interne ne sera ni plus ni moins que la configuration de type cascade telle qu'elle est décrite par la *Figure III-2-8*. Ce choix est motivé par sa simplicité de mise en œuvre, les **résultats reproductibles** qu'elle promet et le gradient d'épaisseur pas trop intense et régulier dans le sens de la longueur du substrat. Le principal avantage du nouveau dispositif sur l'ancien est bien évidemment une sécurité accrue par l'élargissement du diamètre de la sortie d'évacuation du réacteur et l'absence de la pompe et son principal inconvénient est l'impossibilité de travailler avec des aérosols faiblement concentré. On notera aussi un **accroissement de l'aire exploitable** occupée par la couche mince, environ 5 cm² (forme rectangulaire) contre moins de 3 cm² pour le réacteur primaire (forme elliptique). De plus, la surface de dépôt obtenue avec le réacteur primaire est sujette à un gradient d'épaisseur multidirectionnel contre un gradient unidirectionnel pour le nouveau dispositif (Cf. *Figures III-2-10* et *III-2-15*).

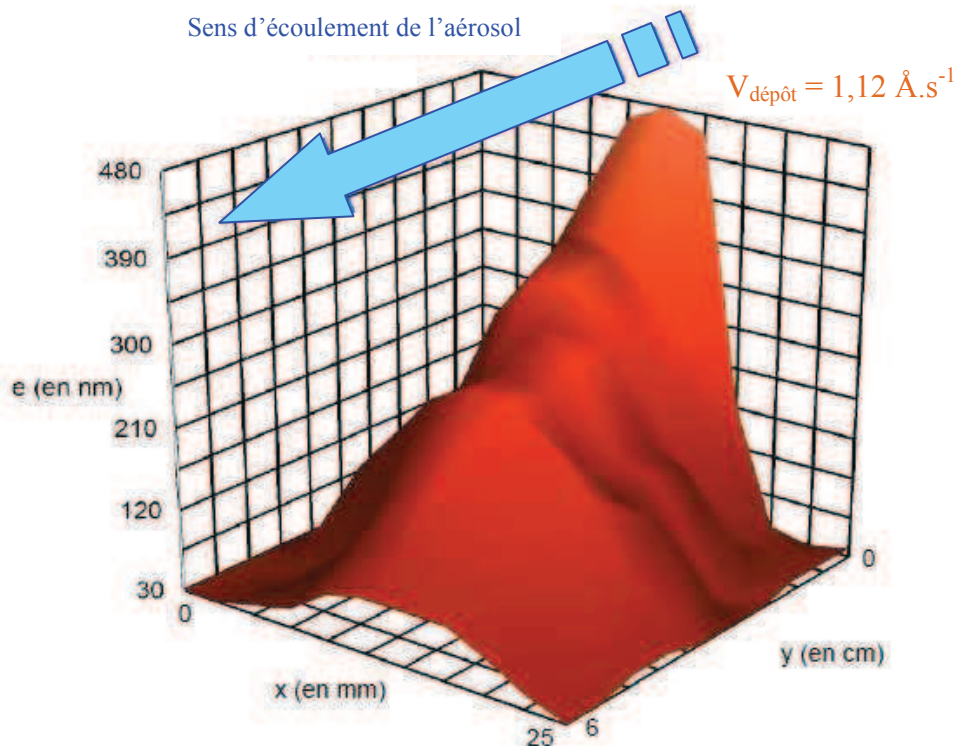


Figure III-2-15 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec le réacteur primaire

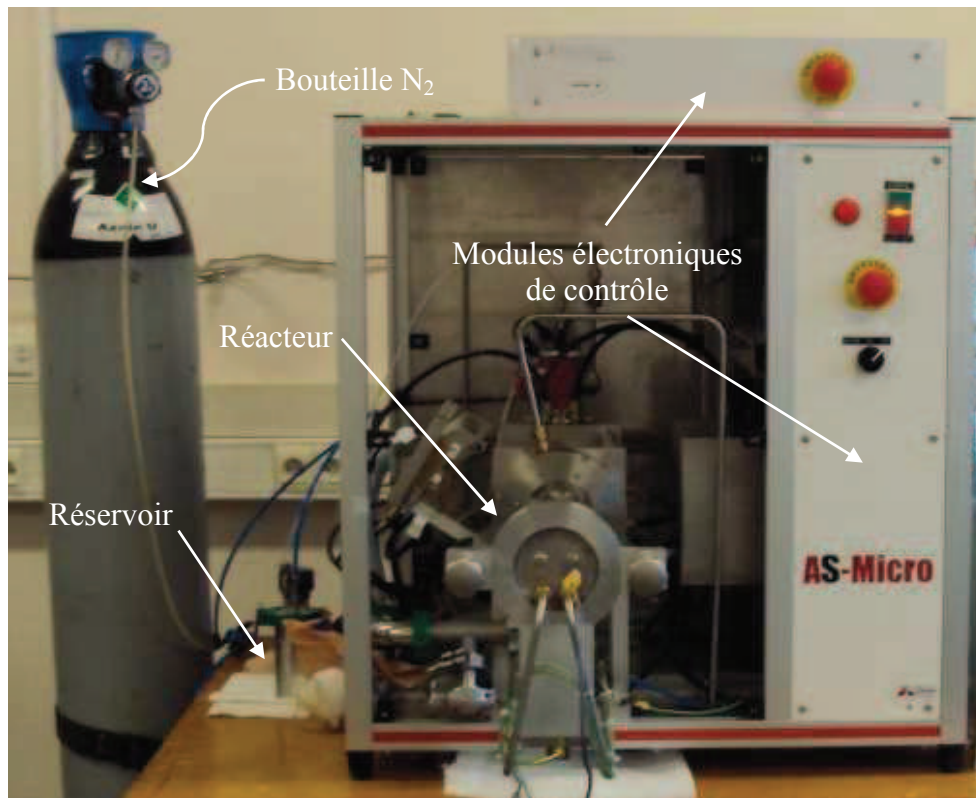


Figure III-2-16 : Vue d'ensemble du nouveau dispositif

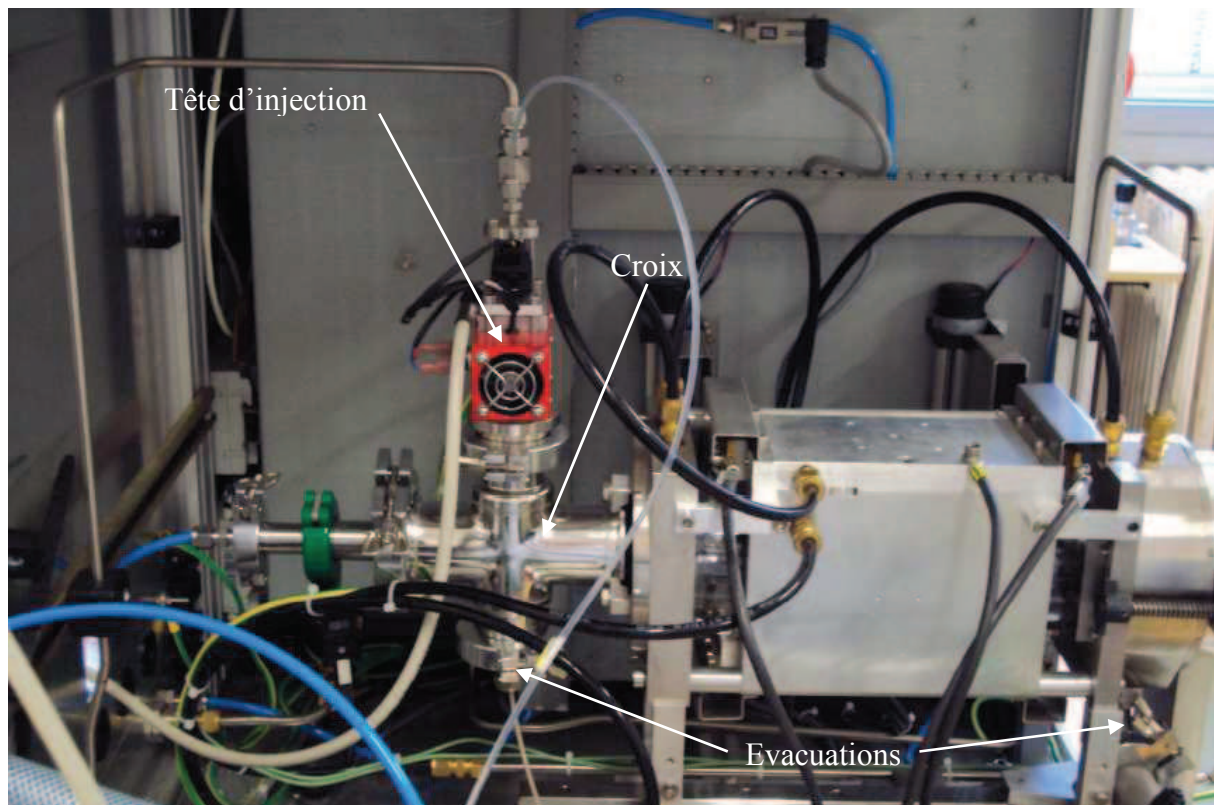


Figure III-2-17 : Ensemble réacteur / ligne d'injection de l'aérosol

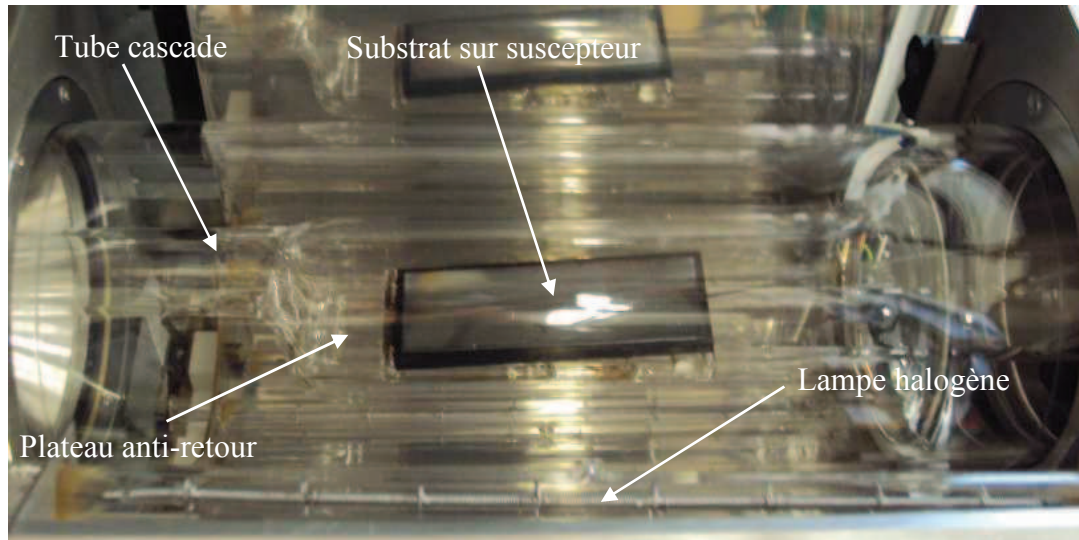


Figure III-2-18 : Réacteur dans la configuration du tube cascade

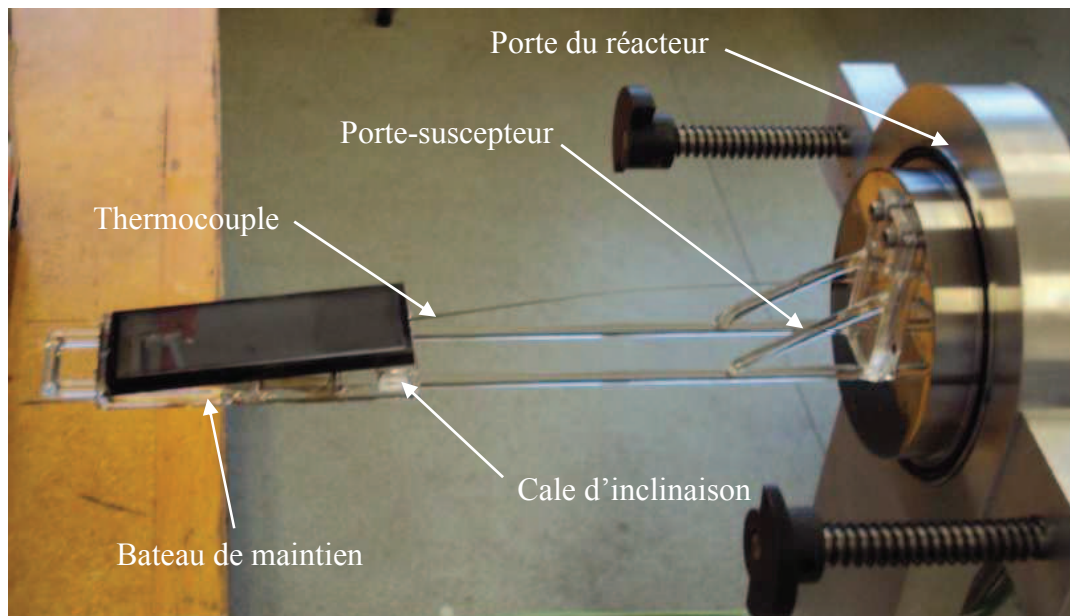


Figure III-2-19 : Enchevêtrement des pièces de support en quartz

Le **protocole expérimental** décrit ci-dessous sera systématiquement appliqué à chaque dépôt, que ce soit pour le réacteur primaire comme pour le nouveau dispositif :

- Durée de dépôt (durée d'injection de l'aérosol) : 20 min
- Température de consigne imposée au suscepteur T_s (en °C) : variable
- Nature du substrat : verre borosilicaté (**Schott Nexterion®**)
- Angle d'inclinaison du substrat : $i = 6^\circ$
- Débit de gaz porteur (N_2) : $Q_{N_2} = 2,5 \text{ L.min}^{-1}$
- Concentration de la solution de précurseur C (en mol.L^{-1}) : variable
- Pompage du liquide situé dans le réservoir par différence de pression : $\Delta P = 3 \text{ bar}$
- Temps d'ouverture de l'électrovanne d'admission du liquide : $t_{liq} = 6 \text{ ms}$
- Temps d'ouverture de l'électrovanne d'injection du mélange diphasique : $t_{gaz} = 2 \text{ ms}$
- Fréquence d'ouverture des électrovannes : $f_0 = 7,5 \text{ Hz}$

Une fois le dépôt réalisé, le réacteur entre dans une **phase de refroidissement** assez longue, environ une heure, durant laquelle le suscepteur et l'échantillon atteignent progressivement la température ambiante. Cette relaxation thermique assez lente est due à l'inertie relativement importante du siliciure de carbone SiC constituant le suscepteur.

Dés lors que la phase de refroidissement est achevée, il est nécessaire de démonter la totalité des pièces amovibles du réacteur et de les nettoyer à l'**alcool** (isopropanol) afin de conserver la reproductibilité des dépôts et préserver la transparence des quartz mise à mal par les différents phénomènes de pertes. Après un cycle de quatre ou cinq dépôts, il est souvent nécessaire de renforcer le nettoyage des quartz par un **bain à l'acide chlorhydrique diluée**, afin d'éliminer les salissures persistantes sur les parois qui finissent par nuire à la transparence de ces derniers.

III-3 – Approche théorique de l'interaction aérosol / rayonnement infrarouge

Etant donné que l'aspect innovant de la technique de dépôt utilisée réside en l'utilisation d'un mode de chauffage radiatif, il est nécessaire d'évaluer dans quelle mesure le **rayonnement infrarouge** interagit avec l'aérosol généré durant l'étape de transport de ce dernier par le gaz porteur.

III-3-1 – Evaporation des composés réactionnels

Nous ferons l'étude à partir d'un dépôt de ZnO dans la géométrie de type cascade, à pression atmosphérique. Le précurseur choisi pour cette étude sera l'acétate de zinc dihydraté : $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Le solvant choisi sera le méthanol CH_3OH . La réaction chimique endothermique pour obtenir l'oxyde de zinc ZnO est :



On considère que les gouttelettes générées par l'Atokit ont un diamètre moyen d_g de 10 μm . Le volume V_g d'une gouttelette, qui est considérée comme parfaitement sphérique, sera alors :

$$V_g = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{d_g}{2} \right)^3 = 5,24 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 = 524 \text{ } \mu\text{m}^3 \quad (\text{Eq. III-3-2})$$

Dans une gouttelette, on considère que la concentration en précurseur chimique est de $C = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Donc, la quantité de matière n présente dans une gouttelette est de :

$$n = C \times V_g = 1,572 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \quad (\text{Eq. III-3-3})$$

La **vitesse moyenne d'écoulement** de l'aérosol, et donc des gouttelettes, sera le rapport entre le débit de gaz porteur (N_2) Q_{N_2} et la section traversée S_t . Q_{N_2} est imposé et vaut dans notre cas $2,5 \text{ L.min}^{-1}$ à température et pression ambiante. S_t dépendra du diamètre du tube en quartz traversé. Dans la configuration cascade, l'aérosol est exposé sur une longueur d de 10,5 cm au rayonnement infrarouge des lampes halogènes, dont 9,5 cm dans le premier tube de diamètre D_t de 18 mm. Nous ferons donc l'approximation que l'aérosol demeure confiné dans un tube de diamètre D_t sur l'ensemble de son parcours sous rayonnement infrarouge jusqu'à ce qu'il atteigne le susceptible. Dans ce cas, la vitesse moyenne d'écoulement U vaudra :

$$U = \frac{Q_{\text{N}_2}}{S_t} = \frac{Q_{\text{N}_2}}{\frac{\pi \times D_t^2}{4}} = 9,82 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1} = 0,16 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Eq. III-3-4})$$

A partir de ces données, nous pouvons aussi nous intéresser au **régime d'écoulement** du gaz porteur, et donc de l'aérosol, dans la géométrie de type cascade. Pour une viscosité cinématique ν_{N_2} de l'azote égale à $1,589 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température et pression ambiante, le calcul du nombre de Reynolds Re nous donne :

$$\text{Re} = \frac{Q_{\text{N}_2} \times D_t}{\nu_{\text{N}_2} \times S_t} = 185 \quad (\text{Eq. III-3-5})$$

Le nombre de Reynolds étant très nettement inférieur à 1200, nous avons donc à faire à un écoulement laminaire.

Nous connaissons désormais la vitesse d'écoulement U , et nous savons que les gouttelettes parcourent une distance d sous le rayonnement infrarouge des lampes de façon laminaire jusqu'au susceptible. Nous pouvons donc en déduire la **durée Δt d'exposition** d'une gouttelette au rayonnement infrarouge avant que cette dernière atteigne le susceptible :

$$\Delta t = \frac{d}{U} = 0,65625 \text{ s} \quad (\text{Eq. III-3-6})$$

D'un point de vue thermodynamique, nous pouvons considérer que la réaction chimique en phase vapeur CVD peut s'amorcer si et seulement si les paliers thermiques de décomposition moléculaire sont atteints. Grâce aux **analyses thermogravimétriques** trouvées dans la littérature [23] [24], nous retiendrons 3 paliers caractéristiques en ce qui concerne l'acétate de zinc dihydraté :

$T^{\text{déshydratation}} \approx 100^\circ\text{C}$, qui correspond à la désorption des molécules d'eau
 $T^{\text{déshydratation}} = 84^\circ\text{C}$ [23] ; $T^{\text{déshydratation}} = 130^\circ\text{C}$ [24]

$T^{\text{decomp1}} \approx 270^\circ\text{C}$, qui correspond au premier palier de sublimation
 $T^{\text{decomp1}} = 271^\circ\text{C}$ [23] ; $T^{\text{decomp1}} = 260^\circ\text{C}$ [24]

$T^{\text{decomp2}} \approx 350^\circ\text{C}$ [24], qui correspond au second palier de sublimation

Etant donné que les deux paliers de décomposition de l'acétate de zinc dihydraté sont du même ordre de grandeur, nous ne considérerons que le cas à 350°C puisqu'il englobe les deux autres paliers qui ont lieu à des températures inférieures. De même, les données concernant ce précurseur ne délivrent que la valeur de **capacité calorifique** à pression constante C_p pour des températures de 100 K et 300 K. Elles sont respectivement de 153,6 et 212,8 J.mol⁻¹.K⁻¹. Pour la suite de notre raisonnement, nous avons besoin de connaître la capacité calorifique à volume constant C_v pour une température approximative de 600 K ($\approx 350^\circ\text{C}$). Par extrapolation des deux valeurs précédentes, et en faisant l'approximation $C_p \approx C_v$, nous obtenons la valeur approchée suivante $C_p^{600\text{K}} \approx 300 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La puissance nécessaire Φ_0 (en Watt) pour engendrer la décomposition complète de l'acétate de zinc dihydraté contenu dans une gouttelette de volume V_g sera alors :

$$\Phi_0 = n \times C_p^{600\text{K}} \times \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{Eq. III-3-7})$$

$$\text{Pour } \Delta T = T^{\text{decomp2}} - T^{\text{ambiante}} = 330 \text{ K}$$

$$\text{On obtient : } \Phi_0 = 2,37.10^{-14} \text{ W}$$

Ainsi, pour permettre la décomposition du précurseur, et donc favoriser une réaction chimique à partir de la phase vapeur, la puissance absorbée par n mol de précurseur $\text{Zn}(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ dans une gouttelette de méthanol de volume V_g devra être supérieure ou égale à Φ_0 . En termes de quantité d'énergie, cela donne :

$$Q_0 = \Phi_0 \times \Delta t = 1,555.10^{-14} J \quad (Eq. III-3-8)$$

Afin de calculer la quantité d'énergie nécessaire pour l'évaporation du méthanol, nous nous baserons sur la valeur d'**enthalpie de changement de phase** (évaporation) qui est de 1100 kJ.kg⁻¹. Pour une gouttelette, à pression atmosphérique, on a par définition :

$$m_{\text{méthanol}} = \rho_{\text{méthanol}} \times V_g = 0,791.10^3 \times 5,24.10^{-16} = 4,145.10^{-13} kg \quad (Eq. III-3-9)$$

$$Q_{\text{méthanol}} = m_{\text{méthanol}} \times \Delta H_{\text{méthanol}}^{\text{vap}} = 4,145.10^{-13} \times 1100.10^3 = 4,559.10^{-7} J \quad (Eq. III-3-10)$$

Ainsi, la quantité d'énergie absorbée par une gouttelette devra être supérieure à la somme des valeurs de Q_0 et $Q_{\text{méthanol}}$ pour permettre une évaporation des précurseurs chimiques avant l'atteinte du susceptible.

III-3-2 – Emission infrarouge d'une lampe halogène

Nous nous intéressons désormais à l'émission de chacune des trois lampes halogènes du réacteur. Le **spectre d'émission** d'une lampe appartenant au dispositif de chauffage de l'AS Micro est donné par la *Figure III-2-4* précédente. Ce spectre ressemble énormément à celui émis par un **corps noir** à une température T . Par conséquent, nous ferons l'approximation que chacune des trois lampes est un corps noir, dont l'émittance $M_{(\lambda)}^0$ (en W.m⁻².nm⁻¹) suit la **loi de Planck** donnée ci-dessous.

$$M_{(\lambda)}^0 = \frac{2\pi \times h \times c^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{\left(\exp \left[\frac{h \times c}{\lambda \times k_B \times T} \right] - 1 \right)} \quad (Eq. III-3-11)$$

Avec : $h = 6,62.10^{-34}$ J.s, la constante de Planck
 $c = 3.10^8$ m.s⁻¹, la vitesse de la lumière
 $k_B = 1,38.10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹, la constante de Boltzmann

Visiblement, sur la *Figure III-2-4*, on peut constater que l'intensité maximale est obtenue pour une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 1200$ nm. En utilisant la **loi de Wien**, on peut extrapoler la température d'une lampe :

$$T = \frac{\sigma_{\omega}}{\lambda_{\text{max}}} \quad (Eq. III-3-12)$$

Avec : $\sigma_{\omega} = 2897,77.10^{-6}$ μm.K, la constante de Wien

Nous obtenons ainsi une température $T = 2414$ K $\approx$ 2400 K.

Afin d'obtenir la densité de flux générée par une lampe halogène ϕ^{lampe} (en W.m⁻²) du dispositif, il suffit d'intégrer $M_{(\lambda)}^0$ sur l'ensemble des longueurs d'ondes disponibles. Selon la *Figure III-2-4*, l'intégrale sera bornée par $\lambda_{\text{inf}} = 400$ nm et $\lambda_{\text{sup}} = 2700$ nm.

$$\phi^{\text{lampe}} = \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} M_{(\lambda)}^0 d\lambda \quad (Eq. III-3-13)$$

La résolution numérique de cette intégrale par le logiciel *Wolfram Mathematica 7.0* donne :

$$\phi^{\text{lampe}} = 1,46.10^6 \text{ W.m}^{-2}$$

Etant donné que l'on considère la lampe halogène comme un corps noir, on peut aussi évaluer simplement la densité de flux $\phi^{\text{lampe totale}}$ par la loi de Stephan-Boltzmann, où σ représente la constante de Stephan, égale à $5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$:

$$\phi^{\text{lampe totale}} = \sigma \times T^4 = 1,88.10^6 \text{ W.m}^{-2} \quad (\text{Eq. III-3-14})$$

La valeur de densité de flux calculée par la loi de Stephan-Boltzmann intègre la totalité des longueurs d'onde disponibles, et non le domaine spectral passe-bande défini par les longueurs d'onde de coupure λ_{inf} et λ_{sup} du quartz. On ne retiendra par la suite que la valeur de ϕ^{lampe} .

III-3-3 – Modèle de l'absorption infrarouge pour une gouttelette

Comme nous l'avons démontré au *paragraphe III-1-3*, on considérera que la gouttelette est à l'équilibre (taux de saturation égal à 1). On fera l'hypothèse qu'une gouttelette n'est animée que d'un mouvement de translation. Afin de déterminer la densité de flux $\phi^{\text{gouttelette}}$ reçue par une gouttelette, il est nécessaire de calculer le **facteur de forme** F_{12} qui relie la surface de la lampe halogène S_1 à la surface de la gouttelette S_2 . En posant géométriquement le problème, on obtient le schéma représenté par la *Figure III-3-1*.

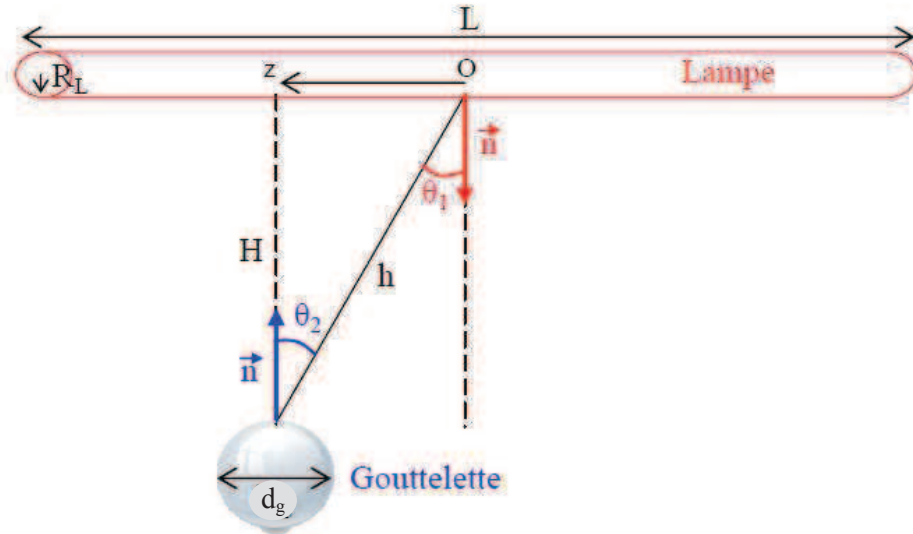


Figure III-3-1 : Géométrie de l'exposition d'une gouttelette dans le réacteur

Etant donné les dimensions très faibles de la gouttelette par rapport à celles de la lampe, on peut considérer dans ce calcul que la surface S_2 d'exposition de la gouttelette est assimilable à un disque afin de simplifier ce dernier.

Par définition, pour un flux de chaleur échangé de la surface S_1 vers la surface S_2 , le facteur de forme F_{12} en transfert radiatif s'écrit :

$$F_{12} = \frac{1}{S_1} \iint_{S_1 S_2} \frac{\cos(\theta_1) \times \cos(\theta_2)}{\pi \times h^2} dS_1 dS_2 \quad (\text{Eq. III-3-15})$$

De plus, géométriquement, on a :

$$S_1 = 2\pi \times R_L \times L \quad ; \quad dS_1 = 2\pi \times R_L \times dz \quad ; \quad z \in \left[-\frac{L}{2} ; +\frac{L}{2} \right]$$

$$S_2 = \int_{S_2} dS_2 = \frac{\pi \times d_g^2}{4} \quad ; \quad \theta_1 = \theta_2 \quad (\text{angles alterne / interne})$$

$$h = \sqrt{z^2 + H^2} \quad ; \quad \cos(\theta_1) = \cos(\theta_2) = \frac{H}{h} = \frac{H}{\sqrt{z^2 + H^2}}$$

H = 5,5 cm, hauteur moyenne séparant la gouttelette de la lampe halogène

L = 15,5 cm, longueur de la lampe

R_L est le rayon de la lampe halogène

En injectant les grandeurs exprimées dans la formule de F₁₂, on obtient :

$$F_{12} = \frac{H^2 \times d_g^2}{4 \times L} \times \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \frac{1}{(z^2 + H^2)^2} dz \quad (\text{Eq. III-3-16})$$

La résolution de l'intégrale nous donne :

$$\int_z \frac{1}{(z^2 + H^2)^2} dz = \frac{z}{2 \times H^2 \times (z^2 + H^2)} + \frac{1}{H^3} \times \arctan\left(\frac{z}{H}\right) \quad ; \quad z \in \left[-\frac{L}{2} ; +\frac{L}{2} \right] \quad (\text{Eq. III-3-17})$$

Soit un facteur de forme :

$$F_{12} = \frac{d_g^2}{2 \times H \times L} \times \arctan\left(\frac{L}{2 \times H}\right) = 1,119.10^{-8} \quad (\text{Eq. III-3-18})$$

Donc, la densité de flux reçue par une gouttelette sous une lampe halogène est égale à :

$$\phi^{\text{gouttelette}} = \phi^{\text{lampe}} \times F_{12} = 1,63.10^{-2} \text{ W.m}^{-2} \quad (\text{Eq. III-3-19})$$

On fera l'hypothèse que la densité de flux de chacune des trois lampes est uniformément répartie sur l'ensemble de la distance d'exposition d des gouttelettes au rayonnement infrarouge. Lorsque l'on régule la température du susceptible à 500°C, les lampes halogènes ne fonctionnent qu'à 21% de leurs puissances maximales. Par conséquent, si on se place dans un cas de proportionnalité, seul 21% de ϕ^{lampe} est générée lors du procédé. Si on envisage le cas où la gouttelette absorbe la totalité du flux qui lui est proposé, le flux idéal absorbé $\Phi^{\text{idéale}}$ (puissance en W) par une gouttelette sera :

$$\Phi^{\text{idéale}} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \phi^{\text{gouttelette}} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \phi^{\text{lampe}} \times F_{12} \quad (\text{Eq. III-3-20})$$

$$\Phi^{\text{idéale}} = 8,08.10^{-13} \text{ W}$$

D'où une quantité d'énergie : $Q^{id\acute{e}ale} = \Phi^{id\acute{e}ale} \times \Delta t = 5,305.10^{-13} \text{ J}$ (Eq. III-3-21)

Néanmoins, une gouttelette possède son propre **spectre d'absorption optique**. Les espèces responsables de cette absorption sont bien évidemment le solvant et le précurseur chimique utilisés. En conséquence, seule une partie du spectre offert par les lampes halogènes sera absorbée par les gouttelettes. En connaissant l'**absorbance expérimentale** $A^{exp}_{(\lambda)}$ de la solution utilisée, et en la combinant au spectre d'émission $M^0_{(\lambda)}$, on obtiendra le **spectre d'absorption** $M^{abs}_{(\lambda)}$ réel de la solution, et donc des gouttelettes. Ainsi, le calcul de la puissance réellement absorbée par la gouttelette $\Phi^{réelle}$ se fera de la façon suivante :

$$M^{abs}_{(\lambda)} = M^0_{(\lambda)} \times \left(1 - 10^{-A^{exp}_{(\lambda)}} \right) \quad (Eq. III-3-22)$$

$$\varphi^{abs} = \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} M^{abs}_{(\lambda)} d\lambda \quad (Eq. III-3-23)$$

$$\Phi^{réelle} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \varphi^{abs} \times F_{12} \quad (Eq. III-3-24)$$

$$Q^{réelle} = \Phi^{réelle} \times \Delta t \quad (Eq. III-3-25)$$

Des mesures de l'absorbance du méthanol et de la solution constituant la gouttelette, i.e. une solution de méthanol contenant l'acétate de zinc dihydraté à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, ont été réalisées. Les spectres obtenus sont identiques, ce qui nous porte à croire que le précurseur a subi une **solvatation complète**, c'est-à-dire un cation Zn^{2+} complexée par six molécules de méthanol (coordination octaédrique).

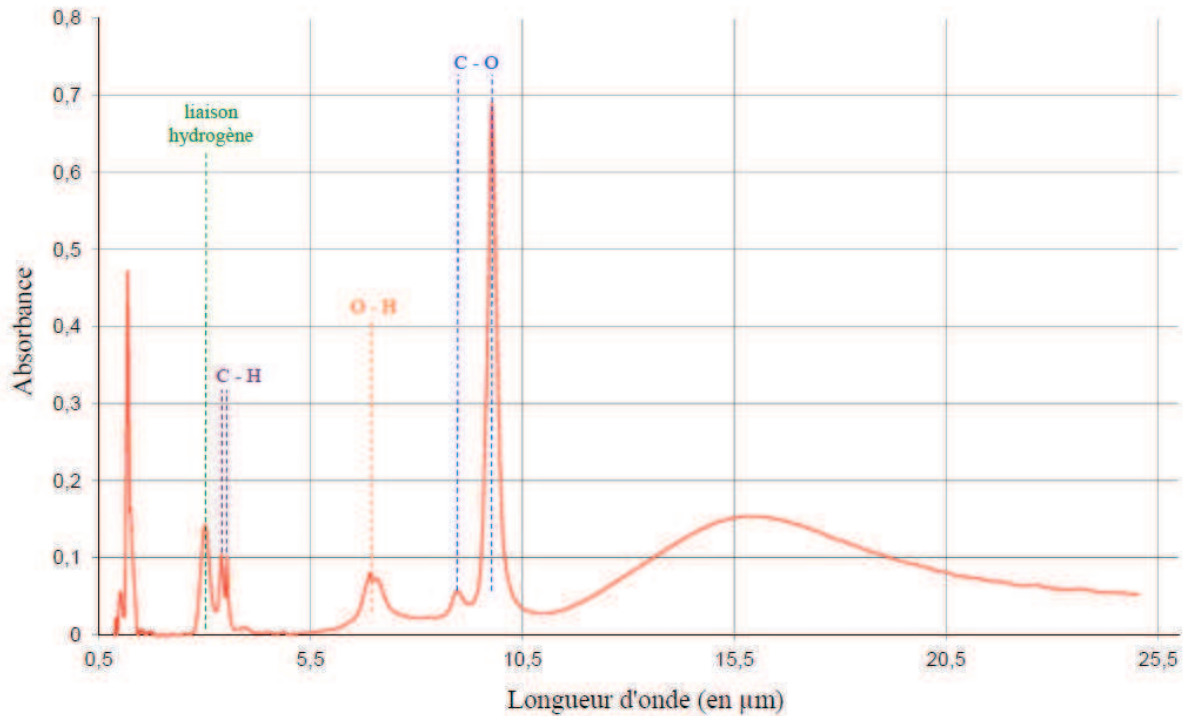


Figure III-3-2 : Absorbance de la solution étudiée en fonction de la longueur d'onde

Le spectre de l'absorbance de la solution a été réalisé à partir de deux techniques différentes : de la **spectrophotométrie** (photodiodes) pour les domaines spectraux visible et proche infrarouge, de la **réflexion optique** sur cristal ATR (*Attenuated Total Reflectance*) pour l'infrarouge lointain. Les deux appareils possèdent des gammes de mesure couvrant respectivement les plages $[0,4 ; 1,3] \mu\text{m}$ et $[1,4 ; 25,0] \mu\text{m}$, ainsi, il y aura une zone comprise entre 1,3 et 1,4 μm dont nous ignorerons l'intensité de l'absorbance. Celle-ci sera approximée par une régression linéaire faisant la jonction entre les deux acquisitions expérimentales. La zone étant somme toute très limitée, son impact ne devrait pas ou peu perturber l'ordre de grandeur de la densité de flux que l'on cherche à calculer. Plusieurs observations découlent du spectre présenté en *Figure III-3-2* :

- Etant donné l'absence de différences entre les spectres de la solution et du méthanol pur, on peut en déduire que les liaisons formées entre le zinc et ses ligands ne rendent compte d'aucune absorption.
- Il n'y a aucune absorption dans le domaine visible. Le premier pic significatif d'absorption n'apparaît qu'à partir de 0,885 μm .
- La plupart des pics d'absorption se situent au-delà de 2,7 μm , donc une zone spectrale qui ne concerne nullement la gouttelette (Cf. *Figure III-2-4*). Cependant, ces pics ont pu être référencés comme étant ceux de la molécule de méthanol. La correspondance entre les liaisons covalentes concernées et les pics d'absorption est précisée sur la *Figure III-3-2*. Un pic lié à l'existence de liaisons hydrogènes présentes entre les molécules de méthanol (solvant liquide) a également été mis en évidence.
- Entre 0,885 μm et 1,3 μm se manifeste une succession de trois pics d'absorption significatifs, dont le plus important est centré sur 1,2 μm (*Figure III-3-4*). Dans le domaine spectral limité par λ_{inf} (0,4 μm) et λ_{sup} (2,7 μm), ce sont ces trois pics qui rendront principalement compte de l'absorption du rayonnement infrarouge par la gouttelette.

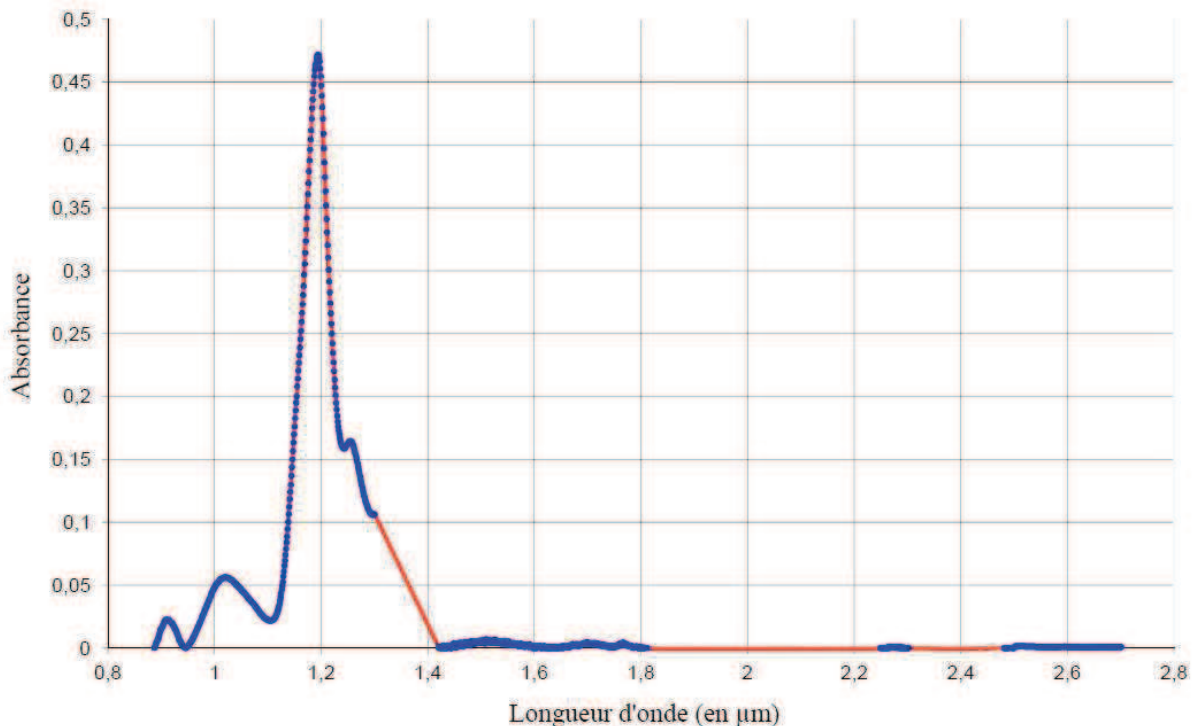


Figure III-3-3 : Absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde dans la fenêtre spectrale disponible au sein du réacteur

→ Tout comme pour la partie visible, on peut remarquer que la zone comprise entre 1,8 μm et 2,7 μm n'absorbe pas ou très peu le rayonnement infrarouge. Ainsi, seule demeurera la zone comprise entre 0,885 μm et 1,8 μm en ce qui concerne le spectre d'absorption de la gouttelette au sein du réacteur.

A partir de ces données, on peut désormais calculer le flux réellement absorbé par une gouttelette (*Wolfram Mathematica 7.0*) :

$$\varphi^{abs} = \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} M_{(\lambda)}^{abs} d\lambda = 9,78.10^4 \text{ W.m}^{-2} \quad (\text{Eq. III-3-23})$$

$$\Phi^{réelle} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \varphi^{abs} \times F_{12} = 5,42.10^{-14} \text{ W} \quad (\text{Eq. III-3-24})$$

$$Q^{réelle} = \Phi^{réelle} \times \Delta t = 3,554.10^{-14} \text{ J} \quad (\text{Eq. III-3-25})$$

Cependant, la densité de flux reçue par une gouttelette ne sera pas uniquement liée aux émissions directes des trois lampes halogènes. Il faut aussi tenir compte du **rayonnement réfléchi** par les parois opaques de l'enceinte du réacteur. Ce rayonnement $\varphi^{alb\acute{e}do}$, qui correspond à l'**albédo** du système, est issu du rayonnement direct des lampes qui n'a pas été absorbée par la gouttelette. Son expression ci-dessous va dépendre de la **réflectivité** ρ^{Acier} sur les parois internes en acier du réacteur (environ 0,61 pour l'acier Inox) ^[25] et du facteur de forme F_{32} entre la surface S_2 de la gouttelette et S_3 de l'enceinte fermée.

$$\varphi^{gouttelette} = \varphi^{lampe} \times F_{12} + \varphi^{alb\acute{e}do} \times F_{32} \quad (\text{Eq. III-3-26})$$

$$\varphi^{alb\acute{e}do} = \rho^{Acier} \times [\varphi^{lampe} - (\varphi^{lampe} \times F_{12})] \quad (\text{Eq. III-3-27})$$

Cette fois-ci, le facteur de forme F_{32} est égal à 1, puisque la totalité de la surface de la gouttelette est en regard avec les parois de l'enceinte fermée. Cela conduira au fait que les termes comprenant F_{12} seront négligeables devant le terme $\rho^{Acier} \times F_{32}$ dans l'expression du flux emmagasiné par la gouttelette. Etant donné ce dernier point, et au vu de la configuration géométrique de ce nouveau modèle, nous considérerons que la surface S_2 correspond cette fois-ci à la surface totale de la gouttelette, i.e. la surface d'une sphère et non d'un disque.

$$\Phi^{idéale} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \varphi^{lampe} \times [F_{12} + \rho^{Acier} \times F_{32} \times (1 - F_{12})] \quad (\text{Eq. III-3-28})$$

$$\Phi^{idéale} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \varphi^{lampe} \times \rho^{Acier} \times F_{32} = 1,76.10^{-4} \text{ W} \quad (\text{Eq. III-3-29})$$

En termes de quantité d'énergie, cela nous donne :

$$Q^{idéale} = \Phi^{idéale} \times \Delta t = 1,157.10^{-4} \text{ J} \quad (\text{Eq. III-3-30})$$

En ce qui concerne le cas de l'absorption réelle, on obtient :

$$\Phi^{réelle} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \varphi^{abs} \times \rho^{Acier} \times F_{32} = 1,18.10^{-5} \text{ W} \quad (\text{Eq. III-3-31})$$

D'où une quantité d'énergie : $Q^{\text{réelle}} = \Phi^{\text{réel}} \times \Delta t = 7,749.10^{-6} \text{ J}$ (Eq. III-3-32)

III-3-4 – Modèle de l'absorption infrarouge pour un nuage de gouttelettes

Déterminons le nombre N^{total} de gouttelettes qui sont responsables de l'absorption du rayonnement infrarouge. Expérimentalement, on sait que le débit de solution délivrée par l'Atokit vaut :

$$Q_{\text{spray}} = 1 \text{ g.min}^{-1} = 1,667.10^{-2} \text{ g.s}^{-1} \quad (\text{Eq. III-3-33})$$

Si on considère qu'une gouttelette est principalement constituée de méthanol, on peut assimiler sa masse volumique à celle du méthanol et ainsi en déduire la masse m_g d'une gouttelette :

$$m_g = \rho_{\text{méthanol}} \times V_g = 0,791 \times 5,24.10^{-10} = 4,145.10^{-10} \text{ g} \quad (\text{Eq. III-3-34})$$

D'où le nombre N^{total} de gouttelettes durant la durée d'exposition Δt :

$$N^{\text{total}} = \frac{Q_{\text{spray}} \times \Delta t}{m_g} = 2,6388232 \cdot 10^7 \quad (\text{Eq. III-3-35})$$

Soit n_0 la concentration particulaire par unité de volume et par unité de temps. Dans notre dispositif, cette concentration sera définie de la façon suivante :

$$n_0 = \frac{4 \times N^{\text{total}}}{\Delta t \times d \times \pi \times D_t^2} = 3,76225.10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq. III-3-36})$$

Cela vérifie bien la concentration particulaire annoncée au *paragraphe III-1-3 (page 96)*.

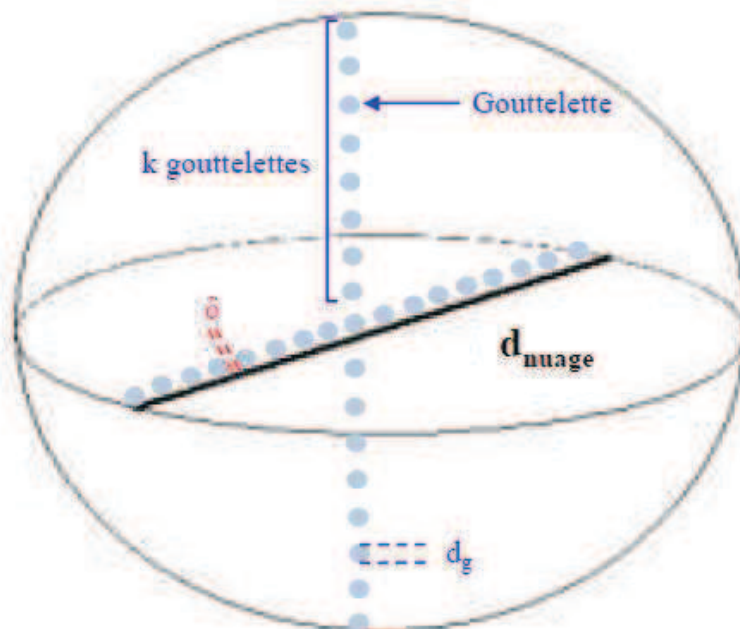
Etant donné le nombre astronomique de gouttelettes présentes durant la durée Δt , il est bien évident que l'absorption du rayonnement infrarouge, qu'il soit issu des lampes ou de l'albédo du réacteur, sera perturbé par la présence de toutes les gouttelettes voisines, qui vont conduire à un **phénomène d'écrantage**. La densité de flux absorbée par une gouttelette va donc fortement dépendre de son positionnement par rapport aux autres gouttelettes.

