



DEPOT DE L'OXYDE DE ZINC (ZnO) SUR LE SUBSTRAT DE VERRE POUR LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

DEPOSIT OF ZnO (ZINC OXIDE) ON GLASS SUBSTRATE FOR PHOTOVOLTAIC

| Angelico Andriamasinady ^{1,2} | Rida Allah Belakhmima ² | Ramaroson Mamiarijaona ¹ | and | Rajaonah Rabevala ¹ |

¹. Université d'Antsiranana | Ecole Supérieure Polytechnique | Laboratoire de chimie des matériaux | BP : O, 201, Antsiranana | Madagascar |

². Université Ibn Tofail | Faculté des Sciences | Laboratoire de chimie des matériaux | BP 133 Kénitra 14 000, Kenitra | Maroc |

| Received 13 June 2019 |

| Accepted 19 July 2019 |

| Published 23 July 2019 |

| ID Article | Angelico-Ref.2-ajira130719 |

RESUME

Contexte : Lorsque l'on regarde l'énergie qui nous arrive directement du soleil par m^2 , c'est 1 000 à 2 000 fois plus, c'est-à-dire 1 à 2 MWh par mètre carré et par an. On peut récupérer 70 % de cette énergie sous forme de chaleur grâce au solaire thermique: cela représente donc pratiquement une ressource de 1 MWh/ m^2 /an. Dans le cadre du solaire photovoltaïque, avec des rendements de conversion de 10 à 20 %, ce sont 100 à 200 kWh/ m^2 /an que l'on peut récupérer directement sous forme électrique. Il existe des systèmes photovoltaïque obtenu par le silicium qui permet d'obtenir qualité microélectronique excellentes, environ 30 % du marché, mais sa fabrication est plus délicate, car elle nécessite une dépense d'énergie considérable et donc plus coûteuse. Il s'avère intéressant d'avoir les cellules solaires de la deuxième génération à base de couche mince ayant une épaisseur inférieure à 5microns, ce type de cellule succédait les cellules à base de silicium cristallin ayant comme principal objectif la réduction des coûts de fabrication. **Objectifs :** Élaborer une couche mince de ZnO sur le substrat de verre et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques, structurales et électriques par la technique, spray pyrolyse. **Méthodes :** Caractérisation structurale par diffraction rayon X. Caractérisation optique dans la gamme l'UV visible. Procédé de dépôt par Spray pyrolyse. **Résultats :** Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X sur les films déposés ont montré la formation du matériau ZnO désiré avec ses diverses phases cristallines d'orientations suivant les directions (100), (002), (101), (102) et (103), perpendiculaire à la surface du substrat. L'augmentation du temps de dépôt, est accompagnée par une augmentation de l'intensité du pic de diffraction (002). La caractérisation optique sur la gamme du visible 380 à 800 nm a montré que les films sont transparent, avec une valeur de transmittance qui reste en moyenne supérieure de 70%. Les mesures optiques ont montré aussi que la couche déposée de ZnO : Al, présente une bande interdite 'Gap' de 3.236 eV proche de celui du ZnO monocristallin 3.3 eV. Par contre pour la couche de ZnO : S est de 2.57eV. **Conclusions :** Cette étude prouve l'intérêt de ZnO pour les applications photovoltaïques car son utilisation de ce semi-conducteur dans la conversion de l'énergie au niveau d'une cellule solaire permettra d'avoir des hauts rendements à un coût concurrentiel.

Mots-clés: couches minces, oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO: Al), Spray pyrolyse, analyse structurale et optiques

ABSTRACT

Background: When we look at the energy coming directly from the sun per square meter, it is 1,000 to 2,000 times more, that is, 1 to 2 MWh per square meter per year. We can recover 70% of this energy in the form of heat thanks to solar thermal, so this represents practically a resource of 1 MWh/ m^2 /year. In the context of photovoltaic solar, with conversion yields of 10 to 20%, 100 to 200 kWh/ m^2 /year can be recovered directly in electric form. There are photovoltaic systems obtained by silicon that can obtain excellent microelectronics quality, about 30% of the market, but its manufacture is more delicate because it requires a considerable energy expenditure and therefore more expensive. It is interesting to have second-generation thin-film solar cells with a thickness of less than 5microns; this type of cell was the main objective of crystalline silicon cells to reduce manufacturing costs.