Réalisons les hypothèses et approximations suivantes :

- Le rayonnement infrarouge est homogène et uniforme en tout endroit et à tout instant.
- Il n'existe aucun phénomènes de pertes des gouttelettes issues de l'Atokit, ni dans la croix, ni sur les parois des tubes.
- Il n'existe aucun gradient de température, ni de concentration, donc il n'existe pas de gradient de pression.
- L'écoulement est parfaitement laminaire, sans distribution en profil parabolique des vitesses des gouttelettes : toutes les gouttelettes sont animées de la vitesse U .
- Les gouttelettes sont toutes réparties uniformément et symétriquement les unes par rapport aux autres.
- Il n'existe pas de phénomène de coalescence des gouttelettes (Cf. Coagulation thermique au *paragraphe III-1-3 & Eq. III-3-36*), ni de condensation (Cf. *Eq. III-1-37*).

- La totalité des autres gouttelettes créent un phénomène d'écrantage sur la gouttelette étudiée.
- Le rayonnement infrarouge (lampe et albédo) qui n'est pas absorbé par les gouttelettes est intégralement transmis à la (aux) gouttelette(s) suivante(s) : le phénomène optique de diffusion n'a pas lieu.
- Le rayonnement infrarouge qui interagit avec le nuage de gouttelettes passe inévitablement par le centre de celui-ci. Les autres cas ne sont pas envisagés.
- La position de la gouttelette n'affecte pas la valeur de H dans le calcul de F_{12} , et donc ne modifie pas l'expression de ce dernier.

Etant donné le nombre de cas à considérer, et le nombre d'hypothèses et d'approximations faites jusqu'ici, il devient très difficile d'évaluer la puissance, et donc la quantité d'énergie emmagasinée par une gouttelette lorsque cette dernière se trouve dans un nuage d'aérosol. Nous pouvons néanmoins nous pencher sur le cas d'une gouttelette située au centre d'un nuage parfaitement sphérique de gouttelettes, dont la répartition de ces dernières est totalement homogène (« **boule d'aérosol** »).



*Figure III-3-4 : Géométrie proposée dans le cas du modèle multi-gouttelettes
(Toutes les gouttelettes présentes ne sont pas schématisées)*

Pour tous les autres cas, seule une résolution par **simulation numérique**, tenant compte de tous ces paramètres (hypothèses et calculs), permettrait d'obtenir un résultat exploitable. Cela permettrait aussi de diminuer le nombre d'hypothèses et d'approximations faites. La simulation numérique de l'écoulement de l'aérosol (problème multi-physiques) et des phénomènes qui y sont associés dans le réacteur, son interaction avec le rayonnement infrarouge, et la réaction chimique endothermique qui en découle ne font pas partis des objectifs de ce travail. Ce sujet à lui seul représente un travail de thèse à part entière.

A partir de ces données, si on s'intéresse au cas où une gouttelette (k+1) est située au centre d'un nuage de gouttelettes, totalement sphérique et homogène, de diamètre d_{nuage} , alors cette gouttelette sera écrantée par k couches d'autres gouttelettes qui engendreront une **atténuation**

du rayonnement infrarouge. Si on considère que l'écrantage est total, alors la densité de flux résultant de cet écrantage pour cette gouttelette (k+1) sera donnée par l'équation III-3-37.

$$\varphi_{k+1}^{abs} = \int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} M_{(\lambda)}^0 \times \left[1 - 10^{-A_{(\lambda)}^{exp}} \right]^{k+1} d\lambda \quad (Eq. III-3-37)$$

Dans le calcul de φ_{k+1}^{abs} , on ne tient pas compte de la distance inter-gouttelettes δ que l'on considérera comme très petite, donc négligeable, devant le diamètre d_g des gouttelettes. La densité de flux reçue par la gouttelette (k+1) sera par analogie au modèle à une gouttelette :

$$\varphi_{k+1}^{gouttelette} = \varphi_{k+1}^{abs} \times F_{12} + \varphi_{k+1}^{albedo} \times F_{32} \quad (Eq. III-3-38)$$

$$\varphi_{k+1}^{albedo} = \rho^{Acier} \times \left(\alpha \times \varphi_{3k+1}^{abs} + (1 - \alpha) \times \varphi_{k+1}^{abs} - F_{12} \times \varphi_{k+1}^{abs} \right) \quad (Eq. III-3-39)$$

α représente la fraction du rayonnement albedo qui a interagité avec le nuage lors de l'exposition au rayonnement direct ($0 < \alpha < 1$). On a posé parmi les différentes hypothèses que ce rayonnement passait obligatoirement par le centre du nuage, donc par la gouttelette étudiée. Cela justifie l'indice $3k+1$ de la densité de flux qui lui est associé. Dans ces conditions, α s'exprime par analogie à l'expression du facteur de forme F_{12} :

$$\alpha = \frac{d_{nuage}^2}{2 \times H \times L} \times \arctan \left(\frac{L}{2 \times H} \right) \quad d_{nuage} = (2k + 1) \times d_g \quad (Eqs. III-3-40)$$

$$\text{Soit : } \alpha = (2k + 1)^2 \times F_{12} \quad (Eq. III-3-41)$$

Le cas où $k = 0$ se ramène à l'étude du modèle à une gouttelette vu précédemment. Le calcul de la puissance idéale $\Phi^{idéale}$ n'est plus valable dans ce nouveau modèle puisque le calcul prend en compte le phénomène d'absorption du rayonnement infrarouge par le nuage de gouttelettes. Par l'intermédiaire de *Wolfram Mathematica 7.0*, nous avons pu calculer la valeur de φ_{k+1}^{abs} pour différentes valeurs de k . Les résultats sont présentés ci-dessous (*Figures III-3-6 et III-3-7*). Les résultats se limitent à une valeur maximale de $k = 150$ car au-delà de cette valeur, l'erreur sur le calcul devient trop importante. Les résultats montrent que la densité de flux passe sous la barre du $W.m^{-2}$ à partir de la 22^{ème} couche traversée. Cette décroissance quasi-exponentielle met en relief l'impact très lourd de l'atténuation engendrée par la présence de gouttelettes voisines à celle étudiée. Cela permet aussi de constater que pour le calcul l'expression de φ_{k+1}^{albedo} , les termes $\alpha \times \varphi_{3k+1}^{abs}$ et $F_{12} \times \varphi_{k+1}^{abs}$ seront négligeables devant $(1 - \alpha) \times \varphi_{k+1}^{abs}$, et ce quelque soit la valeur de k .

$$\varphi_{k+1}^{albedo} = \rho^{Acier} \times (1 - \alpha) \times \varphi_{k+1}^{abs} \quad (Eq. III-3-42)$$

De même, dans le tube de diamètre D_t , le plus gros nuage sphérique possible et imaginable correspondrait à la résolution de l'équation $(2k_{max} + 1) = \frac{D_t}{d_g}$, qui a pour solution $k_{max} = 899$,

c'est-à-dire $\alpha = 7,25.10^{-2}$. Par conséquent, vu la géométrie étudiée, on peut écrire pour des valeurs de k raisonnables et réalistes ($k < 899$), que la densité de flux absorbé suit la loi énoncé par l'équation III-3-43.

$$\varphi_{k+1}^{alb\acute{e}do} = \rho^{Acier} \times \varphi_{k+1}^{abs} \quad (Eq. III-3-43)$$

Ainsi, comme pour le modèle à une seule gouttelette, on aura la simplification suivante :

$$\varphi_{k+1}^{gouttelette} = \varphi_{k+1}^{alb\acute{e}do} \times F_{32} \quad (Eq. III-3-44)$$

L'expression de la puissance absorbée par la gouttelette ($k+1$) sera désormais :

$$\Phi^{réelle} = 3 \times 0,21 \times S_2 \times \varphi_{k+1}^{abs} \times F_{32} \times \rho^{Acier} \quad (Eq ; III-3-45)$$

Comme pour le modèle d'exposition d'une seule gouttelette au rayonnement albédo vu précédemment, l'expression de $\Phi^{réelle}$ ci-dessus prendra comme valeur de surface S_2 la surface sphérique et non la surface circulaire. Si on traite les exemples $k = 3 ; 4$ et $k = 42 ; 43$, on obtient les résultats suivants en termes de puissance et de quantité de chaleur :

$$\begin{aligned} k = 3 &\rightarrow \Phi^{réelle} = 9,86.10^{-7} \text{ W} \rightarrow Q^{réelle} = 6,47.10^{-7} \text{ J} \\ k = 4 &\rightarrow \Phi^{réelle} = 5,28.10^{-7} \text{ W} \rightarrow Q^{réelle} = 3,66.10^{-7} \text{ J} \\ k = 42 &\rightarrow \Phi^{réelle} = 2,69.10^{-14} \text{ W} \rightarrow Q^{réelle} = 1,77.10^{-14} \text{ J} \\ k = 43 &\rightarrow \Phi^{réelle} = 1,76.10^{-14} \text{ W} \rightarrow Q^{réelle} = 1,16.10^{-14} \text{ J} \end{aligned}$$

L'évolution complète de la quantité de chaleur absorbée en fonction du nombre de couches k est donnée par la Figure III-3-8. On peut conclure à partir du modèle à N gouttelettes que :

- Si le nombre de couches de gouttelettes à traverser est supérieur à $k = 3$, la gouttelette ($k+1$) n'emmagasinera pas assez d'énergie pour évaporer intégralement le méthanol.
- Si le nombre de couches de gouttelettes à traverser est supérieur à $k = 42$, la gouttelette ($k+1$) n'emmagasinera plus assez d'énergie pour évaporer intégralement le précurseur.

Ainsi, pour un nuage parfaitement sphérique et homogène de gouttelettes (« boule d'aérosol »), les gouttelettes situées en périphérie du nuage ont toutes leur chance d'emmagasiner une quantité d'énergie qui participera à l'évaporation de la gouttelette et de ses composés. En revanche, plus le nuage sera épais, moins les gouttelettes situées à l'intérieur pourront profiter de cet apport énergétique.

Evaporation des composés	Modèle à N gouttelettes sous rayonnement infrarouge	
#	$k = 3$	$Q^{réelle} = 6,47.10^{-7} \text{ J}$
$Q_{méthanol} = 4,56.10^{-7} \text{ J}$	$k = 4$	$Q^{réelle} = 3,66.10^{-7} \text{ J}$
#	$k = 42$	$Q^{réelle} = 1,77.10^{-14} \text{ J}$
$Q_0 = 1,56.10^{-14} \text{ J}$	$k = 43$	$Q^{réelle} = 1,16.10^{-14} \text{ J}$

Figure III-3-5 : Tableau récapitulatif des différentes quantités d'énergie calculées

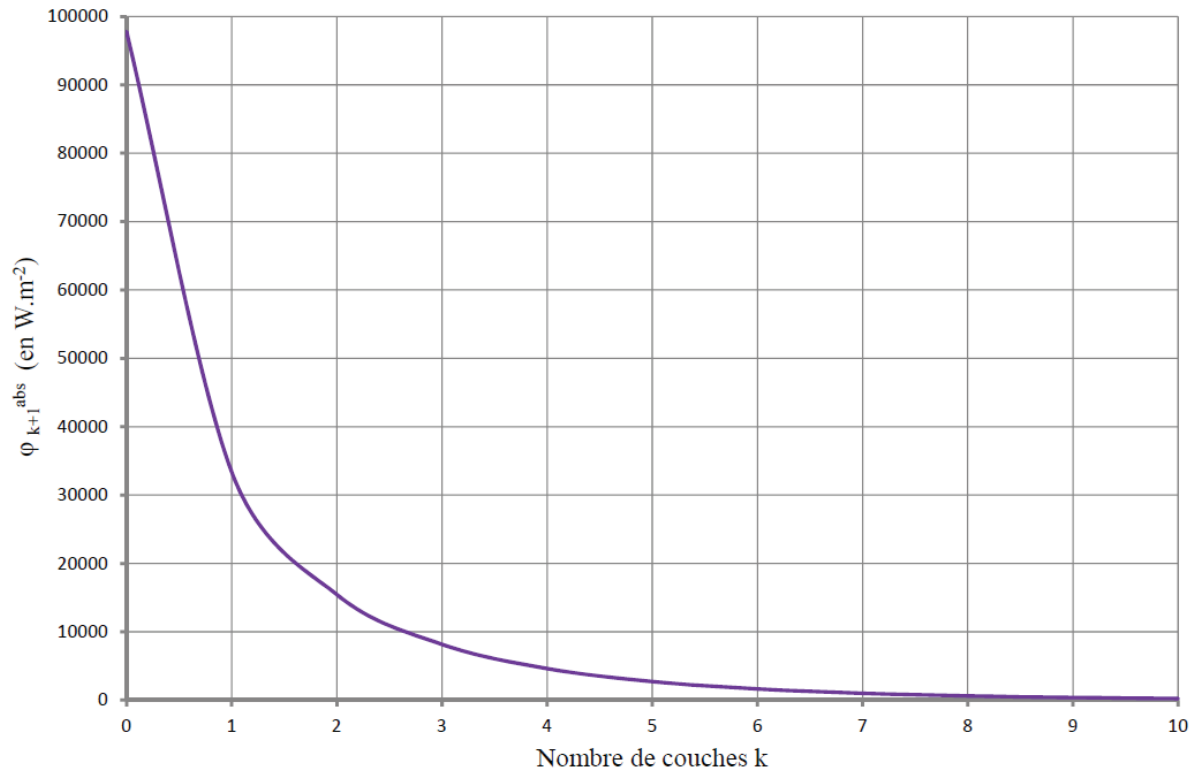


Figure III-3-6 : Evolution de la densité de flux absorbé par la gouttelette ($k+1$) en fonction du nombre k de couches traversées

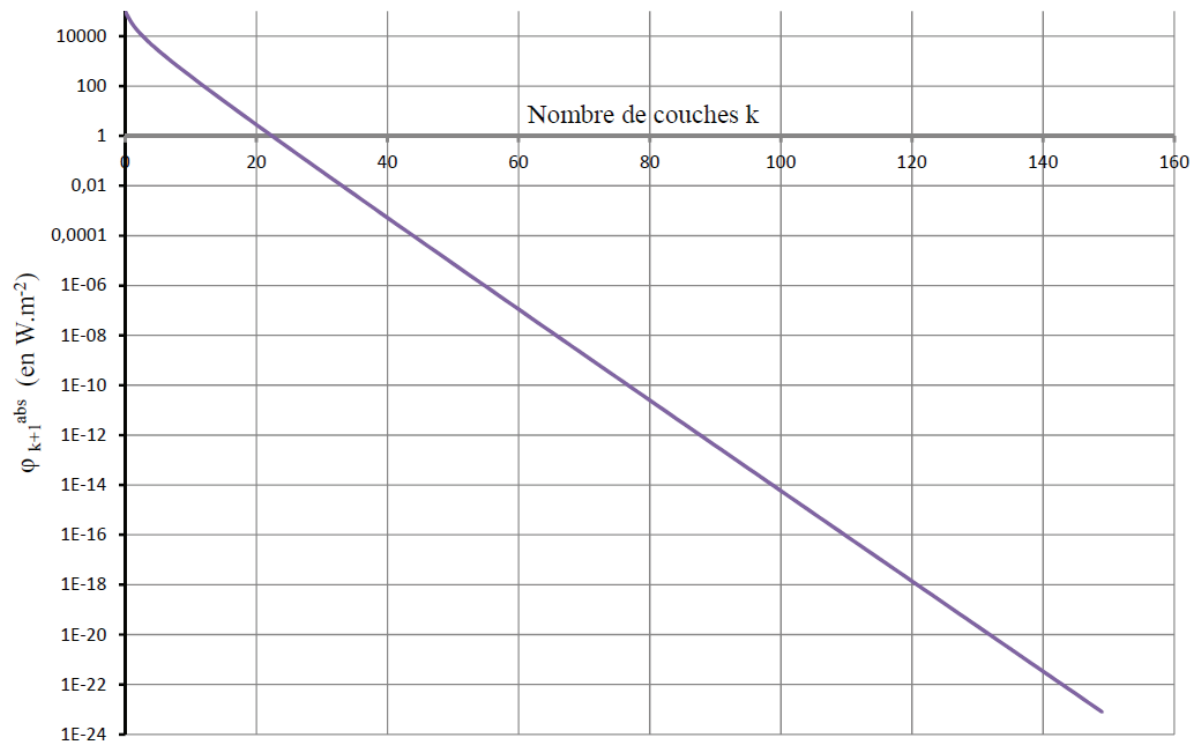


Figure III-3-7 : Evolution de la densité de flux absorbé par la gouttelette ($k+1$) en fonction du nombre k de couches traversées (échelle logarithmique)

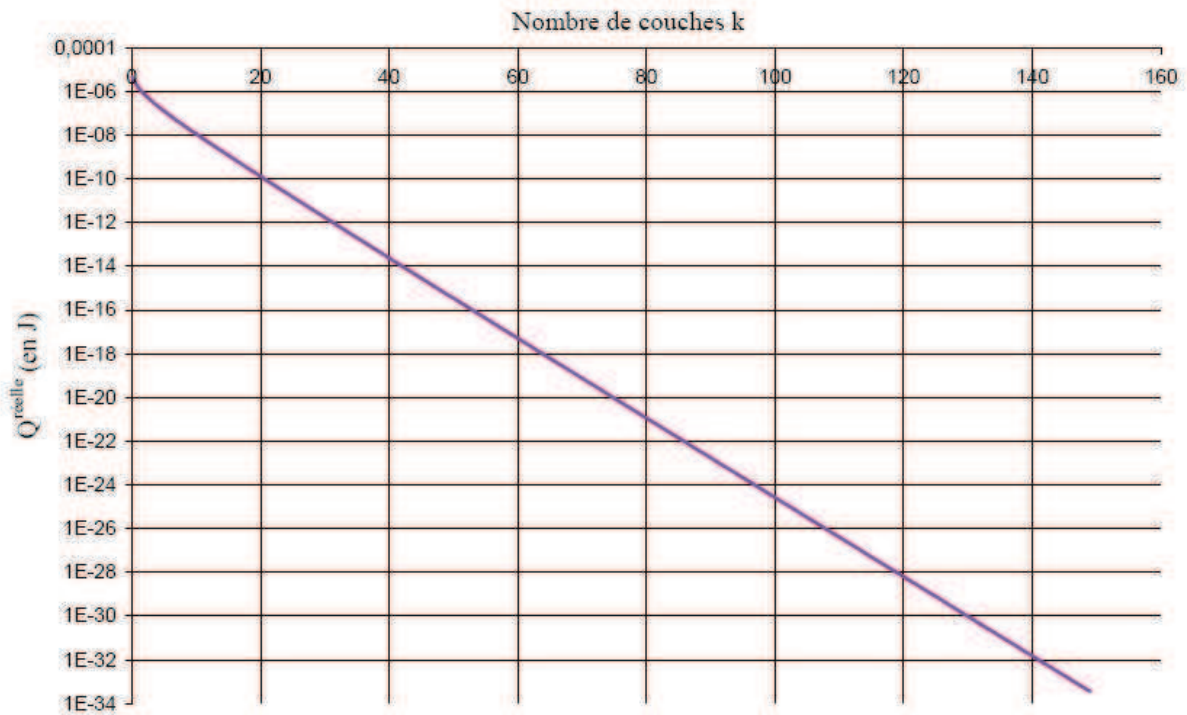


Figure III-3-8 : Evolution de la quantité de chaleur absorbée par la gouttelette (k+1) en fonction du nombre k de couches traversées (échelle logarithmique)

Tout bien pesé, à travers cette étude théorico-expérimentale, nous sommes parvenus à :

- ✓ Mesurer expérimentalement le spectre d'absorption infrarouge de la solution chimique étudiée. Le spectre obtenu démontre clairement l'existence d'une absorption significative du rayonnement infrarouge dans l'intervalle concerné.
- ✓ Réaliser un **modèle énergétique calculatoire** basé sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et un nuage de gouttelettes et à l'appliquer aux caractéristiques du dispositif que nous utilisons pour réaliser les couches minces.
- ✓ Evaluer à partir de ce modèle la quantité d'énergie emmagasinée par une gouttelette et à la comparée selon les cas à celles nécessaires pour évaporer les composés chimiques utilisés afin de savoir si la réaction CVD peut s'amorcer au moment de l'atteinte du substrat (Cf. Figure III-3-5, cas (III)).
- ✓ Prouver que pour une gouttelette ou un nombre raisonnable de gouttelettes (environ 200), cette interaction est suffisante pour évaporer les réactifs utilisés et donc favoriser une réaction CVD et non pyrolytique au moment de l'atteinte du substrat. En revanche, pour un nuage possédant un nombre important de gouttelettes, un apport énergétique supplémentaire sera nécessaire. Cet apport pourrait avoir pour origine le **gradient de température** existant au niveau de l'ensemble substrat / suscepteur.

Le gradient thermique qui existe au niveau du substrat étant également présent dans un dispositif utilisant un mode de chauffage conductif (plaque chauffante), il ne peut à lui tout seul expliquer les différences observées selon les modes de chauffage en termes de **rugosité** des couches minces obtenues. ^[6] En revanche, le fait d'avoir prouvé que les gouttelettes absorbaient une dose non-négligeable de rayonnement infrarouge issu du mode de chauffage radiatif est un premier élément d'explication.

III-4 – Conclusion du chapitre III

Ce chapitre a permis d'aborder en détails la technique de dépôt retenu pour ce travail doctoral. La *paragraphe III-1* était voué à la description et à la compréhension des principaux **phénomènes physiques** mis en jeu lors des deux procédés de dépôt combinés (spray-pyrolyse et CVD) pour parvenir à la technique hybride et innovante réalisée. La compréhension de **l'interaction entre le rayonnement infrarouge et l'aérosol** généré pour apporter les précurseurs chimiques en phases gazeuses dans la zone réactionnelle a d'ailleurs été renforcé grâce à une approche théorico-expérimentale (*paragraphe III-3*).

Outre le fait que ce raisonnement théorique prouve l'apport d'une quantité de chaleur supplémentaire par rapport à la spray-pyrolyse classique, des **améliorations géométriques** ont été apportées au réacteur expérimental, permettant d'améliorer à la fois l'homogénéité des dépôts, la vitesse de dépôt et la sécurité ainsi que la facilité de mise en œuvre de l'appareillage.

La **technique de spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge** et le protocole expérimental qui lui est associé ont été détaillés avec précision dans ce chapitre, et seront utilisés pour synthétiser les couches minces de chalcogénures de zinc souhaitées et précisées lors du *chapitre II*. Les résultats expérimentaux obtenus pour ces matériaux, synthèse et caractérisations, seront présentés dans les *chapitres IV* et *V*.

III-5 – Bibliographie du chapitre III

- [1] M.L. Hitchman, K.F. Jensen (1993), **Chemical Vapor Deposition, Principles and Applications**, Academic Press, p. 1-84
- [2] P.Y. Lagrée , **Transferts de masse**, cours ENSTA
- [3] J.J. Thiar, V. Hlavacek, H.J. Viljoen (1995), **Simulation of the growth of CVD films**, Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications
- [4] D.S. Dandy, J. Yun (1996), **Momentum and thermal boundary-layer thickness in a stagnation flow chemical vapor deposition reactor**, Journal of Materials Research, Vol. 12 N°4
- [5] T.S. Cheng, M.C. Hsiao (2008), **Numerical investigations of geometric effects on flow and thermal fields in a horizontal CVD reactor**, Journal of Crystal Growth 310 3097-3106
- [6] J. Garnier (2009), **Elaboration de couches minces d'oxydes transparent conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques**, Thèse, Arts & Métiers ParisTech (ENSAM)
- [7] D. Perednis, L.J. Gauckler (2005), **Thin film deposition using spray pyrolysis**, Journal of Electroceramics 14 103-111
- [8] T. Belmonte, **Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse**, Techniques de l'ingénieur M 1 660v2
- [9] A. Renoux, D. Boulaud, **Physique des aérosols Partie 1**, Techniques de l'ingénieur AF 3 612
- [10] A. Maisels, F.E. Kruis, H. Fissan (2002), **Determination of coagulation coefficients and aggregation kinetics for charged aerosols**, Journal of Colloid and Interface Science 255 332-340
- [11] A. Renoux, D. Boulaud, **Physique des aérosols Partie 2**, Techniques de l'ingénieur AF 3 613
- [12] M.W. Reeks, D. Hall (2001), **Kinetics model for particle suspension in turbulent flow**, Journal of Applied Physics 21 574-589
- [13] Y.I. Yalamov, B.V. Derjaguin, V.S. Galoian (1971), **Theory of thermophoresis of volatile aerosol particles and droplets of solution**, Journal of Colloid and Interface Science 37 4
- [14] W. Li, E.J. Davis (1995), **The effects of gas and particle properties on thermophoresis**, Journal of Aerosol Science 26 7 1085-1099
- [15] L. Talbot, R.K. Cheng, R.W. Schefer, D.R. Willis (1980), **Thermophoresis of particles in a heated boundary layer**, Journal of Fluid Mechanics 101 737-758

- [16] M.M.R. Williams (1996), **A model for the transport of vapour, gas and aerosol droplets through tubes and cracks**, Progress in Nuclear Energy 30 4 333-416
- [17] A.N. Vorob'ev, Y.E. Egorov, Y.N. Makarov, A.I. Zhmakin, A.O. Galyukov, R. Rupp (1999), **Modeling of silicon carbide chemical vapor deposition in a vertical reactor**, Materials Science and Engineering 61-62 172-175
- [18] D. Vigolo, G. Brambilla, R. Piazza (2007), **Thermophoresis of microemulsion droplets: Size dependence of the Soret effect**, Physical Review E 75 040401
- [19] M. Arias-Zugasti, D.E. Rosner (2011), **Thermophoretically modified aerosol Brownian coagulation**, Physical Review E 84 021401
- [20] E. Ruckenstein (1981), **Can phoretic motions be treated as interfacial tension gradient driven phenomena?** Journal of Colloid and Interface Science 83-1 77-81
- [21] <http://www.kemstream.com/media/Atokit.pdf>
- [22] G. Malvault, V. Froger, **Simulation numérique - Fluent**
- [23] A.V. Ghule, K. Ghule, C.Y. Chen, W.Y. Chen, S.H. Tzing, H. Chang, Y.C. Ling, **In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate (2004)**, Journal of Mass Spectrometry, 39 1202-1208
- [24] H.W. Suh, G.Y. Kim, Y.S. Jung, W.K. Choi, D. Byun, **Growth and properties of ZnO blade and nanoflower prepared by ultrasonic pyrolysis (2005)**, Journal of Applied Physics, 97 044305
- [25] <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/obj/irc/doc/pubs/nrcc48173/nrcc48173f.pdf>

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation de couches tampons semi-conductrices pour les cellules à base de CIGS

<u>IV-1 – Oxyde de zinc et de magnésium $Zn_{1-x}Mg_xO$</u>	147
IV-1-1 – Evolution des propriétés en fonction du taux de magnésium	147
IV-1-2 – Dépôts de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différentes températures	153
IV-1-3 – Etude par analyse dispersive en énergie et spectrométrie de fluorescence X	154
IV-1-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats	158
<u>IV-2 – Couches minces de sulfure de zinc ZnS</u>	160
IV-2-1 – Etude du dépôt de ZnS en fonction de la concentration en précurseurs	160
IV-2-2 – Sulfure de zinc déposé à différentes températures	161
IV-2-3 – Perspectives d'étude pour le ZnO_zS_{1-z}	164
IV-2-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats	165
<u>IV-3 – Conclusion du chapitre IV</u>	167
<u>IV-4 – Bibliographie du chapitre IV</u>	168

Nous avons abordé à travers les deux premiers chapitres le rôle et les différentes applications des différentes **couches tampons** semi-conductrices à base de chalcogénures de zinc. A partir du procédé de dépôt décrit dans le *chapitre III*, nous avons synthétisé et caractérisé plusieurs de ces couches en vue d'une application dans les dispositifs à base de CIGS.

IV-1 – Oxyde de zinc et de magnésium $Zn_{1-x}Mg_xO$

Le travail de thèse antérieur au mien avait avalisé la possibilité de déposer de l'oxyde de zinc ZnO en couches minces à partir du réacteur primaire. ^[1] Nous approfondirons à ce titre l'étude du dopage aluminium du ZnO qui avait été entreprise à l'époque dans le *chapitre V*. Dans ce paragraphe, à partir du nouveau dispositif (Cf. *paragraphe III-2-3*), nous nous intéresserons à la synthèse et à la caractérisation de **$Zn_{1-x}Mg_xO$** , un matériau semi-conducteur de type N qui possède l'avantage d'avoir un **gap ajustable** avec la proportion de magnésium introduite.

IV-1-1 – Evolution des propriétés en fonction du taux de magnésium

Afin de réaliser les dépôts de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction du taux de magnésium, nous avons simplement fait varier la **proportion en masse** de chacun des précurseurs apportant les éléments zinc et magnésium dans la solution mère. Etant donné qu'il ne s'agit plus à proprement dit d'un dopage du ZnO mais d'un nouveau semi-conducteur à part entière, on définira le ratio en masse de précurseur de magnésium dans la couche par le quotient suivant :

$$r = \frac{[Mg(CH_3COO)_2, (H_2O)_4]}{([Zn(CH_3COO)_2, (H_2O)_2] + [Mg(CH_3COO)_2, (H_2O)_4])} \quad (Eq. IV-1-1)$$

Ce ratio r , exprimé en pourcent, ne correspond pas à la valeur stœchiométrique réelle x du matériau. Dans un premier temps, nous avons fixé la température de dépôt T_S à **500°C** puisqu'il s'agissait de la température optimale de dépôt pour l'oxyde de zinc ($x = 0$). Nous avons retenu cette température car le ratio r demeurera inférieur à 50 % dans notre étude. L'évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction de la température de dépôt seront abordés dans le paragraphe suivant. Les résultats de l'étude en fonction du taux de magnésium ($r = 0, 5, 10, 20, 30$ et 40 %) par diffraction des rayons X sont présentés par les *Figures IV-1-(1,2,3,4,5,6)* suivantes.

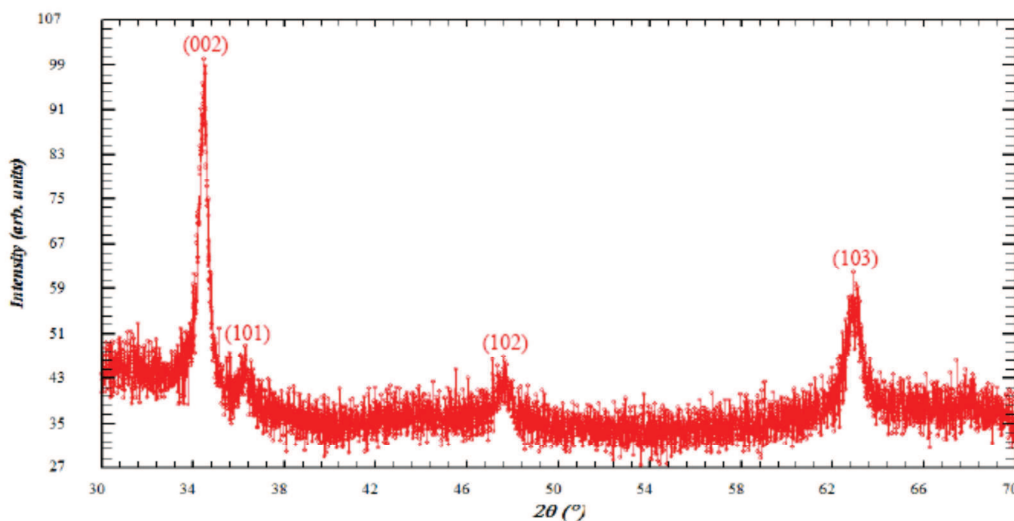


Figure IV-1-1 : Diagramme de diffraction des rayons X pour $r = 0$ %

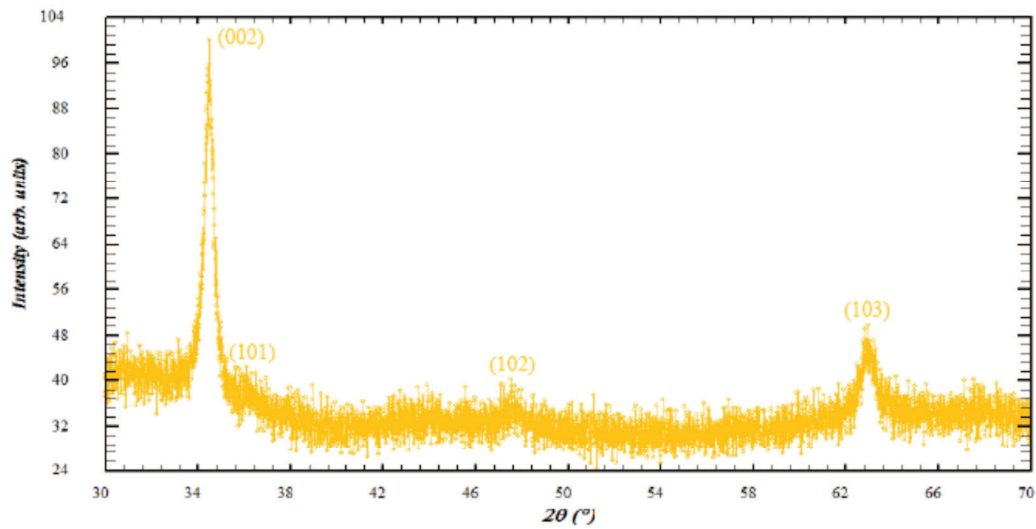


Figure IV-1-2 : Diagramme de diffraction des rayons X pour $r = 5\%$

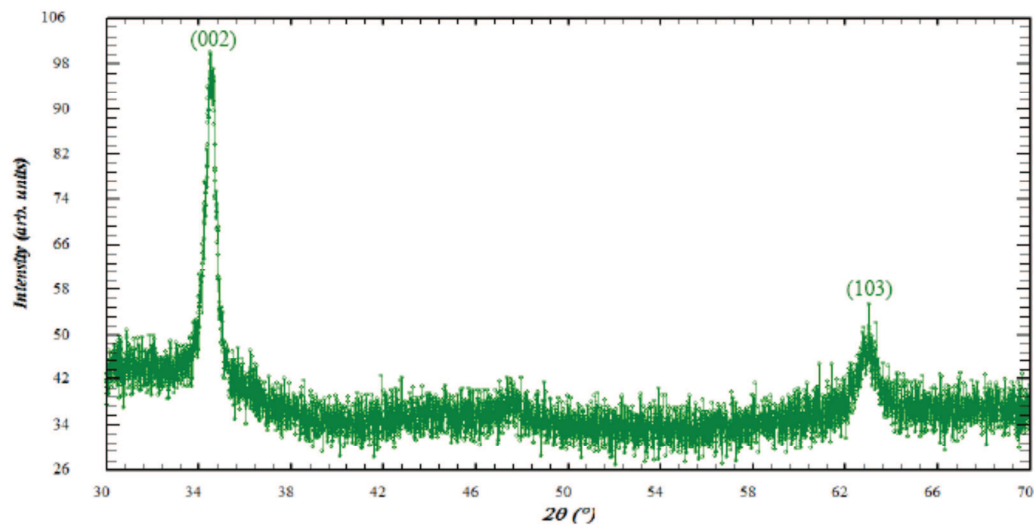


Figure IV-1-3 : Diagramme de diffraction des rayons X pour $r = 10\%$

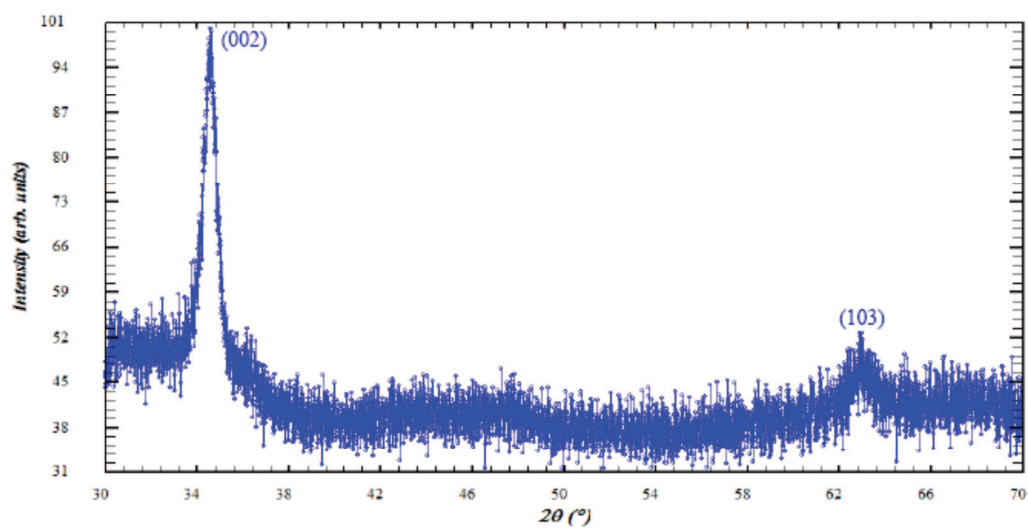


Figure IV-1-4 : Diagramme de diffraction des rayons X pour $r = 20\%$

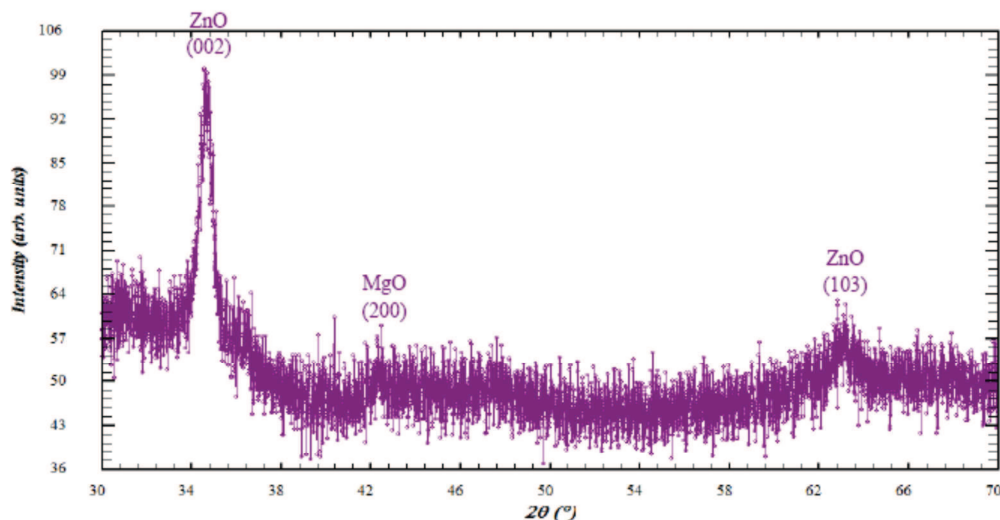


Figure IV-1-5 : Diagramme de diffraction des rayons X pour $r = 30\%$

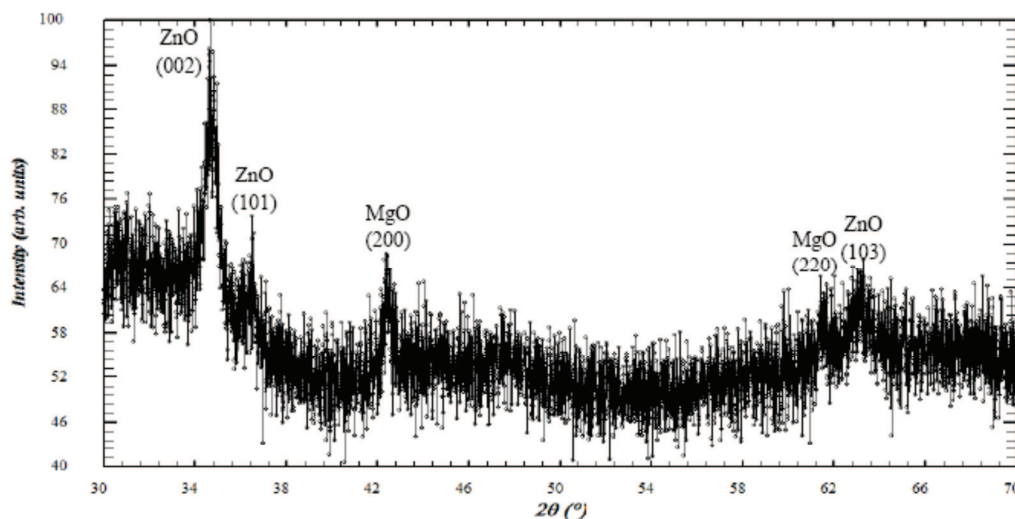


Figure IV-1-6 : Diagramme de diffraction des rayons X pour $r = 40\%$

Sur les quatre premiers diagrammes, i.e. de $r = 0\%$ à $r = 20\%$, seuls les pics de la **structure hexagonale du ZnO** (Wurtzite $P6_3mc$) apparaissent. On peut néanmoins noter la disparition progressive de deux pics intermédiaires (101) et (102). L'**orientation préférentielle** selon (002) est conservée pour tous les échantillons, y compris pour ceux à $r = 30\%$ et $r = 40\%$. Sur ces deux derniers échantillons, on peut observer la naissance de deux nouveaux pics. Selon les données cristallographiques il s'agirait de la forme Périclase de l'**oxyde de magnésium MgO**, dotée d'une maille cubique faces-centrées ($F\bar{4}3m$). On peut aussi remarquer que plus le ratio r augmente, plus les pics du ZnO sont sensiblement décalés vers les grands angles de diffraction. De même, les pics du MgO sont sensiblement décalés vers les petits angles de diffraction. Ce **shift** est dû à la coexistence des deux phases cristallines (Cf. *Figure IV-1-7*). Apparemment le pic (200) semblerait être l'orientation préférentielle du MgO Périclase. Les *Figures IV-1-7* et *IV-1-8* résument les principales informations extrapolées des diagrammes en termes de paramètres de maille et de diamètre des cristallites. Le rapport des intensités des pics ne sera pas comparé ici car les épaisseurs des échantillons étaient différentes, ce qui rend difficile l'interprétation. D'ailleurs, le rapport signal sur bruit a tendance à diminuer avec l'épaisseur de l'échantillon dès lors que le ratio r augmente.

Ratio r	ZnO Wurtzite			MgO Periclase
	c (en Å)	a (en Å)	D ₀₀₂ (en nm)	a (en Å)
r = 0 %	5,20694	3,23716	20,42	#
r = 5 %	5,19811	3,24827	20,29	#
r = 10 %	5,19374	3,24875	16,83	#
r = 20 %	5,18790	3,27398	12,76	#
r = 30 %	5,17628	3,30262	14,20	4,27657
r = 40 %	5,16904	3,24768	#	4,26282

Figure IV-1-7 : Récapitulatif des données cristallines extraites des diagrammes

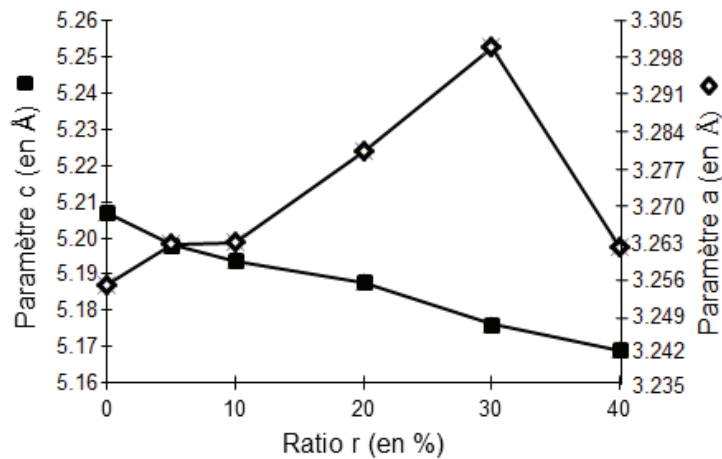


Figure IV-1-8 : Evolution des paramètres de maille du ZnO Wurtzite en fonction du ratio r

La Figure IV-1-8 met bien en relief la diminution progressive du paramètre de maille hexagonal « c » de l'oxyde de zinc dès lors que la quantité de magnésium introduite dans la couche mince augmente. Le paramètre « a » quant à lui augmente jusqu'à r = 30 % puis diminue fortement jusqu'à atteindre quasiment la valeur initiale qu'il avait à r = 0 %. Ce point contradictoire sur l'évolution du paramètre « a » s'accorde avec les observations faites précédemment sur l'apparition et la disparition progressive des différents pics de diffraction mis en évidence :

- ❖ Pour r compris entre 0 % et 30 %, le magnésium introduit dans la couche mince s'**incorpore dans la structure hexagonale** du ZnO en tant que dopant, soit par substitution d'un atome de zinc, soit en sites interstitiels.
- ❖ Pour r supérieur à 30 %, le magnésium présent dans le matériau est en quantité suffisante (limite de solubilité) pour **former sa propre maille cristalline** (Périclase). Les deux phases cristallines parviennent à coexister dans la couche mince.

Concernant l'évolution du diamètre des cristallites d'oxyde de zinc, calculées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) du ZnO, on observe un comportement similaire, à savoir une diminution progressive de ce diamètre jusqu'à la valeur de 30 % à partir de laquelle il bascule dans la tendance inverse. Néanmoins cette valeur n'est qu'une moyenne estimée. Les diamètres des cristallites réels doivent être distribués autour de cette valeur. Par conséquent, il n'est pas aussi aisé de conclure sur ce point que pour l'évolution des paramètres de maille, d'autant plus que les zones analysées ne possèdent pas la même épaisseur d'un échantillon à l'autre. De plus, on peut également avoir un élargissement des pics dû à l'optique de l'appareillage utilisé pour des diamètres de cristallites inférieurs à 1 μm .

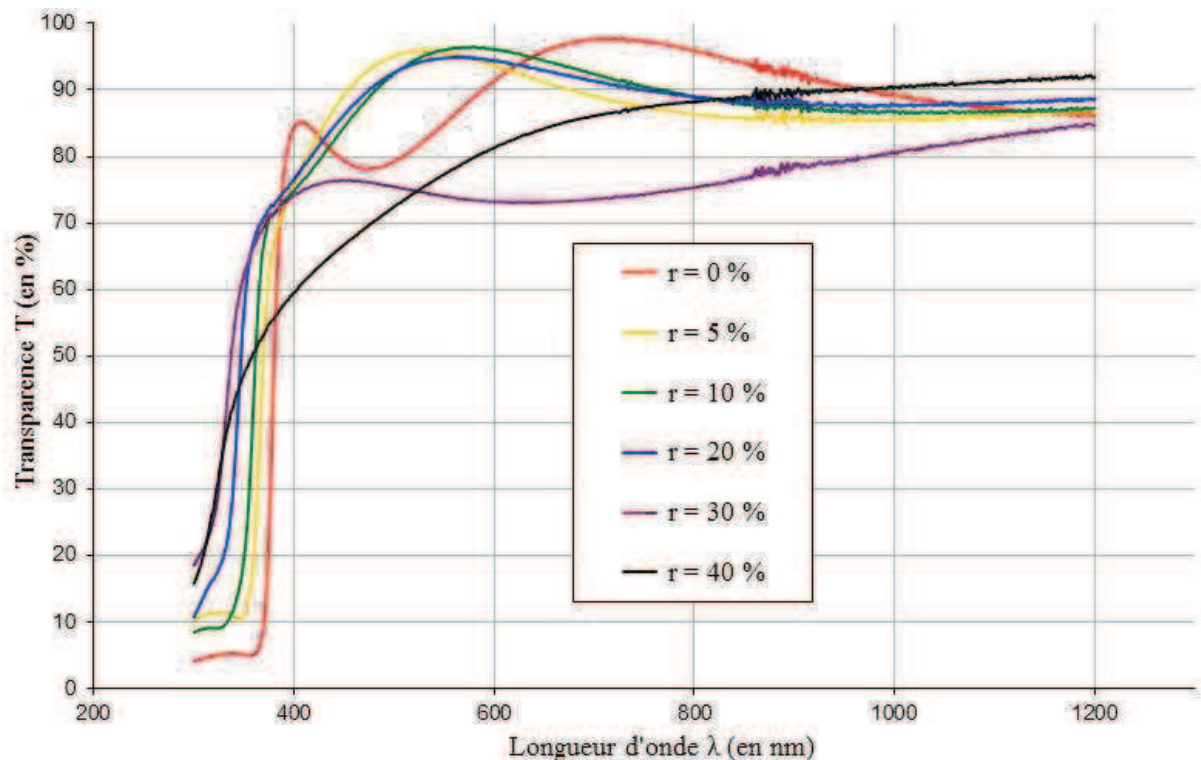


Figure IV-1-9 : Spectres de transparence des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour différents ratios r

r (%)	e (nm)	E_g (eV)	α (cm ⁻¹)
0	195	3,28	5800
5	150	3,39	6800
10	145	3,45	6600
20	135	3,60	7300
30	115	3,76	25700
40	90	3,94	27200

Figure IV-1-10 : Récapitulatif des valeurs d'épaisseurs e , d'énergies de gap E_g et des coefficients d'absorption optique α associés aux spectres de transparence réalisés

Les Figures IV-1-9 et IV-1-10 présentent les résultats de la caractérisation par spectrophotométrie et réflectométrie. Les caractéristiques optiques sont excellentes en termes de **transparence optique**, malgré un coefficient d'absorption optique moyen dans le domaine de visible qui augmente respectivement de 5800 à 7300 cm⁻¹ pour les échantillons $r = 0$ % à 20 %. On peut aussi constater que la longueur d'onde de coupure se décale d'autant plus vers les grandes énergies que le ratio r augmente. La Figure IV-1-11 nous indique d'ailleurs clairement que l'évolution de l'énergie de gap E_g selon le ratio r est **linéaire** dans le domaine exploré, ce qui nous permet à partir de notre procédé de dépôt d'obtenir une facilité de mise en œuvre de ce matériau à gap ajustable.

Sur la Figure IV-1-9 et IV-1-10, on peut aussi remarquer que les échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à $r = 30$ % et $r = 40$ % perdent nettement leurs transparences, en passant sous la barre des 80 %, et ce malgré une épaisseur traversée beaucoup moins importante. La très forte augmentation du coefficient d'absorption pour ces deux échantillons correspond à l'apparition de l'oxyde de magnésium sous sa forme cristalline et à sa coexistence avec l'oxyde de zinc,

comme cela a été mis en évidence lors de l'étude par diffraction des rayons X. Il est clair que la **compétition entre les deux phases cristallines** de chacun de ces matériaux nuit gravement aux propriétés optiques de la couche mince. L'influence de cette coexistence se traduit également au niveau des propriétés électroniques mesurées par effet Hall (*Figure IV-1-12*).

N.B. : La diminution de l'épaisseur avec l'augmentation de r rend compte d'une difficulté d'obtention des dépôts pour les valeurs de r importantes. En effet, l'apparition de la forme allotropique Périclase de l'oxyde de magnésium requiert probablement des conditions expérimentales (concentrations, température) probablement différentes de celles de l'oxyde de zinc, qui demeure le matériau matriciel majoritaire dans cette étude.

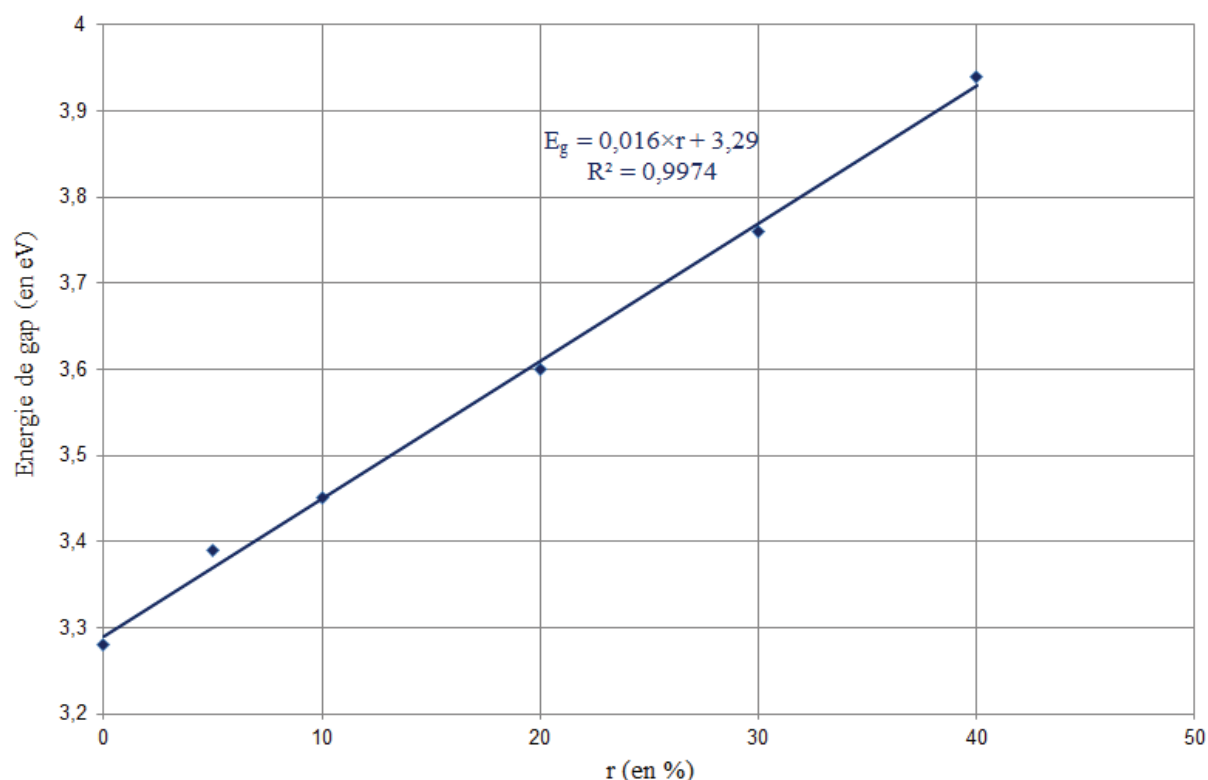


Figure IV-1-11 : Evolution de l'énergie de gap de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction du ratio r

r (%)	n (cm^{-3})	μ ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	ρ ($\Omega \cdot cm$)	σ ($S \cdot cm^{-1}$)	e (nm)
0	$9,79 \cdot 10^{+18}$	15,59	$4,16 \cdot 10^{-02}$	24,04	310
5	$7,75 \cdot 10^{+14}$	30,00	6,81	$1,47 \cdot 10^{-01}$	245
10	#	#	$4,60 \cdot 10^{+01}$	$2,17 \cdot 10^{-02}$	260
20	#	#	$1,99 \cdot 10^{+03}$	$5,03 \cdot 10^{-04}$	255
30	#	#	$2,73 \cdot 10^{+03}$	$3,66 \cdot 10^{-04}$	200
40	#	#	$7,09 \cdot 10^{+03}$	$1,41 \cdot 10^{-04}$	170

Figure IV-1-12 : Propriétés électroniques des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction des différents ratios r en masse de précurseurs

Dans un premier temps, on peut remarquer que la **résistivité ρ augmente** fortement avec le taux de magnésium présent dans la solution mère. Celle-ci est accrue de cinq ordres de grandeur entre $r = 0$ % et $r = 20$ %. Ainsi, $Zn_{1-x}Mg_xO$ est un matériau qui sera d'autant plus résistif que la quantité de magnésium sera importante, ce qui est en accord avec les

observations faites dans la littérature. [2,3,4] L'augmentation de la résistivité de la couche mince s'explique simplement par le fait que les ions Mg^{2+} , en s'incorporant dans la structure cristalline du ZnO par substitution d'un ion Zn^{2+} ou par occupation d'un site interstitiel, réduit la possibilité pour le matériau hôte de former des vacances d'oxygène et des sites interstitiels occupés par le zinc. Ce sont ces **défauts cristallins** qui sont à l'origine de la faible résistivité mesurée ($\approx 10^{-2} \Omega.cm$) de nos couches d'oxyde de zinc. De même, ces défauts cristallins auront autant de mal à se former dès lors que les deux phases cristallines ZnO et MgO coexisteront au sein de la couche mince, vu que la résistivité continue d'augmenter (moins fortement) pour $r > 30 \%$.

En revanche, l'évolution de la **mobilité μ** et du **nombre de porteurs libres n** n'ont pas pu être interprétées. En effet, l'augmentation progressive de la résistivité nous a confrontés à la limite d'utilisation de notre appareillage à effet Hall. Apparemment, l'ordre de grandeur de la mobilité serait de $10^{+1} cm^2.V^{-1}s^{-1}$ pour l'ensemble des cas. Mais au-delà de $r = 10 \%$, la résistivité trop importante des couches nous empêche d'évaluer avec précision cette valeur de μ , ainsi que celle de n qui en découle. Des mesures via un appareillage non-limité par les valeurs de résistivités seraient nécessaires pour confirmer ces bonnes valeurs.

IV-1-2 – Dépôts de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différentes températures

Pour l'étude du dépôt de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction de la température T_S imposée, nous avons fixé le **ratio r à 20 %**, parce qu'il représente le meilleur choix pour une application comme couche tampon dans un dispositif photovoltaïque au vu de ses bonnes propriétés telle que l'énergie de gap.

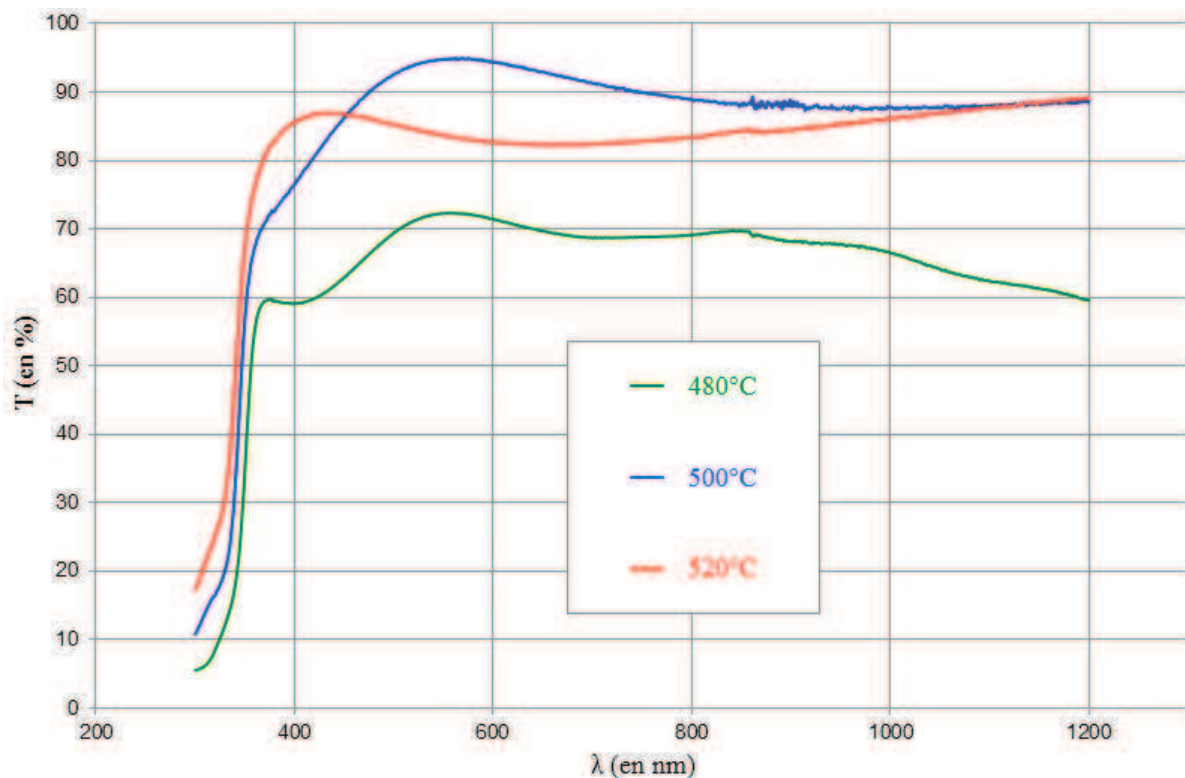


Figure IV-1-13 : Spectres de transparence de couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ synthétisées à différentes températures de dépôt ($r = 20 \%$)

T_s (en °C)	E_g (en eV)	e (en nm)	α (en cm^{-1})
480	3,58	150	25400
500	3,60	135	7300
520	3,65	85	20700

Figure IV-1-14 : Evolution des grandeurs physiques des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction de la température ($r = 20\%$)

La Figure IV-1-13 montre bien que la température $T_s = 500^\circ\text{C}$ est bien le meilleur compromis au niveau des propriétés optiques. La transparence de l'échantillon déposé à 480°C s'effondre même sous la barre des 70 %, avec un coefficient d'absorption très élevé (Figure IV-1-14), tout comme celui de l'échantillon déposé à 520°C étant donné la faible épaisseur déposée au cours du procédé. Cette **température optimale** de dépôt de 500°C était toutefois attendue (Cf. paragraphe précédent), car elle était celle du dépôt de ZnO ($r = 0\%$), qui demeure le matériau prépondérant dans la couche mince.

On peut aussi constater un léger décalage de la longueur d'onde de coupure vers le domaine ultraviolet dès lors que la température de dépôt augmente. L'augmentation de l'énergie de gap du matériau peut être attribuée à **une meilleure incorporation du magnésium** dans la couche. Cette conclusion est corroborée par les résultats de la caractérisation électronique de ces couches par effet Hall (Figure IV-1-15). En effet, malgré des propriétés optiques radicalement différentes, les propriétés électroniques des couches minces synthétisées à 500°C et 520°C sont du même ordre de grandeur. L'échantillon à $T_s = 520^\circ\text{C}$ possède même une résistivité un peu plus grande, ce qui correspond bien à l'évolution mise en évidence au paragraphe IV-1-1.

T_s (°C)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	e (nm)
480	$3,09 \cdot 10^{+03}$	$5,58 \cdot 10^{-04}$	125
500	$1,99 \cdot 10^{+03}$	$5,03 \cdot 10^{-04}$	255
520	$2,76 \cdot 10^{+03}$	$3,76 \cdot 10^{-04}$	220

Figure IV-1-15 : Evolution des grandeurs électroniques des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction de la température ($r = 20\%$)

IV-1-3 – Etude par analyse dispersive en énergie et spectrométrie de fluorescence X

Etant donné que la couche mince de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ déposée à $T_s = 500^\circ\text{C}$ pour un ratio r de 20 % est notre meilleur compromis en termes de propriétés optoélectroniques, nous avons approfondi les caractérisations sur ce type d'échantillon. Le ratio r ne représente que la proportion de précurseur contenant le magnésium dans la solution mère utilisée dans notre procédé de dépôt. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps au **taux réel de magnésium atomique** présent dans la couche mince. Pour ce faire, une étude par analyse dispersive en énergie a été effectuée (Figures IV-1-16 et IV-1-17). Le spectre analysant le substrat de verre seul révèle qu'il n'y a aucune trace de zinc, ni de magnésium, parmi les différentes **traces minérales** que l'on peut détecter (Si, B, Al, Na, Hg). Ainsi, pour les spectres couches minces analysées ($r = 0, 10$ et 20%), le rapport entre la quantité de magnésium et la somme des quantités de magnésium et de zinc nous donnera le **ratio atomique réel x** .

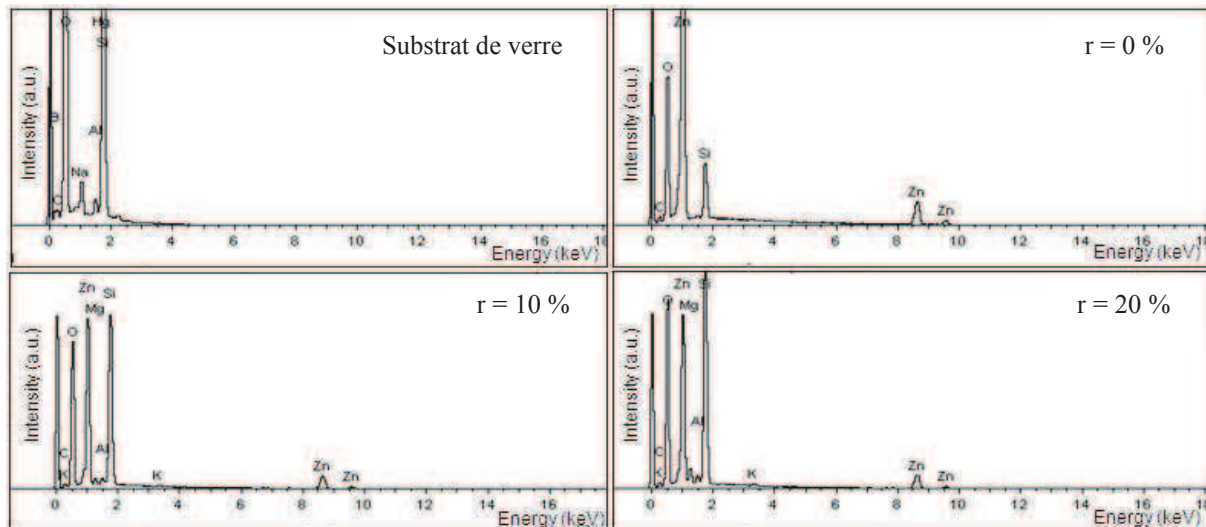


Figure IV-1-16 : Spectres obtenus par analyse dispersive en énergie

En revanche, nous ne pourrions pas conclure sur l'évolution des taux de carbone et d'oxygène dans les différents échantillons car la profondeur de pénétration interactionnelle est d'environ deux micromètres. En effet, la totalité des couches minces synthétisées ont une épaisseur inférieure au micromètre, ce qui a pour conséquence de laisser une partie du faisceau incident ($V_{acc} = 15 \text{ kV}$) interagir avec le substrat qui contient par avance des traces d'oxygène (SiO_2) et de carbone.

Sur le spectre qui correspond à $r = 0 \%$, on peut constater l'apparition des **raies $K\alpha$ et $L\alpha$ du zinc** et l'absence totale de signal en ce qui concerne le magnésium. Alors que sur les spectres qui correspondent à $r = 10 \%$ et $r = 20 \%$, on peut observer l'**apparition graduelle d'une raie $K\alpha$ du magnésium**. La *Figure IV-1-17* résume les taux atomiques réels de magnésium que l'on peut détecter dans les couches minces.

Ratio r (en %)	Stœchiométrie x (en %)
0	0
10	$8,6 \pm 1$
20	$16,1 \pm 1$

Figure IV-1-17 : Correspondance entre les valeurs en masse de précurseurs et réelles

Sur les spectres qui correspondent à $r = 10 \%$ et $r = 20 \%$, on peut aussi voir apparaître des traces qui correspondent à la **présence de potassium**. Bien que ces traces n'aient pas été détectées lors de l'analyse du substrat de verre, nous supposons que ces traces proviennent tout de même du substrat et non de pollutions inter-croisées qui pourraient émaner d'un mauvais nettoyage du réacteur ou de la pureté des précurseurs chimiques. En effet, les **traces minérales** que l'on peut trouver dans le verre ne sont pas forcément des taux fixes. De plus, l'évolution de l'épaisseur et des propriétés optiques des différentes couches minces peut influencer le spectre obtenu par absorption ou diffusion du rayonnement réémis après interactions. D'ailleurs, les résultats des analyses réalisées par **spectrométrie de fluorescence X** viennent conforter cette conclusion (*Figure IV-1-18*). Afin d'étudier l'**homogénéité spatio-chimique** des couches minces synthétisées par notre procédé de dépôt, nous avons réalisé ces caractérisations en réalisant deux types de scan : longitudinaux (selon Y) et latéraux (selon X), du bord jusqu'au centre de l'échantillon ($1 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$).

Les Figures IV-1-18 et IV-1-19 montrent les spectres normalisés de la somme du signal de fluorescence X intégré sur chacune des zones d'analyse pour le substrat de verre borosilicaté, une couche mince de ZnO ($r = 0\%$) et une couche mince de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($r = 20\%$).

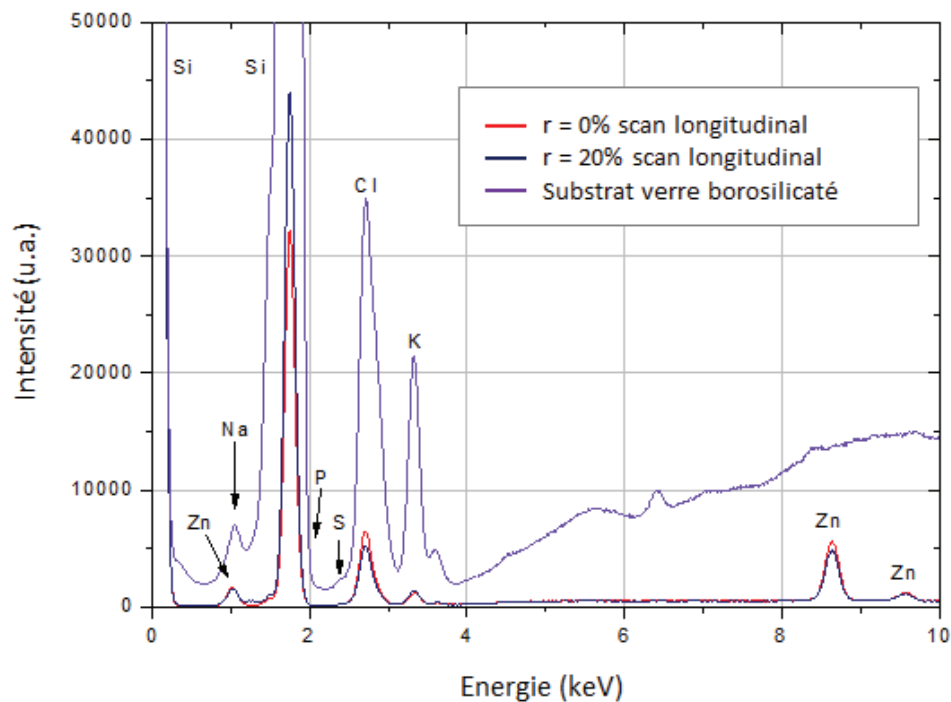


Figure IV-1-18 : Somme du signal de fluorescence X intégré sur chacune des zones d'analyse (gamme 0 à 10 keV)

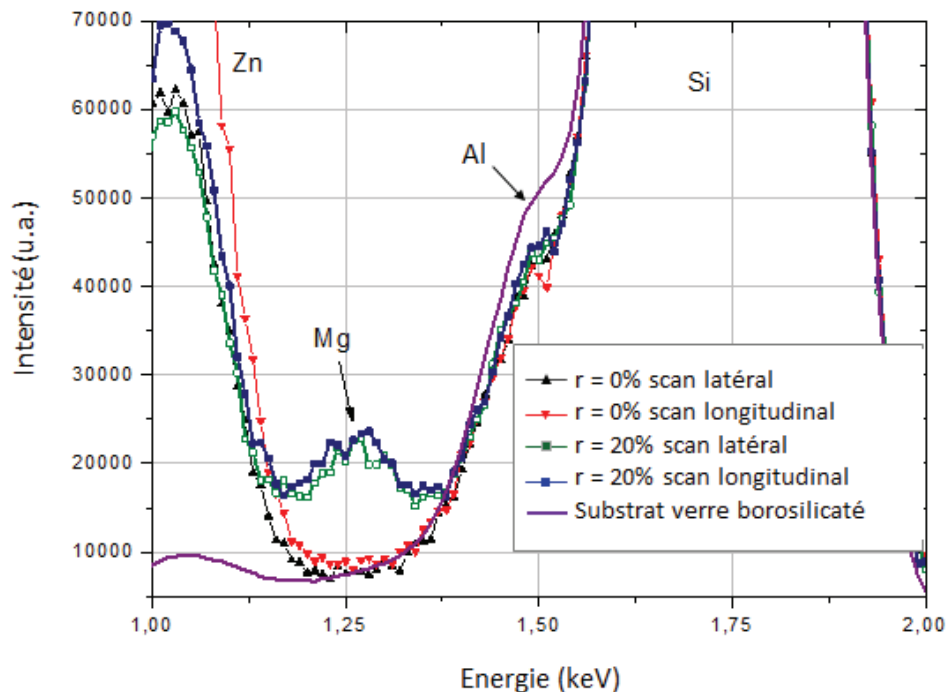


Figure IV-1-19 : Somme du signal de fluorescence X intégré sur chacune des zones d'analyse (gamme 1 à 2 keV)

La *Figure IV-1-18* montre clairement, en ce qui concerne le substrat de verre, des signaux correspondants au silicium (SiO_2), au sodium et au potassium. Tout comme pour l'analyse dispersive en énergie, elle révèle aussi l'existence de signaux liés aux **raies Ka et La du zinc**. Notons que les signaux correspondant au chlore, au phosphore et au soufre proviennent d'un **support plastique** placé sous les échantillons analysés. Afin de mettre en évidence la présence du magnésium dans l'échantillon à $r = 20\%$, la *Figure IV-1-19* montre le même spectre dans une gamme d'énergie plus restreinte. On peut observer un léger pic lié à la **raie Ka du magnésium** pour cet échantillon.

Bien que le signal lié à la présence de traces d'aluminium semble varier sensiblement d'un échantillon à l'autre, de même que l'intensité du pic lié à la présence de zinc, cette variation n'est pas interprétable pour les mêmes raisons qu'en analyse dispersive en énergie. De manière générale, l'intensité des pics obtenus n'est pas comparable dans cette étude car la structure (composition, épaisseur) des couches minces n'est pas identique.

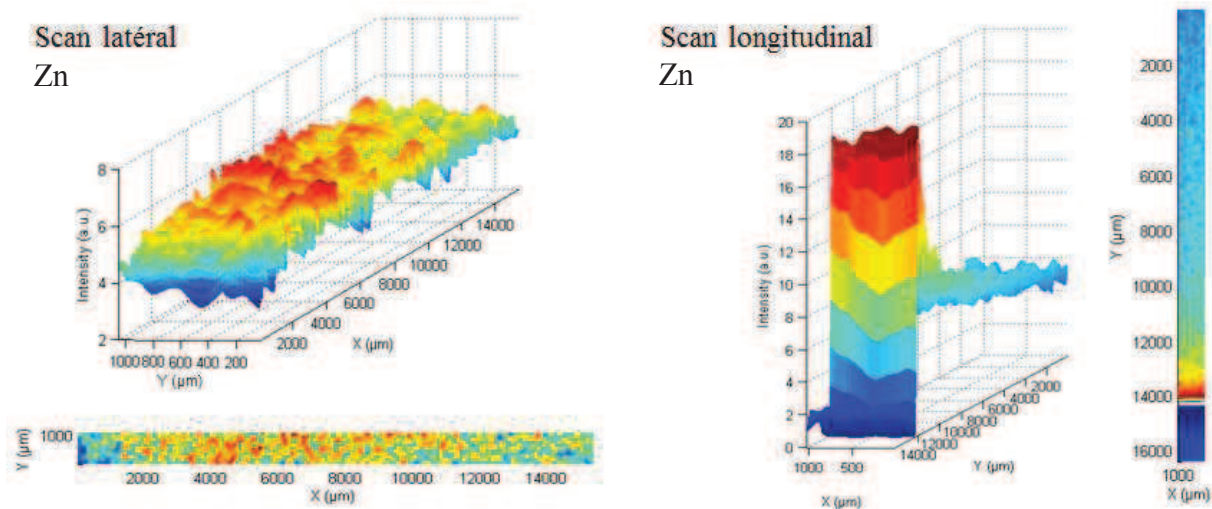


Figure IV-1-20 : Distributions spatiales du zinc pour l'échantillon de ZnO ($r = 0\%$) (Fluorescence X)

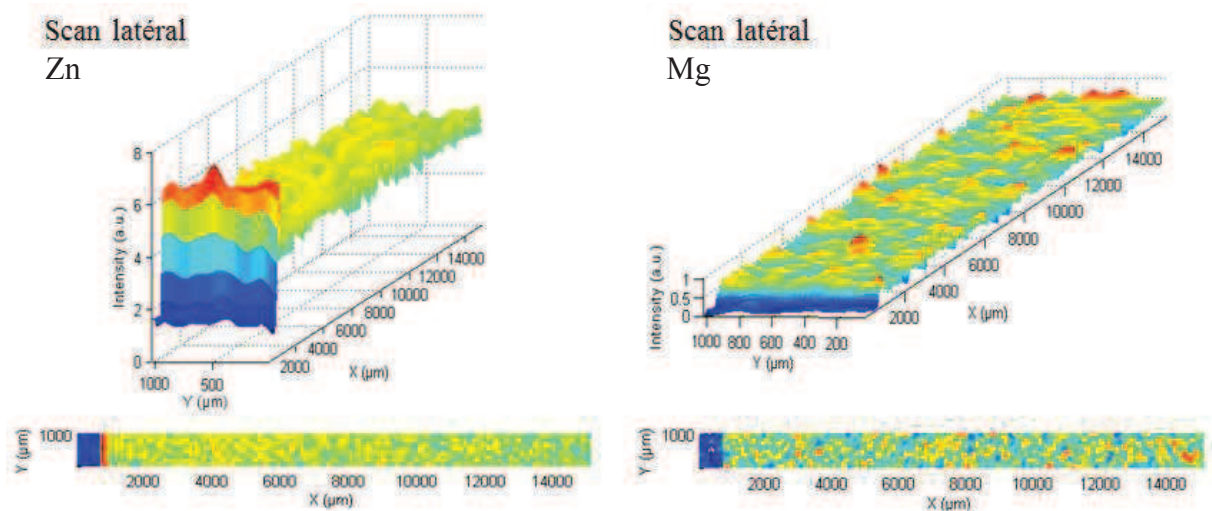


Figure IV-1-21 : Distributions spatiales latérales du zinc (gauche) et du magnésium (droite) pour l'échantillon de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($r = 20\%$) (Fluorescence X)

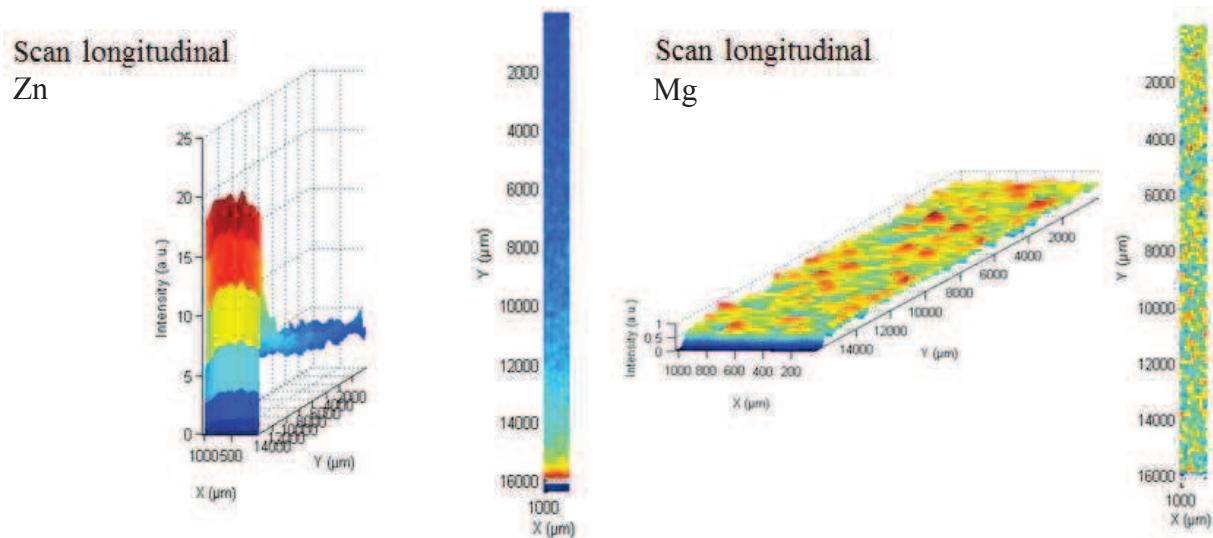


Figure IV-1-22 : Distributions spatiales longitudinales du zinc (gauche) et du magnésium (droite) pour l'échantillon de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($r = 20\%$) (Fluorescence X)

Les Figures IV-1-20, IV-1-21 et IV-1-22 permettent de conclure quant à **la bonne homogénéité spatio-chimique des éléments zinc et magnésium** des deux couches minces étudiées ($r = 0$ et 20%). L'existence de distributions, notamment sur les scans longitudinaux, a pour origine deux faits expérimentaux lors de la mesure :

- L'origine ($X = 0$; $Y = 0$) des scans est toujours pris hors échantillon, ainsi les premières centaines de micromètres minorent le signal par une intensité nulle.
- Les mesures par spectrométrie de fluorescence X mettent en évidence un **effet bord** important, qui s'oriente dans le même sens que le gradient d'épaisseur déjà décrit précédemment (Cf. paragraphe III-2-2, p. 118).

On peut aussi remarquer que l'homogénéité de la répartition du magnésium est plus nette que celle du zinc. En effet, la répartition spatiale du zinc, en particulier sur les scans latéraux présentent tout de même un profil légèrement parabolique avec un peu plus de signal au cœur de l'échantillon que sur les extérieurs en faisant abstraction des distributions. Ce fait pourrait être dû à une petite surépaisseur au cœur de l'échantillon dans le sens latéral que l'on peut également discerner sur la Figure III-2-10 du chapitre précédent.

IV-1-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats

Afin d'obtenir un film mince de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pouvant être utilisé comme tout ou partie d'une couche tampon sans cadmium pour les cellules solaires à base de CIGS, la littérature du domaine indique que son énergie de gap doit pouvoir être ajustable dans un domaine compris **entre $x = 0,15$ et $x = 0,30$** afin d'obtenir des caractéristiques J-V intéressantes.^[5] L'évolution de l'énergie de gap en fonction de l'apport en magnésium est souvent reportée comme étant linéaire pour des valeurs de x suffisamment faibles^[2,3,5,6,7,8], ce qui est également le cas pour nos couches minces synthétisées (Cf. Figures IV-1-11 et IV-1-17). Pour ces mêmes travaux, les résultats obtenus en terme de cristallinité s'accordent également avec ceux mis en évidence dans cette étude, notamment avec la réduction du paramètre de maille hexagonale « c » et la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du taux de magnésium. En revanche, ces travaux ne présentent pas l'évolution du paramètre « a », qui dans notre étude suit et traduit **l'évolution cristalline** des échantillons.

Non contente d'égaliser les propriétés cristallines et d'ajustement de l'énergie de gap obtenues par les autres méthodes de dépôts (PLD ^[6], ALD ^[7], Sputtering ^[2] et Spray pyrolyse ^[8]), notre meilleure couche mince de **Zn_{0,84}Mg_{0,16}O** possède d'**excellentes propriétés optiques en terme de transparence** (environ 88% dans le visible), relayant au second rang la technique de spray pyrolyse classique ^[4] ^[9] et concurrençant la technique de pulvérisation cathodique. ^[2] Cet avantage est complété par une **mobilité électronique importante** ($10^{+1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), équivalente à celles rencontrées en spray pyrolyse classique, ^[8] et par un **nombre de porteurs libres n modéré**, environ 10^{+15} cm^{-3} (valeurs à confirmer). Ainsi, une couche mince de Zn_{0,84}Mg_{0,16}O synthétisée par Spray CVD assisté par rayonnement infrarouge se positionne comme un concurrent très sérieux en vue d'un usage comme couche tampon pour les cellules photovoltaïques de type CIGS.

IV-2 – Couches minces de sulfure de zinc ZnS

A travers ce paragraphe, nous allons étudier le dépôt et la caractérisation des couches minces de **sulfure de zinc ZnS** déposées à partir du **réacteur primaire** tel qu'il est décrit dans le *paragraphe III-2-1*. Deux études ont été entreprises : une en utilisant la concentration de précurseur en tant que variable (T_S fixe), l'autre en prenant la température T_S comme variable pour une concentration en précurseur fixe. Une perspective d'étude du dépôt de ZnO_xS_{1-x} sera également détaillée dans le dernier paragraphe.

IV-2-1 – Etude du dépôt de ZnS en fonction de la concentration en précurseurs

Comme cela avait été précisé dans le *paragraphe II-3-2*, la mise en solution du di-éthyl-di-thio-carbamate de zinc (précurseur chimique) nous confrontait à des problèmes de **solubilité** et de **décantation**. Afin de pallier à une éventuelle pollution de la tête d'injection par du précurseur non-solubilisé, voir par des agrégats de ces particules de précurseurs, nous avons ajouté, pour tous les dépôts de ZnS entrepris, un **filtre** sur la ligne d'admission du liquide dans l'Atokit. Ce filtre amovible, de type crépine, permettait de stopper toutes les particules dont le diamètre était supérieur à 10 μm sans générer de pertes de charges.

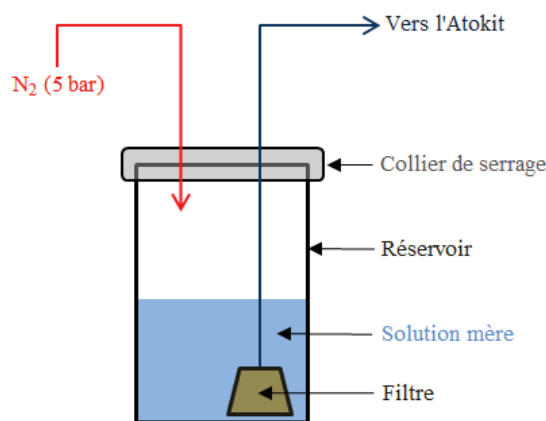


Figure IV-2-1 : Positionnement du filtre sur la ligne d'admission du liquide

Pour cette première étude dont la variable est la **concentration en précurseur**, nous avons imposé les conditions expérimentales traditionnelles (Cf. *paragraphe III-2-3*, p. 121). La température de dépôt retenue sera $T_S = 480^\circ C$ car selon les données dont nous disposons, elle sera probablement proche de la température optimale de dépôt. Les résultats des caractérisations par spectrophotométrie sont présentés sur la *Figure IV-2-2*.

Il faut noter que la concentration maximale testée est de 0,06 M. En effet, pour les solutions mères synthétisées de 0,02 mol.L⁻¹ et 0,06 mol.L⁻¹, la durée au bout de laquelle la solution commençait à décanter était d'environ 6 à 7 minutes. Ceci-dit, cette décantation demeurerait limitée. Pour les concentrations supérieures, la décantation était immédiate et beaucoup moins limitée. Etant donné que la durée d'injection de l'aérosol pendant le dépôt était fixée à 20 minutes, nous n'avons pas utilisé ce type de solutions. Les résultats de la *Figure IV-2-2* montrent que l'échantillon réalisé à partir d'une **concentration de 0,06 M** possède une meilleure transparence optique moyenne dans le domaine visible (85 %) que celui à 0,02 M (80 %). De plus, l'action de la **longueur d'onde de coupure** est beaucoup plus prononcée pour ce même échantillon alors que celle-ci semble identique pour les deux échantillons.

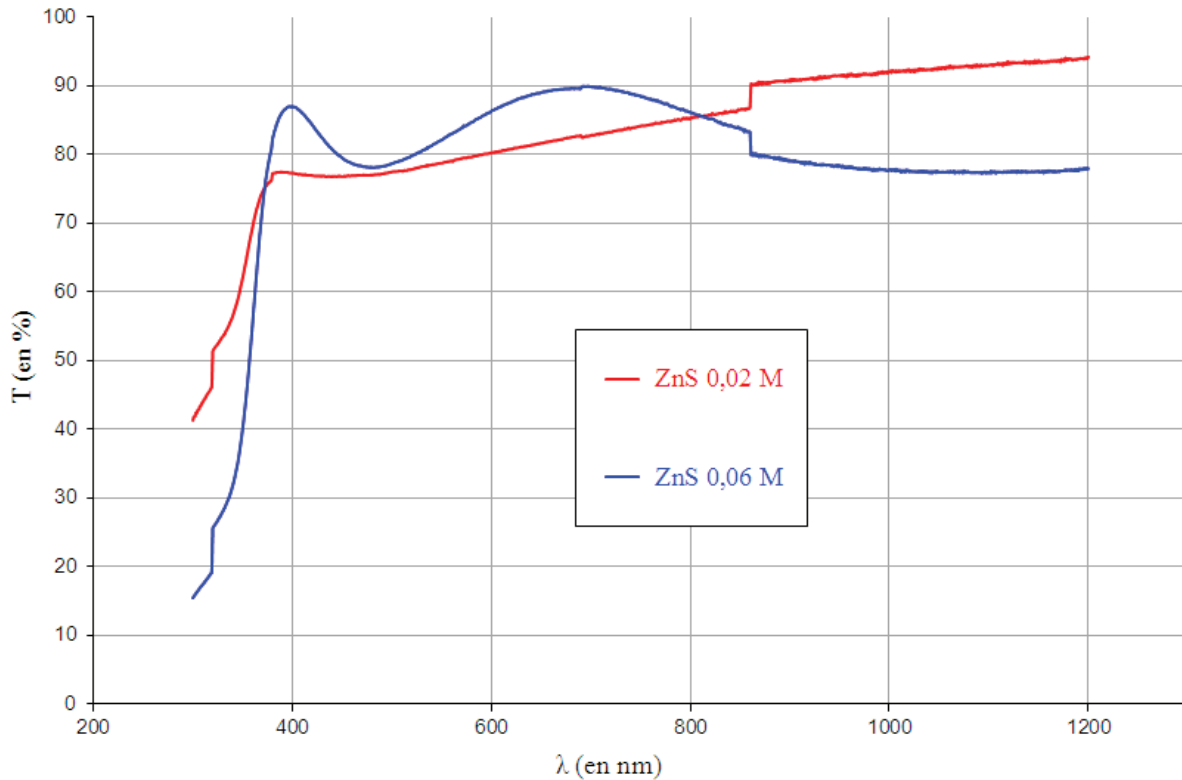


Figure IV-2-2 : Spectres de transparence T en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes concentrations en précurseurs

La Figure IV-2-3 confirme cette tendance, avec une **épaisseur déposée** e (en nm) beaucoup plus importante pour l'échantillon à 0,06 M dans la zone d'analyse spectrophotométrique et surtout un coefficient d'absorption optique moyen dans le visible deux fois moins élevé. Ainsi, une concentration de 0,06 mol.L⁻¹ pour la solution mère semble être le meilleur compromis entre la maîtrise du phénomène de décantation et la maîtrise de la vitesse et de la qualité du dépôt. Nous remarquerons que les échantillons étaient **résistifs** et qu'ils n'ont, par conséquent, délivré aucun résultat en caractérisation par effet Hall.

	ZnS 0,02 M	ZnS 0,06 M
E_g (en eV)	3,56	3,59
α (en cm ⁻¹)	12900	5000
e (en nm)	170	335

Figure IV-2-3 : Tableau récapitulatif des grandeurs optiques associées aux spectres de transparence des échantillons

N.B. : Les caractérisations par diffraction des rayons X, afin de s'assurer de la nature chimique et cristalline du matériau (ZnS) n'ont été entreprises que pour l'étude suivante, i.e. à différentes températures de dépôts (paramètre clef), puisqu'on y retrouvera l'échantillon déclaré optimal de l'étude en concentration.

IV-2-2 – Sulfure de zinc déposé à différentes températures

A partir des résultats précédents, nous avons synthétisé différents échantillons de ZnS en couches minces déposées à différentes **températures de dépôt** T_s (en °C). La concentration en précurseur conservée est celle qui promouvait les meilleurs résultats lors de l'étude

précédente, à savoir $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats en termes de propriétés cristallographiques sont présentés ci-dessous.

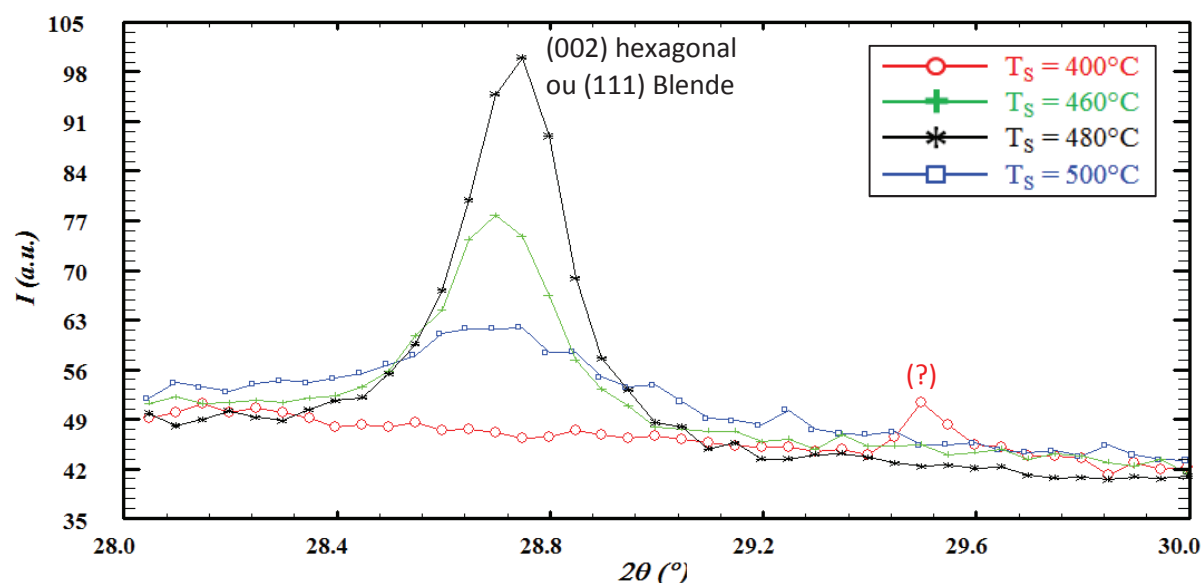


Figure IV-2-4 : Spectres de diffraction des rayons X pour des échantillons de ZnS déposés à différentes températures de dépôt

T_s (en °C)	Paramètre hexagonal c (en Å)	Paramètre Blende a (en Å)
400	#	#
460	6,21811	5,38505
480	6,20752	5,37587
500	6,20752	5,37587

Figure IV-2-5 : Evolution du paramètre de maille du ZnS pour les deux cas allotropiques envisagés (hexagonal et Blende)

La Figure IV-2-4, qui correspond aux différents diagrammes par diffraction des rayons X réalisés, ne révèle l'existence que d'un seul pic, ce qui rend difficile l'identification de la cristallinité du matériau. Quoiqu'il en soit, nous avons la confirmation que le matériau est bien du **sulfure de zinc ZnS**, soit sous sa forme **hexagonale** (pic (002)), soit sous sa forme dite **Blende** (pic (111)). L'existence de la couche mince déposée à $T_s = 400^\circ\text{C}$ n'était pas confirmée macroscopiquement parlant, elle ne l'est pas plus sur le diagramme obtenu puisque le pic lié au ZnS disparaît, ou bien semble se décaler fortement vers les grands angles ($2\theta \approx 29,5^\circ$).

Si l'on se réfère aux résultats présentés dans la littérature, ^[10] en opérant à **pression ambiante**, on obtient traditionnellement la forme hexagonale du ZnS ($P6_3mc$) pour des températures supérieures ou égales à 1000°C . Pour des températures de dépôt inférieures à cette valeur, on rencontre très souvent la **forme cubique** (Blende $F\bar{4}3m$) du sulfure de zinc. Etant donné que notre réacteur primaire est à pression quasi-atmosphérique (0,6 bar), tout nous porterait à croire que le ZnS de type Blende est la forme allotropique que nous avons obtenu.

La *Figure IV-2-5* résume l'évolution du paramètre de maille extrapolé des diagrammes de diffraction. Celui-ci a été calculé pour les deux formes allotropiques : Blende (paramètre a) et hexagonale (paramètre c uniquement). Celui-ci augmente et se stabilise très sensiblement avec la température de dépôt. Il faut noter que les paramètres de maille traditionnellement obtenus pour le ZnS oscillent autour des valeurs suivantes :

- $c \approx 6,234 \text{ \AA}$ pour la maille hexagonale
- $a \approx 5,409 \text{ \AA}$ pour la maille cubique

Le fait que les paramètres de maille calculés à partir de nos diagrammes soient plus petits pourrait provenir d'un **léger degré d'oxydation** de nos couches, l'atome d'oxygène ayant un rayon atomique plus petit que celui du soufre. Cette substitution éventuelle du soufre par de l'oxygène pourrait être due à la **diffusion d'atomes d'oxygène** provenant du **substrat de verre borosilicaté** (SiO_2).