Objective: To develop a thin film of ZnO on the glass substrate and investigate the influence of deposit parameters on optical, structural and electrical properties by technique, pyrolysis sprays. **Method:** Structural characterization by X-ray diffraction. Optical characterization in the visible UV range. Deposit process by Spray pyrolysis. **Results:** The results obtained from the diffraction characterization of X-rays on the deposited films showed the formation of the desired ZnO material with its various crystalline phases of orientations in directions (100), (002), (101), (102) and (103), perpendicular to the surface of the substrate. The increase in deposit time is accompanied by an increase in the intensity of the diffraction peak (002). The optical characterization on the range of the visible 380 to 800 nm showed that the films are transparent, with a transmittance value that remains on average 70% higher. Optical measurements also showed that the deposited layer of ZnO: Al has energy 'Gap' of 3.236eV similar to that of the monocrystalline ZnO is 3.3 eV. On the other hand for the ZnO: S is 2.57eV. **Conclusion:** This study proves ZnO's interest in photovoltaic applications because its use of this semiconductor in the conversion of energy to solar cell will enable to have high yields at a competitive cost.

Keywords: thin films, aluminum doped zinc oxide (ZnO: Al), pyrolysis spray, structural analysis, and optical.

1. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, l'oxyde de zinc (ZnO) suscite un engouement important dans des domaines très variés. On le trouve dans l'industrie du pneu, la fabrication des céramiques, l'industrie chimique, la fabrication de verres spéciaux, etc. Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement, qui présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique. Pour l'électronique, ce matériau présente des propriétés électriques et optiques intéressantes. Son importante largeur de bande interdite (3,37 eV) fait de lui un bon candidat pour des applications en optoélectronique comme la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs ultra-violet ou de diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra-violet. En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène [1] ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. Par exemple des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [11]. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [1,2] en plus de leur utilisation dans les varistors [3] et les sondes de gaz [4]. Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer du ZnO en couches minces. On peut noter les méthodes chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules, et les méthodes physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible.

L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique. De nombreuses exemples des techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser [5], RF magnétron Sputtering [6], la déposition en phase vapeur [7], le Spray pyrolysis [8] et le processus sol-gel [9,10].

Dans cet article, le but visé consiste à élaborer un dépôt de l'oxyde de zinc non dopé (ZnO) et dopé (ZnO: Al et ZnO :S) en films minces en fonction des conditions expérimentales (la variation de concentration de ZnCl_2 : 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M en tenant compte de pH). Ensuite, nous allons corréliser leurs propriétés optiques (valeur du gap, transmittance) avec leurs caractéristiques structurales et morphologiques.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels : Les matériels utilisés sont énumérés dans le tableau ci-après :

Tableau 1 : Le tableau présente les matériels utilisés.

Matériels	Types	Gamme	Utilisation
diffractomètre	PANalyticalXpert3 Powder	CuK α : 1.541838 Å	Analyse physico-chimique
Spectromètre UV-Visible	Jenway 6700	320 nm à 1100nm	Renseigne sur les propriétés optiques

2.2 Méthodes :

2.2.1 Caractérisation structurale par diffraction rayon X: La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. Cette méthode permet également de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé comme la silice. Par contre, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes. Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal.

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. À cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase. Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'additionner. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est $2d\sin(\theta)$. Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2

plans atomiques introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ (loi de Bragg) :

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

Où n est l'ordre de diffraction (nombre entier).

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

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

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

2.2.2 La méthode de caractérisation optique dans la gamme l'UV visible: La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

En exploitant ces courbes, on peut calculer l'épaisseur des films ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de ZnO : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de bande de valence et l'indice de réfraction. La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [12].

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part est lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche ; il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minimums et des maximums en fonction de la longueur d'onde. L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur.

La théorie développée pour les transitions optiques dans les semi-conducteurs, le coefficient d'absorption ($\alpha = 2.3026 A/d$) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et de la bande interdite E_g donné par la loi Tauc [13]:

$$(\alpha h\nu) = B\sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (2)$$

où h est la constante de Planck et B est une constante.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon.

$E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

Autrement dit, à partir de graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, en faisant l'extrapolation de la tangente et l'intersection de la tangente avec l'axe de $h\nu$ représente la valeur du gap.

2.2.3 Spray pyrolyse: Il consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé.

Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un générateur d'aérosol (atomiseur) sous la pression d'un gaz (Air comprimé, azote, argon). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (le ZnO). L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt. Par conséquent, cette technique peut être étendue à l'échelle industrielle.

2.2.3.1 Réalisation d'un banc d'essai: Dans cette étude, nous avons monté un stand typiquement à cette technique (le spray pyrolyse), les équipements et le principe de fonctionnement sont présentés dans la figure 1. Le choix de cette méthode d'élaboration repose sur les raisons suivantes :

- c'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peu coûteuse.

C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux des couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.

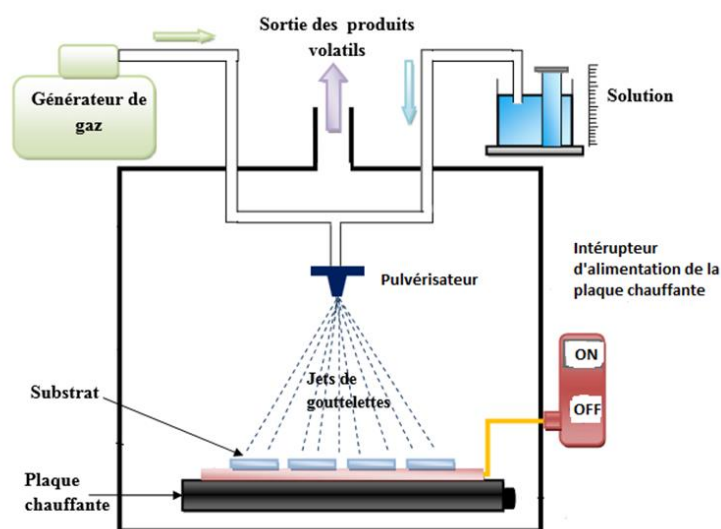


Figure 1 : Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse.

2.2.3.2 Préparation de la solution à déposer: Comme nous avons déjà signalé dans l'introduction que dans cette étude, nous avons élaboré un dépôt ZnO en jouant sur l'effet de variation de concentration et du temps.

Le premier bain est une solution composée d'une masse de chlorure de zinc (ZnCl_2) calculée en fonction de la concentration de la solution voulue contenant 250 ml de l'eau distillé. Ensuite, on met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose celui-ci sur l'agitateur thermique et en ajoutant quelques gouttes de l'acide (HCOOH) tout en contrôlant le pH jusque à la valeur égal à 5.

Le deuxième bain est une solution composée d'une masse de l'acétate de zinc deux fois hydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] diluée dans l'eau distillé de manière à obtenir une solution désirée. Par exemple pour avoir une concentration molaire de 0.1 mol/l de la solution ZnCl_2 la masse sera $m = 0.1 \times 0.25 \times 136.29 = 3.40725\text{g}$.