Si l'on s'intéresse désormais aux propriétés optiques de ces couches, on peut se rendre compte que l'échantillon déposé à $T_s = 480^\circ\text{C}$ possède la meilleure transparence optique (*Figure IV-2-6*) et un coefficient d'absorption optique moyen dans le visible plus bas d'un ordre de grandeur comparé aux autres (*Figure IV-2-7*). C'est également cet échantillon qui possède l'épaisseur la plus importante dans la région d'analyse, donc **une meilleure vitesse de dépôt**. La totalité des échantillons possèdent la même énergie de gap. Les variations de 0,01 à 0,02 eV peuvent être attribuées à la présence des distributions au moment du changement de photodiodes lors de la mesure à $\lambda = 320 \text{ nm}$ qui perturbent l'évaluation de cette énergie de gap lors de l'application de la relation de Tauc (Cf. *paragraphe II-2-1*). Cependant, de tous les échantillons, celui déposé à $T_s = 480^\circ\text{C}$ demeure celui dont la longueur d'onde de coupure λ_c s'exprime le plus avec un signal optique en transparence descendant sous la barre des 30 %.

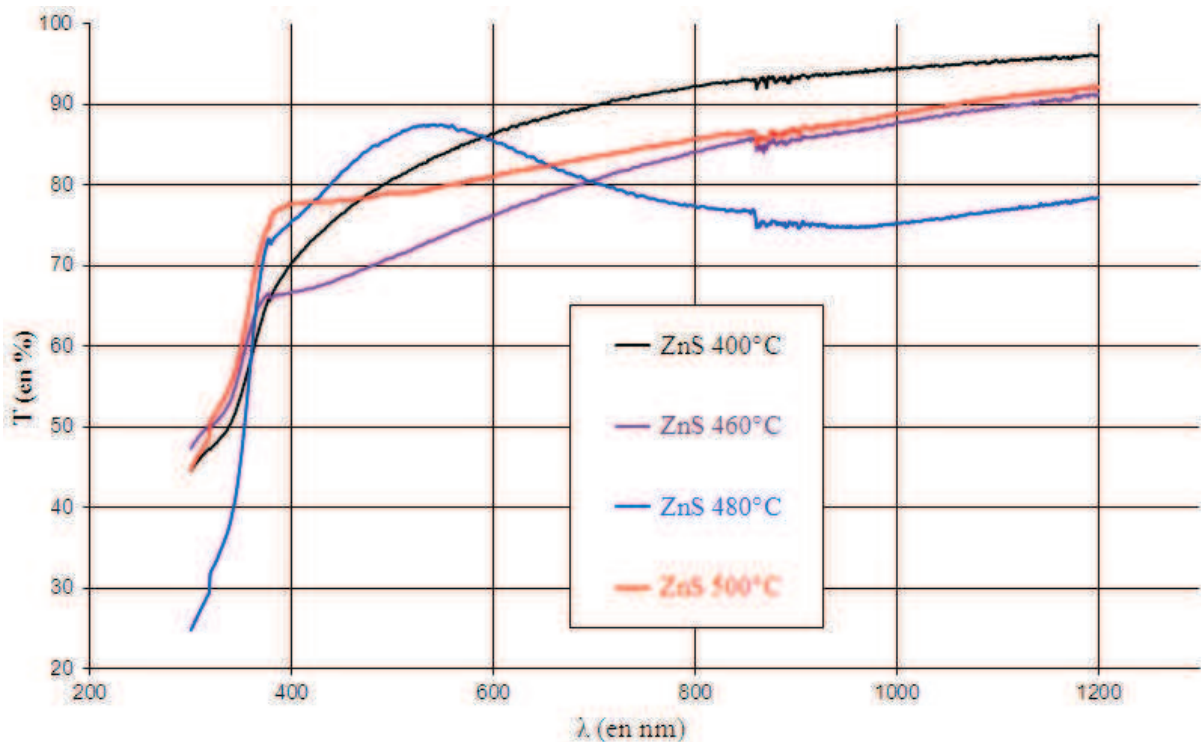


Figure IV-2-6 : Spectres de transparence optique en fonction de la longueur d'onde des échantillons de sulfure de zinc pour différentes températures de dépôt

T_s (en °C)	e (en nm)	α (en cm^{-1})	E_g (en eV)
400	> 50 nm	33400	3,58
460	170	16400	3,58
480	275	7100	3,60
500	190	10900	3,60

Figure IV-2-7 : Principales propriétés physiques des différents échantillons de ZnS pour différentes températures de dépôt

Les couches minces étant toujours aussi résistive que dans l'étude précédente, les caractérisations par effet Hall n'ont pas donné de résultats exploitables. Cependant, le matériau ZnS intrinsèque a toujours été de type N. Ainsi, la couche mince de ZnS synthétisée pourrait être utilisée comme couche tampon dans un dispositif photovoltaïque à base de CIGS. ^[5] En réalité, comme on l'a vu dans le *chapitre II*, ce matériau est rarement utilisé tel quel dans ce type de cellules solaires (propriétés inadaptées ^[11]), mais plutôt comme matériau à jonctions PN pour la réalisation de photodiodes émettant dans le domaine spectral bleu. ^[12] L'application la plus intéressante à partir d'une telle couche vient par l'oxydation partielle du ZnS dans le but de créer un **matériau à gap ajustable** (Cf. *chapitre I* et *II*) $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$. Malheureusement, les expérimentations concernant le développement de ce matériau n'ont pas pu être réalisées car le réacteur primaire a ensuite été renvoyé auprès de l'industriel Annealsys pour effectuer les modifications qui nous conduiront à développer le nouveau dispositif décrit au *paragraphe III-2-3*. En effet, le meilleur compromis que nous avons en terme de concentration (0,06 M) n'était pas suffisant avec le nouveau dispositif pour rééditer ce type de dépôt car cette concentration était trop faible (Cf. *paragraphe III-2-2*, p. 113).

IV-2-3 – Perspectives d'étude pour le $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$

Bien que nous ne soyons pas parvenu à trouver une configuration géométrique spécifique qui nous aurait permis de synthétiser le sulfure de zinc à partir du nouveau dispositif, nous avons tout de même posé les bases de l'étude du dépôt de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ par ce type de procédé. En effet, la **validation du procédé** pour ce type de dépôt a été faite par l'étude décrite dans le paragraphe précédent. Le protocole expérimental suivant était celui envisagé pour le dépôt de couches minces de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ si toutefois davantage de temps nous avait permis de trouver la **configuration géométrique différente** qui nous a fait défaut pour cela.

On a vu dans le *paragraphe II-1-4* que les voies de synthèse du $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ étaient peu nombreuses, les principales étant les procédés ALD (Atomic Layer Deposition) et CBD (Chemical Bath Deposition), et très récemment le procédé PLD (Pulsed Laser Deposition). Afin de réaliser notre propre procédé de synthèse par spray CVD assisté par rayonnement infrarouge, nous nous sommes inspirés du procédé ALD qui consiste à **cycler le passage des différents précurseurs** gazeux utilisés. L'idée désormais n'est plus d'utiliser une mais **deux têtes d'injection** de type Atokit. La première serait alimentée comme si elle était vouée à réaliser un dépôt de ZnO, dont nous avons la maîtrise, la seconde serait alimentée comme si elle était vouée à réaliser un dépôt de ZnS, dont nous avons également la maîtrise. Ainsi nous aurions la génération non pas d'un mais de deux aérosols différents, l'un contenant les précurseurs nécessaires à la croissance de ZnO, l'autre à la croissance du ZnS. Etant donné que la fréquence d'injection f_0 , ainsi que les temps d'ouvertures des électrovannes, étaient les mêmes pour le dépôt de ces deux matériaux, il suffirait simplement de **séquencer** l'action des deux têtes l'une par rapport à l'autre (**alimentation double-aérosol**).

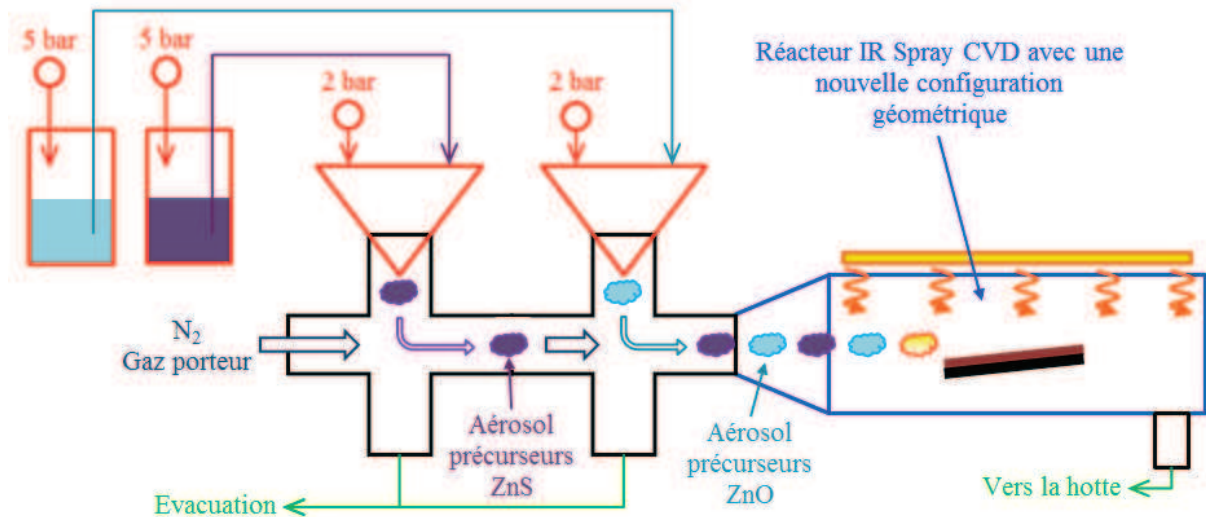


Figure IV-2-8 : Principe de l'alimentation double-aérosol (schéma simplifié)

Les températures optimales de dépôts étant de $500^{\circ}C$ pour l'oxyde de zinc et de $480^{\circ}C$ pour le sulfure de zinc, la température à imposer au susceptible serait logiquement $T_s = 490^{\circ}C$. L'utilisation de deux têtes d'injection pour réaliser du $ZnO_{1-x}S_x$ dégage deux avantages d'un point de vue chimique pour notre procédé :

- La possibilité de travailler avec des **solutions mères connues** et déjà expérimentées. La mise en solution des deux précurseurs aurait été problématique (réactions parasites), d'autant plus que le mésitylène et le méthanol utilisés dans chacune des solutions comme solvant ne sont pas miscibles.
- La séparation par le **séquençage des nuages d'aérosols** générés, évitant ainsi de nouvelles réactions parasites en phases gazeuses au moment de l'atteinte du substrat.

IV-2-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats

L'objectif principal de cette étude était de pouvoir réaliser des couches minces de ZnS à partir de l'association d'une technique de spray avec le **précurseur organométallique di-éthyl-di-thio-carbamate de zinc**. En effet, la technique de spray pyrolyse traditionnelle n'avait jusque-là comme précurseur (zinc) que le di-chlorure de **zinc** $ZnCl_2$, ^[13,14,15] un précurseur **corrosif**. Nous ne parlerons pas ici de spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge en ce qui concerne notre technique de dépôt car nous n'avons pas étudié l'absorbance de la solution mésitylène/additif/précurseur dans le domaine proche infrarouge (Cf. *paragraphe III-3-3*). En effet, si celle-ci ne rendait compte de peu ou d'aucune absorption dans le domaine spectral compris entre 400 et 2500 nm, alors notre procédé de dépôt se retrouverait purement et simplement dans une configuration de spray pyrolyse classique (mode de chauffage conductif).

Quel que soit le cas envisagé, la réalisation des couches de ZnS par notre procédé à partir d'un tel précurseur est une **innovation** importante, car le di-éthyl-di-thio-carbamate de zinc n'avait été employé que dans des procédés CVD classiques, travaillant à basses pressions et non à pression atmosphérique. ^[16] De même, la **vitesse de dépôt** obtenue par notre procédé est très attractive comparée à celles obtenues pour les autres procédés opérant à pression atmosphérique (CBD, Sol-Gel) ou faisant appel aux technologies du vide (*Figure IV-2-9*).

Type de procédé	$v_{\text{dépôt}}$ (en $\text{\AA.s}^{-1}$)	Référence
Dip-coating	0,15	[17]
CBD	0,16	[18]
Spray-CVD IR	1,20	#
CBD	1,50	[11]
Evaporation sous vide	13,0	[19]
OM-CVD	15,0	[20]

Figure IV-2-9 : Comparaison des vitesses de dépôts obtenues pour différents procédés de synthèse de couches minces de ZnS

Outre les avantages émanant de notre procédé de dépôts (Cf. *paragraphe III-1-5, p. 106*), les propriétés obtenues en termes de cristallinité, d'énergie de gap et de **transparence optique** dans le domaine visible (environ 80 %) égalent celles avancées par les procédés les plus répandus pour la synthèse de ZnS en couches minces (CBD, ^[11,12,18,21] Sputtering ^[22]). Du point de vue optique, les propriétés de transparence dans le domaine visible obtenues par spray pyrolyse à base de ZnCl_2 ^[13,15] oscillent entre 60 % et 70 %, ce qui nous porte à croire que l'aspect spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge de notre procédé s'est exprimé au niveau de la réaction CVD. Enfin l'**aspect résistif** de nos couches, ayant rendu impossible l'étude par effet Hall, semble s'accorder avec les observations faites dans la littérature, ^[14,17,22] avec des valeurs de résistivité électroniques réparties entre 10^{+4} et $10^{+7} \Omega.\text{cm}$.

IV-3 – Conclusion du chapitre IV

Par le biais des différentes études entreprises et résumées dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'**aspect compétitif de la technique de dépôt** utilisée pour l'élaboration de couches tampons en vue d'applications aux cellules photovoltaïques de type CIGS.

Les **couches de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$** synthétisées exhibent d'excellentes propriétés optiques ainsi qu'une très bonne homogénéité chimique. Les propriétés cristallines et électroniques sont équivalentes à celles rencontrées dans la littérature en ce qui concerne les autres techniques de dépôts. Les différentes études ont permis de définir les paramètres optimaux de dépôt, à savoir une température de dépôt de 500°C et une concentration de 20 % en masse de précurseurs de magnésium.

En ce qui concerne les couches tampons de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$, leur élaboration a été handicapée par l'impossibilité de travailler avec des aérosols faiblement concentré en précurseurs chimiques dans la nouvelle géométrie du réacteur développée. Néanmoins, la réalisation de **couches minces de ZnS** à partir d'un précurseur original et inédit dans les techniques sprays a été rendue possible. De plus, les bases de l'élaboration de couches de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ ont été posées via un dispositif dédoublé.

Dans les deux cas, les résultats obtenus positionnent la technique de dépôt spray-CVD assistée par rayonnement infrarouge comme un **excellent compromis** entre les techniques à bas coût (sol gel) et les procédés faisant appel aux technologies du vide. Notre technique surclasse d'ailleurs la technique spray-pyrolyse classique, qui utilise un mode de chauffage conductif.

IV-4 – Bibliographie du chapitre IV

- [1] J. Garnier (2009), **Elaboration de couches minces d'oxydes transparent conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques**, Thèse, Arts & Métiers ParisTech (ENSAM)
- [2] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa (2000), **Preparation of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films by radio frequency magnetron sputtering**, Thin Solid Films 372 173-176
- [3] K.T.R. Reddy, P. Prathap, N. Revathi, A.S.N. Reddy, R.W. Miles (2009), **Mg-composition induced effects on the physical behavior of sprayed $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films**, Thin Solid Films 518 1275-1278
- [4] A. Kaushal, D. Pathak, R.K. Bedi, D. Kaur (2009), **Structural, electrical and optical properties of transparent $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanocomposite thin films**, Thin Solid Films 518 1394-1398
- [5] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot, M. Powalla (2009) **The $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})/\text{ZnMgO}$ Buffer in Thin-Film $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$ -Based Solar Cells Part II: Magnetron Sputtering of the ZnMgO Buffer Layer for In-Line Co-Evaporated $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells**, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17:479-488
- [6] A. Kaushal, D. Kaur (2009), **Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanocomposite thin films**, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 193-198
- [7] J. Pettersson, C. Platzer-Björckman, M. Edoff (2009), **Temperature-dependent Current-voltage and Lightsoaking Measurements on $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with ALD- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Buffer layers**, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17:460-469
- [8] H. Nishinaka, Y. Kamada, N. Kameyama, S. Fujita (2010), **Growth characteristics of single-crystalline ZnMgO layers by ultrasonic spray assisted mist CVD technique**, Phys. Status Solidi B 247, No. 6, 1460-1463
- [9] M. Sahal, B. Mari, M. Mollar, F.J. Manjón (2010), **$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films deposited by spray pyrolysis**, Phys. Status Solidi C 7, No. 9, 2306-2310
- [10] Z.Z. Zhang, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, C.X. Chan, Y.M. Lu, Y.C. Liu, B.H. Li, D.X. Zhao, B. Yao, X.W. Fan (2006), **The growth of single cubic phase ZnS thin film on silica glass by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition**, Thin Solid Films 513 114-117
- [11] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, J. Klaer (2008), **Study of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ solar cells, with chemically deposited buffer layers from acidic solutions**, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 302-306
- [12] R. Sahraei, G. Motedayen Aval, A. Goudarzi (2008), **Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route**, Journal of Alloys and Compounds 466 488-492

- [13] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket (2009), **Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray**, Thin Solid Films 518 1082-1084
- [14] I. Akyuz, S. Kose, F. Atay, V. Bilgin (2007), **Some physical properties of chemically sprayed $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ semiconductor films**, Materials Science in Semiconductor Processing 10 103-111
- [15] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède (2001), **Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis**, Materials Chemistry and Physics 68 175-179
- [16] N.H. Tran, R.N. Lamb, G.L. Mar (1999), **Single source chemical vapour deposition of zinc sulphide thin films film composition and structure**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 155 93-100
- [17] P.P. Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe, A.A. Patil (2009), **Structure, surface morphological and opto-electronic properties of zinc sulphide thin films deposited by dip method**, Applied Surface Science 256 81-84
- [18] Z.Q. Li, J.H. Shi, Q.Q. Liu, Z.A. Wang, Z. Sun, S.M. Huang (2010), **Effect of $[\text{Zn}]/[\text{S}]$ ratios on the properties of chemical bath deposited zinc sulphide thin films**, Applied Surface Science 257 122-126
- [19] M. Ashraf, S.M.J. Akhtar, Z. Ali, A. Qayyum (2011), **The influence of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnS thin films**, Semiconductors Vol. 45, No. 5, 699-702
- [20] H. Kashani (1996), **Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors**, Thin Solid Films 288 50-56
- [21] S.W. Shin, S.R. Kang, K.V. Gurav, J.H. Yun, J.H. Moon, J.Y. Lee, J.H. Kim (2011), **A study on the improved growth rate and morphology of chemically deposited ZnS thin film buffer layer for thin film solar cells in acidic medium**, Solar Energy 85 2903-2911
- [22] R. Zhang, B. Wang, L. Wei, X. Li, Q. Xu, S. Peng, I. Kurash, H. Qian (2012), **Growth and properties of ZnS thin films by sulfidation of sputter deposited Zn**, Vacuum 86 1210-1214

Chapitre V

Réalisation d'électrodes transparentes pour les cellules photovoltaïques organiques

<u>V-1 – Oxyde de zinc dopé aluminium ZnO:Al</u>	173
V-1-1 – Influence de la température de dépôt à partir du réacteur primaire	173
V-1-2 – Comparaison des propriétés entre réacteur primaire et nouveau dispositif	178
V-1-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats	180
<u>V-2 – Oxyde de zinc dopé gallium ZnO:Ga</u>	183
V-2-1 – Impact du taux de gallium dans la couche mince	183
V-2-2 – Comparaison entre le dopage gallium et le dopage aluminium	184
V-2-3 – Etude du co-dopage aluminium/gallium pour l'oxyde de zinc	188
V-2-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats	189
<u>V-3 – $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$: une nouvelle voie pour les TCO</u>	191
V-3-1 – Propriétés des dépôts en fonction des taux d'aluminium et de magnésium	191
V-3-2 – Caractérisation des surfaces par tensiométrie et microscopie AFM	193
V-3-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats	201
<u>V-4 – Cellules solaires organiques en structures inverses</u>	203
V-4-1 – Protocole expérimental pour le façonnage des cellules	203
V-4-2 – Caractérisations des cellules réalisées à partir de ZnO:Al et de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$	207
V-4-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats	210
<u>V-5 – Conclusion du chapitre V</u>	211
<u>V-6 – Bibliographie du chapitre V</u>	212

A travers le *chapitre II*, nous avons abordé le rôle et les applications des **électrodes transparentes** (TCO) à base de chalcogénures de zinc, notamment pour les cellules photovoltaïques organiques. Toujours à partir du procédé de dépôt décrit lors du *chapitre III*, nous avons synthétisé et caractérisé plusieurs de ces électrodes transparentes à partir d'oxyde de zinc dopé par différents éléments métalliques. Nous aborderons la comparaison des propriétés des couches minces obtenues entre le réacteur primaire et le nouveau dispositif développé, ainsi que la caractérisation de **cellules solaires organiques** en structures inverses.

V-1 – Oxyde de zinc dopé aluminium ZnO:Al

Dans ce paragraphe, le matériau transparent conducteur étudié est l'oxyde de zinc dopé par de l'aluminium (Cf. *paragraphe II-2*). Les paramètres de l'étude sont les températures de dépôts et de recuits dans le but d'en évaluer l'impact sur les propriétés électroniques, optiques et topographiques des couches minces obtenues. Une comparaison entre les résultats obtenus, soit à partir du réacteur primaire, soit à partir du nouveau dispositif, permettra de dégager les avantages, autres qu'en termes d'épaisseur de dépôt (Cf. *paragraphe III-2-3*), du nouveau dispositif employé pour toutes les autres études.

V-1-1 – Influence de la température de dépôt à partir du réacteur primaire

Avant que le réacteur primaire ne soit envoyé à l'industriel **Annealsys** pour modifier les diamètres d'entrée et de sortie de la chambre réactionnelle (Cf. *paragraphe III-2-2*), une tentative d'amélioration de la topographie des dépôts a été réalisée. L'artifice employé était la diminution de la **température optimale** de dépôt (500°C), qui promeut les meilleures vitesses de dépôt $v_{\text{dépôt}}$ et les meilleures propriétés.^[1] En effet, l'abaissement de cette température permet de diminuer l'amplitude du gradient d'épaisseur existant au sein des échantillons synthétisés par le réacteur primaire. Afin de recouvrer les propriétés optoélectroniques optimales des couches minces obtenues, des **recuits in situ** sous azote dans la foulée des dépôts seront réalisés à la température de 500°C . Les résultats pour des échantillons de ZnO:Al ($C = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; 2,5% Al en masse) sont présentés par les *Figures V-1-(1,2,3)*.

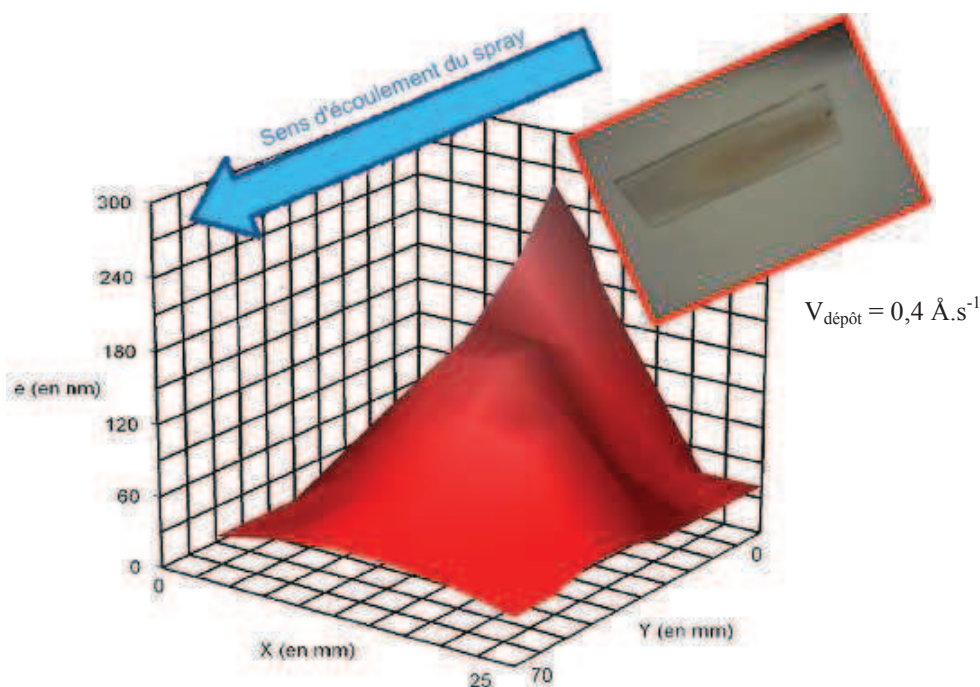


Figure V-1-1 : Topographie et photographie d'un dépôt de ZnO:Al pour $T_S = 500^{\circ}\text{C}$

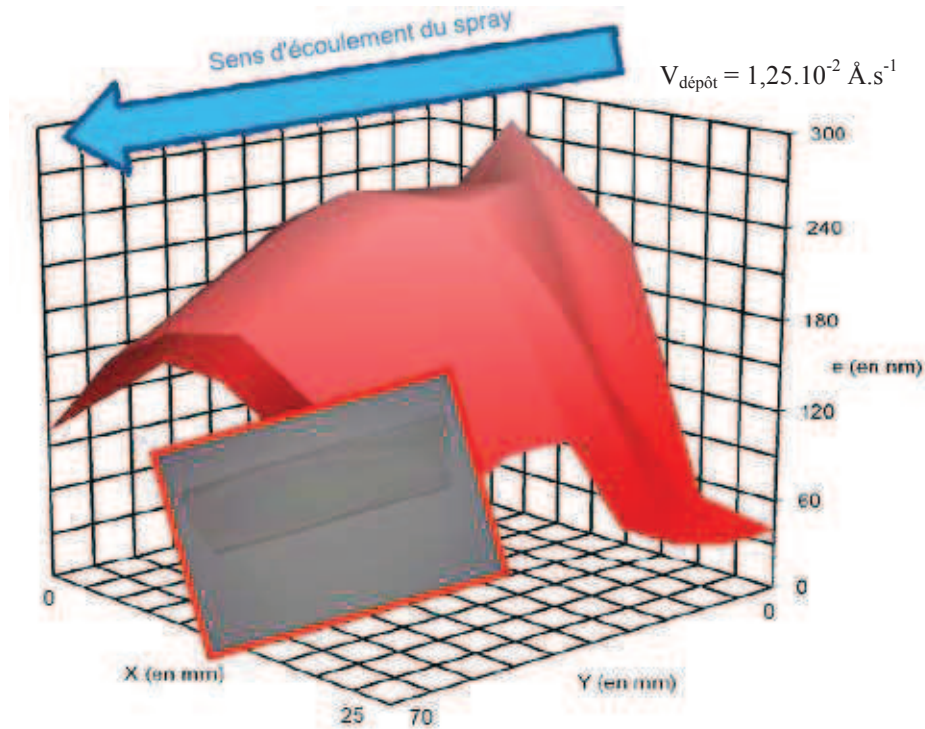


Figure V-1-2 : Topographie et photographie d'un dépôt de ZnO:Al pour $T_S = 400^\circ\text{C}$

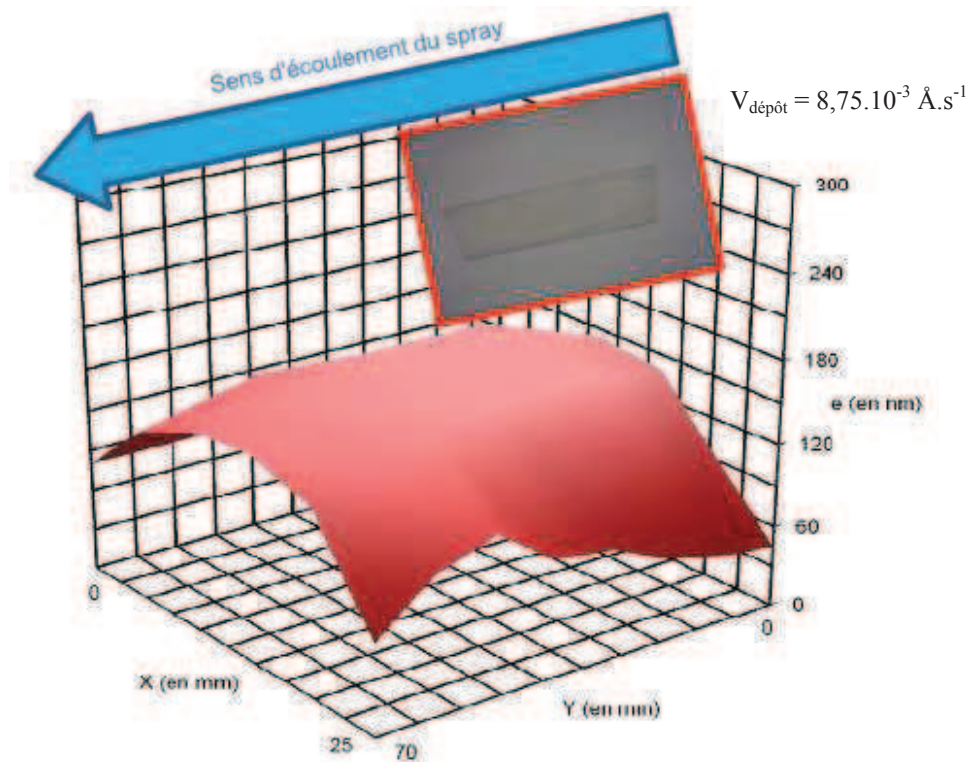


Figure V-1-3 : Topographie et photographie d'un dépôt de ZnO:Al pour $T_S = 300^\circ\text{C}$

D'emblée, on peut constater que la diminution de la température de dépôt engendre un affaiblissement important des **effets de bord**, et permet à ce titre d'obtenir une large surface à épaisseur constante. On peut en conclure que la correction topographique des couches minces à partir de la géométrie des quartz utilisés pour guider et confiner l'aérosol ne pourra jamais s'affranchir de l'effet de bord dans les premiers millimètres longitudinaux de l'échantillon.

Cela confirme les résultats déjà présentés auparavant (Cf. *paragraphes III-2-2 et IV-1-2*) sans relativiser l'impact significatif de ces géométries sur l'atténuation du gradient d'épaisseur et l'amélioration topographique du dépôt. On peut aussi constater sur la *Figure V-1-3* une diminution de l'épaisseur moyenne (e_{moy}) de la couche de ZnO:Al, qui est beaucoup plus faible que pour les deux autres types d'échantillons. A priori, l'abaissement de la température de dépôt permet effectivement d'obtenir une meilleure homogénéité d'épaisseur, néanmoins les températures de 300°C et 400°C ne seront pas optimales pour obtenir de bonnes propriétés optoélectroniques et des vitesses de dépôts acceptables.^[1]

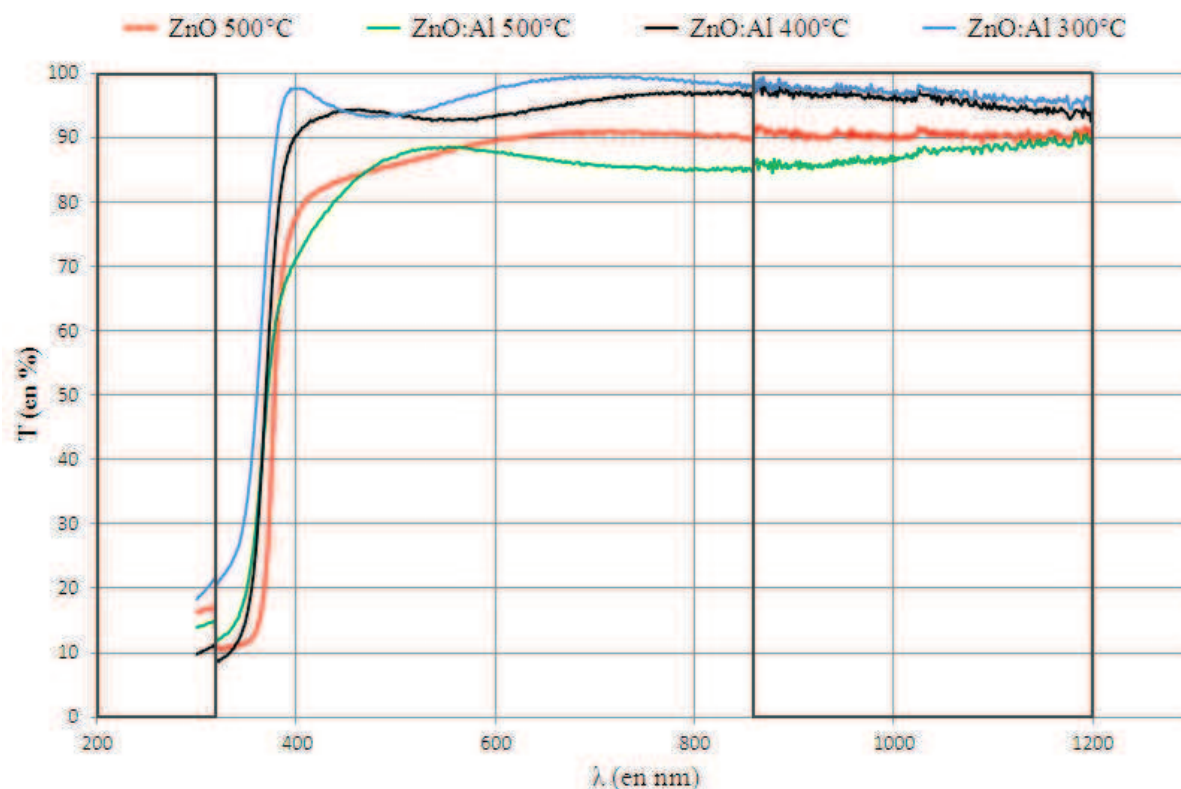


Figure V-1-4 : Spectres de transparence T en fonction de la longueur d'onde λ pour des couches minces de ZnO et de ZnO:Al déposées à différentes températures T_s (sans recuits)

Echantillon	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	e (nm)	R (k Ω)
ZnO 500°C	$3,93 \cdot 10^{-02}$	25,40	$1,23 \cdot 10^{+19}$	23,03	260	1,51
ZnO:Al 500°C	$6,93 \cdot 10^{-03}$	85,50	$1,13 \cdot 10^{+20}$	17,51	170	0,41
ZnO:Al 400°C	$2,27 \cdot 10^{+02}$	$4,40 \cdot 10^{-03}$	$1,26 \cdot 10^{+16}$	2,17	270	$8,41 \cdot 10^{+03}$
ZnO:Al 300°C	$2,67 \cdot 10^{+03}$	$3,74 \cdot 10^{-04}$	$6,07 \cdot 10^{+13}$	0,39	175	$1,53 \cdot 10^{+05}$

Figure V-1-5 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO et ZnO:Al déposées à différentes températures T_s (sans recuits)

Sur la *Figure V-1-5*, on peut constater l'action du dopant aluminium sur l'oxyde de zinc avec la diminution de la résistance surfacique $R_{\square}$ qui se retrouve divisée par trois en sa présence pour les échantillons déposés à $T_s = 500^\circ\text{C}$. On peut aussi constater que la présence du dopant

aluminium dans la couche mince augmente sensiblement l'énergie de gap, ce qui se traduit sur la *Figure V-1-4* par un **léger décalage de la longueur d'onde de coupure** vers les ultraviolets. Etant donné que les longueurs d'onde de coupure des couches minces déposées à $T_S = 300^\circ\text{C}$ et 400°C se décalent elles aussi un peu plus vers les ultraviolets, cela nous porte à croire que les températures de dépôts plus basses permettent d'incorporer un peu plus d'atomes d'aluminium dans la structure hexagonale de l'oxyde de zinc, par substitution des atomes de zinc (effet Moss-Burstein).

Malgré cette amélioration de l'incorporation de l'aluminium dans l'oxyde de zinc et bien que la transparence moyenne dans le visible augmente pour les dépôts réalisés à 300°C et 400°C (*Figure V-1-4*), leurs propriétés électroniques se détériorent avec un **effondrement de la conductivité** de cinq à six ordres de grandeur, une réduction de la mobilité et une forte diminution du nombre de porteurs libres. L'aluminium incorporé pourrait donc se trouver sous la forme d'alumine Al_2O_3 et non atomique. C'est pourquoi des recuits in situ de différentes durées ont été réalisés, sous azote directement après le dépôt, à une température de 500°C . Les propriétés électroniques et optiques obtenues sont présentées ci-dessous.

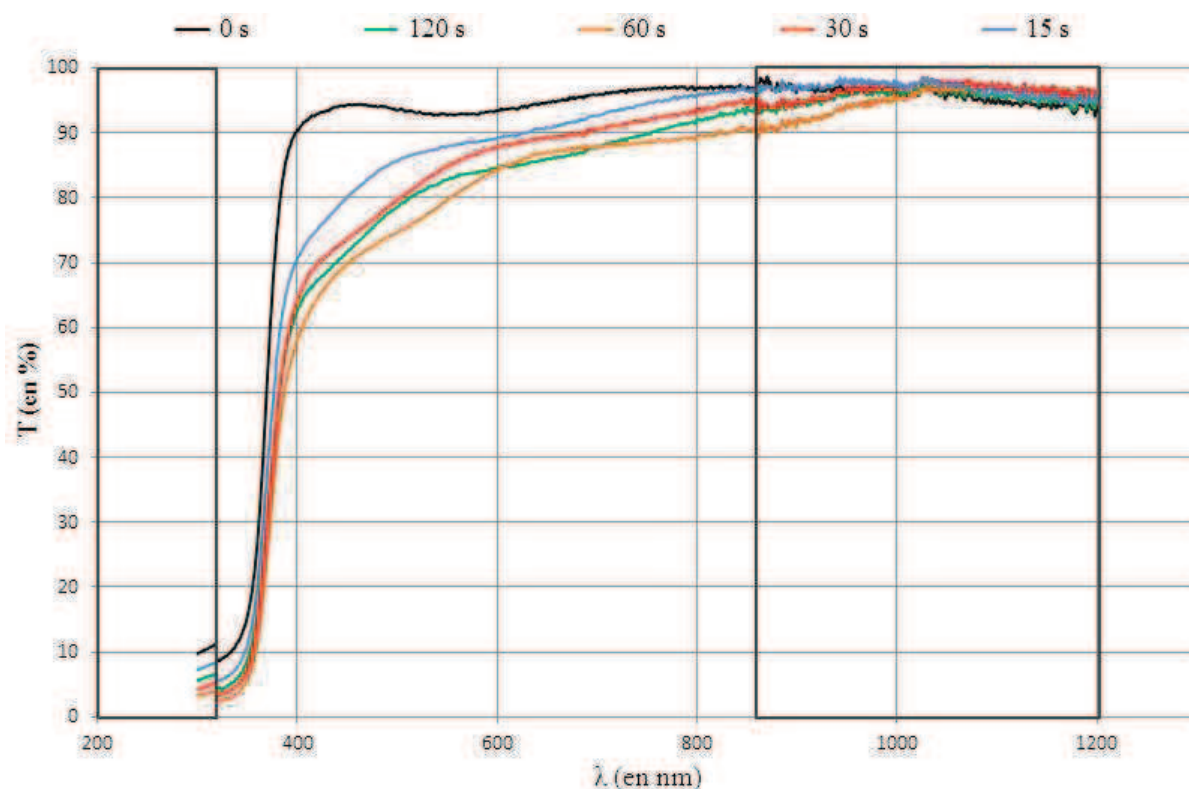


Figure V-1-6 : Spectres de transparence pour des échantillons de ZnO:Al déposés à $T_S = 400^\circ\text{C}$ avec différentes durées (en s) de recuit à 500°C

$t_{\text{recuit}} \text{ (s)}$	$\rho \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}$	$\sigma \text{ (S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$n \text{ (cm}^{-3})$	$\mu \text{ (cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$e \text{ (nm)}$	$R \text{ (k}\Omega)$
0	$2,27 \cdot 10^{+02}$	$4,40 \cdot 10^{-03}$	$1,26 \cdot 10^{+16}$	2,17	270	$8,41 \cdot 10^{+03}$
15	9,61	$1,04 \cdot 10^{-01}$	$1,04 \cdot 10^{+19}$	0,24	295	$3,26 \cdot 10^{+02}$
30	9,05	$1,10 \cdot 10^{-01}$	$3,43 \cdot 10^{+17}$	0,55	340	$2,66 \cdot 10^{+02}$
60	5,73	$1,86 \cdot 10^{-01}$	$1,25 \cdot 10^{+19}$	3,69	375	$1,43 \cdot 10^{+02}$
120	17,10	$5,85 \cdot 10^{-02}$	$1,39 \cdot 10^{+18}$	0,26	300	$5,70 \cdot 10^{+02}$

Figure V-1-7 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:Al déposées à $T_S=400^\circ\text{C}$ avec différentes durées de recuit t_{recuit} à 500°C

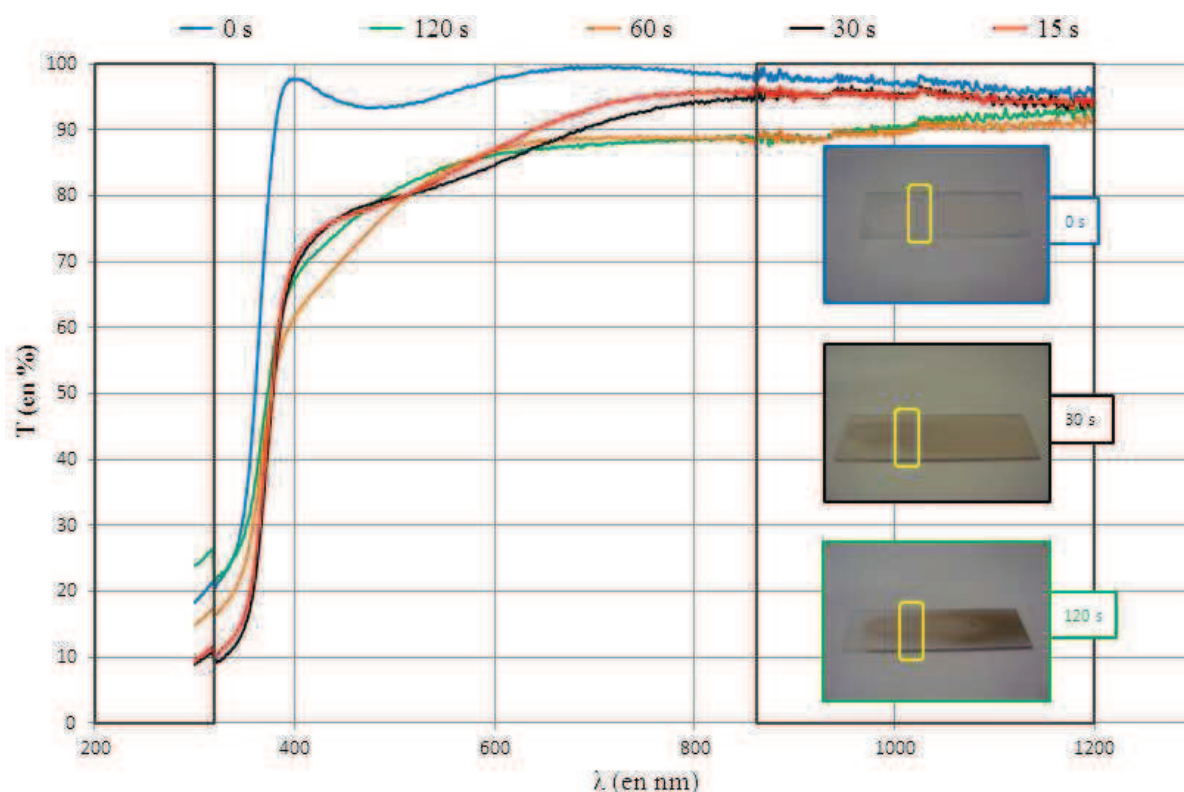


Figure V-1-8 : Spectres de transparence pour des échantillons de ZnO:Al déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ avec différentes durées (en s) de recuit à 500°C

$t_{\text{recuit}} \text{ (s)}$	$\rho \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}$	$\sigma \text{ (S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$n \text{ (cm}^{-3})$	$\mu \text{ (cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$e \text{ (nm)}$	$R \text{ (k}\Omega)$
0	$2,67 \cdot 10^{+03}$	$3,74 \cdot 10^{-04}$	$6,07 \cdot 10^{+13}$	0,39	175	$1,53 \cdot 10^{+05}$
15	$4,49 \cdot 10^{+03}$	$2,23 \cdot 10^{-04}$	$4,06 \cdot 10^{+14}$	3,42	190	$2,36 \cdot 10^{+05}$
30	$1,29 \cdot 10^{+03}$	$7,75 \cdot 10^{-04}$	$2,20 \cdot 10^{+14}$	21,95	230	$5,61 \cdot 10^{+04}$
60	$2,56 \cdot 10^{+03}$	$3,91 \cdot 10^{-04}$	$5,26 \cdot 10^{+13}$	46,46	125	$2,05 \cdot 10^{+05}$
120	$4,20 \cdot 10^{+03}$	$2,38 \cdot 10^{-04}$	$1,08 \cdot 10^{+14}$	15,09	150	$2,80 \cdot 10^{+05}$

Figure V-1-9 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:Al déposées à $T_s=300^\circ\text{C}$ avec différentes durées de recuit t_{recuit} à 500°C

$t_{\text{recuit}} \text{ (s)}$	ZnO $T_s = 500^\circ\text{C}$	ZnO:Al $T_s = 500^\circ\text{C}$	ZnO:Al $T_s = 400^\circ\text{C}$	ZnO:Al $T_s = 300^\circ\text{C}$
0	4900	6800	2100	1800
15	#	#	4700	8000
30	#	#	5000	7300
60	#	#	6300	15000
120	#	#	6600	11700

Figure V-1-10 : Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient d'absorption optique moyen dans le domaine visible $\alpha \text{ (en cm}^{-1})$ pour les différents échantillons en fonction de la durée de recuit t_{recuit} à 500°C

L'étude des recuits à 500°C après avoir effectué un dépôt à $T_S = 500^\circ\text{C}$ n'a pas été réalisé car cette étude avait déjà été réalisée au cours du travail doctoral précédent [1] sans mettre en évidence une quelconque amélioration des propriétés électroniques.

En termes de propriétés optiques, on peut constater sur les *Figures V-1-6* et *V-1-8* que la transparence moyenne des échantillons diminue avec l'augmentation du temps de recuit. Dans les deux cas, la transparence passe même sous la barre des 80% pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm. Sur la *Figure V-1-8*, des photographies des échantillons après recuits permettent de se rendre compte du **noircissement des couches minces** qui est à l'origine de cette nette diminution. Cela s'accorde avec les résultats de la *Figure V-1-10*, à savoir l'augmentation du coefficient d'absorption avec la durée de recuit. Les zones cerclées en jaune correspondent aux zones d'analyses spectrophotométriques. Qui plus est, ce handicap ne permet pas de rétablir des propriétés électroniques acceptables. Les recuits des dépôts réalisés à $T_S = 300^\circ\text{C}$ n'ont eu aucun effet sur la résistivité des couches minces comme le montre la *Figure V-1-9*. En revanche, les recuits compris entre 15 et 60 secondes ont permis de diminuer de deux ordres de grandeur la résistivité des dépôts réalisés à $T_S = 400^\circ\text{C}$ (*Figure V-1-7*). Ce fait s'accompagne d'une augmentation significative du nombre de porteurs libres. L'amélioration sensible de ces propriétés est probablement due à une augmentation du nombre d'**atomes d'oxygène vacants**, par phénomène de désorption, qui comme on l'a vu au *chapitre II* permet de créer des niveaux d'énergies donneurs au sein du gap.