2.2.3.3 Préparation du substrat de verre pour déposer ZnO pur: Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, d'indice de réfraction $n = 1,5$ pour une longueur d'onde incidente environs $\lambda = 632,8\text{nm}$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ\text{C}$. Avant de les tremper dans la solution, ces lames sont préparées selon le protocole suivant :

- Nettoyage dans un acide Nitrique dilué à l'eau distillé
- Rinçage à l'alcool (méthanol)
- Rinçage à l'acétone
- Séchage

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Effet de concentration sur les couches de ZnO obtenue à partir de ZnCl_2 par caractérisation rayon X:

Le spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl_2 comme précurseur $c = 0.1\text{M}$, a montré cinq pics de diffractions situés à $2\theta^\circ = 31.70, 34.37^\circ, 36.12^\circ, 47.426^\circ$ et 62.695° , correspondant respectivement aux plans (100), (002), (101), (102) et (103). L'analyse par diffraction des rayons X, du ZnO non dopé élaboré, montre que la couche étudié est polycristalline et, a conservé une structure hexagonale de type Wurtzite. Comme présenté dans la figure2, on peut noter que le spectre présente un pic principal situé autour de $2\theta = 34.37^\circ$. Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c (002), c'est-à-dire une croissance qui est perpendiculaire au substrat. A noter que les autres pics correspondent aux autres plans diffractés dans la structure hexagonale.

Cette orientation préférentielle, suivant la direction (002), confirme l'observation générale donnée sur les couches du ZnO déposées par le technique spray pyrolyse [15].

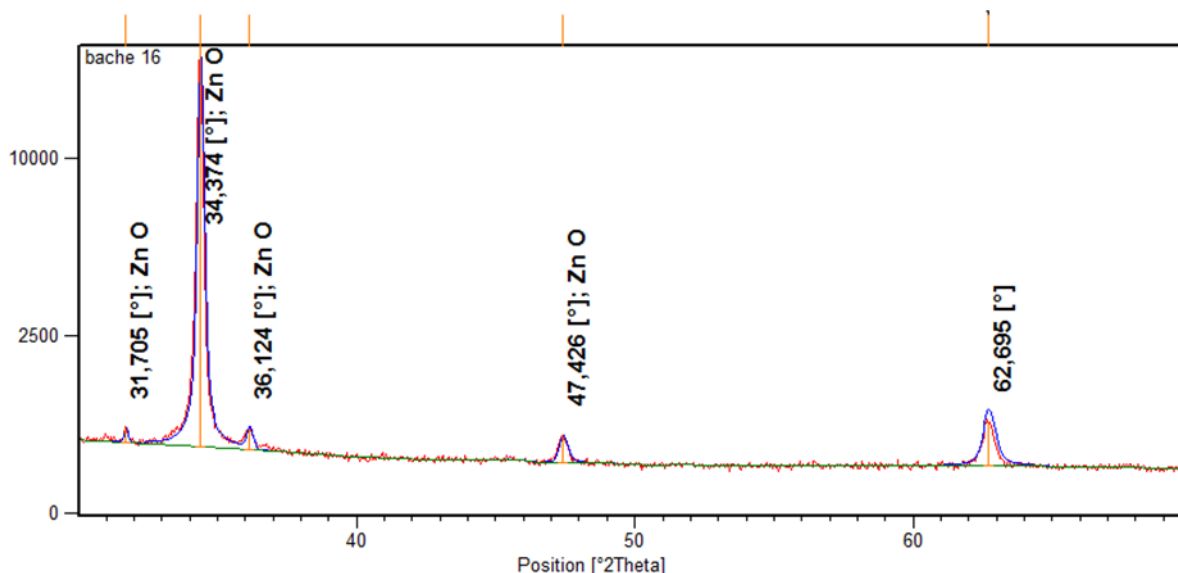


Figure 2 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, $c=0.1M$

D'après la littérature, la position du pic (002) pour le ZnO en poudre est donnée par une valeur de 2θ égale à 34.42° comparativement à notre résultat qui est de 34.37° . En comparant à cette valeur, nous observons un décalage du pic (002) par rapport à celles enregistrées pour nos échantillons. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subite par le ZnO dans les couches produites lors du dépôt [15].

Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type PanAnalytical opérant sous-produits à partir d'une source de radiation CuK α de longueur d'onde $\lambda=1.541838 \text{ \AA}$. Les paramètres de maille déterminés à l'aide de la formule (2) et (3) sont : $a = 3.012544 \text{ \AA}$ et $c = 5.217879 \text{ \AA}$ et le rapport c/a égal à 1.732 pour la couche mince du ZnO.

Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs reportées sur la fiche JCPDS. La valeur relevée du paramètre de maille «c» est environ 0.5218 nm légèrement supérieure à la valeur « c_0 » de 0.5206 nm pour le ZnO en poudre; cette différence est due à une contrainte de traction selon l'axe c.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin(\theta)} \quad (3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta)} \quad (4)$$

Le spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl $_2$ comme précurseur avec concentration $c=0.01M$, nous montre, qu'il y a présence des pics dans les positions 36.10, 56.43, 62.74 et 67.77 qui correspondent aux plans (101), (110), (103), et (200) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. On peut déduire de la DRX que le film obtenu est polycristallin avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat (Fig3).

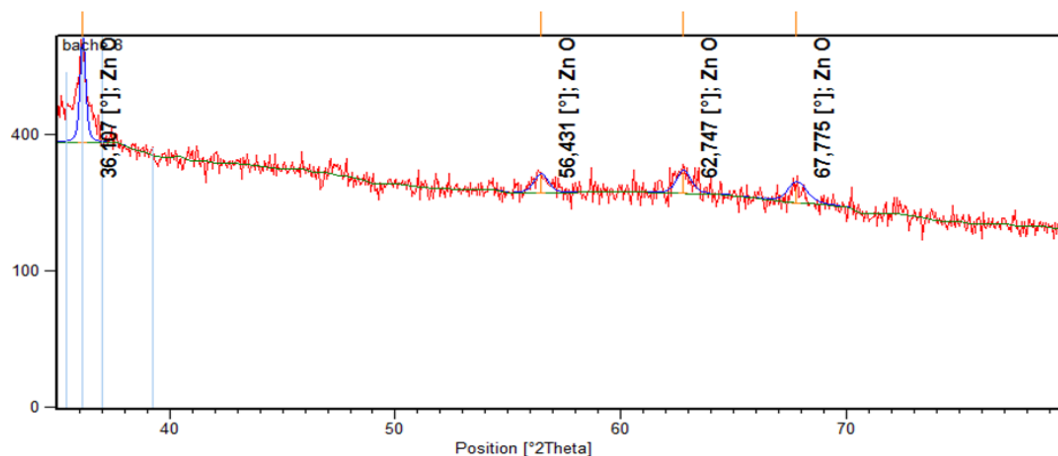


Figure 3 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, $c=0.01M$

Le spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl_2 comme précurseur $c=0.001\text{M}$, présente seulement trois pics de très faible intensité sont détecté. Mais ces trois pics ne correspondent pas aux pics de ZnO. Donc avec la concentration 0.001M nous n'arrivons pas à déposer le ZnO sur le substrat de verre (fig.4).

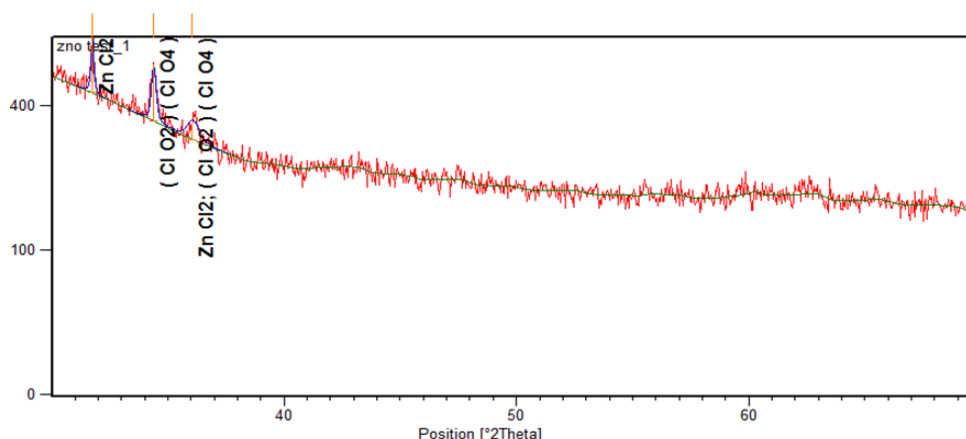


Figure4 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, $c=0.01\text{M}$.