V-1-2 – Comparaison des propriétés entre réacteur primaire et nouveau dispositif

Au cours du *chapitre III* et du *paragraphe V-1-1* précédent, nous avons abordé les différences topographiques entre les dépôts synthétisés (ZnO et ZnO:Al) par le réacteur primaire et le nouveau dispositif. Celles-ci montraient clairement une augmentation de la **surface potentiellement exploitable** pour réaliser des cellules solaires : 5 cm² pour le nouveau dispositif, contre 3 cm² pour le réacteur primaire. De plus, les échantillons réalisés par l'intermédiaire du nouveau dispositif ne présentent qu'un **gradient d'épaisseur unidirectionnel**, dû à un effet de bord de l'avant du substrat, alors que l'épaisseur des couches minces synthétisés avec le réacteur primaire était victime d'un gradient d'épaisseur multidirectionnel. Au-delà de cette évolution topographique et des avantages dégagés par les modifications du réacteur, nous avons comparé également les propriétés des couches minces obtenues pour chacun des deux dispositifs en ce qui concerne les dépôts d'oxyde de zinc non-dopé ZnO et dopé aluminium à 2,5% en masse ZnO:Al. Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Caractéristiques	Réacteur primaire	Nouveau dispositif
Aire exploitable	3 cm ² elliptique	5 cm ² rectangulaire
Gradient d'épaisseur	Multidirectionnel	Unidirectionnel
Epaisseur moyenne (nm)	135	175
Vitesse de dépôt (Å.s ⁻¹)	1,12	1,46
ρ (Ω.cm)	$3,93.10^{-02}$	$4,16.10^{-02}$
$R_{\square}$ (kΩ)	2,91	2,38
Transparence moyenne dans le domaine visible	88 %	90 %
Figure de mérite Φ_{TC} (kΩ ⁻¹)	0,096	0,147

Figure V-1-11 : Propriétés obtenues à partir des deux types de dispositifs pour des couches minces d'oxyde de zinc ZnO déposées à $T_S = 500^\circ\text{C}$

Caractéristiques	Réacteur primaire	Nouveau dispositif
Aire exploitable	3 cm ² elliptique	5 cm ² rectangulaire
Gradient d'épaisseur	Multidirectionnel	Unidirectionnel
Épaisseur moyenne (nm)	80	140
Vitesse de dépôt (Å.s ⁻¹)	0,40	0,70
ρ (Ω.cm)	$6,93.10^{-03}$	$7,53.10^{-03}$
$R_{\square}$ (kΩ)	0,87	0,54
Transparence moyenne dans le domaine visible	85 %	88 %
Figure de mérite Φ_{TC} (kΩ ⁻¹)	0,226	0,516

Figure V-1-12 : Propriétés obtenues à partir des deux types de dispositifs pour des couches minces de ZnO:Al déposées à $T_S = 500^{\circ}\text{C}$

On peut constater que la **vitesse de dépôt** est légèrement supérieure pour le nouveau dispositif, avec une augmentation de l'épaisseur moyenne de 40 nm pour le ZnO et de 60 nm pour le ZnO:Al. Il faut noter que l'épaisseur moyenne est calculée sur la surface totale du substrat de verre utilisé, soit 25*75 mm². Si la résistivité électrique ne varie pas énormément d'un réacteur à l'autre, la forte variation d'épaisseur induit forcément une nette modification de la **résistance surfacique $R_{\square}$** . Ainsi, cette dernière diminue fortement, surtout pour le ZnO:Al déposé par le nouveau dispositif. Etant donné que les transparences moyennes dans le domaine visible sont quasi équivalentes d'un échantillon à l'autre, la **figure de mérite** qui en découle est donc plus importante dans le cas du nouveau dispositif. A la liste des avantages déjà dégagés par le *chapitre III* et le *paragraphe V-1-1*, on peut ajouter que le nouveau dispositif permet d'augmenter sensiblement la vitesse de dépôt et la figure de mérite des échantillons conducteurs synthétisés.

En ce qui concerne le nouveau dispositif, l'association d'une surface géométriquement exploitable et d'une figure de mérite suffisamment haute pour le ZnO:Al nous autorise à en faire usage pour réaliser des cellules solaires organiques en utilisant ce matériau comme TCO (Cf. *paragraphes I-3-2* et *II-2-2*). Le handicap du gradient d'épaisseur unidirectionnel sera relativisé par la technique de fabrication de ce type de cellules comme nous allons le voir dans le *paragraphe V-4* suivant.

A partir d'échantillons synthétisés à partir du nouveau dispositif, nous avons approfondi l'étude du dopage aluminium de la couche d'oxyde de zinc ZnO en effectuant une caractérisation des échantillons par analyse dispersive en énergie et par spectrométrie de fluorescence X. En effet, le travail doctoral précédent ^[1] avait soulevé l'interrogation de la **quantité réelle d'aluminium introduit** dans la couche mince vis-à-vis de la quantité apportée en masse de précurseur, ainsi que son **homogénéité** d'un point de vue chimique.

La *Figure IV-1-16* du chapitre précédent présentait les résultats de l'analyse dispersive en énergie pour le **substrat de verre borosilicaté**. Ce dernier présentait des **traces minérales** d'aluminium, ce qui va interférer avec le résultat que l'on cherche à mettre en évidence. Le taux atomique brut détecté dans le substrat était d'environ 0,33 %. Sur la *Figure V-1-13*, le taux atomique brut d'aluminium détecté est d'environ 0,69 %, ce qui nous porte à croire que le pourcentage atomique réel (ratio par rapport à la quantité de zinc) dans la couche mince serait de **3,2 ± 1 %**. Etant donné qu'une partie du signal détecté est dû aux traces d'aluminium présentes dans le substrat, cette valeur semble tout à fait correcte par rapport au pourcentage introduit en masse de précurseur.

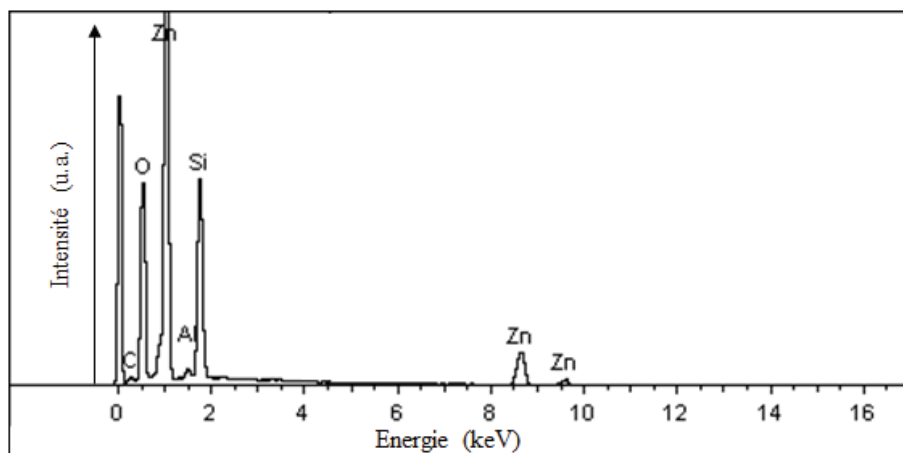


Figure V-1-13 : Spectre obtenu par analyse dispersive en énergie pour un échantillon de ZnO:Al (2,5 % Al)

En ce qui concerne l'homogénéité chimique de la répartition de l'aluminium dans la couche mince, nous avons été bien évidemment confrontés à ce problème de traces minérales dans le substrat. La Figure V-1-14 suivante présente les résultats des scans longitudinaux et latéraux (Cf. *paragraphe IV-1*) de fluorescence X (XRF) pour la répartition de l'aluminium dans la couche mince de ZnO:Al. Il faut juste retenir que le signal de fluorescence délivré est la somme de celui étudié et de celui émanant du substrat.

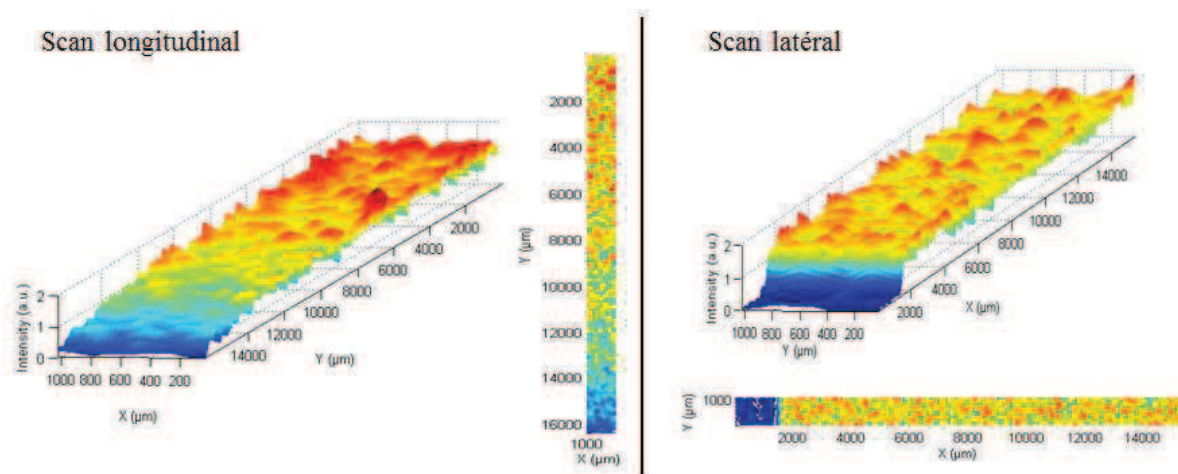


Figure V-1-14 : Distributions spatiales de l'aluminium dans la couche de ZnO:Al (XRF)

On peut constater que le **signal obtenu est homogène** aussi bien dans le sens longitudinal que dans le sens latéral. Le fait que le signal soit plus faible (scan longitudinal) dans la zone comprise entre $Y = 12000 \mu\text{m}$ et $Y = 16000 \mu\text{m}$ est tout simplement dû à la surépaisseur de zinc existant à cet endroit (**effet de bord**). La majeure partie du signal est alors réabsorbée par la couche elle-même. En revanche, le faible signal enregistré dans les premiers micromètres de l'analyse latérale provient uniquement du fait que le début du scan est hors échantillon.

V-1-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats

La comparaison des résultats obtenus à partir du réacteur primaire avec ceux de la littérature a déjà été faite lors du travail doctoral précédent. ^[1] En termes de propriétés optoélectroniques et de caractéristiques de synthèse, les couches minces de ZnO:Al synthétisées à partir du

nouveau dispositif développé représentent un **compromis intéressant** comparées à celles obtenues par les techniques de dépôt traditionnelles (Cf. *Figures V-1-15* et *V-1-16*).

Technique	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T (%)	Φ_{TC} ($\text{k}\Omega^{-1}$)	$V_{\text{dépôt}}$ ($\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
OM CVD [2]	$6,72\cdot 10^{-02}$	88	$6,27\cdot 10^{-02}$	0,42	$1,20\cdot 10^{+20}$	0,74
Spin-coating [3]	$4,50\cdot 10^{-02}$	92	0,121	#	$1,10\cdot 10^{+20}$	1,20
Spray CVD IR	$7,53\cdot 10^{-03}$	88	0,516	0,70	$2,55\cdot 10^{+20}$	3,32
ALD [4]	$8,45\cdot 10^{-04}$	85	4,660	#	$8,20\cdot 10^{+20}$	9,00
OM CVD [5]	$2,00\cdot 10^{-03}$	90	9,763	140	$1,10\cdot 10^{+20}$	16,00
RF Sputtering [6]	$1,10\cdot 10^{-04}$	85	$1,432\cdot 10^{+02}$	#	$5,12\cdot 10^{+20}$	105,00
DC Sputtering [7]	$4,00\cdot 10^{-05}$	90	$3,225\cdot 10^{+02}$	4,11	$8,50\cdot 10^{+20}$	250,00

Figure V-1-15 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Al avec les autres techniques de dépôt existantes

Référence	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T (%)	Φ_{TC} ($\text{k}\Omega^{-1}$)	$V_{\text{dépôt}}$ ($\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
[8]	32,95	30	$3,942\cdot 10^{-09}$	#	$1,46\cdot 10^{+19}$	13,35
[9]	1,00	75	$1,971\cdot 10^{-03}$	0,83	#	#
[10]	$5,88\cdot 10^{-01}$	80	$3,652\cdot 10^{-03}$	0,74	#	#
Spray CVD IR	$7,53\cdot 10^{-03}$	88	0,516	0,70	$2,55\cdot 10^{+20}$	3,32
[11]	$4,00\cdot 10^{-03}$	80	4,027	12,5	$1,10\cdot 10^{+20}$	14,00

Figure V-1-16 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Al avec la technique de spray pyrolyse classique

Les techniques traditionnelles utilisant les technologies du vide promeuvent les meilleures figures de mérite, notamment les techniques ALD [4] et sputtering. [6,7] Ceci-dit, à partir de notre appareillage qui est moins onéreux, nos couches minces de ZnO:Al se positionne juste derrière elles en termes de résistivité, et même à leur hauteur en termes de **transparence optique moyenne dans le domaine visible** T et de concentrations en porteurs libres. En revanche, notre technique de spray CVD assisté par rayonnement infrarouge surclasse la plupart des résultats obtenus à partir du procédé spray pyrolyse classique (*Figure V-1-16*) en ce qui concerne les deux paramètres clefs d'une électrode transparente : la résistivité électronique et la transparence optique. Seuls les résultats reportés par Crossay & al. dégagent une **figure de mérite** plus élevée que la nôtre. [11] Il faut noter que l'épaisseur de la couche de ZnO:Al qu'il étudie est d'environ 1,5 μm au lieu des quelques centaines de nanomètres des autres études (140 nm pour nos résultats). Ce facteur 10 se reporte donc dans le calcul de la figure de mérite ce qui explique sa valeur importante (Cf. *Eqs. II-1-6* et *II-1-7*, p. 67).

De plus, les techniques de spray pyrolyse classique [9,10,11] (et sol gel [3]) utilisent le trichlorure d'aluminium AlCl_3 en tant que **précurseur comme source d'aluminium**, contrairement à notre procédé qui fait appel au 2,4-pentanedionate d'aluminium (non corrosif) pour cela. Cet avantage est aussi valable vis-à-vis des techniques travaillant sous vide poussé, qui utilisent par exemple le di-éthyl-zinc, [4,5] un précurseur gazeux instable à l'air libre.

L'origine des très bonnes propriétés des couches minces de ZnO:Al par **sputtering** est due à un caractère oxygène-riche de la couche. En effet, les conditions expérimentales (2000 Pa sous Argon) permettent la formation de **défauts à hautes enthalpies de formations**, à savoir des vacances de zinc et des substitutions d'atomes de zinc par des atomes d'oxygène dans la maille cristalline.^[6] Ces défauts, combinés au dopage aluminium, sont à l'origine de la très faible valeur de résistivité mesurée (Cf. *paragraphe II-1-3*). Dans notre cas, ce sont les vacances d'oxygène et les atomes de zinc interstitiels, possédant des enthalpies de formation plus basses, qui se combinent au dopage aluminium pour obtenir le caractère conducteur de la couche mince, mais à une résistivité visiblement plus faible.

Ainsi, pour être parfaitement compétitive par rapport aux couches minces de ZnO:Al déposées par l'intermédiaire de dispositifs utilisant les technologies du vide, il faudrait pouvoir diminuer encore un peu plus la résistivité pour atteindre une figure de mérite exploitable commercialement parlant. Une piste pour parvenir à cet objectif serait d'effectuer un **recuit** de la couche après dépôt à la température optimale de 500°C **en présence de dihydrogène H₂ gazeux**. Ce type de recuit n'avait pas été testé dans le travail doctoral précédent^[1] et permettrait éventuellement de diminuer d'un ordre de grandeur la résistivité de la couche mince.^[10] Malgré une résistance surfacique un peu élevée, nous utiliserons tout de même les couches de ZnO:Al synthétisées par l'intermédiaire du nouveau dispositif pour réaliser des cellules solaires organiques car elles présentent des caractéristiques qui demeurent exploitables (Cf. *Figure V-1-12*).

V-2 – Oxyde de zinc dopé gallium ZnO:Ga

Vu les résultats obtenus avec le ZnO:Al, qui promeut une résistivité de l'ordre de $10^{-03} \Omega.cm$, nous avons approfondi l'étude de ce type de TCO en dopant l'oxyde de zinc avec du gallium ZnO:Ga (Cf. *paragraphe II-2*), ainsi qu'en co-dopant ce matériau avec de l'aluminium ZnO:(Al,Ga). Le principal paramètre sera l'évolution des pourcentages d'aluminium et de gallium (en masse de précurseurs) dans la couche mince. La température de dépôt retenue est bien évidemment $500^{\circ}C$, qui demeure la température optimale pour obtenir les meilleures propriétés à partir du nouveau dispositif. Une comparaison des résultats à ceux obtenus pour le ZnO:Al sera effectuée, notamment à travers une étude par diffraction des rayons X.

V-2-1 – Impact du taux de gallium dans la couche mince

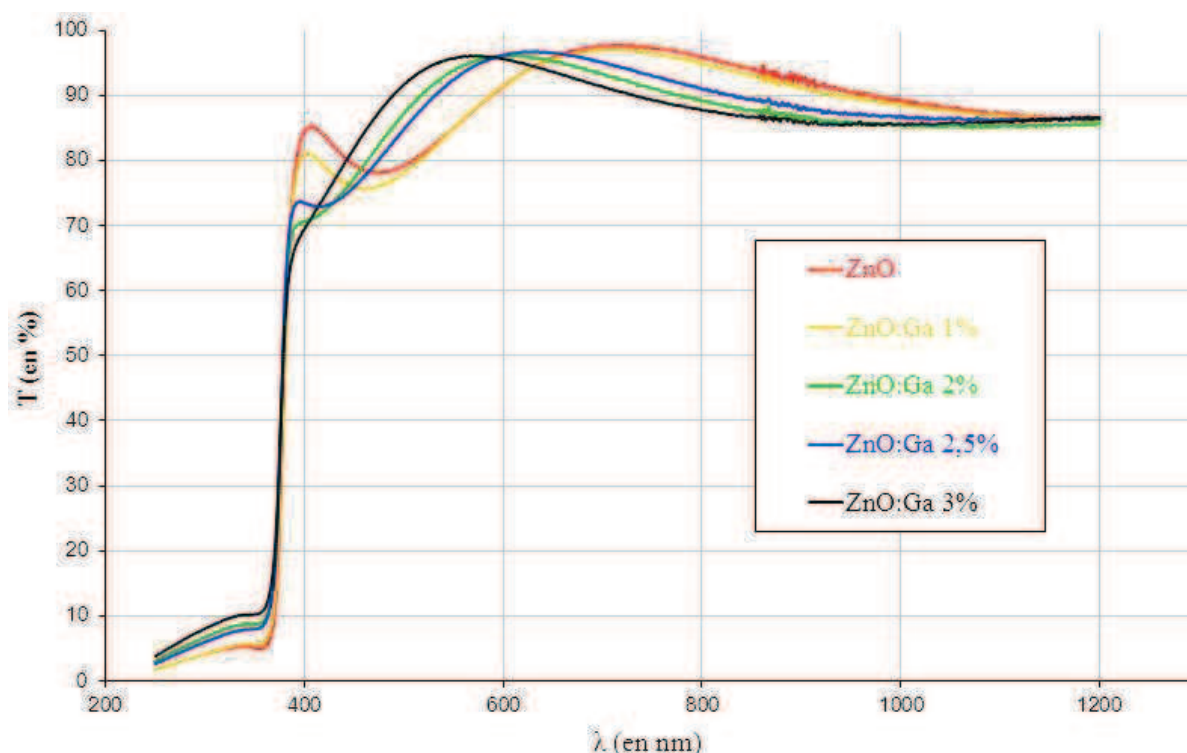


Figure V-2-1 : Spectres de transparence des échantillons de ZnO:Ga pour différents taux de gallium en masse de précurseurs

	e (en nm)	ρ (en $\Omega.cm$)	n (en cm^{-3})	μ (en $S.cm^{-1}$)	$R_{\square}$ (en $k\Omega$)	α (en cm^{-1})
ZnO	310	$4,16.10^{-02}$	$9,79.10^{+18}$	15,59	1,34	5800
ZnO:Ga 1 %	295	$1,80.10^{-02}$	$8,38.10^{+19}$	4,61	0,61	6700
ZnO:Ga 2 %	270	$1,37.10^{-02}$	$1,28.10^{+20}$	3,56	0,51	6900
ZnO:Ga 2,5 %	270	$1,15.10^{-02}$	$6,54.10^{+19}$	8,27	0,43	6600
ZnO:Ga 3 %	245	$1,12.10^{-02}$	$1,28.10^{+20}$	4,41	0,46	7300

Figure V-2-2 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:Ga pour différents taux de gallium en masse de précurseurs

Sur la *Figure V-2-1*, on peut constater que l'augmentation du taux de gallium dans la couche mince n'influence pas l'**énergie de gap**, qui demeure stable à 3,30 eV. Les propriétés de transparence optique des échantillons dopés sont très bonnes, avec une transparence moyenne comprise pour tous les échantillons entre 88 % et 89 %. Le **maximum de transmission** (supérieur à 90 %) est atteint dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 500 nm et 800 nm, qui est la plage la plus importante pour la conversion photon/électron au sein des couches absorbantes des cellules solaires, organiques ou inorganiques, puisqu'il s'agit du maximum du **spectre d'irradiance solaire**. Ceci-dit, étant donné que l'épaisseur au point de mesure est différente, on peut constater que le coefficient d'absorption optique moyen dans le domaine visible α augmente sensiblement avec le taux de dopant. Cela s'accorde avec l'augmentation d'un ordre de grandeur de la concentration n en porteurs libres et de la diminution d'un ordre de grandeur de la mobilité électronique μ (*Figure V-2-2*).

L'évolution des propriétés électroniques est logique, avec une diminution d'un ordre de grandeur de la mobilité μ entre l'échantillon de ZnO non-dopé et les échantillons dopés par le gallium. Cependant, la **résistivité** ne diminue pas assez fortement pour que l'on puisse envisager d'utiliser ce matériau tel quel comme TCO dans un dispositif photovoltaïque. En effet, la résistivité ρ ne parvient pas à descendre sous la barre des $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, contrairement au cas où le dopant est de l'aluminium. La comparaison des effets et propriétés obtenus par les deux dopants sera d'ailleurs l'objet du paragraphe suivant.

N.B. : Il était impossible d'aller au-delà de 3 % de dopage en masse de précurseur (2,4-pentanedionate de gallium) car à partir de cette valeur se manifestait un **problème de solubilité** dans le méthanol.

V-2-2 – Comparaison entre le dopage gallium et le dopage aluminium

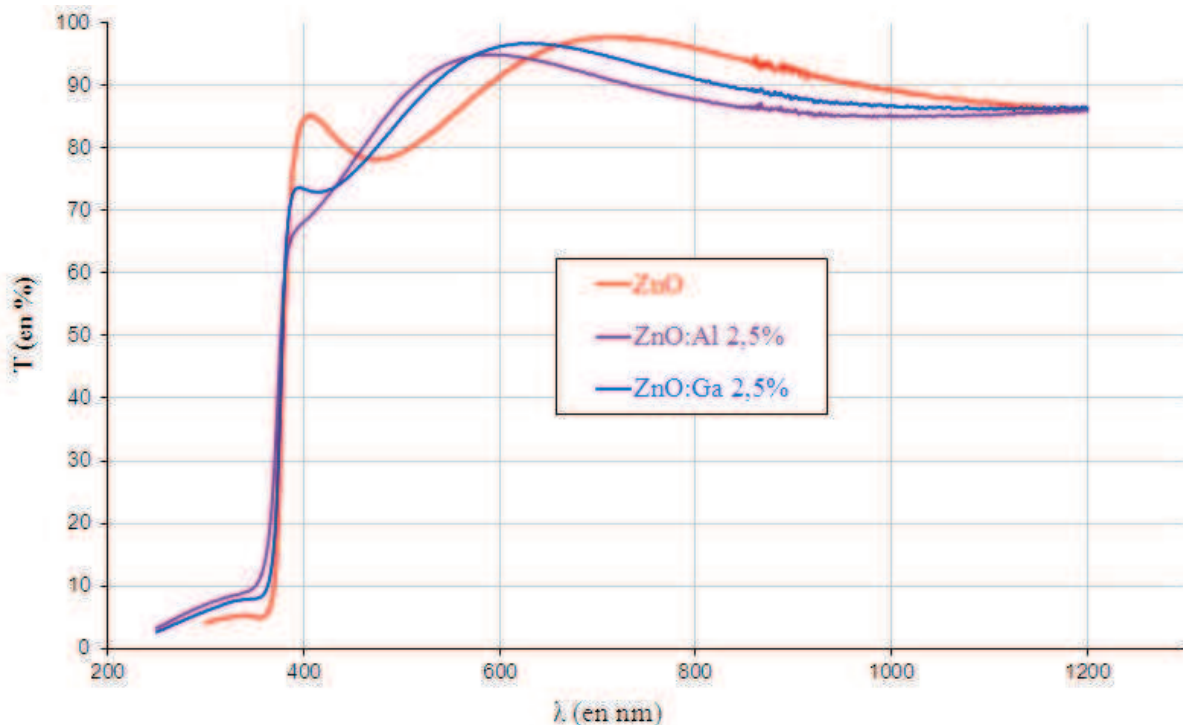


Figure V-2-3 : Comparaison des spectres de transparence des couches minces de ZnO, ZnO:Al et ZnO:Ga

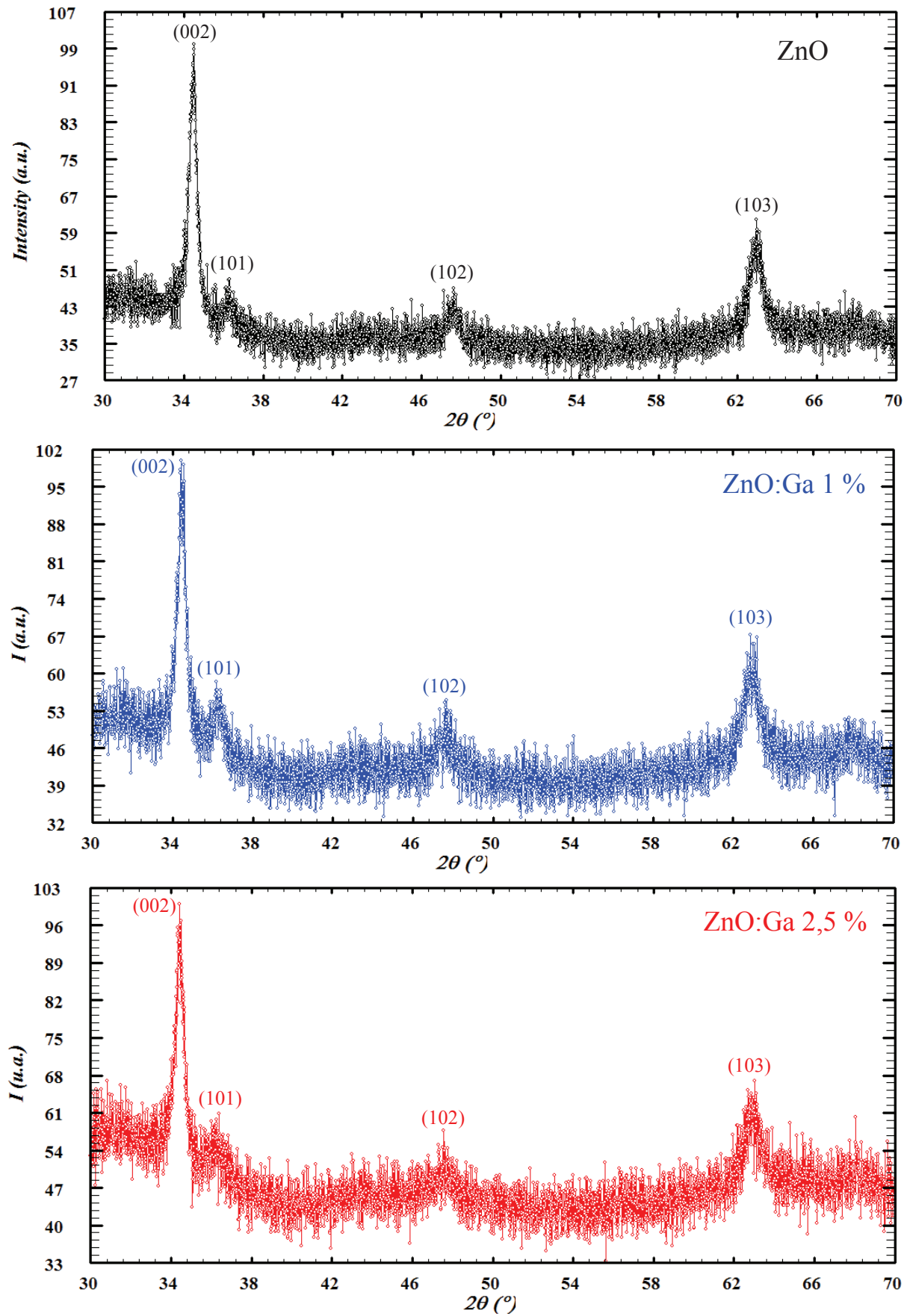


Figure V-2-4: Diagramme de diffraction par rayons X d'échantillons de ZnO:Ga en fonction du pourcentage en masse de précurseur à base de gallium présent dans la couche

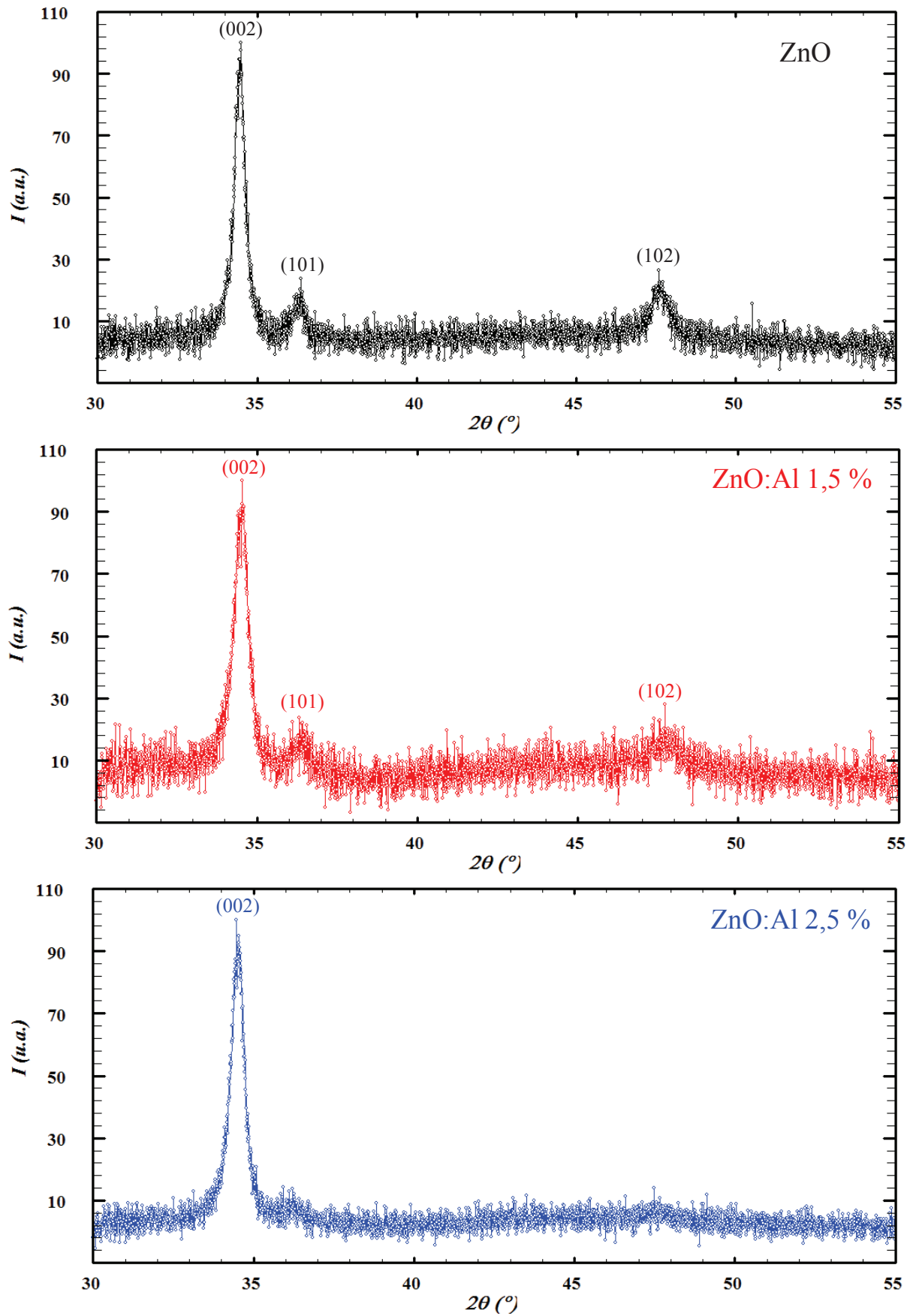


Figure V-2-5 : Diagramme de diffraction par rayons X d'échantillons de ZnO:Al en fonction du pourcentage en masse de précurseur à base d'aluminium présent dans la couche

	Paramètre c (en Å)	D (en nm)
ZnO	5,19815	18,67
ZnO:Al 1,5 %	5,19377	16,04
ZnO:Al 2,5 %	5,19231	16,35
ZnO:Ga 1 %	5,20107	18,24
ZnO:Ga 2,5 %	5,20840	20,33

Figure V-2-6 : Evolution du paramètre de maille « c » et du diamètre D de cristallite en fonction du taux et de la nature du dopage de l'oxyde de zinc

Les éléments aluminium ($Z = 13$) et gallium ($Z = 31$) appartiennent tous les deux à la colonne III(A) du tableau périodique. Ils possèdent donc le même nombre d'électrons de valence (**trivalence**), mais ont un **rayon atomique** différent : 13,7 Å pour l'aluminium et 14,6 Å pour le gallium. Ainsi, en jouant le même rôle dans la maille hexagonale de l'oxyde de zinc (groupe d'espace $P6_3mc$), l'atome d'aluminium occupera moins de place, ce qui se traduit en termes de résultats par une diminution du **paramètre de maille « c »** avec l'augmentation du taux d'aluminium dans la couche. A contrario, l'augmentation du taux de gallium entraînera une augmentation du paramètre c (Cf. *Figure V-2-6*). Dans les deux cas, l'augmentation du taux de dopant rend compte de la disparition progressive des pics de diffraction intermédiaires, mais de façon plus accentuée en ce qui concerne l'aluminium (Cf. *Figures V-2-5* et *V-2-4*). Seul le pic (002) d'**orientation préférentielle** semble se conserver.

	e (en nm)	ρ (en $\Omega \cdot \text{cm}$)	n (en cm^{-3})	μ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$R_{\square}$ (en $\text{k}\Omega$)	α (en cm^{-1})
ZnO	310	$4,16 \cdot 10^{-02}$	$9,79 \cdot 10^{+18}$	15,59	1,34	5800
ZnO:Ga 2,5 %	270	$1,15 \cdot 10^{-02}$	$6,54 \cdot 10^{+19}$	8,27	0,43	6600
ZnO:Al 2,5 %	270	$7,53 \cdot 10^{-03}$	$2,55 \cdot 10^{+20}$	3,32	0,28	8800

Figure V-2-7 : Comparaison des propriétés électroniques des couches minces d'oxyde de zinc dopées et non-dopées

Au niveau des propriétés électroniques, le ZnO:Al possède de loin les meilleures propriétés, avec une résistivité plus faible ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) que le ZnO:Ga pour un même taux de dopant (*Figure V-2-7*). Les autres paramètres électroniques étudiés suivent une évolution logique vis-à-vis de celle subie par la résistivité. La transparence optique est quant à elle quasiment identique pour les deux types d'échantillons (Cf. *Figure V-2-3*). La différence de résistivité entre les deux dopages peut trouver deux explications :

- Soit le 2,4-pentadionate d'aluminium permet, dans notre procédé et aux conditions expérimentales imposées, d'**incorporer plus efficacement** les atomes trivalents au sein de la structure hexagonale du ZnO que le 2,4-pentanedionate de gallium.
- Soit la **diffusion aux joints de grain** (Cf. *équation II-1-3*, p. 66) se retrouve relativisée par la diminution de la taille moyenne des cristallites (Cf. *Figure V-2-7*) dans le cas du ZnO:Al, repoussant ainsi la valeur limite seuil de la résistivité.

Etant donné que le diamètre moyen des cristallites peut être faussé par un élargissement des pics lié à l'optique de l'appareillage de mesure (car $D < 1 \mu\text{m}$), il est difficile de pondérer ces deux hypothèses l'une par rapport à l'autre. Cependant, dans le cas où la valeur D serait

avérée, la seconde hypothèse (diffusion aux joints de grain) nécessiterait la condition décrite par l'équation II-1-4, à savoir un **libre parcours moyen des électrons libres** du même ordre de grandeur que la taille de ces cristallites. Si l'on réalise l'application numérique pour les couches minces de ZnO:Al et ZnO:Ga, on obtient respectivement des libres parcours moyens de 0,35 nm et 0,46 nm. Ces valeurs étant deux ordres de grandeur en dessous des diamètres de cristallites relevés, il semblerait que la mobilité électronique au sein des couches minces synthétisées soit gouvernée par un mécanisme lié aux interactions coulombiennes entre les porteurs libres et les impuretés cristallines ionisées et non par un mécanisme de diffusion aux joints de grains.

La première hypothèse, à savoir **la différence de cinétique chimique** entre les deux précurseurs, semblerait donc être à l'origine de la différence des valeurs relevées entre les résistivités des couches minces.

V-2-3 – Etude du co-dopage aluminium/gallium pour l'oxyde de zinc

On a vu précédemment que les couches minces de ZnO:Al possédaient de meilleures propriétés électroniques que celles à base de ZnO:Ga. Nous nous sommes également intéressés au **co-dopage aluminium/gallium** des couches minces d'oxyde de zinc. La température de dépôt retenue est toujours $T_s = 500^\circ\text{C}$, et la concentration en acétate de zinc dihydraté est toujours de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Le paramètre d'étude est la variation des quantités d'aluminium et de gallium en masse de précurseurs. Le taux de dopage totale de la couche est maintenue à 2,5 % dans tous les cas puisque c'est à ce pourcentage que les propriétés étaient les meilleures à la fois pour le ZnO:Al et le ZnO:Ga. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

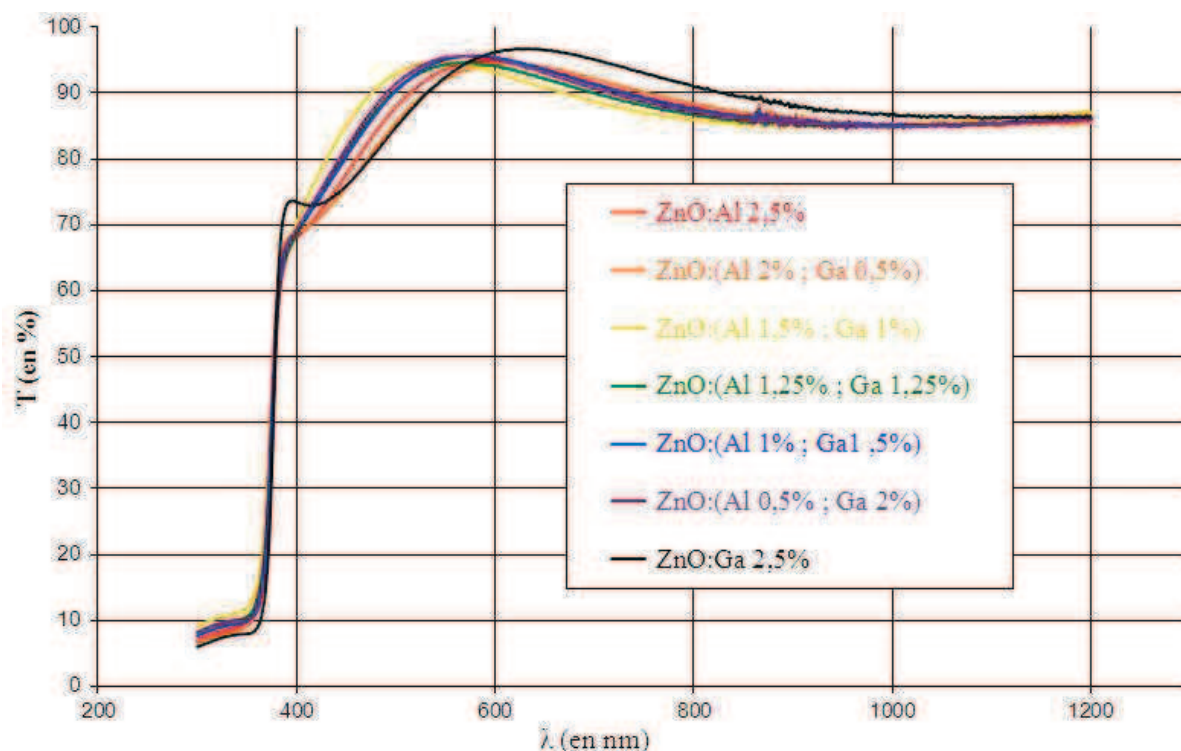


Figure V-2-8 : Spectres de transparence d'échantillons de ZnO:(Al,Ga) en fonction des taux d'aluminium et de gallium en masse de précurseurs

La *Figure V-2-8* nous montre bien que les propriétés optiques des différents échantillons sont équivalentes en termes optiques, bien que le coefficient d'absorption augmente avec la quantité d'aluminium comme indiqué dans la *Figure V-2-9*. Le co-dopage n'a pas permis de diminuer la résistivité des échantillons, mais nous pouvons tout de même remarquer que seul l'échantillon de ZnO:Ga reste en retrait avec une résistivité de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et une concentration en porteurs libres de l'ordre de 10^{+19} cm^{-3} contre 10^{+20} cm^{-3} pour toutes les autres couches minces. Cette observation montre que pour un taux de dopage total de 2,5 %, la seule présence de l'atome d'aluminium, même à 0,5 %, est suffisante pour atteindre des propriétés électroniques intéressantes. La diminution progressive de la mobilité avec l'augmentation du taux d'aluminium dans les couches (*Figure V-2-9*) confirme l'hypothèse faite au *paragraphe V-2-2* sur l'**action du dopant aluminium**.

Répartition du taux de dopage	e (en nm)	ρ (en $\Omega \cdot \text{cm}$)	n (en cm^{-3})	μ (en cm^2/Vs)	$R_{\square}$ (en $\text{k}\Omega$)	α (en cm^{-1})
Al 2,5 %	270	$7,53 \cdot 10^{-03}$	$2,55 \cdot 10^{+20}$	3,32	0,279	8800
Al 2 % ; Ga 0,5 %	260	$8,54 \cdot 10^{-03}$	$2,74 \cdot 10^{+20}$	2,68	0,328	7900
Al 1,5 % ; Ga 1 %	235	$7,63 \cdot 10^{-03}$	$1,62 \cdot 10^{+20}$	5,15	0,325	7400
Al 1,25 % Ga 1,25 %	255	$7,62 \cdot 10^{-03}$	$1,79 \cdot 10^{+20}$	4,58	0,299	7700
Al 1 % ; Ga 1,5 %	280	$7,71 \cdot 10^{-03}$	$1,56 \cdot 10^{+20}$	5,20	0,275	7300
Al 0,5 % ; Ga 2 %	235	$7,41 \cdot 10^{-03}$	$1,44 \cdot 10^{+20}$	7,16	0,315	7000
Ga 2,5 %	270	$1,15 \cdot 10^{-02}$	$6,54 \cdot 10^{+19}$	8,27	0,426	6600

Figure V-2-9 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:(Al,Ga) en fonction des taux d'aluminium et de gallium en masse de précurseurs

V-2-4 – Bilan de l'étude et situation des résultats

Technique	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	T (%)	Φ_{TC} ($\text{k}\Omega^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Spin-coating [12]	$3,00 \cdot 10^{+02}$	92	$9,41 \cdot 10^{-06}$	#	#
Spin-coating [13]	9,00	85	$6,56 \cdot 10^{-04}$	#	#
PLD [14]	$1,80 \cdot 10^{-02}$	90	0,775	$1,00 \cdot 10^{+20}$	#
Spray CVD IR	$1,15 \cdot 10^{-02}$	88	0,339	$6,54 \cdot 10^{+19}$	8,27
PLD [15]	$2,28 \cdot 10^{-03}$	90	2,750	$3,82 \cdot 10^{+20}$	#
CVD [16]	$2,00 \cdot 10^{-03}$	#	#	$5,90 \cdot 10^{+19}$	31,00
RF Sputtering [17]	$8,30 \cdot 10^{-04}$	75	21,00	$3,50 \cdot 10^{+20}$	21,30
ALD [18]	$8,00 \cdot 10^{-04}$	#	#	$6,00 \cdot 10^{+20}$	12,50
DC Sputtering [19]	$2,50 \cdot 10^{-04}$	85	11,80	$1,10 \cdot 10^{+21}$	23,00

Figure V-2-10 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Ga avec les autres techniques de dépôt existantes

Les **couches minces de ZnO:Ga** synthétisées à partir du nouveau dispositif sont de moins bonnes électrodes transparentes que les mêmes couches dopées par de l'aluminium. En effet, leur **résistivité est plus grande** d'un ordre de grandeur, ce qui relativise l'aspect conducteur du matériau. La comparaison des propriétés entre ZnO:Ga et ZnO:Al lors du *paragraphe V-2-2* permet de supposer que le **choix du précurseur** apportant le dopant métallique est à l'origine de cette différence, d'autant plus que ce dernier avait comme désavantage de ne plus

se solubiliser dans la solution mère pour des taux en masse supérieurs à 3 %. Cette hypothèse est confirmée par les résultats présentés sur la *Figure V-2-11*, où l'on peut constater que la technique spray pyrolyse classique permet d'achever des propriétés du même ordre de grandeur que celles obtenues par notre procédé (2,5 % gallium), ce qui jusque-là n'était pas encore arrivé. La meilleure résistivité achevée par spray pyrolyse ^[24] a été rendue possible par l'utilisation de GaCl₃ en tant que précurseur chimique pour le gallium, malgré son caractère corrosif et le désavantage d'être en présence de chlorures. Les autres études utilisaient soit du Ga(NO₃)₃ ^[23] ou du 2,4-pentanedionate de gallium ^[20] comme pour notre étude. Bien que la fourchette des résultats obtenus soit assez serrée, seul le dépôt à partir de GaCl₃ a permis d'achever une figure de mérite vraiment supérieure.

Référence	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T (%)	Φ_{TC} ($\text{k}\Omega^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
[20]	$4,90\cdot 10^{-02}$	85	0,201	$1,00\cdot 10^{+20}$	#
[21]	$4,30\cdot 10^{-02}$	75	0,079	$3,50\cdot 10^{+20}$	0,70
Spray CVD IR	$1,15\cdot 10^{-02}$	88	0,339	$6,54\cdot 10^{+19}$	8,27
[22]	$1,00\cdot 10^{-02}$	80	0,204	$1,37\cdot 10^{+19}$	45,82
[23]	$6,80\cdot 10^{-03}$	90	1,026	$3,14\cdot 10^{+19}$	29,20
[24]	$1,50\cdot 10^{-03}$	85	9,187	#	#

Figure V-2-11 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Ga par la technique de spray pyrolyse classique

D'ailleurs, l'aspect peu profitable de l'association d'un précurseur organométallique à base de gallium, non-corrosif et stable à l'air libre, avec notre technique de dépôt se reflète également sur la *Figure V-2-10*. Seule la technique à bas coût de spin-coating ^[12,13] est supplantée par notre technique, toutes les autres présentent des figures de mérite largement supérieures. Ainsi, si les couches minces de ZnO:Al synthétisées par notre dispositif pouvaient représentées un compromis intéressant et prometteur vis-à-vis des techniques traditionnelles utilisant les technologies du vide, cela ne sera pas le cas pour les couches minces de ZnO:Ga car seules leurs propriétés optiques demeurent acceptables. En revanche, nous retrouverons ce **compromis pour les couches minces de ZnO co-dopées aluminium et gallium**, qui promeuvent des résultats (0,5 % Al ; 2 % Ga) pouvant concurrencer la technique de sputtering comme l'illustre le récapitulatif des figures de mérite signalées dans la *Figure V-2-12*.

Référence	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T (%)	Φ_{TC} ($\text{k}\Omega^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
RF Sputtering [25]	$1,00\cdot 10^{-01}$	85	0,049	#	#
Spray CVD IR	$7,41\cdot 10^{-03}$	88	0,639	$1,44\cdot 10^{+20}$	7,16
RF Sputtering [26]	$2,14\cdot 10^{-03}$	80	0,903	$4,00\cdot 10^{+19}$	60,00
DC Sputtering [27]	$3,64\cdot 10^{-04}$	95	21,40	$3,80\cdot 10^{+20}$	12,00

Figure V-2-12 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:(Al,Ga) avec la technique de pulvérisation cathodique

En guise de perspectives d'étude, il pourrait être intéressant d'effectuer, comme pour le ZnO:Al, un **recuit sous dihydrogène H₂** afin de repousser la valeur seuil de résistivité des couches minces de ZnO:Ga et surtout de ZnO:(Al,Ga). Cela a permis, selon la littérature, de diminuer de deux à trois ordres de grandeur la résistivité de ce type de couches minces. ^[13,28]

V-3 – $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$: une nouvelle voie pour les TCO

Au cours du *paragraphe II-2-2*, nous avons vu que le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ était un matériau qui pouvait dégager certains avantages pour être utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques, notamment pour les technologies organiques. Dans ce paragraphe, nous sommes partis des résultats de l'étude du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (Cf. *paragraphe IV-1*) ainsi que de l'étude du ZnO:Al (Cf. *paragraphe V-1*), qui correspond ni plus, ni moins, qu'au cas particulier $x = 0$ % (*Eq. IV-1-1*). La température de dépôt retenue sera $T_s = 500^\circ\text{C}$, puisqu'il s'agit de la température optimale pour tous les cas que nous recoupons. Une étude en fonction du taux d'aluminium à différentes valeurs de x , **dénommé R_{Mg}** , sera effectuée, ainsi que des caractérisations de surface : étude tensiométrique et par microscopie AFM.

V-3-1 – Propriétés des dépôts en fonction des taux d'aluminium et de magnésium

Etant donné que la résistivité des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ augmentait assez rapidement avec le taux de magnésium introduit, nous avons cantonné notre étude du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ seulement à $R_{\text{Mg}} = 5$ % et $R_{\text{Mg}} = 10$ % afin de ne pas handicaper l'action du dopant aluminium au niveau des propriétés électroniques.

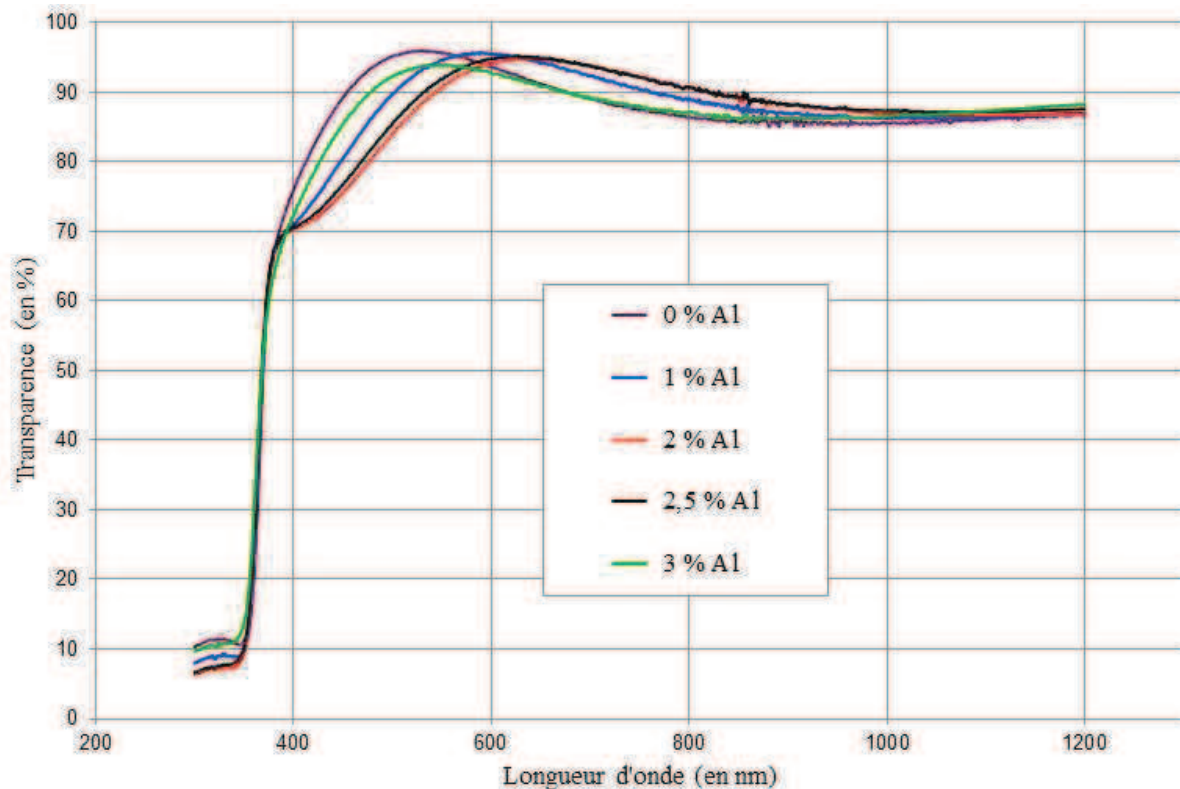


Figure V-3-1 : Spectres de transparence de différentes couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ pour différents taux d'aluminium en masse de précurseurs ($R_{\text{Mg}} = 5$ %)

Sur les spectres de transparence de la *Figure V-3-1*, on peut constater que l'ajout progressif d'aluminium n'a aucun effet sur l'énergie de gap en aussi faible quantité (**pas d'effet Moss-Burstein**). Qui plus est, la *Figure V-3-2* nous indique clairement que les épaisseurs et les transparences moyennes dans le visible sont quasi-équivalentes. Cependant, si on compare le coefficient d'absorption optique moyen dans le domaine visible α , on se rend compte que celui-ci augmente sensiblement avec le taux d'aluminium.

Echantillon	e (en nm)	T (en %)	α (en cm^{-1})
0 % Al	150	90,4	6800
1 % Al	155	89,6	7200
2 % Al	160	88,1	8100
2,5 % Al	155	88,7	7900
3 % Al	130	89,1	8900

Figure V-3-2 : Evolution de la transparence moyenne et du coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible en fonction du taux d'aluminium ($R_{\text{Mg}} = 5\%$)

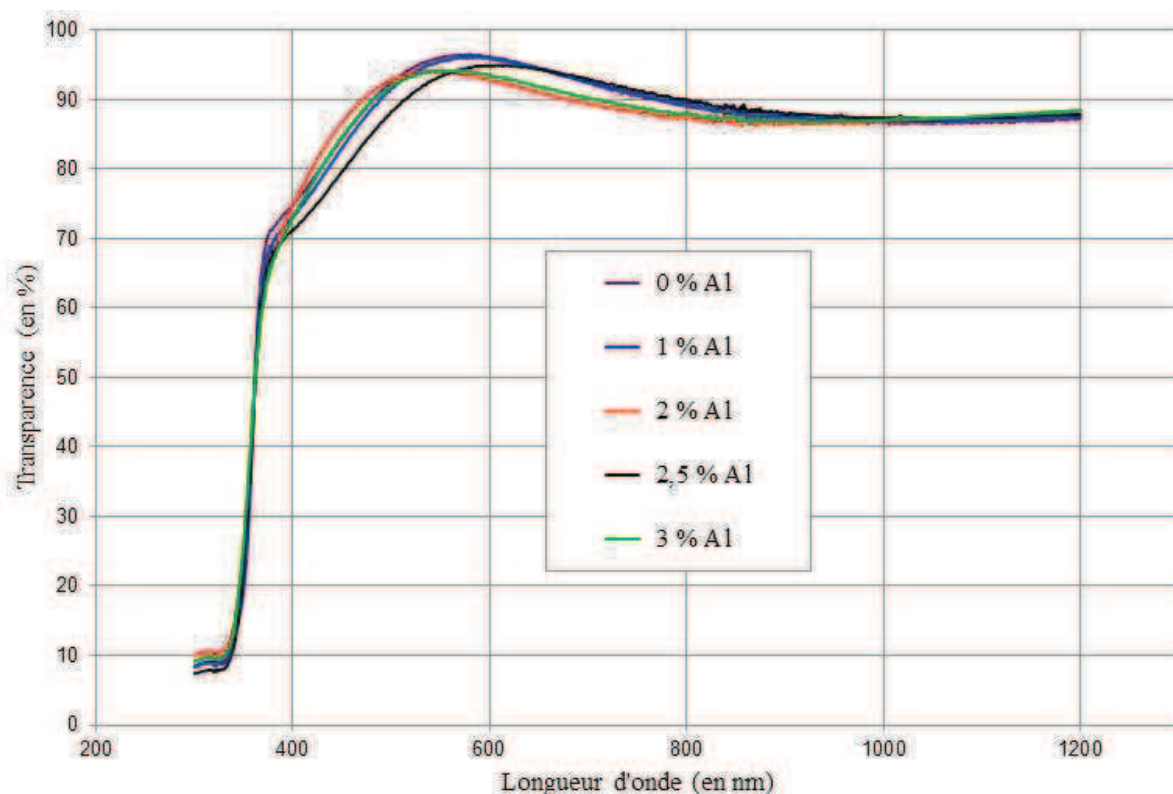


Figure V-3-3 : Spectres de transparence de différentes couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ pour différents taux d'aluminium en masse de précurseurs ($R_{\text{Mg}} = 10\%$)

Echantillon	e (en nm)	T (en %)	α (en cm^{-1})
0 % Al	145	91,0	6600
1 % Al	150	90,6	6700
2 % Al	135	89,6	8200
2,5 % Al	150	89,3	7600
3 % Al	135	89,5	8300

Figure V-3-4 : Evolution de la transparence moyenne et du coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible en fonction du taux d'aluminium ($R_{\text{Mg}} = 10\%$)

Les résultats de la caractérisation optique des échantillons à $R_{\text{Mg}} = 10\%$ (Figures V-3-(3,4)) fait ressortir exactement les mêmes observations que ceux à $R_{\text{Mg}} = 5\%$, à savoir une **excellente transparence optique** et une augmentation sensible du coefficient d'absorption α avec le taux d'aluminium présent dans la couche mince. Pour les deux taux R_{Mg} testés, les résultats en termes électroniques sont résumés sur les Figures V-3-5 et V-3-6.

Echantillon	n (cm ⁻³)	μ (cm ² .V ⁻¹ s ⁻¹)	ρ (Ω.cm)	e (nm)	$R_{\square}$ (kΩ)
0 % Al	$7,75.10^{+14}$	30,00	6,81	245	277,96
1 % Al	$5,25.10^{+19}$	3,96	$3,09.10^{-02}$	265	1,17
2 % Al	$1,07.10^{+20}$	2,38	$2,45.10^{-02}$	280	0,88
2,5 % Al	$1,06.10^{+20}$	2,90	$2,03.10^{-02}$	300	0,67
3 % Al	$2,42.10^{+19}$	15,43	$1,67.10^{-02}$	245	0,68

Figure V-3-5 : Principales propriétés électroniques des couches minces de Zn_{1-x}Mg_xO:Al en fonction du taux d'aluminium ($R_{Mg} = 5$ %)

Echantillon	n (cm ⁻³)	μ (cm ² .V ⁻¹ s ⁻¹)	ρ (Ω.cm)	e (nm)	$R_{\square}$ (kΩ)
0 % Al	$1,67.10^{+15}$	#	46,00	260	$1,77.10^{+03}$
1 % Al	$4,26.10^{+18}$	36,64	$5,44.10^{-02}$	275	1,98
2 % Al	$9,82.10^{+19}$	1,64	$3,91.10^{-02}$	240	1,63
2,5 % Al	$9,36.10^{+19}$	15,38	$3,51.10^{-02}$	300	1,17
3 % Al	$1,29.10^{+20}$	1,16	$4,32.10^{-02}$	255	1,69

Figure V-3-6 : Principales propriétés électroniques des couches minces de Zn_{1-x}Mg_xO :Al en fonction du taux d'aluminium ($R_{Mg} = 10$ %)

D'emblée, on peut constater que l'augmentation du taux d'aluminium dans les couches tend à diminuer la résistivité en augmentant le nombre de porteurs libres. Dans les deux cas ($R_{Mg} = 5$ et 10 %), celle-ci ne parvient cependant pas à descendre sous la barre des **10⁻² Ω.cm**, ce qui sera une résistivité trop élevée pour pouvoir considérer ces matériaux comme étant de bons conducteurs.

Alors que les valeurs mesurées de **mobilité** étaient parties pour suivre logiquement une diminution, celles-ci mettent en relief deux valeurs contradictoires : celle à 3 % d'aluminium ($R_{Mg} = 5$ %) et celle à 2,5 % d'aluminium ($R_{Mg} = 10$ %). De nouvelles mesures seraient nécessaires afin d'infirmer ou non ces valeurs, cependant nous caractérisons un **matériau quaternaire**, dont les proportions d'éléments ajoutés, aluminium et magnésium, se cumulent avec des **actions opposées** en ce qui concerne la mobilité (Cf. *Figures IV-1-12, p. 146 et V-2-4*). Ces tendances pourraient aussi bien expliquer ces valeurs fluctuantes.

Etant donné que les **résistances surfaciques** calculées pour les échantillons à $R_{Mg} = 10$ % ne parviennent pas, même dans le meilleur des cas, à descendre sous la barre du kilo-ohm, nous ne retiendrons aucun de ces échantillons pour la réalisation de cellules solaires organiques (Cf. *paragraphe V-4*).

V-3-2 – Caractérisation des surfaces par tensiométrie et microscopie AFM

Avant de tester les matériaux transparents conducteurs retenus dans des dispositifs photovoltaïques organiques, nous avons caractérisé l'**état de surface** de nos échantillons afin de s'assurer qu'ils sont adaptés à une procédure de dépôt de couches minces organiques telle que le **spin coating**. Le taux de **dopant aluminium** fixé dans chacun des échantillons dopés est **fixé à 2,5 %** puisqu'il s'agissait du meilleur compromis dans tous les cas de figures, y compris pour le Zn_{1-x}Mg_xO:Al à $R_{Mg} = 5$ % vu la combinaison des valeurs obtenus en résistance surfacique $R_{\square}$ et en coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible α . Les résultats en termes de mouillabilité sont donnés par les *Figures III-3-7 et III-3-8* suivantes.

R_{Mg} (en %)	θ_{eau} (en °)	$\theta_{\text{glycérine}}$ (en °)	$\theta_{\text{éthylène glycol}}$ (en °)	$\theta_{\text{formamide}}$ (en °)
0	$59,4 \pm 4,06$	$63,3 \pm 1,16$	$41,5 \pm 4,35$	$42,8 \pm 2,90$
5	$68,2 \pm 5,34$	$66,5 \pm 4,35$	$45,6 \pm 2,23$	$45,8 \pm 2,34$
10	$65,9 \pm 7,47$	$66,0 \pm 4,17$	$52,5 \pm 6,57$	$52,0 \pm 3,09$

Figure V-3-7 : Evolution des angles de contact des différents liquides tests en fonction du ratio R_{Mg} de la couche mince de $Zn_{1-x}Mg_xO$

R_{Mg} (en %)	θ_{eau} (en °)	$\theta_{\text{glycérine}}$ (en °)	$\theta_{\text{éthylène glycol}}$ (en °)	$\theta_{\text{formamide}}$ (en °)
0	$72,7 \pm 4,74$	$64,4 \pm 2,42$	$42,2 \pm 2,44$	$50,9 \pm 4,36$
5	$67,4 \pm 1,66$	$66,2 \pm 2,38$	$48,6 \pm 3,29$	$51,2 \pm 0,61$
10	$68,8 \pm 3,95$	$68,0 \pm 1,04$	$52,4 \pm 1,58$	$53,5 \pm 1,59$

Figure V-3-8 : Evolution des angles de contact des différents liquides tests en fonction du ratio R_{Mg} de la couche mince de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ (2,5 % Al)

Sur la Figure V-3-8, on peut constater qu'aucun angle de contact entre les liquides utilisés et les surfaces étudiées n'est supérieur à 90°. Cela signifie que les surfaces des **échantillons sont mouillables** à la plupart des solvants traditionnellement employés dans les procédures de spin coating (eau, alcool), et ce même pour des liquides ayant une viscosité importante (glycérine). Néanmoins, il convient de regarder l'évolution des **énergies de surface** de ces échantillons afin d'évaluer l'influence de l'augmentation du paramètre r dans notre étude.

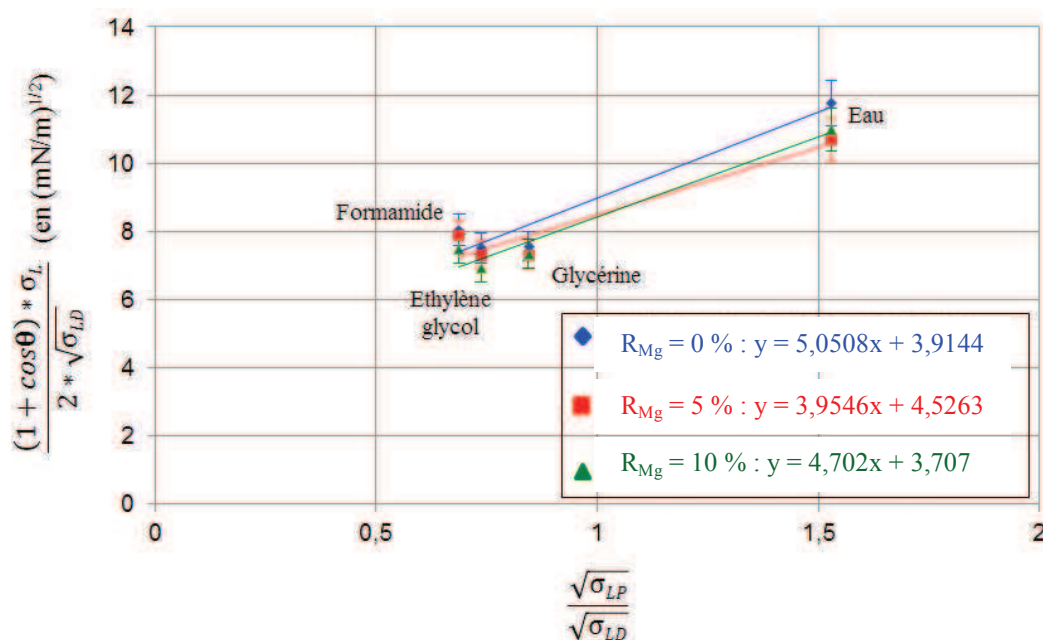


Figure V-3-9 : Extrapolation des énergies de surface par la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble pour les échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différents ratios R_{Mg}

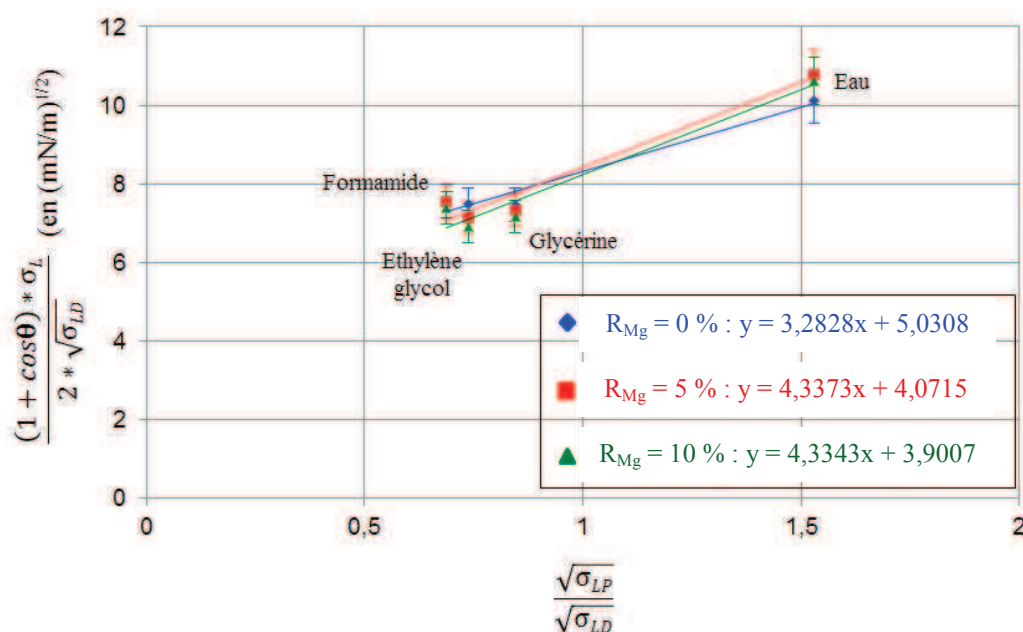


Figure V-3-10 : Extrapolation des énergies de surface par la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaeble pour les échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ à différents ratios R_{Mg}

R_{Mg} (en %)	σ_s (en $mN.m^{-1}$)	σ_{SD} (en $mN.m^{-1}$)	σ_{SP} (en $mN.m^{-1}$)	χ (en %)
0	$40,83 \pm 1,67$	$15,32 \pm 0,68$	$25,51 \pm 0,99$	62,5
5	$36,13 \pm 1,81$	$20,49 \pm 0,88$	$15,64 \pm 0,93$	43,3
10	$35,85 \pm 2,61$	$13,74 \pm 1,04$	$22,11 \pm 1,56$	61,7

Figure V-3-11 : Energies de surface et polarité des différents échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO$

R_{Mg} (en %)	σ_s (en $mN.m^{-1}$)	σ_{SD} (en $mN.m^{-1}$)	σ_{SP} (en $mN.m^{-1}$)	χ (en %)
0	$36,09 \pm 1,74$	$25,31 \pm 1,01$	$10,78 \pm 0,74$	29,9
5	$35,39 \pm 1,73$	$16,58 \pm 0,25$	$18,81 \pm 0,32$	53,2
10	$34,00 \pm 1,27$	$15,22 \pm 0,55$	$18,79 \pm 0,73$	55,3

Figure V-3-12 : Energies de surface et polarité des différents échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$

Sur les Figures V-3-11 et V-3-12, on peut conclure aisément que l'augmentation du taux de dopant, qu'il soit aluminium et/ou magnésium, a tendance à **diminuer l'énergie de surface** globale σ_s des échantillons, et donc à favoriser leurs mouillabilités. En revanche, il ne se dégage pas de logique particulière en ce qui concerne les parties dispersives σ_{SD} et polaires σ_{SP} . Cependant, on peut tout de même entrevoir une **diminution de la polarité χ** de la surface des échantillons dès lors que le dopant aluminium est présent ($R_{Mg} = 0\%$).

Afin d'évaluer l'influence des taux de dopants sur la rugosité des échantillons et d'avoir une image de la topographie de la surface à échelle micrométrique, nous avons également analysé les échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO$ et de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ par **microscopie AFM**. Les images obtenues, en 2D et en 3D, sont présentées de la Figure V-3-13 à la Figure V-3-25. Le traitement des images a été systématiquement identique pour chacun des échantillons

analysés, ce qui permet ainsi d'effectuer une **comparaison des résultats obtenus**. Seules les images présentées par les *Figures V-3-24 et V-3-25* ont été traitées différemment. En effet, afin d'accroître la netteté d'aussi petites surfaces d'analyses, un lissage de type gaussien a été effectué de façon à éliminer de nombreux défauts irréductibles par les opérations de traitements habituelles. Néanmoins, seules **les images $6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$** serviront à évaluer les rugosités moyennes des échantillons, ce qui laisse le champ libre à la comparaison des résultats obtenus.

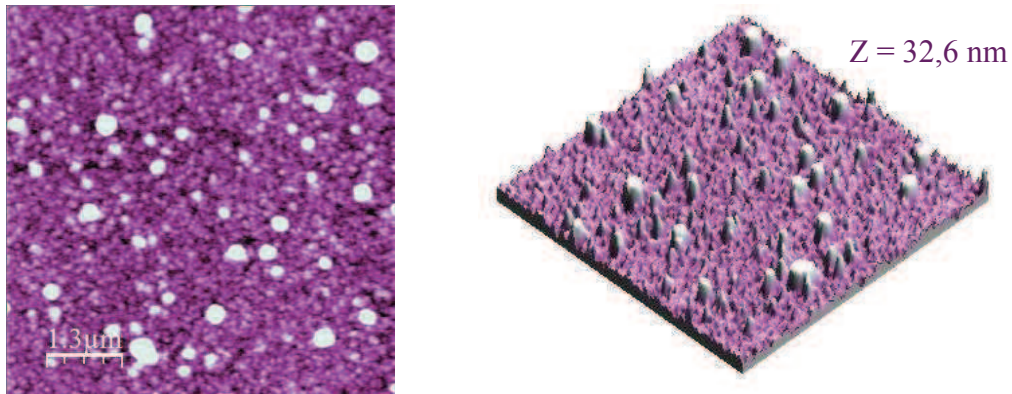


Figure V-3-13 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$

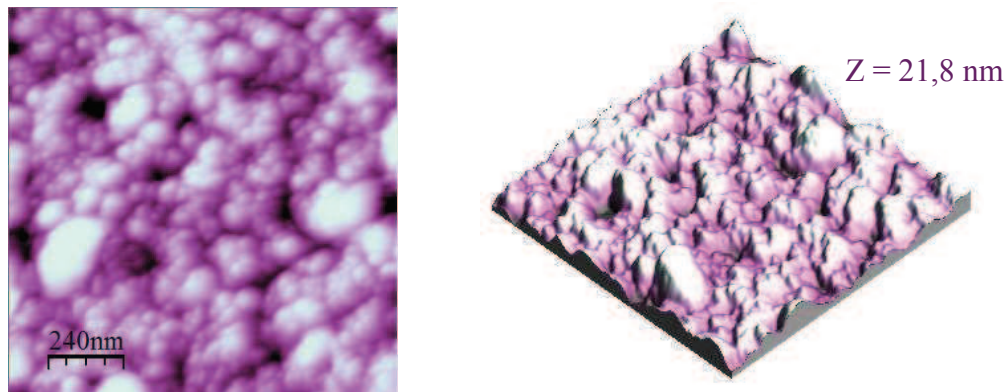


Figure V-3-14 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$

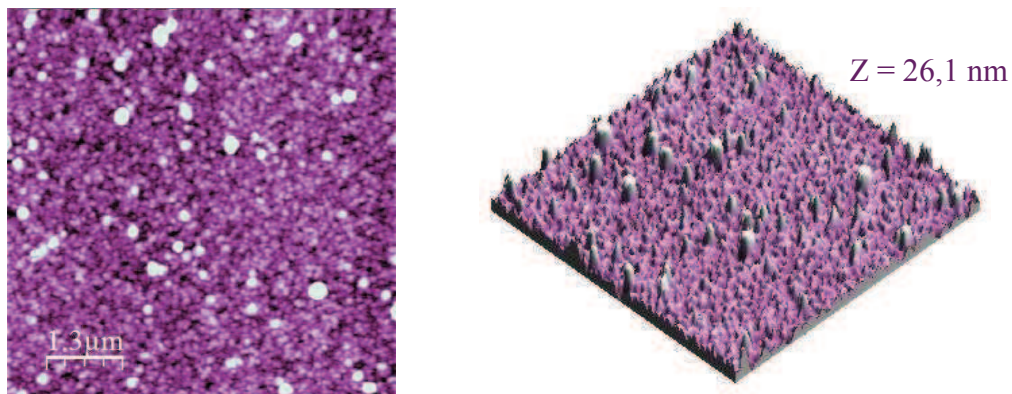


Figure V-3-15 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$

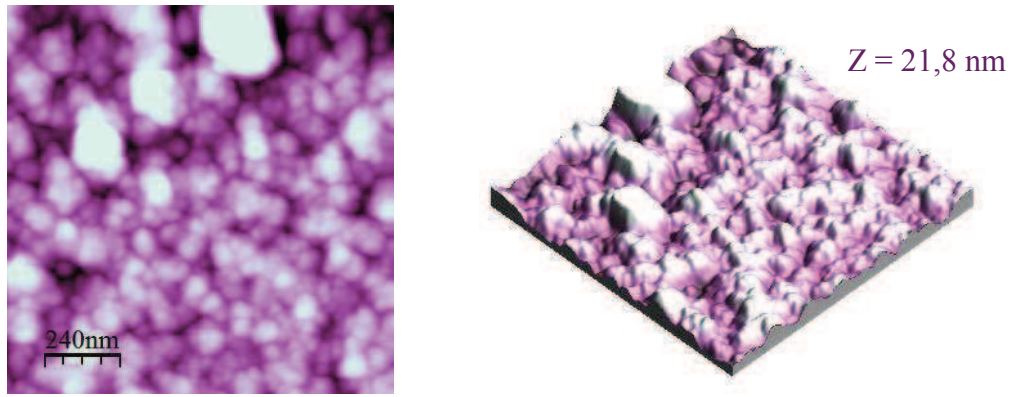


Figure V-3-16 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$

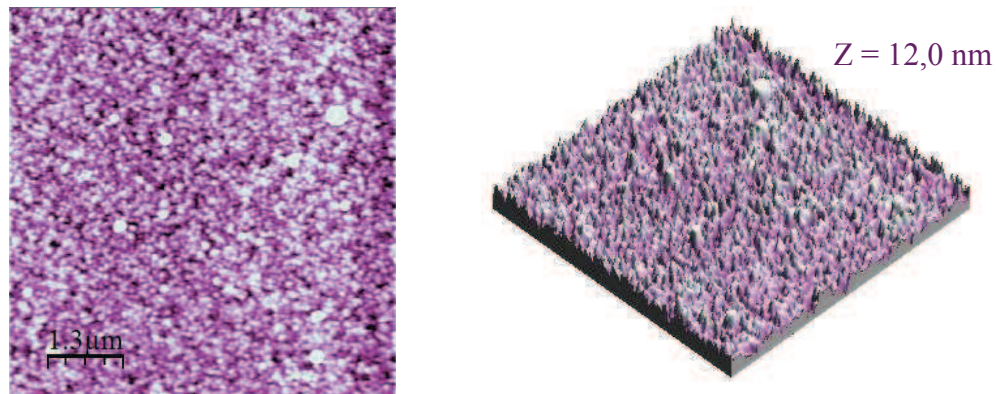


Figure V-3-17 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$

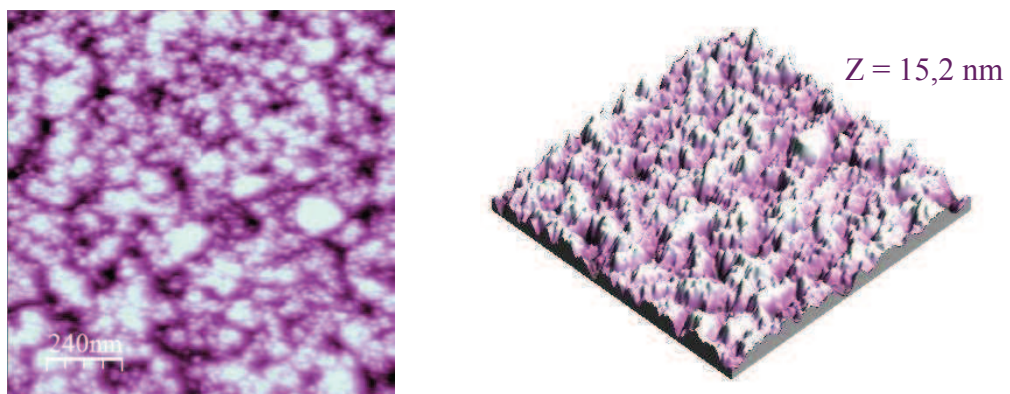


Figure V-3-18 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$

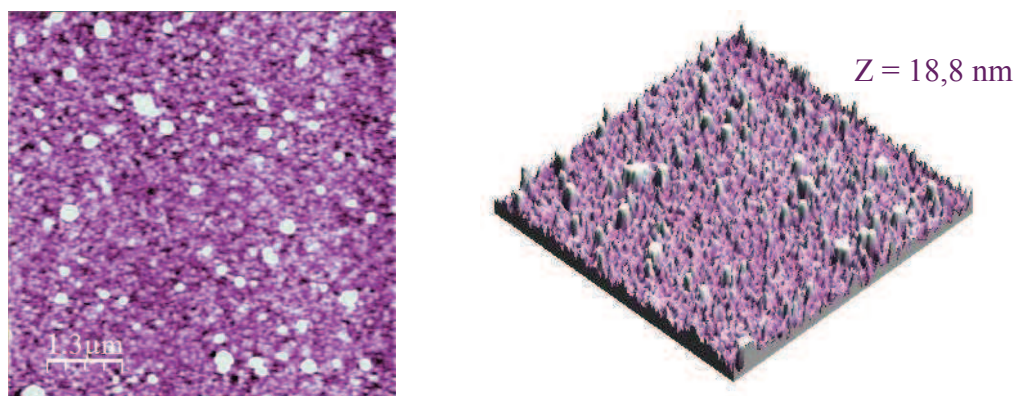


Figure V-3-19 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu m^2$) pour $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ à $R_{Mg} = 0 \%$

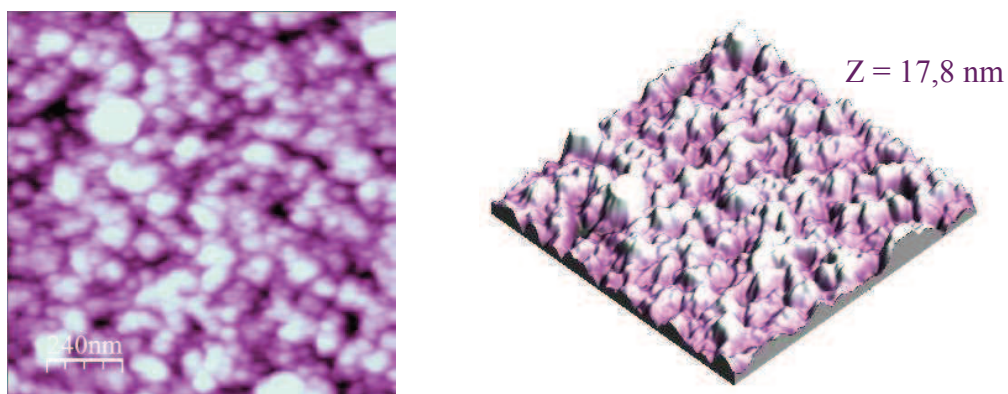


Figure V-3-20 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu m^2$) pour $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ à $R_{Mg} = 0 \%$

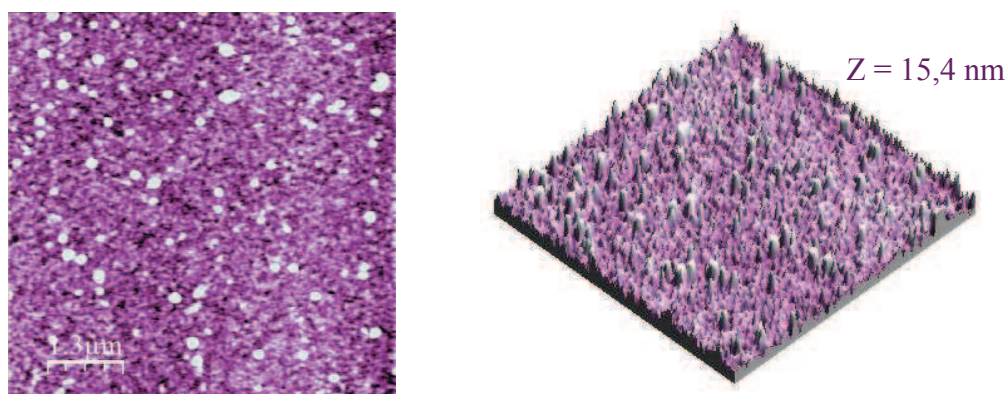


Figure V-3-21 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu m^2$) pour $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ à $R_{Mg} = 5 \%$

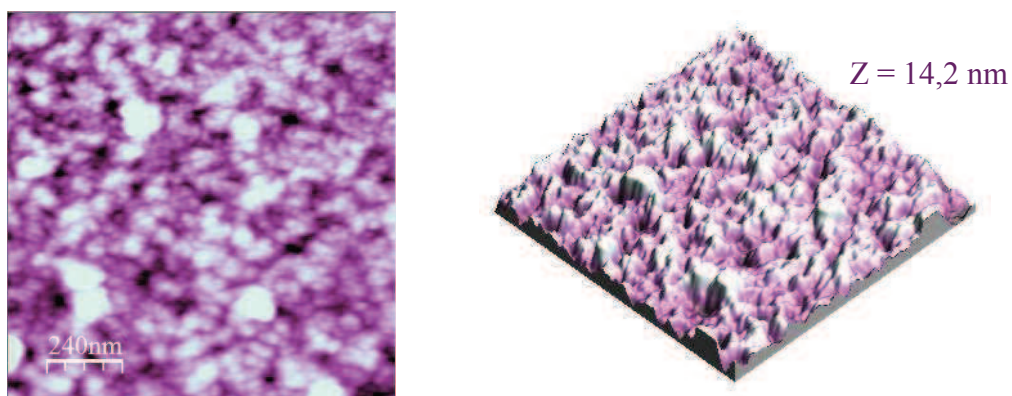


Figure V-3-22 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$

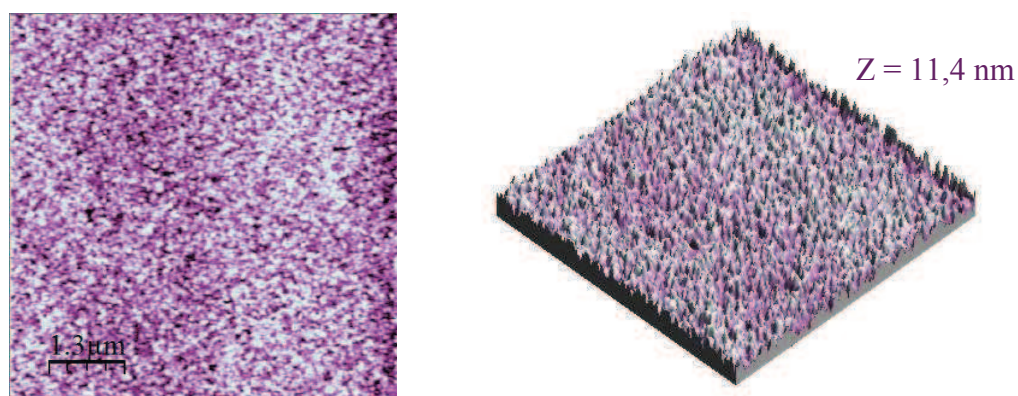


Figure V-3-23 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$

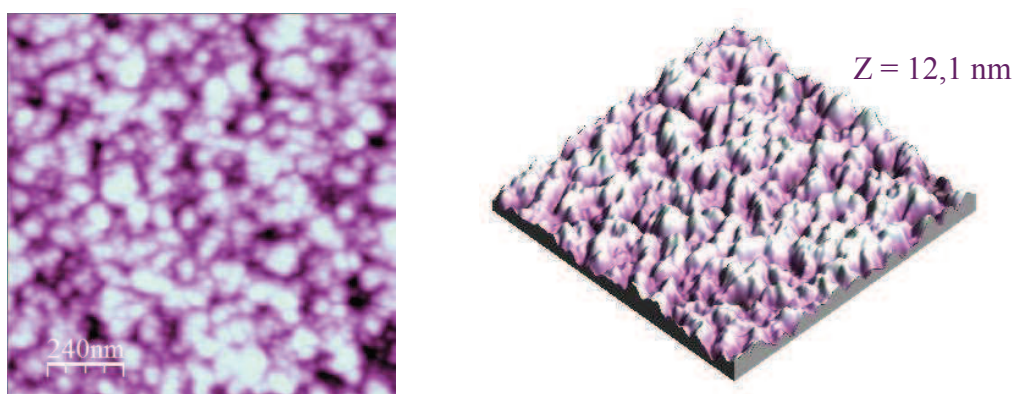


Figure V-3-24 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$

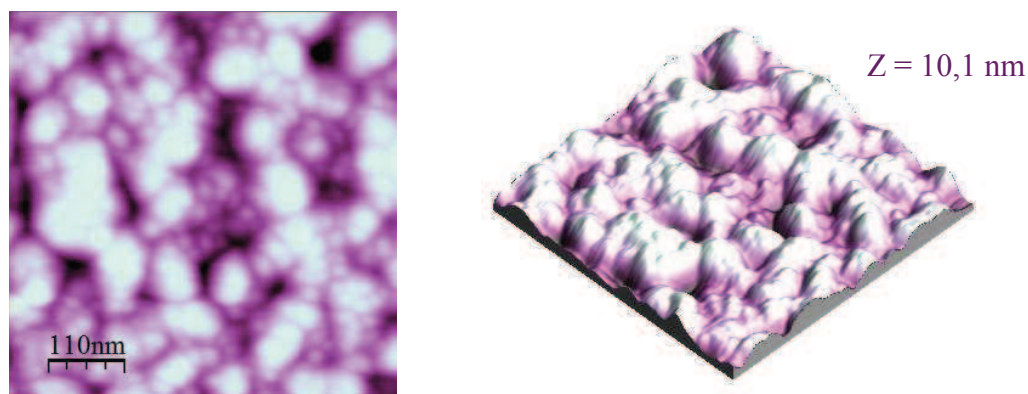


Figure V-3-25 : Image AFM ($0,53 \times 0,53 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$

Que l'on augmente le taux de magnésium (ratio R_{Mg}) ou que l'on augmente la quantité d'aluminium, on peut observer sur les différentes *Figures* **une disparition progressive des agrégats les plus volumineux** (pointes blanches). On atteint même une surface très homogène dans les cas à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$ (*Figures V-3-17 et V-3-23*). Cette tendance est d'ailleurs confirmée par l'évolution de la **rugosité moyenne Ra RMS** (en nm) des échantillons présentée ci-dessous.

R_{Mg} (en %)	Ra RMS (en nm)
0	$4,39 \pm 0,08$
5	$3,45 \pm 0,36$
10	$2,17 \pm 0,21$

Figure V-3-26 : Evolution de la rugosité moyenne des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction du ratio R_{Mg}

R_{Mg} (en %)	Ra RMS (en nm)
0	$2,50 \pm 0,29$
5	$2,27 \pm 0,01$
10	$2,06 \pm 0,07$

Figure V-3-27 : Evolution de la rugosité moyenne des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ en fonction du ratio R_{Mg}

On peut effectivement constater que la présence du magnésium et/ou de l'aluminium conduit à une **réduction de la rugosité moyenne** des surfaces analysées. Ainsi, la présence du magnésium dans la couche mince de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ aura pour avantage de rendre la surface de celle-ci moins rugueuse. Ce fait est un avantage lorsqu'on utilise une procédure par spin coating (Cf. *paragraphe V-4*) pour déposer les couches minces organiques sur ce type d'électrode, car elle améliore l'interfaçage entre les matériaux et limite le risque de court-circuit. Ceci-dit cet avantage est relativisé par les très petites valeurs de rugosité obtenues ($R_{\text{a RMS}} < 3 \text{ nm}$), y compris pour $R_{\text{Mg}} = 0 \%$ (*Figure V-3-26*).

Nous avons vu précédemment (*Figure V-3-11* et *V-3-12*) que l'énergie de surface des échantillons diminuait avec l'augmentation du taux de dopant métallique (aluminium et magnésium). Nous avons également mis en évidence par les mesures tensiométriques qu'aucune tendance particulière ne se dégageait en ce qui concerne la polarité χ des surfaces en fonction de ces mêmes taux de dopants. La *Figure V-3-28* résume les propriétés des différentes caractérisations tensiométriques, microscopiques et électroniques menées jusqu'ici. La grandeur n_s (en cm^{-2}) représente la **concentration surfacique de porteurs de charges**.

Echantillon	Ra RMS (nm)	σ_s (en mN.m^{-1})	n_s (cm^{-2})	χ (%)
ZnO $R_{Mg} = 0\%$	4,39	40,83	$3,04.10^{+14}$	62,5
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ $R_{Mg} = 5\%$	3,45	36,13	$1,89.10^{+10}$	43,3
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ $R_{Mg} = 10\%$	2,17	35,85	$4,09.10^{+10}$	61,7
ZnO:Al $R_{Mg} = 0\%$	2,50	36,09	$6,89.10^{+15}$	29,9
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ $R_{Mg} = 5\%$	2,27	35,39	$3,18.10^{+15}$	53,2
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ $R_{Mg} = 10\%$	2,06	34,00	$2,81.10^{+15}$	55,3

Figure V-3-28 : Récapitulatif de différentes caractérisations menées sur les échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ à 2,5 % d'aluminium

On peut constater que la concentration en porteurs n_s ne s'accorde pas avec l'évolution des énergies de surfaces. Etant donné que cette concentration surfacique ne suit aucune tendance particulière, elle pourrait être à l'**origine de la disparité des valeurs de polarité de surface χ** évaluées précédemment.

En revanche, l'évolution des **valeurs moyennes de rugosité** suit exactement la même tendance que les **valeurs des énergies de surface**, ce qui nous porte à croire que la réduction de l'énergie de surface serait due principalement à la réduction de cette rugosité nanométrique. D'ailleurs, une explication de ce comportement au niveau atomique peut être déduite des *Figures IV-1-7* et *V-2-6*. En effet, on a vu que l'augmentation des taux de dopant aluminium et magnésium engendrait une **diminution de la taille des cristallites** au sein de la couche mince, ainsi que du paramètre c de la maille hexagonale formée par l'oxyde de zinc. Cette diminution, due à la réduction des rayons atomiques du magnésium ($Z = 12$) et de l'aluminium ($Z = 13$) par rapport à celui du zinc ($Z = 30$) qu'ils substituent, serait à l'origine de la baisse de rugosité observée, et donc à l'origine de l'abaissement de l'énergie de surface.

V-3-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats

Tout comme pour l'étude du cas particulier ($R_{Mg} = 0\%$) ZnO:Al, il ressort de cette étude que les meilleurs échantillons de **$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$** doivent être dopés à 2,5 % en masse de précurseurs par de l'aluminium. Les couches minces obtenues possèdent une **excellente transparence** dans le domaine visible (environ 89 %) et surtout une rugosité qui sera d'autant plus faible que le taux R_{Mg} sera important. Cependant, l'augmentation de ce taux est également responsable de l'augmentation de la résistivité des couches, qui pour un $R_{Mg} = 5\%$ s'établit à $2,03.10^{-2} \Omega.\text{cm}$ et pour $R_{Mg} = 10\%$ à $3,51.10^{-2} \Omega.\text{cm}$. Bien que les valeurs des résistivités soient aussi élevées que dans le cas du ZnO:Ga, les résultats obtenus positionnent tout de même notre procédé de dépôt comme une **alternative très intéressante** au sputtering, car l'étude de ce néo-matériau est pour le moment peu réalisée (Cf. *Figure V-3-29*).

Technique	x (%)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T (%)	Φ_{TC} ($\text{k}\Omega^{-1}$)
Spray pyrolyse [29]	24	$6,00 \cdot 10^{+02}$	70	$2,354 \cdot 10^{-06}$
Spray pyrolyse (Indium) [30]	10	4,00	#	#
Dip-coating [31]	8	$1,05 \cdot 10^{-01}$	60	#
Spray CVD IR	8	$3,51 \cdot 10^{-02}$	89	0,124
Spray CVD IR	4	$2,03 \cdot 10^{-02}$	89	0,215
RF Sputtering [32]	10	$1,50 \cdot 10^{-03}$	85	1,969

Figure V-3-29 : Comparaison des résultats obtenus vis-à-vis des techniques traditionnelles pour les propriétés de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$

La technique de **spray pyrolyse classique**, utilisant un mode de chauffage conductif, s'avère être particulièrement **inadaptée** pour l'obtention de ce type de matériau, y compris lorsque le dopant est de l'indium, [30] sensé théoriquement dopé plus efficacement les couches mais à un coût peu avantageux. Seule la technique de pulvérisation cathodique [32] permet d'achever une résistivité plus faible d'un ordre de grandeur ($10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$), ordre de grandeur que l'on retrouve dans le calcul de la figure de mérite.

En ce qui concerne la rugosité des couches minces obtenues, le travail doctoral précédent [1] avait permis de montrer que l'usage du rayonnement infrarouge permettait de **réduire la rugosité des couches** d'oxyde de zinc dopés aluminium par rapport au procédé de spray pyrolyse classique. Cette caractéristique est également valable vis-à-vis des autres techniques de dépôts telles que l'OMCVD [2] ($\text{Ra RMS} = 7$ à 10 nm), DC Sputtering [7] ($\text{Ra RMS} = 4,09 \text{ nm}$) ou encore le spin-coating [3] ($\text{Ra RMS} = 4,58 \text{ nm}$) par rapport à $2,50 \text{ nm}$ obtenu par notre procédé innovant. Pour le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, on trouve également des valeurs de rugosité plus faibles que celles obtenues par spray pyrolyse classique : moins de 4 nm pour notre procédé contre plus de 7 nm pour un mode de chauffage conductif. [29] D'ailleurs, l'étude du dopage de la couche de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ par de l'aluminium fait ressortir la caractéristique contraire à la nôtre, à savoir une augmentation de la rugosité avec l'augmentation du taux de dopant. [29] Ainsi l'avantage jusque-là mis en évidence pour le cas particulier à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$ se généralise et démarque un peu plus notre technique de dépôt par rapport aux procédés traditionnels.

La littérature n'a pas encore exploré la possibilité d'effectuer des recuits en présence d'hydrogène de ce type de matériau quaternaire, mais il serait intéressant, au même titre que les autres TCO synthétisés et caractérisés au cours de ce travail doctoral, de tenter des recuits à différentes températures, durées et pressions partielles de dihydrogène gazeux de ces couches minces afin d'essayer de franchir la barre commerciale des $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$.

V-4 – Cellules solaires organiques en structures inverses

Nous avons vu à travers le *paragraphe I-3-2* l'intérêt récent et croissant de la communauté scientifique pour les cellules solaires organiques en **structures inverses**. Etant donné que les électrodes transparentes expérimentées jusque-là sont toutes de type N, elles ne peuvent être utilisées que comme **cathode**, ce qui est un avantage car elles permettent de s'affranchir d'une **couche ETL** lors de la structuration de la cellule. Dans ce paragraphe, nous allons étudier les résultats de la synthèse et de la caractérisation de ce type de cellules photovoltaïques à partir d'électrodes transparentes (ZnO:Al et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$) synthétisées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge.

V-4-1 – Protocole expérimental pour le façonnage des cellules

Les cellules photovoltaïques organiques que nous avons réalisées possèdent des dimensions différentes de celles de nos échantillons. En effet, pour obtenir une **surface de travail** de $2,5 \times 2,4 \text{ cm}^2$, la découpe de nos échantillons par stylo à pointe diamant s'est avérée nécessaire. La dimension spécifiée est la taille maximale des échantillons de bases servant à réaliser les cellules solaires car au-delà de cette taille, ils ne peuvent plus rentrer dans le réacteur d'évaporation sous vide comme nous allons le voir par la suite. Etant donné que nos échantillons possédaient un **gradient d'épaisseur unidirectionnel**, nous avons privilégié la conservation de la zone présentant la plus grande épaisseur, i.e. la plus petite $R_{\square}$, qui correspond à l'avant de l'échantillon sous le flux de spray dans notre procédé. Il faut noter que la surface de l'anode métallique qui définira la taille de la cellule finale sera de 28 mm^2 , ce qui relativisera complètement la présence de ce gradient.

Les matériaux sélectionnés pour être utilisés comme TCO dans les cellules photovoltaïques organiques en structures inverses seront le ZnO:Al dopé à 2,5% d'aluminium en masse de précurseur (noté **AZO**) et le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$ dopé à 5 % de magnésium et 2,5 % d'aluminium en masse de précurseur (noté **AZMO**). Seuls ces matériaux seront expérimentés car les autres TCO étudiés présentent des **résistances surfaciques $R_{\square}$** et/ou des **coefficients d'absorption optique moyens dans le visible α** qui demeurent trop importants pour ce genre d'applications. Bien que les propriétés du ZnO:Ga soient équivalentes à celles de l'échantillon AZMO, nous avons préférés retenir l'échantillon AZMO afin de juger la compensation du surplus de résistivité par la diminution de la rugosité et la modification de l'énergie de gap, et donc du travail de sortie de l'électrode. Afin de juger l'efficacité de nos électrodes, des cellules photovoltaïques témoins, à base de $\text{SnO}_2:\text{In}$ (noté **ITO**) comme TCO commercial, seront réalisées. De plus, afin de vérifier la **reproductibilité** de la synthèse des cellules, celles-ci seront synthétisées sur deux échantillons différents pour chacune des structures étudiées. Les deux types de cellules réalisées sont schématisés sur la *Figure V-4-1*.

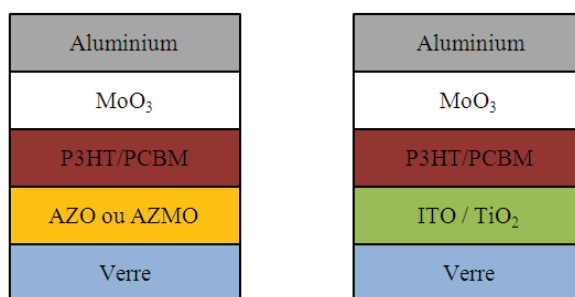


Figure V-4-1 : Structures des cellules organiques en structures inverses réalisées

Les cathodes collectant les électrons sont assurées par les couches minces d'AZO (ou AZMO) et d'ITO et se retrouvent donc côté verre (structure inverse). L'ITO étant traditionnellement utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques classiques, une **couche de TiO_2** a été intercalée afin d'assurer par son **caractère ETL** une meilleure séparation des charges et la possibilité pour l'ITO d'être utilisé comme cathode. L'épaisseur de nos couches d'AZO et d'AZMO est sujette à un gradient, mais elles correspondent à celles reportées dans les études précédentes (Cf. paragraphes V-1 et V-3). L'épaisseur de la couche d'ITO commercial est de 130 nm et celle de TiO_2 d'environ 50 nm.

La **couche absorbante** sera de type « *Bulk Heterojunction* », i.e. les matériaux organiques donneurs et accepteurs sont mêlés intimement afin d'accroître la surface spécifique de contact et donc la séparation des charges. Les semi-conducteurs organiques utilisées pour constituer cette couche seront le poly-(3-hexylthiophène) (noté **P3HT**) et le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (noté **PCBM**). Le ratio en masse est de 1 P3HT pour 0,8 PCBM. Le spectre d'**absorbance** de la couche de P3HT/PCBM déposée (épaisseur 100 nm) a été mesuré par spectrophotométrie et est présenté sur la *Figure V-4-2* suivante. L'absorbance est un peu plus élevée dans le cas d'AZMO car son épaisseur moyenne est un peu plus faible que pour AZO.

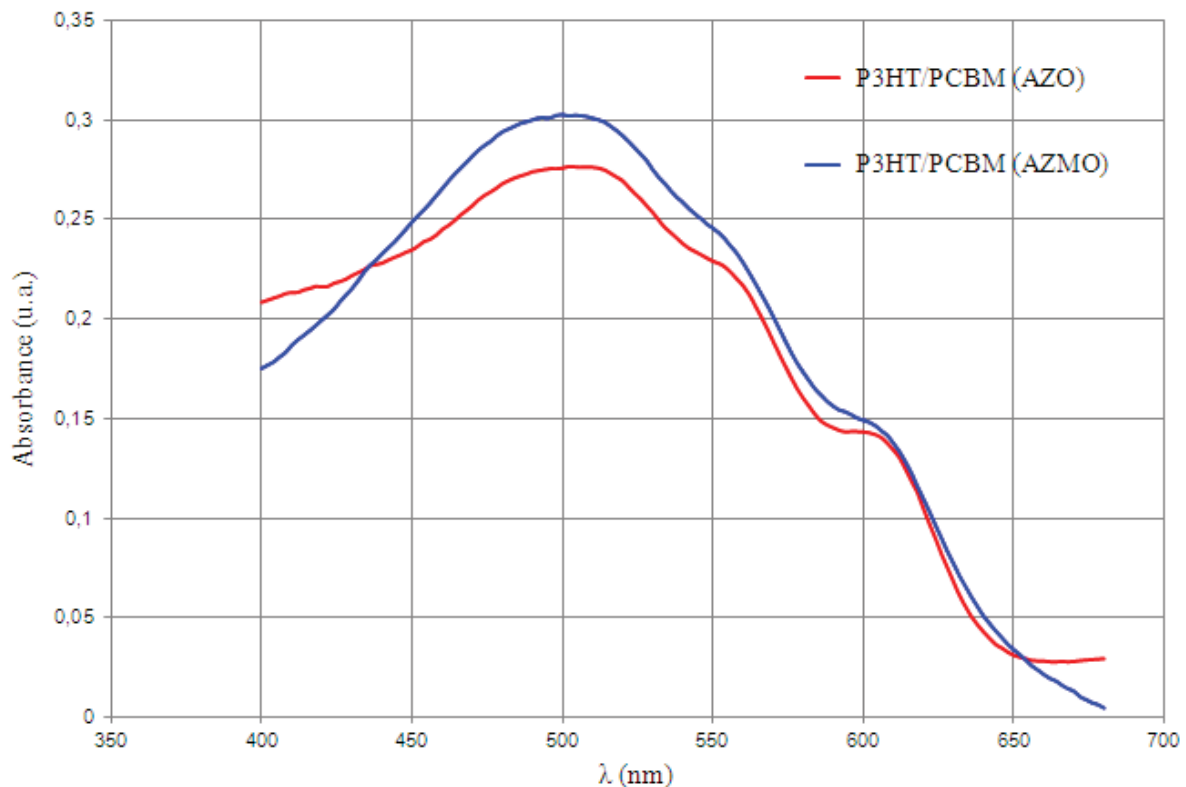


Figure V-4-2 : Absorbance de la couche de P3HT/PCBM 1:0,8

Les couches minces de TiO_2 et de P3HT/PCBM ont été déposées par **spin coating**. Ce procédé de dépôt simple à mettre en œuvre et peu onéreux est parfaitement adapté pour le dépôt de couches minces organiques et inorganiques par **voie sol gel**. Cela consiste à déposer quelques gouttes de solution chimique préalablement préparée sur l'échantillon et à activer une tournette à **vitesse de rotation ω** (en rotations par minute r.p.m.) afin d'étaler la solution, par l'intermédiaire de la force centrifuge, en couche mince. Par suite l'évaporation du solvant utilisé permet de ne conserver que le matériau désiré. La programmation du spin coater (**G3P-8 Spincoat**) retenue pour chacune des couches déposées est résumée dans la *Figure V-4-4* ci-dessous.

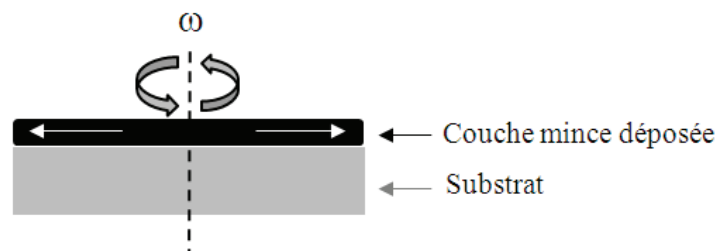


Figure V-4-3 : Schéma de principe du procédé de dépôt par spin coating

Type de couche mince déposée	Programmation du spin coater
TiO₂	3 secondes à 2500 r.p.m. 20 secondes à 3000 r.p.m. 10 secondes à 2500 r.p.m.
P3HT / PCBM	3 secondes à 300 r.p.m. 9 secondes à 600 r.p.m.

Figure V-4-4 : Tableau récapitulatif des différentes programmations du spin coater

Afin de réaliser les deux dernières couches constituant l'anode de notre cellule, nous avons utilisé un autre procédé de dépôt : l'**évaporation sous vide**. Le principe de cette méthode repose sur l'existence d'un **ultravide** dans une enceinte fermée et étanche. A de telles conditions de pression, le chauffage de matériaux métalliques ou d'oxydes métalliques conduit facilement à leur évaporation et permet ainsi de déposer une couche mince en limitant l'agression chimique et mécanique de la couche organique généralement située en dessous. Le chauffage est généralement assuré par un creuset conducteur, alimenté par une forte valeur de **courant I_{vap}** (en A). L'ultravide, d'environ 10^{-7} mbar, est obtenu en deux étapes : d'abord par l'activation d'une pompe primaire, puis par l'activation d'une **turbopompe moléculaire** qui assurera un vide poussé. La mesure de l'épaisseur déposée est assurée par une **microbalance à quartz**, dont la fréquence caractéristique varie en fonction de la quantité de vapeur de métal ou d'oxyde métallique reçue.

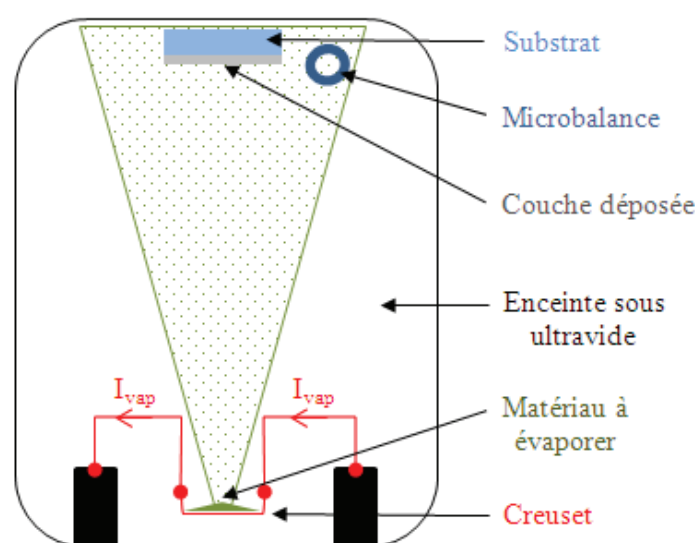


Figure V-4-5 : Schéma de principe de l'évaporation sous ultravide

La couche de **trioxyde de molybdène MoO₃** déposée par évaporation sous vide aura une épaisseur de 40 nm. Elle joue le rôle d'une **couche HTL** afin d'assurer une meilleure séparation des charges dans les cellules. Enfin, l'anode sera constituée d'**aluminium métallique**, car il possède des propriétés très proches de celles de l'or, notamment en termes de positionnement des niveaux d'énergie d'extraction (Cf. *paragraphe I-3-2*), mais avec un coût beaucoup plus avantageux. L'épaisseur de cette couche d'aluminium sera de 100 nm.

Toutes les cellules qui ont été synthétisées ont suivi la même procédure de préparation, du nettoyage jusqu'à la caractérisation finale :

1. Les cathodes (AZO, AZMO et ITO/TiO₂) ont été gravées en utilisant un mélange d'acide chlorhydrique HCl et de zinc solide Zn_(s) de façon à empêcher tout court-circuit avec la future anode métallique.
2. Les échantillons ont été ensuite nettoyés par **bains ultrasoniques** successifs (eau distillée, acétone, éthanol) puis sécher dans une l'étuve (100°C).
3. Le dépôt de la couche de P3HT/PCBM (solvant : chlorobenzène) s'est fait par spin coating en utilisant la programmation signifié dans la *Figure V-4-4*.
4. La couche de MoO₃ a été déposée par évaporation sous vide (**Plassys ME 300**). Courant $I_{\text{vap}} = 91$ A. Pression interne initiale : $4,1 \cdot 10^{-9}$ bar ; Pression interne finale : $9 \cdot 10^{-9}$ bar. La maîtrise de la vitesse de dépôt est essentielle pour réaliser une interface propre. La vitesse de dépôt était donc plus faible pour les premiers nanomètres de dépôt ($I_{\text{vap}} = 85$ A).
5. La couche d'aluminium a été déposée également par évaporation sous vide. Courant $I_{\text{vap}} = 139$ A. Pression interne initiale : $4,5 \cdot 10^{-9}$ bar ; Pression interne finale : $2,8 \cdot 10^{-8}$ bar.
6. Un **recuit** a été effectué ensuite à 130°C pendant une durée de 15 min (plaque chauffante sous argon) afin d'améliorer l'agencement des molécules dans la couche amorphe de P3HT/PCBM. Cette structuration sous apport de chaleur permet généralement de générer des **chemins de percolation** pour drainer les charges qui sont soumises au champ électrique interne en dehors de la couche absorbante. Nous avons constaté que, dans notre série de cellules, la couche de P3HT/PCBM était sujette à une mauvaise qualité et que ce recuit n'a pas pu remplir ces fonctions.
7. Les **caractérisations J-V** ont été réalisées en boîte à gants, sous atmosphère neutre (Argon), avec un simulateur solaire AM1,5.

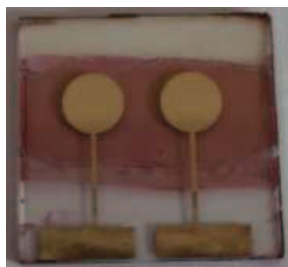


Figure V-4-6 : Photographie d'une cellule photovoltaïque organique en structure inverse après fabrication (côté anode)

A titre indicatif, les propriétés électroniques des différentes couches minces utilisées pour réaliser les dispositifs photovoltaïques décrits ci-dessus ont été mesurées séparément par Effet Hall. On notera l'excellente résistivité de l'électrode d'ITO commercial.

Matériau	n (en cm^{-3})	μ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	ρ (en $\Omega \cdot \text{cm}$)
ITO	$9,74 \cdot 10^{+21}$	15,84	$4,54 \cdot 10^{-05}$
TiO ₂	$1,58 \cdot 10^{+15}$	$5,97 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{+05}$
P3HT	$6,34 \cdot 10^{+13}$	37,48	$2,70 \cdot 10^{+03}$
MoO ₃	$3,15 \cdot 10^{+15}$	50,18	$5,02 \cdot 10^{+01}$
AZO	$2,55 \cdot 10^{+20}$	3,32	$7,53 \cdot 10^{-03}$
AZMO	$1,06 \cdot 10^{+20}$	2,90	$2,03 \cdot 10^{-02}$

Figure V-4-7 : Tableau récapitulatif des propriétés électriques des différents matériaux

V-4-2 – Caractérisations des cellules réalisées à partir de ZnO:Al et de Zn_{1-x}Mg_xO:Al

Etant donné que le matériau, ou l'ensemble de matériaux, constituant la cathode est le paramètre qui permet de distinguer les différentes cellules solaires réalisées, nous ferons l'assimilation entre les cellules et leurs cathodes sur les caractéristiques J-V suivantes. De même, les cellules étant réalisées chacune sur deux échantillons différents, nous ferons figurer sur les graphiques une caractéristique J-V mesurée pour chacun d'entre eux.

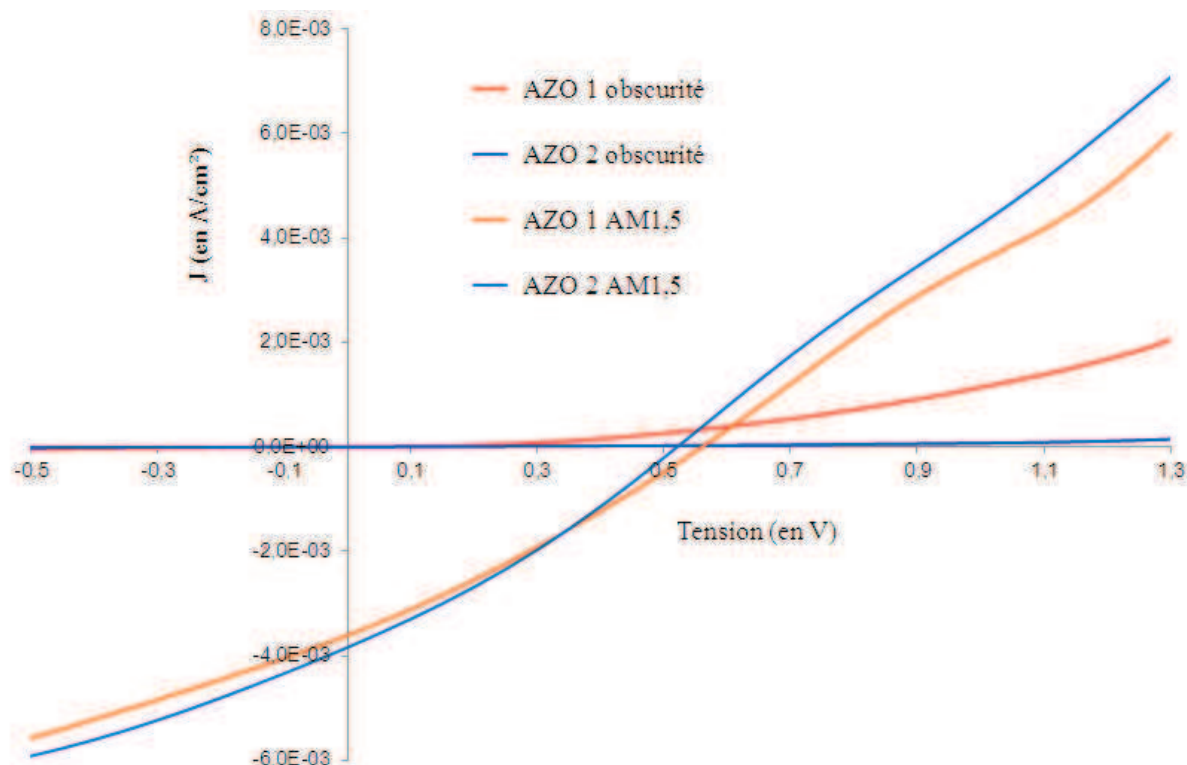


Figure V-4-8 : Caractéristiques J-V obtenues pour les cellules à base de ZnO:Al (convention récepteur)

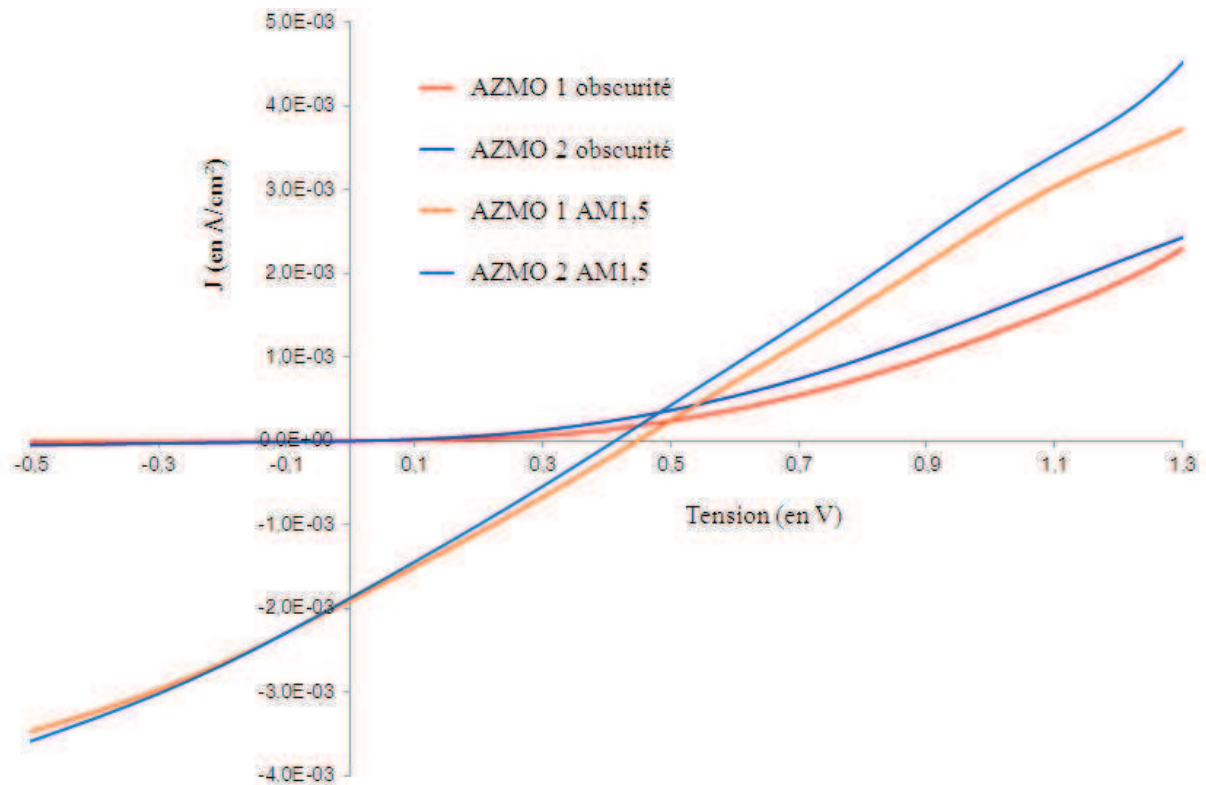


Figure V-4-9 : Caractéristiques J-V obtenues pour les cellules à base de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ (convention récepteur)

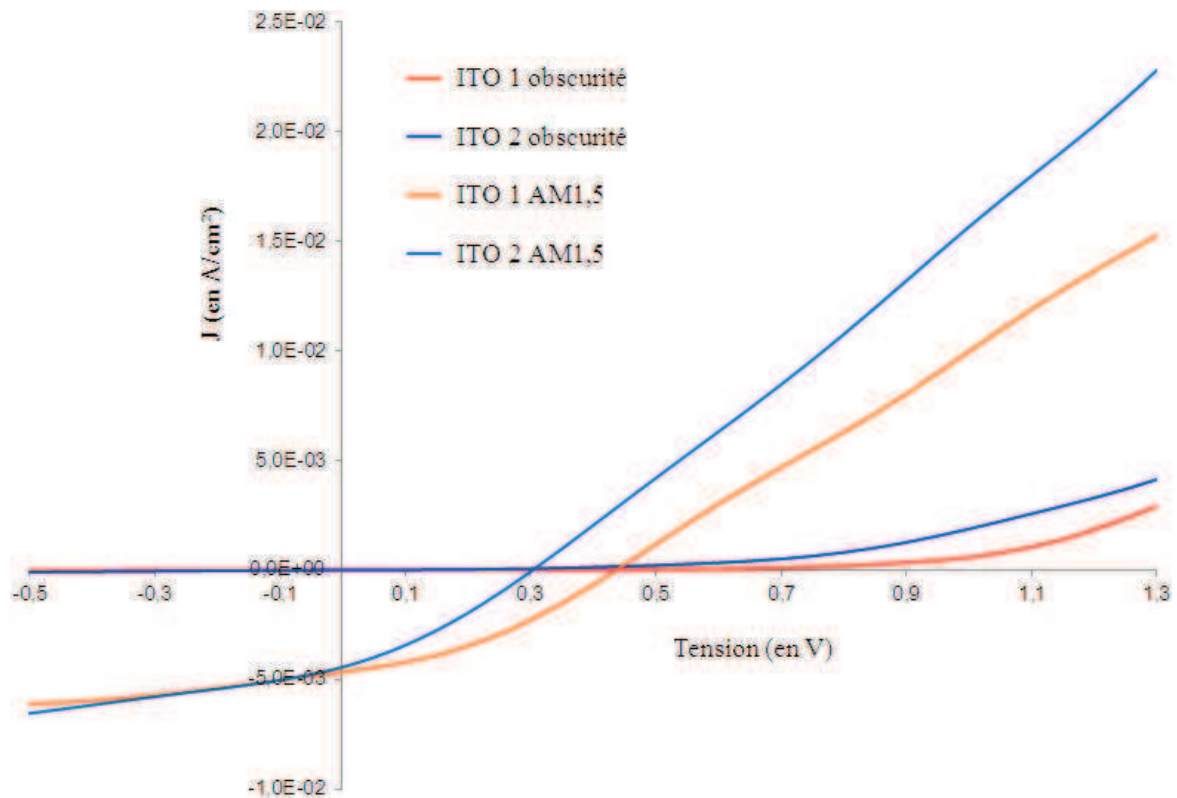


Figure V-4-10 : Caractéristiques J-V obtenues pour les cellules de références à base de $SnO_2:In / TiO_2$ (convention récepteur)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
ITO 1	0,437	- 4,65	0,73	0,36	181	935
ITO 2	0,304	- 4,42	0,42	0,31	149	463
AZO 1	0,561	- 3,61	0,57	0,28	581	765
AZO 2	0,521	- 3,84	0,59	0,29	435	691
AZMO 1	0,447	- 1,90	0,22	0,26	754	907
AZMO 2	0,413	- 1,87	0,20	0,26	728	842

Figure V-4-11 : Tableau récapitulatif des performances des différentes cellules sous illumination AM1,5 (convention récepteur)

Les caractéristiques à l'obscurité nous indiquent bien un fonctionnement électronique de type **diode PN** (Cf. *paragraphe I-1-2*). Seule une caractéristique AZO ne parvient pas à dégager réellement une tension de seuil. En revanche sous illumination, les résultats prouvent l'excellente **reproductibilité** en ce qui concerne les cellules à base d'AZO et d'AZMO, reproductibilité qui découle de celle du procédé de dépôt spray CVD assisté par rayonnement infrarouge.

Sous illumination, les cellules de référence ont un rendement compris entre 0,42 % et 0,73 %. Nous avons constaté que les propriétés des cellules restaient inchangées **avec ou sans recuit** à 130°C. Nous pouvons donc en conclure que la qualité de la couche absorbante P3HT/PCBM n'était pas optimale pour cette série de cellules solaires. D'ordinaire, il est possible d'obtenir des rendements avoisinant les 3 % avec ce type de cellules de référence. Malgré cette défaillance de la couche absorbante, les **propriétés électroniques** obtenues demeurent suffisamment élevées pour être interprétées comme étant **d'origine photovoltaïque**. En revanche, la comparaison des propriétés avec celles obtenues pour les cellules de référence seront relativisées par ce fait.

Sur la *Figure V-4-11*, on peut constater que toutes les cellules fournissent un **photo-courant** sous illumination. Ces résultats valident ainsi les matériaux $ZnO:Al$ et $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge comme TCO pour les cellules photovoltaïques organiques en structures inverses. Les tensions V_{OC} relevées sont équivalentes à celles obtenues pour les cellules à base d'ITO, même un peu supérieure en ce qui concerne les cellules à base d'AZO. La principale différence entre les différents systèmes provient de la densité de courant de court-circuit J_{SC} . Celles-ci traduisent réellement la différence entre les **résistivités des électrodes** reportées dans la *Figure V-4-7*. Cette tendance est confirmée par l'évolution du facteur de forme des cellules et par les valeurs calculées de résistances série R_s et shunt R_{sh} . En effet, alors que les valeurs de R_s et R_{sh} sont pratiquement équivalentes pour les cellules à base d'AZO et d'AZMO, on peut remarquer que celles des cellules à base d'ITO sont bien meilleures, avec notamment une résistance R_s d'une centaine d'ohms et une résistance R_{sh} d'à peu près 1 k Ω pour la cellule *ITO1*.

En ce qui concerne la comparaison entre les cellules à base d'AZO et d'AZMO, on peut aisément conclure que la diminution de la rugosité moyenne n'a pas su compenser la résistivité plus élevée reporté dans les études précédentes (Cf. *Figure V-3-5*). Etant donné que le recuit de la couche organique absorbante n'a pas rempli ces fonctions, il faudrait pouvoir fabriquer de nouvelles cellules solaires afin de juger la véritable différence entre les couches d'AZO et l'association ITO/TiO₂, qui dans cette série donne le même rendement moyen de 0,58 %.

V-4-3 – Bilan de l'étude et situation des résultats

Bien que la couche absorbante des cellules solaires réalisées soit imparfaite et que notre meilleure électrode soit encore un peu trop résistive, les rendements obtenus au cours de cette étude sont tout à fait comparables à ceux avancés dans la littérature scientifique actuelle. Certains rendements reportés sont mêmes inférieurs à ceux que nous avons obtenus (Cf. *Figure V-4-12*).

Structure de la cellule	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	Réf.
AZO/ZnO/P3HT:PCBM/Au	0,18	3,10	0,20	0,29	[33]
AZO/P3HT/PTCDI/Alq ₃ /Au	0,36	2,24	0,45	0,39	[34]
AZO/P3HT:PCBM/MoO₃/Al	0,52	3,84	0,29	0,59	#
AZO/P3HT:PCBM/Ca/Al	0,50	8,94	0,45	2,01	[35]
ITO/AZO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	0,56	8,69	0,49	2,40	[36]
AZO/P3HT:PCBM/MoO ₃ /Ag	0,61	9,05	0,56	3,06	[37]

Figure V-4-12 : Comparaison des propriétés de diverses cellules solaires organiques en structure inverse utilisant le matériau ZnO:Al

Qui plus est, la **tension de circuit ouvert** obtenue par l'intermédiaire de nos cellules se hisse au niveau de celles qui rendent compte des rendements les plus probants. On peut constater que le principal désavantage des cellules réalisées au cours de cette étude réside dans la faible valeur de densité de courant de court-circuit et par un facteur de forme trop petit. Une structure de cellule similaire à la nôtre présente d'ailleurs les meilleures performances enregistrées dernièrement (2012), ce qui prouve que les cellules solaires en structure inverse telles que nous les avons réalisés sont des concurrentes sérieuses pour l'avènement de dispositifs sans électrode d'ITO. Le rendement de 3,06 % obtenu provient sûrement d'une **bonne structuration de la couche absorbante interpénétrée P3HT:PCBM** et d'une **faible résistivité de l'électrode d'AZO**, déposée par pulvérisation cathodique (Cf. *paragraphe V-1-3*).

En plus des perspectives d'études sur l'amélioration des caractéristiques des TCO par post-traitements et, a fortiori, des performances des cellules solaires en structure inverse, il serait également intéressant d'explorer l'utilisation de **couches minces de ZnO** synthétisés par notre procédé de dépôt comme **couches ETL**. En effet, la faible résistivité mesurée (environ 10⁻² Ω.cm) leur confère un potentiel intéressant pour ce type d'utilisation. ^[33,38]

V-5 – Conclusion du chapitre V

Ce chapitre met en relief la prédominance de notre technique sur celle de la spray-pyrolyse classique en ce qui concerne l'élaboration d'électrodes transparentes à partir de chalcogénures de zinc dopés, en particulier dans le cas de l'aluminium. Elle positionne également notre technique comme un **bon compromis** entre les techniques à bas coût et celles utilisant les technologies du vide.

Les résultats obtenus pour le ZnO:Al sont très prometteurs avec une faible résistivité et une excellente transparence, ce qui promet une **figure de mérite intéressante**. Cependant, pour être compétitives commercialement parlant, il sera nécessaire d'abaisser encore d'un ordre de grandeur la résistivité afin de franchir la barre des $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Afin de concourir à cet effet, des **post-traitements** pourraient être mis en œuvre tel que des recuits en présence de dihydrogène gazeux (atmosphère réductrice).

Les études entreprises par microscopie AFM et par tensiométrie ont montré que notre procédé de dépôt permet d'obtenir des rugosités, et donc des énergies de surfaces, plus faibles que dans le cas d'un chauffage conducteur. Cela constitue un avantage indéniable pour la réalisation de cellules solaires organiques à partir de telles électrodes transparentes.

Enfin, la réalisation de **cellules solaires organiques en structures inverses** a permis de valider l'utilisation de ce type de matériau déposé par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge dans de tels dispositifs.

V-6 – Bibliographie du chapitre V

- [1] J. Garnier (2009), **Elaboration de couches minces d'oxydes transparent conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques**, Thèse, Arts & Métiers ParisTech (ENSAM)
- [2] M.E. Fragalà, G. Malandrino, M.M. Giangregorio, M. Losurdo, G. Bruno, S. Lettieri, L.S. Amato, P. Maddalena (2009), **Structural, optical, and electrical characterization of ZnO and Al-doped-ZnO thin films deposited by MOCVD**, Chem. Vap. Deposition 15 327-333
- [3] P.C. Yao, S.T. Hang, M.J. Wu, W.T. Hsiao (2012), **Effects of post-deposition heat treatment on the microstructure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by aqueous phase deposition**, Thin Solid Films 520 2846-2854
- [4] B.Y. Oh, J.H. Kim, J.W. Han, D.S. Seo, H.S. Jang, H.J. Choi, S.H. Baek, J.H. Kim, G.S. Heo, T.W. Kim, K.Y. Kim (2012), **Transparent conductive ZnO:Al films grown by atomic layer deposition for Si-wire-based solar cells**, Current Applied Physics 12 273-279
- [5] A. Illiberi, B. Kniknie, J. van Deelen, H.L.A.H. Steijvers, D. Habets, P.J.P.M. Simons, A.C. Janssen, E.H.A. Beckers (2011), **Industrial high-rate (~ 14 nm/s) deposition of low resistive and transparent ZnO_x:Al films on glass**, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 1955-1959
- [6] X.R. Deng, H. Deng, M. Wei, J.J. Chen (2012), **Preparation of highly transparent conductive Al-doped ZnO thin films and annealing effects on properties**, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 23 413-417
- [7] A. Mosbah, M.S. Aida (2012), **Influence of deposition temperature on structural, optical and electrical properties of sputtered Al doped ZnO thin films**, Journal of Alloys and Compounds 515 149-153
- [8] M.M. Rahman, M.K.R. Khan, M.R. Islam, M.A. Halim, M. Shahjahan, M.A. Hakim, D.K. Saha, J.U. Khan (2012), **Effect of Al doping on structural, electrical, optical and photoluminescence properties of nano-structural ZnO thin films**, J. Mater. Sci. Technol. 28 (4) 329-335
- [9] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T.Höche, H.H. Afify, S.E. Demian (1999), **Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis**, Materials Science in Semiconductor Processing 2 45-55
- [10] J.H. Lee, B.O. Park (2003), **Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment**, Materials Science and Engineering B 106 242-245
- [11] A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari (2012), **Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells**, Solar Energy Materials & Solar Cells 101 283-288

- [12] C.Y. Tsay, K.S. Fan, C.M. Lei (2012), **Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films**, Journal of Alloys and Compounds 512 216-222
- [13] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong (2009), **Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes**, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 035102
- [14] S.D. Shinde, A.V. Deshmukh, S.K. Date, V.G. Sathe, K.P. Adhi (2011), **Effect of Ga doping on micro/structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films**, Thin Solid Films 520 1212-1217
- [15] Z.Z. Li, Z.Z. Chen, W. Huang, S.H. Chang, X.M. Ma (2011), **The transparency comparison of Ga- and Al-doped ZnO thin films**, Applied Surface Science 257 8486-8489
- [16] K. Haga, P.S. Wijesena, H. Watanabe (2001), **Group III impurity doped ZnO films prepared by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and oxygen**, Applied Surface Science 169-170 504-507
- [17] Z.Z. You, G.J. Hua (2012), **Electrical, optical and microstructural properties of transparent conducting GZO thin film deposited by magnetron sputtering**, Journal of Alloys and Compounds 530 11-17
- [18] K. Saito, Y. Hiratsuka, A. Omata, H. Makino, S. Kishimoto, T. Yamamoto, N. Horiuchi, H. Hirayama (2007), **Atomic layer deposition and characterization of Ga-doped ZnO thin films**, Superlattices and Microstructures 42 172-175
- [19] H. Makino, Y. Sato, N. Yamamoto, T. Yamamoto (2011), **Changes in electrical and optical properties of polycrystalline Ga-doped ZnO thin films due to thermal desorption of zinc**, Thin Solid Films 520 1407-1410
- [20] A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, A. Avila-Garcia (1998), **Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis**, Solar Energy Materials & Solar Cells 55 3-10
- [21] H. Gómez, M. de la L. Olvera (2006), **Ga-doped ZnO thin films: Effect of deposition temperature, dopant concentration, and vacuum-thermal treatment on the electrical, optical, structural and morphological properties**, Materials Science and Engineering B 134 20-26
- [22] S.S. Shinde, P.S. Shinde, Y.W. Oh, D. Haranath, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure (2012), **Structural, optoelectronic, luminescence and thermal properties of Ga-doped zinc oxide thin films**, Applied Surface Science 258 9969-9976
- [23] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar (2010), **Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis**, Journal of Alloys and Compounds 506 788-793
- [24] K.T.R. Reddy, H. Gopalaswamy, P.J. Reddy, R.W. Miles (2000), **Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis**, Journal of Crystal Growth 210 516-520

- [25] J.P. Kim, J.S. Bae, T.E. Hong, M.S. Won, J.H. Yoon, B.S. Lee, H.J. Lee (2010), **Optical and electrical properties of ZnO films, codoped with Al and Ga deposited at room temperature by an RF sputtering method**, Thin Solid Films 518 6179-6183
- [26] J. Kang, H.W. Kim, C. Lee (2010), **Electrical resistivity and transmittance properties of Al- and Ga-codoped ZnO thin films**, Journal of the Korean Physical Society Vol. 56 No. 2 576-579
- [27] J.H. Kang, D.W. Kim, J.H. Kim, Y.S. Lim, M.H. Lee, W.S. Seo, H.J. Choi, K.H. Seo, M.G. Park (2011), **Improved thermal stability of ZnO transparent conducting films with a ZnO overlayer**, Thin solid Films 519 6840-6843
- [28] F. Wang, X.L. Chen, X.H. Geng, D.K. Zhang, C.C. Wei, Q. Huang, X.D. Zhang, Y. Zhao (2012), **Development of natively textured surface hydrogenated Ga-doped ZnO-TCO thin films for solar cells via magnetron sputtering**, Applied surface Science 258 9005-9010
- [29] P. Prathap, N. Revathi, A.S. Reddy, Y.P.V. Subbaiah, K.T.R. Reddy (2011), **Synthesis of conducting $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ layers by spray pyrolysis for photovoltaic application**, Thin Solid Films, Vol. 511, No. 21 7592-7595
- [30] K. Yoshino, M. Oshima, Y. Takemoto, S. Oyama, M. Yoneta (2009), **Optical and electrical characterization of In-doped ZnMgO films grown by spray pyrolysis method**, Phys. Status Solidi C 6, No. 5 1120-1123
- [31] I.B. Duan, X.R. Zhao, J.M. Liu, W.C. Geng, H.Y. Xie, H.N. Sun (2012), **Effect of annealing ambient on the structural, optical and electrical properties of (Mg,Al)-codoped ZnO thin films**, Phys. Scr. 85 035709 (7pp)
- [32] K. Maejima, H. Shibata, H. Tampo, K. Matsubara, S. Niki (2010), **Characterization of $Zn_{1-x}Mg_xO$ transparent conducting thin films fabricated by multi-cathode RF-magnetron sputtering**, Thin Solid Films 518 2949-2952
- [33] S. Park, S.J. Tark, J.S. Lee, H. Lim, D. Kim (2009), **Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode**, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 1020-1023
- [34] H. Saarenpää, T. Niemi, A. Tukiainen, H. Lemmetyinen, N. Tkachenko (2010), **Aluminum doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for organic photovoltaic devices**, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 1379-1383
- [35] J.H. Park, K.J. Ahn, K.I. Park, S.I. Na, H.K. Kim (2010), **An Al-doped ZnO electrode grown by highly efficient cylindrical rotating magnetron sputtering for low cost organic photovoltaics**, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 115101 (6pp)
- [36] T. Stubhan, H. Oh, L. Pinna, J. Krantz, I. Litsov, C.J. Brabec (2011), **Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer**, Organic Electronics 12 1539-1543

[37] A. De Sio, K. Chakanga, O. Sergeev, K. von Maydell, J. Parisi, E. von Hauff (2012), **ITO-free inverted polymer solar cells with ZnO:Al cathodes and stable anodes**, Solar Energy Materials & Solar Cells 98 52-56

[38] Y.J. Kang, K. Lim, S. Jung, D.G. Kim, J.K. Kim, C.S. Kim, S.H. Kim, J.W. Kang (2012), **Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells**, Solar Energy Materials & Solar Cells 96 137-140

Conclusion générale

Au cours de ce travail doctoral, de nombreuses études ont été menées afin de remplir les objectifs fixés et de répondre à la problématique posée. Nous allons résumer ici les principales observations et conclusions de ces études et réaliser un bilan général des travaux entrepris.

En premier lieu, les études détaillées dans les *paragraphes III-2 et V-1-2* ont mis en évidence les améliorations du réacteur expérimental se basant sur la technique de spray CVD assisté par rayonnement infrarouge. La comparaison entre réacteur primaire et nouveau dispositif montre bien une augmentation de la vitesse de dépôt, de l'aire exploitable sur les échantillons et de l'homogénéité bien qu'il subsiste un gradient d'épaisseur unidirectionnel orienté dans le sens de l'écoulement de l'aérosol. De plus, le nouveau dispositif apporte un gain de stabilité de la géométrie interne des quartz ainsi qu'une simplification de la mise en œuvre du procédé en s'affranchissant de l'usage d'une pompe pour l'évacuation des coproduits gazeux. En revanche, la limite d'utilisation du nouveau dispositif réside en l'impossibilité de travailler à partir d'aérosol faiblement concentré en précurseurs chimiques à cause de certaines caractéristiques de l'écoulement du gaz porteur (vortex).

Une approche théorico-expérimentale (Cf. *paragraphe III-3*), s'appuyant sur un modèle de l'absorption du rayonnement infrarouge émis par les lampes halogènes par les gouttelettes constituant l'aérosol, a également permis de mettre en évidence l'influence de ce rayonnement sur l'évaporation des réactifs nécessaires à la réaction chimique endothermique de formation du matériau désiré. Un exemple calculatoire concernant la formation de l'oxyde de zinc montre que pour une quantité raisonnable de gouttelettes, l'apport énergétique des lampes est suffisant pour engendrer cette évaporation. Ainsi, lorsque le choix du solvant est laissé libre par la nature du précurseur organométallique, ce choix s'orientera vers la combinaison d'une faible température d'évaporation combiné à une absorbance importante dans le domaine spectral proche infrarouge. Dans le cas d'une solution (solvant et précurseurs) n'absorbant pas le rayonnement infrarouge, la technique de dépôt est toujours valable mais se ramènera à un simple cas de spray pyrolyse.

En ce qui concerne les propriétés des matériaux déposés en couches minces, celles-ci sont excellentes pour les matériaux $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et ZnS . Le premier promet une très bonne mobilité électronique, une concentration en porteurs libres limitée, une excellente transparence dans le domaine visible et surtout une grande énergie de gap facilement ajustable par la modification des concentrations des différents précurseurs chimiques utilisés. Toutes ces caractéristiques en font un matériau idéal pour une utilisation en tant que couche tampon dans les cellules photovoltaïques de type CIGS afin de s'affranchir de l'actuel couche de CdS utilisée.

La réalisation de ZnS en couches minces n'était pas l'aboutissement de l'étude entreprise, mais uniquement la validation de la réalisation de ce type de matériau par l'intermédiaire d'un précurseur organométallique original, le di-éthyl-di-thio-carbamate de zinc, permettant de s'affranchir de l'usage du traditionnel ZnCl_2 , un réactif corrosif et dangereux. L'usage de ce précurseur pour la synthèse de ZnS en couches minces utilisant un procédé spray est une innovation réussie, avec des propriétés finales proches de celles rencontrées par les autres techniques de dépôt. L'intérêt d'avoir développé cette combinaison précurseur/dispositif de dépôt réside en la réalisation possible de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$, une autre couche tampon à gap ajustable pouvant remplacer le CdS dans les cellules solaires à base de CIGS. Parmi les techniques actuelles, seules la technique CBD, peu appréciée par les process industriels, et ALD, très onéreuse et utilisant des précurseurs toxiques et/ou trop réactifs, permettent d'achever la

réalisation du $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$. Les bases de l'étude de dépôts de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ par notre procédé innovant ont été posées, mais il sera nécessaire de trouver une nouvelle configuration géométrique afin de pouvoir tester cette étude, car elle fait appel à un aérosol faiblement concentré (limite d'utilisation).

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) synthétisés à partir du nouveau dispositif développé présentent l'avantage d'avoir une meilleure figure de mérite comparés à ceux préparés avec le réacteur primaire. Pour les matériaux $\text{ZnO}:\text{Al}$ et $\text{ZnO}:(\text{Al},\text{Ga})$, les résistivités sont suffisamment basses ($10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$) pour leur conférer un caractère conducteur. Ce ne sera pas tout à fait le cas pour le $\text{ZnO}:\text{Ga}$ et le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$, qui possèdent des résistivités plus élevées d'un ordre de grandeur. Néanmoins, à l'exception du $\text{ZnO}:\text{Ga}$ (mauvais précurseur), ces TCO représentent des compromis très prometteurs pour la réalisation d'électrodes transparentes pour les cellules solaires organiques en structure inverse. D'ailleurs, comme pour les couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$, les propriétés acquises par les TCO synthétisés par notre procédé de dépôt surclassent celles rencontrées par la technique de spray pyrolyse classique, ce qui contribue à valoriser l'usage d'un mode de chauffage radiatif. Afin d'obtenir un niveau commercial, il sera tout de même nécessaire d'atteindre la barre des $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ en termes de résistivité. Pour y parvenir, l'application de post-traitements de nos TCO sera donc nécessaire. La principale piste, récente et prometteuse, serait le recuit en présence de dihydrogène gazeux et d'argon (gaz neutre) dont on pourrait faire varier les différents paramètres tels que la température de recuit, la durée du traitement ou encore la pression partielle de dihydrogène.

Problématique : Est-ce que les couches minces de chalcogénures de zinc synthétisées par le procédé innovant « Spray CVD assisté par rayonnement infrarouge » peuvent se positionner comme principale alternative aux mêmes films déposés par les techniques « traditionnelles » en tant que couches tampons dans les cellules solaires à base de CIGS, et en tant qu'électrodes transparentes, notamment pour les cellules solaires organiques en structure inverse ?

Par ses nombreux avantages tels que l'usage possible d'une grande variété de précurseurs chimiques stables à l'air libre, non-toxiques et non-corrosifs, une bonne vitesse de dépôt, une excellente reproductibilité et l'absence de technologies du vide, la technique de spray CVD assisté par rayonnement infrarouge confère aux couches minces semi-conductrices et conductrices synthétisées un aspect compétiteur indéniable vu les propriétés optiques, électroniques et morphologiques qu'elles exposent. On peut désormais situer les couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ synthétisées par ce procédé comme principale alternative aux mêmes couches préparées par les techniques traditionnelles plus onéreuses, compliquées à mettre en œuvre ou inadaptées aux process industriels. Afin de positionner les TCO dans la même position, il sera nécessaire d'améliorer leurs propriétés par des post-traitements, qui sont toutefois très souvent employés pour suppléer de la même façon les techniques traditionnelles.

Outre les perspectives d'études du dépôt de $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ par la recherche d'une nouvelle géométrie interne et les post-traitements des TCO, la politique de recherche postérieure à ce travail exigera une exploration de nouvelles synthèses de matériaux (hors chalcogénures et TCO), et surtout une connaissance plus approfondie des caractéristiques théoriques de l'écoulement de l'aérosol au sein du réacteur et de son interaction avec le rayonnement infrarouge par simulation numérique.

Index des grandeurs physiques – Chapitre I

α_i : écart à l'idéalité
 α : coefficient d'absorption optique (en cm^{-1})
 ΔE_c : différence d'énergie entre niveaux de conduction (en eV)
 ΔW_e : différence d'énergie entre travaux de sortie (en eV)
 ε : permittivité électrique (en $\text{C.V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
 η : rendement
 η_{CARNOT} : rendement théorique de Carnot
 Ψ : fonction d'onde de l'électron
 ξ : champ électrique (en V.m^{-1})
 ξ_{int} : champ électrique interne (en V.m^{-1})
 λ : longueur d'onde (en nm)
 λ_c : longueur d'onde de coupure (en nm)
 μ_i : mobilité des porteurs de charges de type i (n ou p) (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
 ν : fréquence (en Hz)
 ρ : résistivité électronique (en $\Omega.\text{cm}$)
 σ : conductivité électronique (en S.cm^{-1})
 τ : durée de vie des porteurs libres (en s)
 A : élévation du soleil sur l'horizon (en $^\circ$)
 A_e : affinité électronique (en eV)
 a : paramètre de maille cristallin (en Å)
 C : capacité (en F)
 c : vitesse de la lumière (en m.s^{-1})
 D_i : coefficient de diffusion pour les porteurs de charges de type i (n ou p) (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 d : épaisseur (en nm)
 e : charge de l'électron (en C)
 E : énergie (en eV)
 E_0 : énergie correspondant au niveau de vide (en eV)
 E_A : énergie du niveau accepteur (en eV)
 E_C : énergie du niveau de conduction le plus bas (en eV)
 E_D : énergie du niveau donneur (en eV)
 E_{exciton} : énergie associée à l'exciton (en eV)
 E_F : énergie de Fermi (en eV)
 E_g : énergie de gap (en eV)
 E_{HOMO} : énergie associée au niveau HOMO (en eV)
 E_i : énergie d'ionisation (en eV)
 E_{inc} : énergie associée au photon incident (en eV)
 E_L : écart énergétique entre niveaux LUMO (en eV)
 E_{LUMO} : énergie associée au niveau LUMO (en eV)
 E_V : énergie du niveau de valence le plus haut (en eV)
 FF : facteur de forme
 G : taux net de génération (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
 h : lacune électronique de charge positive (en C)
 $\hbar$: constante de Planck réduite (en J.s)
 I : courant électrique (en A)
 I_0 : courant d'obscurité (en A)
 I_d : courant électrique de diffusion (en A)
 I_{ph} : courant photovoltaïque (en A)
 I_s : courant électrique de saturation (en A)

J : densité de courant (en A.cm^{-2})
 J_0 : densité de courant d'obscurité (en A.cm^{-2})
 J_d : densité de courant de diffusion (en A.cm^{-2})
 J_m : densité de courant associée au point de puissance maximale (en mA.cm^{-2})
 J_{ph} : densité de courant photovoltaïque (en A.cm^{-2})
 J_s : densité de courant de saturation (en A.cm^{-2})
 J_{sc} : densité de courant de court-circuit (en mA.cm^{-2})
 k : nombre d'onde (en m^{-1})
 k_B : constante de Boltzmann (en J.K^{-1})
 L_i : longueur de proximité de la zone de déplétion dans la partie type i (n ou p) (en cm)
 l : nombre quantique azimutal
 $M_{(\lambda)}$: irradiance (en $\text{W.m}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$)
 m : masse atmosphérique
 m : nombre quantique magnétique
 m_c^* : masse effective de l'électron
 m_v^* : masse effective d'un trou
 N_0 : nombre de photons incidents (en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 N_A : concentration en sites accepteurs (en cm^{-3})
 N_C : densité effective d'états pour les électrons (en cm^{-3})
 N_D : concentration en sites donneurs (en cm^{-3})
 N_V : densité effective d'états pour les trous (en cm^{-3})
 n : nombre quantique principal
 n : concentration en électrons (en cm^{-3})
 n_i : concentrations en porteurs de charges pour un matériau intrinsèque (en cm^{-3})
 P : pression (en bar)
 P_{atm} : pression atmosphérique (en bar)
 $P_{idéale}$: puissance surfacique idéale (en mW.cm^{-2})
 $P_{incidente}$: puissance lumineuse incidente (en mW.cm^{-2})
 P_{max} : puissance surfacique maximale (en mW.cm^{-2})
 p : concentration en trous (en cm^{-3})
 R_s : résistance série (en Ω)
 R_{sh} : résistance parallèle (en Ω)
 S : surface (en cm^2)
 T : température (en K)
 U : taux net de recombinaison (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
 V : tension (en V)
 V_{app} : tension (en V)
 $V_{claquage}$: tension de claquage (en V)
 V_g : tension maximale associée à l'énergie de gap (en V)
 V_m : tension associée au point de puissance maximale (en V)
 V_{oc} : tension de circuit ouvert (en V)
 V_0 : tension de seuil (en V)
 W : largeur de la zone de déplétion (en cm)
 W_n : longueur intermédiaire de déplétion dans la zone N (en cm)
 W_p : longueur intermédiaire de déplétion dans la zone P (en cm)
 W_S : travail de sortie (en eV)
 x : profondeur de pénétration (en cm)
 z : altitude (en m)
 z_0 : altitude de référence correspondant à l'épaisseur de l'atmosphère terrestre (en m)

Index des grandeurs physiques – Chapitre II

α : coefficient d'absorption optique (en cm^{-1})
 ϵ_0 : permittivité électrique du vide (en $\text{C.V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
 ϵ_r : permittivité électrique relative au matériau
 Φ : déphasage (en $^\circ$)
 Φ_{TC} : figure de mérite (en Ω^{-1})
 χ : polarité de la surface
 λ_0 : longueur d'onde incidente (en nm)
 λ_q : libre parcours moyen d'un porteur libre (en nm)
 λ_c : longueur d'onde de coupure (en nm)
 λ_p : longueur d'onde plasma (en nm)
 μ : mobilité électronique (en S.cm^{-1})
 μ_g : mobilité électronique aux joints de grains (en S.cm^{-1})
 ν : fréquence (en Hz)
 ν : viscosité cinématique (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 ν_p : fréquence de Langmuir (en Hz)
 ρ : résistivité électronique (en $\Omega.\text{cm}$)
 σ_D : énergie de surface dispersive (en mN.m^{-1})
 σ_P : énergie de surface polaire (en mN.m^{-1})
 σ_S : énergie de surface totale de la surface solide (en mN.m^{-1})
 σ_L : tension superficielle totale du liquide (en mN.m^{-1})
 σ_{SL} : tension interfaciale totale solide/liquide (en mN.m^{-1})
 $\theta_{j,k}$: angle de déviation (en $^\circ$)
 θ : demi-angle de déviation (en $^\circ$)
 θ : angle de contact (en $^\circ$)
 a_0^* : rayon de Bohr effectif (en Å)
 A : coefficient d'absorption en intensité
 a : paramètre de maille (en Å)
 B : champ magnétique (en T)
 c : paramètre de maille (en Å)
 D : diamètre d'un grain (en nm)
 $D_{\text{cristallite}}$: diamètre moyen d'une cristallite (en nm)
 d_{hkl} : distance inter-réticulaire (en Å)
 E : énergie (en eV)
 E_0 : champ électrique incident (en V.m^{-1})
 E_1 : champ électrique primaire (en V.m^{-1})
 E_2 : champ électrique secondaire (en V.m^{-1})
 E_b : énergie associée à une barrière énergétique (en eV)
 E_d : champ électrique détecté (en V.m^{-1})
 E_g : énergie de gap (en eV)
 E_V : énergie associée au niveau de valence (en eV)
 E_C : énergie associée au niveau de conduction (en eV)
 FWHM : largeur à mi-hauteur (en $^\circ$)
 e : épaisseur (en nm)
 h : constante de Planck (en J.s)
 h : premier indice de Miller
 I_0 : intensité lumineuse incidente
 I : intensité lumineuse
 I_h : courant électrique (en A)

k : second indice de Miller
 k_B : constante de Boltzmann (en $J.K^{-1}$)
 l : troisième indice de Miller
 m^* : masse effective de l'électron (en kg)
 n : concentration en électrons libres (en cm^{-3})
 n_i : indice optique du milieu i
 Q : charge électrique (en C)
 q : charge électrique de l'électron (en C)
 R : coefficient de réflexion en intensité
 R_m : résistance moyenne (en Ω)
 $R_{\square}$: résistance surfacique (en Ω)
 r : coefficient de réflexion en amplitude
 T : coefficient de transmission en intensité (transparence)
 T : température (en K)
 T_{ld} : période du signal (en nm^{-1})
 t : coefficient de transmission en amplitude
 U_h : tension Hall (en V)
 U_m : tension moyenne (en V)
 U_{hm} : tension Hall moyenne (en V)
 W_{SL}^{adh} : travail d'adhésion liquide/solide
 x : nombre stœchiométrique correspondant au taux de magnésium dans $Zn_{1-x}Mg_xO$
 z : nombre stœchiométrique correspondant au taux d'oxygène dans ZnO_zS_{1-z}

Index des grandeurs physiques – Chapitre III

α : diffusivité thermique (en $m^2.s^{-1}$)
 α : fraction de rayonnement interagissant (facteur de forme)
 α_s : fraction de molécules
 β : dilatation volumique thermique (en K^{-1})
 β_{CT} : taux de coagulation Brownien (en $m^3.s^{-1}$)
 β_{Th} : taux de coagulation thermo-phorétique (en $m^3.s^{-1}$)
 β_{Total} : taux de coagulation total (en $m^3.s^{-1}$)
 δ : distance inter-gouttelettes au sein de l'aérosol (en m)
 ΔH^{vap} : enthalpie de changement de phase (évaporation) (en $J.kg^{-1}$)
 η_z : viscosité dynamique du fluide (en $kg.m^{-1}.s^{-1}$)
 Φ_0 : puissance (en W)
 $\Phi^{idéale}$: puissance idéale reçue (en W)
 $\Phi^{réelle}$: puissance réelle reçue (en W)
 φ : densité de flux (en $W.m^{-2}$)
 γ_g : tension superficielle du liquide (en $N.m^{-1}$)
 λ : longueur d'onde (en nm)
 λ_m : libre parcours moyen (en m)
 λ_g : libre parcours moyen d'une gouttelette (en m)
 ω_i : vitesse réactionnelle (en $mol.m^{-3}.s^{-1}$)
 $\rho^{métal}$: réflectivité du métal considéré
 ρ_g^* : densité de la gouttelette
 ρ_g : masse volumique de la gouttelette (en $kg.m^{-3}$)
 ρ_z : masse volumique du fluide (en $kg.m^{-3}$)
 σ_{ω} : constante de Wien (en $\mu m.K$)
 σ : constante de Stephan (en $W.m^{-2}.K^{-4}$)

$\tau_{\text{aéro}}$: temps de relaxation de l'aérosol (en s)
 θ_i : angle d'écart à la normale de la surface i (en °)
 ν : viscosité cinématique (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 ν_z : viscosité cinématique du fluide (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 A : constante de vitesse réactionnelle (en $\text{\AA}.\text{s}^{-1}$)
 A^{exp} : absorbance expérimentale d'une solution
 c : vitesse de la lumière (en $\text{m}.\text{s}^{-1}$)
 C : concentration (en $\text{mol}.\text{L}^{-1}$)
 C_{CMS} : facteur correctif de Cunningham-Milikan-Stokes
 C_d : coefficient de traînée
 C_i : concentration d'une espèce i (en $\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
 C_m : coefficient correctif de glissement thermique gaz/particule
 C_p : capacité calorifique à pression constante (en $\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 C_s : coefficient correctif de saut de température gaz/particule
 C_t : coefficient correctif de vitesse d'échange gaz/particule
 C_V : capacité calorifique à volume constant (en $\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 C_u : facteur correctif de Cunningham
 D : diamètre tubulaire (en m)
 D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 D_m : diffusivité massique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 Da : nombre de Damköhler
 D_g : diamètre d'une gouttelette (en m)
 D_t : diamètre du tube (en cm)
 d : distance entre la tête d'injection et le substrat (en cm)
 $d_{\text{arrêt}}$: distance d'arrêt d'un aérosol (en m)
 d_{nuage} : diamètre d'un nuage d'aérosol (en m)
 d_p : diamètre d'une particule (en m)
 d_g : diamètre d'une gouttelette (en m)
 E_a : énergie d'activation (en $\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
 e^{CL} : épaisseur de la couche limite (en mm)
 e : épaisseur de la couche mince (en nm)
 F_{adh} : force d'adhérence de l'aérosol (en mdyn) (Unité CGS)
 F_D : force de traînée (en N)
 F_{fm} : force de Waldmann (en N)
 F_{ij} : facteur de forme entre les surfaces i et j
 F_L : force de portance (en N)
 F_{PhF} : force photo-phorétique (en N)
 F_R : force de Reeks (en N)
 F_{sed} : force de sédimentation de l'aérosol (en N)
 F_{Th} : force thermo-phorétique (en N)
 f_0 : fréquence d'injection (en Hz)
 Gr : nombre de Grashof
 g : accélération de la pesanteur (en $\text{m}.\text{s}^{-2}$)
 H : hauteur gouttelette/lampe (en cm)
 h : hauteur (en cm)
 h : constante de Planck (en J.s)
 h_{LV} : constante de Lifshitz / Van der Waals (en eV)
 i : angle d'inclinaison du substrat (en °)
 I_j : fonction de Bessel de type I à l'ordre j
 J : densité de courant de diffusion (en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

K_j : fonction de Bessel de type K à l'ordre j
 Kn : nombre de Knudsen
 k_i : conductivité thermique de l'espèce i (en $W.m^{-1}.K^{-1}$)
 k_B : constante de Boltzmann (en $J.K^{-1}$)
 L : longueur caractéristique (en cm)
 L : longueur de la lampe (en cm)
 L_e : épaisseur de l'aérosol (en m)
 M^0 : émittance (en $W.m^{-2}.nm^{-1}$)
 M_z : masse molaire des molécules de gaz ($g.mol^{-1}$)
 M_g : masse molaire de la gouttelette ($g.mol^{-1}$)
 m_i : masse de l'espèce i (en kg)
 N^{total} : nombre total de gouttelettes
 n : nombre de particules par unité de volume (en m^{-3})
 n : quantité de matière (en mol)
 n_0 : concentration particulaire par unités de volume et de temps (en $cm^{-3}.s^{-1}$)
 n_g : nombre de gouttelettes (en m^{-3})
 n_z : nombre de molécules de gaz (en m^{-3})
 P : pression (en Pa)
 P_g : pression partielle de vapeur à la surface de la gouttelette (en Pa)
 P_s : pression de vapeur saturante (en Pa)
 Pe : nombre de Péclet
 Pr : nombre de Prandtl
 pH : potentiel Hydrogène
 $Q^{idéale}$: quantité de chaleur idéalement absorbée (en J)
 $Q^{réelle}$: quantité de chaleur réellement absorbée (en J)
 Q_0 : quantité de chaleur (en J)
 Q_A : coefficient d'absorption particulaire
 Q_{N2} : débit de gaz porteur (en $L.min^{-1}$)
 Q_{spray} : débit de solution (en $g.min^{-1}$)
 R : constante des gaz parfait (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
 Ra : nombre de Rayleigh
 Re : nombre de Reynolds
 R_L : rayon de la lampe (en cm)
 r_g : rayon d'une gouttelette (en m)
 S : taux de saturation
 S_i : surface i (en cm^2)
 S_t : section du tube (en m^2)
 S_{pertes} : coefficient de pertes (en s^{-1})
 Sc : nombre de Schmidt
 T : température (en K)
 T_S : température du susceptible (en $^{\circ}C$)
 t : temps (en s)
 t_{gaz} : durée d'ouverture de l'électrovanne d'admission du gaz (en s)
 t_{liq} : durée d'ouverture de l'électrovanne d'admission du liquide (en s)
 t_{off} : durée de déphasage (en s)
 U : vitesse (en $m.s^{-1}$)
 U_0 : vitesse initiale (en $m.s^{-1}$)
 $U_{aéro}$: vitesse moyenne instantanée de l'aérosol (en $m.s^{-1}$)
 U_f : vitesse d'une particule sous l'effet de frottements (en $m.s^{-1}$)
 U_{lim} : vitesse limite de chute (en $m.s^{-1}$)

$v_{\text{dépôt}}$: vitesse de dépôt (en $\text{\AA}.\text{s}^{-1}$)
 V_g : volume d'une gouttelette (en m^{-3})
 V_{Th} : vitesse thermo-phorétique (en $\text{m}.\text{s}^{-1}$)
 X : largeur de l'échantillon (en mm)
 x : distance (en cm)
 Y : longueur de l'échantillon (en mm)
 Z : nombre de chocs entre particules par unité de temps (en s^{-1})

Index des grandeurs physiques – Chapitre IV

α : coefficient d'absorption moyen dans le visible (en cm^{-1})
 λ : longueur d'onde (en nm)
 θ : demi-angle de déviation (en $^\circ$)
 μ : mobilité électronique (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
 ρ : résistivité électronique (en $\Omega.\text{cm}$)
 σ : conductivité électronique (en $\text{S}.\text{cm}^{-1}$)
 a : paramètre de maille (en $\text{\AA}$)
 c : paramètre de maille (en $\text{\AA}$)
 C : concentration de la solution mère (en $\text{mol}.\text{L}^{-1}$)
 D : diamètre moyen d'une cristallite (en nm)
 E : énergie (en keV)
 E_g : énergie de gap (en eV)
 e : épaisseur de la couche mince (en nm)
 n : nombre de porteurs libres (électrons) (en cm^{-3})
 r : ratio établissant la proportion en masse d'un précurseur
 T : transparence
 T_S : température du susceptible (en $^\circ\text{C}$)
 $v_{\text{dépôt}}$: vitesse de dépôt (en $\text{\AA}.\text{s}^{-1}$)
 x : nombre stœchiométrique correspondant au taux de magnésium dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$
 X : largeur de l'échantillon (en mm)
 Y : longueur de l'échantillon (en mm)
 z : nombre stœchiométrique correspondant au taux d'oxygène dans $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$

Index des grandeurs physiques – Chapitre V

α : coefficient d'absorption moyen dans le visible (en cm^{-1})
 η : rendement de la cellule solaire
 λ : longueur d'onde (en nm)
 ω : vitesse de rotation (en r.p.m.)
 Φ_{TC} : figure de mérite (en $\text{k}\Omega^{-1}$)
 χ : polarité de la surface
 θ : demi-angle de déviation (en $^\circ$)
 θ_i : angle de contact du liquide avec la surface i (en $^\circ$)
 μ : mobilité électronique (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
 ρ : résistivité électronique (en $\Omega.\text{cm}$)
 σ_D : énergie de surface dispersive (en $\text{mN}.\text{m}^{-1}$)
 σ_P : énergie de surface polaire (en $\text{mN}.\text{m}^{-1}$)
 σ_S : énergie de surface totale de la surface solide (en $\text{mN}.\text{m}^{-1}$)
 σ_L : tension superficielle totale du liquide (en $\text{mN}.\text{m}^{-1}$)
 σ : conductivité électronique (en $\text{S}.\text{cm}^{-1}$)

a : paramètre de maille (en Å)
c : paramètre de maille (en Å)
C : concentration de la solution mère (en mol.L⁻¹)
D : diamètre moyen d'une cristallite (en nm)
E : énergie (en keV)
E_g : énergie de gap (en eV)
FF : facteur de forme
e : épaisseur de la couche mince (en nm)
I_{vap} : courant de creuset d'évaporation sous vide (en A)
J : densité de courant (en mA.cm⁻²)
J_{SC} : densité de courant de court-circuit (en mA.cm⁻²)
n : nombre de porteurs libres (électrons) (en cm⁻³)
n_S : concentration surfacique de porteurs libres (en cm⁻²)
r.p.m. : nombre de rotations par minute
R_{Mg} : ratio établissant la proportion en masse d'un précurseur (magnésium)
Ra RMS : rugosité moyenne (en nm)
R_□ : résistance surfacique (en kΩ)
R_s : résistance série (en Ω)
R_{sh} ; résistance parallèle (en Ω)
T : transparence
T_S : température du suscepteur (en °C)
t_{recuit} : durée de recuit (en s)
V_{OC} : tension de circuit ouvert (en V)
v_{dépôt} : vitesse de dépôt (en Å.s⁻¹)
x : nombre stœchiométrique correspondant au taux de magnésium dans Zn_{1-x}Mg_xO
X : largeur de l'échantillon (en mm)
Y : longueur de l'échantillon (en mm)
Z : hauteur maximale en surface (cote AFM) (en nm)

Index des acronymes

AFM : Atomic Force Microscopy
ALD : Atomic Layer Deposition
AM : nombre d'Air Masse
ARC : Anti-Reflective Coating
AZMO : Aluminum Zinc Magnesium Oxide
AZO : Aluminum Zinc Oxide
BC : Bande de Conduction
BCP : Bathocuproïne
BGK : Bhatnagar-Gross-Krook model
BI : Bande Interdite
BV : Bande de Valence
CBD : Chemical Bath Deposition
CIGS : di-Sélénure de Cuivre d'Indium et de Gallium
CSVT : Close Space Vapor Transport
CVD : Chemical Vapor Deposition
DLVO : Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeck theory
DSSC : Dye Sensitized Solar Cell
EQE : External Quantum Efficiency
ETL : Electron Transport Layer
EVA : Ethylène Vinyle Acétate
FTO : Fluorine Tin Oxide
FWHM : Full Width Half Middle
HC : Hot Carriers
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
HTL : Hole Transport Layer
ILGAR : Ion Layer Gas Reaction
IPCE : Incident Photon to electron Conversion Efficiency
IR Spray CVD : Infrared assisted Spray Chemical Vapor Deposition
ITO : Indium Tin Oxide
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEG : Multiple Exciton Generation
MIB : Metal Intermediate Band
P3HT : le poly-(3-hexylthiophène)
PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEDOT : poly(3,4-éthylène dioxythiophène)
PID : Proportional Integrate Derivate
PLD : Pulsed Laser Deposition
PPV : Poly-(phénylène vinylène)
PSS : poly(styrène sulfonate)
PTFE : polytétrafluoroéthylène
PVD : Physical Vapor Deposition
ROW : Rest of World
SRH : Shockley-Read-Hall
TCO : Oxyde Transparent Conducteur
WZ : Wurtzite

XRF : X-Ray Fluorescence

ZB : Zinc Blende

ZCE : Zone de Charge d'Espace

Table des Figures

Figure I-1-1 : Diagramme énergétique de la formation d'orbitales moléculaires pour H ₂	8
Figure I-1-2 : Formation des bandes d'énergies par accumulation d'orbitales moléculaires	9
Figure I-1-3 : Exemples de diagrammes de bandes d'énergie en fonction du vecteur d'onde	9
Figure I-1-4 : Diagramme des bandes d'énergie simplifié	10
Figure I-1-5 : Effet du dopage sur le réseau cristallin du silicium	12
Figure I-1-6 : Position des différents niveaux d'énergie pour les 3 cas étudiés	13
Figure I-1-7 : Formation de la zone de déplétion au sein d'une jonction PN	13
Figure I-1-8 : Alignement des niveaux de Fermi avant (gauche) et après (droite) contact	14
Figure I-1-9 : Etablissement des courants dans la jonction à l'équilibre	15
Figure I-1-10 : Polarisation directe de la jonction PN ($V_{app} > 0$)	16
Figure I-1-11 : Polarisation inverse de la jonction PN ($V_{app} < 0$)	16
Figure I-1-12 : Caractéristique I-V simplifiée d'une diode	17
Figure I-1-13 : Spectre de l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde	18
Figure I-1-14 : Spectres de référence de l'irradiance en fonction de la longueur d'onde	19
Figure I-1-15 : Absorption de différents photons par un matériau semi-conducteur	20
Figure I-1-16 : Diagramme schématisant la conversion ou non des photons en paires e^-/h^+	21
Figure I-1-17 : Exemples de spectres énergétiques de matériaux semi-conducteurs	22
Figure I-1-18 : Schéma récapitulatif de l'exploitation ou non des paires e^-/h^+ formées pour générer le courant photovoltaïque dans une jonction PN	25
Figure I-1-19 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	25
Figure I-1-20 : Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque (mode générateur)	26
Figure I-1-21 : Détermination du point de puissance maximale (mode générateur)	27
Figure I-2-1 : Répartition des parts de marché des principales cellules photovoltaïques	29
Figure I-2-2 : Répartition de la production mondiale du domaine photovoltaïque	30
Figure I-2-3 : Récapitulatif des meilleures performances obtenues pour les technologies commercialisées ou non	30
Figure I-2-4 : Structures des cellules photovoltaïques de la filière couches minces	31
Figure I-2-5 : Structure PIN d'une cellule au silicium amorphe (a-Si)	32
Figure I-2-6 : Liste des principaux avantages et inconvénients des technologies commercialisées de la filière couches minces	33
Figure I-2-7 : Spectres IPCE (en %) de complexes organométalliques à base de ruthénium	34

Figure I-2-8 : Schéma de principe d'une cellule photo-électrochimique	35
Figure I-2-9 : Diagramme énergétique des phénomènes de recombinaison possibles au sein d'une cellule photo-électrochimique	35
Figure I-2-10 : Disponibilité des matières premières nécessaires à la fabrication des cellules solaires en couches minces et photo-électrochimiques	36
Figure I-2-11 : Positionnement des rendements obtenus selon l'énergie de gap par rapport à la limite de Shockley-Queisser	37
Figure I-2-12 : Cellule solaire tri-jonctions	38
Figure I-2-13 : Meilleures performances obtenues pour des cellules photovoltaïques à jonctions PN uniques et multiples	39
Figure I-2-14 : Densités d'état d'énergie en fonction du vecteur d'onde dans différents confinements quantiques	40
Figure I-2-15 : Principe de l'absorption de trois photons pour un dispositif MIB	40
Figure I-2-16 : Structuration et principe des cellules photovoltaïques de type MIB	41
Figure I-2-17 : Meilleures performances obtenues sous différents concentrateurs	42
Figure I-3-1 : Principe du dépôt par co-évaporation thermique du CIGS	45
Figure I-3-2 : Structure cristallographique du CIGS	45
Figure I-3-3 : Diagrammes d'énergie représentant les différentes discontinuités possibles	46
Figure I-3-4 : Récapitulatif des performances obtenues selon la couche tampon	47
Figure I-3-5 : Diagramme simplifié situant les nouvelles énergies définies	49
Figure I-3-6 : Principe de la dissociation de l'exciton dans un matériau donneur	50
Figure I-3-7 : Schéma équivalent d'une cellule organique bicouche	51
Figure I-3-8 : Principaux polymères semi-conducteurs employés	51
Figure I-3-9 : Principales molécules semi-conductrices employées	51
Figure I-3-10 : Exemple de cellule photovoltaïque bicouche contemporaine	52
Figure I-3-11 : Principales performances obtenues pour les technologies organiques	53
Figure II-1-1 : Alignement des bandes d'énergie de semi-conducteurs II-VI	64
Figure II-1-2 : Evolution de l'énergie de gap du $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ en fonction du taux z	65
Figure II-1-3 : Evolution de l'énergie de gap du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction du taux x de Mg	65
Figure II-1-4 : Structure cristalline de type Wurtzite	66
Figure II-1-5 : Structure cristalline de type Blende	66
Figure II-1-6 : Spectres optiques pour un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$	69
Figure II-2-1 : Schéma de principe de la spectrophotométrie	71
Figure II-2-2 : Schéma de principe de la technique de mesure	72
Figure II-2-3 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin	74
Figure II-2-4 : Illustration de la technique de mesure $\theta/2\theta$	74
Figure II-2-5 : Illustration de la technique de mesure de la goutte sessile	77

Figure II-2-6 : Propriétés tensiométriques et viscosité ν des liquides utilisés pour les études	78
Figure II-2-7 : Schéma de principe de la microscopie AFM	79
Figure III-1-1 : Schéma de principe d'une réaction CVD	90
Figure III-1-2 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température	90
Figure III-1-3 : Principaux cas réactionnels rencontrés en spray-pyrolyse	96
Figure III-1-4 : Diagramme d'énergie d'interaction entre une particule et une paroi	102
Figure III-1-5 : Effet Soret sur une particule d'aérosol	105
Figure III-2-1 : Schéma de principe du réacteur primaire	112
Figure III-2-2 : Principe de fonctionnement de la tête d'injection pulsée	113
Figure III-2-3 : Chronogramme d'un cycle de la tête d'injection	113
Figure III-2-4 : Spectre d'émission d'une lampe halogène et spectre d'absorption du quartz	114
Figure III-2-5 : Enchevêtrement des différentes pièces de support en quartz	115
Figure III-2-6 : Procédure de chauffage du suscepteur pour un dépôt à 500°C	115
Figure III-2-7 : Procédure de régulation du suscepteur pour un dépôt à 500°C	116
Figure III-2-8 : Géométrie retenue pour le nouveau dispositif	118
Figure III-2-9 : Evolution des vecteurs vitesse du diazote dans le tube cascade	119
Figure III-2-10 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec le tube cascade seul	120
Figure III-2-11 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc pour avec tube cascade et chaland	120
Figure III-2-12 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec tube cascade et usage de la pompe et d'une cheminée en pyrex	121
Figure III-2-13 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec l'association tube cascade et tube secondaire	121
Figure III-2-14 : Evolution de l'épaisseur le long de l'axe central des différents échantillons	122
Figure III-2-15 : Topographie d'un dépôt d'oxyde de zinc avec le réacteur primaire	123
Figure III-2-16 : Vue d'ensemble du nouveau dispositif	124
Figure III-2-17 : Ensemble réacteur / ligne d'injection de l'aérosol	124
Figure III-2-18 : Réacteur dans la configuration du tube cascade	125
Figure III-2-19 : Enchevêtrement des pièces de support en quartz	125
Figure III-3-1 : Géométrie de l'exposition d'une gouttelette dans le réacteur	130
Figure III-3-2 : Absorbance de la solution étudiée en fonction de la longueur d'onde	132
Figure III-3-3 : Absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde dans la fenêtre spectrale disponible au sein du réacteur	133
Figure III-3-4 : Géométrie proposée dans le cas du modèle multi-gouttelettes	136
Figure III-3-5 : Tableau récapitulatif des différentes quantités d'énergie calculées	138

Figure III-3-6 : Evolution de la densité de flux absorbé par la gouttelette (k+1) en fonction du nombre k de couches traversées	139
Figure III-3-7 : Evolution de la densité de flux absorbé par la gouttelette (k+1) en fonction du nombre k de couches traversées (échelle logarithmique)	139
Figure III-3-8 : Evolution de la quantité de chaleur absorbée par la gouttelette (k+1) en fonction du nombre k de couches traversées (échelle logarithmique)	140
Figure IV-1-1 : Digramme de diffraction des rayons X pour $r = 0 \%$	147
Figure IV-1-2 : Digramme de diffraction des rayons X pour $r = 5 \%$	148
Figure IV-1-3 : Digramme de diffraction des rayons X pour $r = 10 \%$	148
Figure IV-1-4 : Digramme de diffraction des rayons X pour $r = 20 \%$	148
Figure IV-1-5 : Digramme de diffraction des rayons X pour $r = 30 \%$	149
Figure IV-1-6 : Digramme de diffraction des rayons X pour $r = 40 \%$	149
Figure IV-1-7 : Récapitulatif des données cristallines extraites des diagrammes	150
Figure IV-1-8 : Evolution des paramètres de maille du ZnO Wurtzite en fonction du ratio r	150
Figure IV-1-9 : Spectres de transparence des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ pour différents ratios r	151
Figure IV-1-10 : Récapitulatif des valeurs d'épaisseurs e, d'énergies de gap E_g et des coefficients d'absorption optique α associés aux spectres de transparence réalisés	151
Figure IV-1-11 : Evolution de l'énergie de gap de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction du ratio r	152
Figure IV-1-12 : Propriétés électroniques des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction des différents ratios r en masse de précurseurs	152
Figure IV-1-13 : Spectres de transparence de couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ synthétisées à différentes températures de dépôt ($r = 20 \%$)	153
Figure IV-1-14 : Evolution des grandeurs physiques des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction de la température ($r = 20 \%$)	154
Figure IV-1-15 : Evolution des grandeurs électroniques des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction de la température ($r = 20 \%$)	154
Figure IV-1-16 : Spectres obtenus par analyse dispersive en énergie	155
Figure IV-1-17 : Correspondance entre les valeurs en masse de précurseurs et réelles	155
Figure IV-1-18 : Somme du signal de fluorescence X intégré sur chacune des zones d'analyse (gamme 0 à 10 keV)	156
Figure IV-1-19 : Somme du signal de fluorescence X intégré sur chacune des zones d'analyse (gamme 1 à 2 keV)	156
Figure IV-1-20 : Distributions spatiales du zinc pour l'échantillon de ZnO ($r = 0 \%$)	157
Figure IV-1-21 : Distributions spatiales latérales du zinc (gauche) et du magnésium (droite) pour l'échantillon de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($r = 20 \%$)	157
Figure IV-1-22 : Distributions spatiales longitudinales du zinc (gauche) et du magnésium (droite) pour l'échantillon de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($r = 20 \%$)	158
Figure IV-2-1 : Positionnement du filtre sur la ligne d'admission du liquide	160
Figure IV-2-2 : Spectres de transparence T en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes concentrations en précurseurs	161

Figure IV-2-3 : Tableau récapitulatif des grandeurs optiques associées aux spectres de transparence des échantillons	161
Figure IV-2-4 : Spectres de diffraction des rayons X pour des échantillons de ZnS déposées à différentes températures de dépôt	162
Figure IV-2-5 : Evolution du paramètre de maille du ZnS pour les deux cas allotropiques envisagés (hexagonal et Blende)	162
Figure IV-2-6 : Spectres de transparence optique en fonction de la longueur d'onde des échantillons de sulfure de zinc pour différentes températures de dépôt	163
Figure IV-2-7 : Principales propriétés physiques des différents échantillons de ZnS pour différentes températures de dépôt	164
Figure IV-2-8 : Principe de l'alimentation double-aérosol (schéma simplifié)	165
Figure IV-2-9 : Comparaison des vitesses de dépôts obtenues pour différents procédés de synthèse de couches minces de ZnS	166
Figure V-1-1 : Topographie et photographie d'un dépôt de ZnO:Al pour $T_s = 500^\circ\text{C}$	173
Figure V-1-2 : Topographie et photographie d'un dépôt de ZnO:Al pour $T_s = 400^\circ\text{C}$	174
Figure V-1-3 : Topographie et photographie d'un dépôt de ZnO:Al pour $T_s = 300^\circ\text{C}$	174
Figure V-1-4 : Spectres de transparence T en fonction de la longueur d'onde λ pour des couches minces de ZnO et de ZnO:Al déposées à différentes températures T_s (sans recuits)	175
Figure V-1-5 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO et ZnO:Al déposées à différentes températures T_s (sans recuits)	175
Figure V-1-6 : Spectres de transparence pour des échantillons de ZnO:Al déposés à $T_s = 400^\circ\text{C}$ avec différentes durées (en s) de recuit à 500°C	176
Figure V-1-7 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:Al déposées à $T_s=400^\circ\text{C}$ avec différentes durées de recuit t_{recuit} à 500°C	176
Figure V-1-8 : Spectres de transparence pour des échantillons de ZnO:Al déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ avec différentes durées (en s) de recuit à 500°C	177
Figure V-1-9 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:Al déposées à $T_s=300^\circ\text{C}$ avec différentes durées de recuit t_{recuit} à 500°C	177
Figure V-1-10 : Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient d'absorption optique moyen dans le domaine visible α (en cm^{-1}) pour les différents échantillons en fonction de la durée de recuit t_{recuit} à 500°C	177
Figure V-1-11 : Propriétés obtenues à partir des deux types de dispositifs pour des couches minces d'oxyde de zinc ZnO déposées à $T_s = 500^\circ\text{C}$	178
Figure V-1-12 : Propriétés obtenues à partir des deux types de dispositifs pour des couches minces de ZnO:Al déposées à $T_s = 500^\circ\text{C}$	179
Figure V-1-13 : Spectre obtenu par analyse dispersive en énergie pour un échantillon de ZnO:Al (2,5 % Al)	180
Figure V-1-14 : Distributions spatiales de l'aluminium dans la couche de ZnO:Al (XRF)	180
Figure V-1-15 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Al avec les autres techniques de dépôt existantes	181
Figure V-1-16 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Al avec la technique de spray pyrolyse classique	181

Figure V-2-1 : Spectres de transparence des échantillons de ZnO:Ga pour différents taux de gallium en masse de précurseurs	183
Figure V-2-2 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:Ga pour différents taux de gallium en masse de précurseurs	183
Figure V-2-3 : Comparaison des spectres de transparence des couches minces de ZnO, ZnO:Al et ZnO:Ga	184
Figure V-2-4: Diagramme de diffraction par rayons X d'échantillons de ZnO:Ga en fonction du pourcentage en masse de précurseur à base de gallium présent dans la couche	185
Figure V-2-5 : Diagramme de diffraction par rayons X d'échantillons de ZnO:Al en fonction du pourcentage en masse de précurseur à base d'aluminium présent dans la couche	186
Figure V-2-6 : Evolution du paramètre de maille « c » et du diamètre D de cristallite en fonction du taux et de la nature du dopage de l'oxyde de zinc	187
Figure V-2-7 : Comparaison des propriétés électroniques des couches minces d'oxyde de zinc dopées et non-dopées	187
Figure V-2-8 : Spectres de transparence d'échantillons de ZnO:(Al,Ga) en fonction des taux d'aluminium et de gallium en masse de précurseurs	188
Figure V-2-9 : Propriétés électroniques des couches minces de ZnO:(Al,Ga) en fonction des taux d'aluminium et de gallium en masse de précurseurs	189
Figure V-2-10 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Ga avec les autres techniques de dépôt existantes	189
Figure V-2-11 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:Ga par la technique de spray pyrolyse classique	190
Figure V-2-12 : Comparaison des propriétés obtenues pour le ZnO:(Al,Ga) avec la technique de pulvérisation cathodique	190
Figure V-3-1 : Spectres de transparence de différentes couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ pour différents taux d'aluminium en masse de précurseurs ($R_{Mg} = 5 \%$)	191
Figure V-3-2 : Evolution de la transparence moyenne et du coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible en fonction du taux d'aluminium ($R_{Mg} = 5 \%$)	192
Figure V-3-3 : Spectres de transparence de différentes couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ pour différents taux d'aluminium en masse de précurseurs ($R_{Mg} = 10 \%$)	192
Figure V-3-4 : Evolution de la transparence moyenne et du coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible en fonction du taux d'aluminium ($R_{Mg} = 10 \%$)	192
Figure V-3-5 : Principales propriétés électroniques des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ en fonction du taux d'aluminium ($R_{Mg} = 5 \%$)	193
Figure V-3-6 : Principales propriétés électroniques des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ en fonction du taux d'aluminium ($R_{Mg} = 10 \%$)	193
Figure V-3-7 : Evolution des angles de contact des différents liquides tests en fonction du ratio R_{Mg} de la couche mince de $Zn_{1-x}Mg_xO$	194
Figure V-3-8 : Evolution des angles de contact des différents liquides tests en fonction du ratio R_{Mg} de la couche mince de $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ (2,5 % Al)	194

Figure V-3-9 : Extrapolation des énergies de surface par la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaeble pour les échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à différents ratios R_{Mg}	194
Figure V-3-10 : Extrapolation des énergies de surface par la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaeble pour les échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à différents ratios R_{Mg}	195
Figure V-3-11 : Energies de surface et polarité des différents échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	195
Figure V-3-12 : Energies de surface et polarité des différents échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$	195
Figure V-3-13 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$	196
Figure V-3-14 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$	196
Figure V-3-15 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$	196
Figure V-3-16 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$	197
Figure V-3-17 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$	197
Figure V-3-18 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$	197
Figure V-3-19 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$	198
Figure V-3-20 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 0 \%$	198
Figure V-3-21 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$	198
Figure V-3-22 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 5 \%$	199
Figure V-3-23 : Image AFM ($6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$	199
Figure V-3-24 : Image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$	199
Figure V-3-25 : Image AFM ($0,53 \times 0,53 \mu\text{m}^2$) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à $R_{\text{Mg}} = 10 \%$	200
Figure V-3-26 : Evolution de la rugosité moyenne des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en fonction du ratio R_{Mg}	200
Figure V-3-27 : Evolution de la rugosité moyenne des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ en fonction du ratio R_{Mg}	200
Figure V-3-28 : Récapitulatif de différentes caractérisations menées sur les échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ à 2,5 % d'aluminium	201
Figure V-3-29 : Comparaison des résultats obtenus vis-à-vis des techniques traditionnelles pour les propriétés de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$	202
Figure V-4-1 : Structures des cellules organiques en structures inverses réalisées	203
Figure V-4-2 : Absorbance de la couche de P3HT/PCBM 1:0,8	204
Figure V-4-3 : Schéma de principe du procédé de dépôt par spin coating	205
Figure V-4-4 : Tableau récapitulatif des différentes programmations du spin coater	205
Figure V-4-5 : Schéma de principe de l'évaporation sous ultravide	205
Figure V-4-6 : Photographie d'une cellule photovoltaïque organique en structure inverse après fabrication (côté anode)	206

Figure V-4-7 : Tableau récapitulatif des propriétés électriques des différents matériaux	207
Figure V-4-8 : Caractéristiques J-V obtenues pour les cellules à base de ZnO:Al	207
Figure V-4-9 : Caractéristiques J-V obtenues pour les cellules à base de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O:Al}$	208
Figure V-4-10 : Caractéristiques J-V obtenues pour les cellules de références à base de $\text{SnO}_2\text{:In}$ / TiO_2 (convention récepteur)	208
Figure V-4-11 : Tableau récapitulatif des performances des différentes cellules sous illumination AM1,5 (convention récepteur)	209
Figure V-4-12 : Comparaison des propriétés de diverses cellules solaires organiques en structure inverse utilisant le matériau ZnO:Al	210

COUCHES MINCES DE CHALCOGENURES DE ZINC DEPOSEES PAR SPRAY-CVD ASSISTE PAR RAYONNEMENT INFRAROUGE POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

RESUME : Parmi les différentes cellules photovoltaïques existantes, les technologies à base de CIGS représentent aujourd'hui une alternative sérieuse à celles basées sur le silicium. De même, les technologies organiques émergent en vue d'applications sur le marché de la faible puissance. Afin d'être parfaitement concurrentielle, ces cellules doivent s'affranchir au maximum de la présence d'indium (surcoût) au sein de leurs structures (TCO, couche absorbante), ou de matériaux toxiques comme le CdS utilisé en tant que couche tampon. Les chalcogénures de zinc tels que le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ou le $\text{ZnO}_z\text{S}_{1-z}$ peuvent être employées à la place du CdS grâce à leurs propriétés semi-conductrices. En dopant le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ par un ou plusieurs atomes métalliques trivalents, on peut également créer des électrodes transparentes (TCO) pouvant substituer les électrodes traditionnelles à base d'indium (ITO). Les couches minces synthétisées au cours de ce travail ont été réalisées par spray-CVD, une technique de dépôt hybride et innovante utilisant un mode de chauffage radiatif. Les améliorations apportées au réacteur expérimental et les avantages qu'elles dégagent en font une alternative crédible aux techniques traditionnelles. Les couches de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ainsi synthétisées exhibent de très bonnes propriétés, dont une énergie de gap facilement ajustable, une forte mobilité électronique et une très bonne transparence. De même, des couches de ZnS ont été réalisées par l'usage d'un précurseur original, permettant de s'affranchir du ZnCl_2 (corrosif) couramment utilisé en spray pyrolyse. Les différents TCO étudiés ont montré de faibles résistivités ($10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$) et ont pu être testés dans des cellules solaires organiques en structures inverses.

Mots clés : couches minces, chalcogénures de zinc, spray-CVD, cellules solaires, couches tampons, électrodes transparentes

ZINC CHALCOGENIDES THIN FILMS DEPOSITED BY INFRARED ASSISTED SPRAY-CVD FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

ABSTRACT: In the field of photovoltaic devices, organic and CIGS-based solar cells are both promising way to compete with silicon-based technologies for low and high power generation. In order to provide safe and cost-effective thin films for these devices, zinc chalcogenides layers represent interesting opportunities to replace indium (expensive) and cadmium-based (toxic) layers. Semiconductors like $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and ZnS had been synthesized using an infrared assisted spray-CVD apparatus. The interaction between an aerosol and the infrared radiation is the main innovation in this process and sparked off many advantages. With this simple, vacuum-free and chemical soft technique, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films exhibit excellent optical transparency, high electrical conductivity and an easily band gap adjustment. The obtained properties, compared with those reported by other traditional techniques, classed infrared assisted spray-CVD as an interesting and promising alternative technique in order to deposit thin films for such applications. ZnS thin films had been prepared with an original chemical precursor which enable to work without ZnCl_2 , the traditional corrosive chemical precursor in spray pyrolysis. In addition to that, some transparent conductive oxides (TCO) had been investigated by doping ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ layers with aluminum and/or gallium. With a very high optical transparency and a resistivity as low as $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, ZnO:Al exhibit workable properties as transparent electrodes. Indeed, inverted organic solar cells had been realized with those TCO and proved their well-functioning into such devices.

Keywords: thin films, zinc chalcogenides, spray-CVD, solar cells, buffer layers, transparent conductive materials