3.2. Effet du temps sur les couches de ZnO obtenue à partir de l'Acétate de Zinc

En analysant toutes les figures (fig.5), (fig.6), et (fig.7), le caractère commun à tous les spectres est l'augmentation de l'intensité des pics avec le temps de dépôt. On remarque la nouvelle apparition des pics avec l'augmentation du temps de dépôt ainsi que leur décalage vers les plus grands angles. Ce décalage est dû à la modification des paramètres de maille.

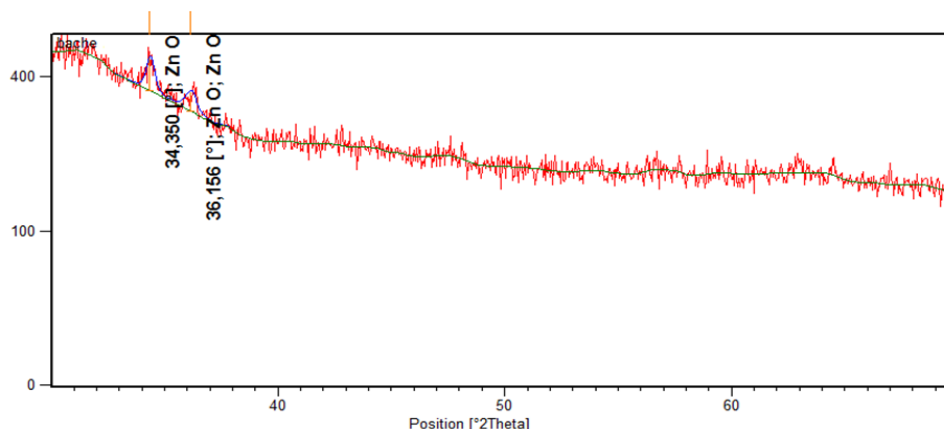


Figure.5. Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, Acétate de Zinc comme précurseur $t=3\text{mn}$.

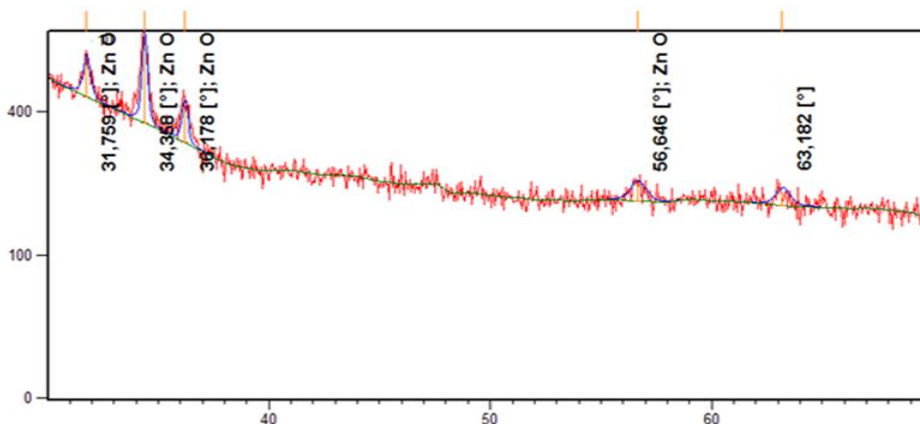


Figure 6 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, Acétate de Zinc comme précurseur $t=5\text{mn}$.

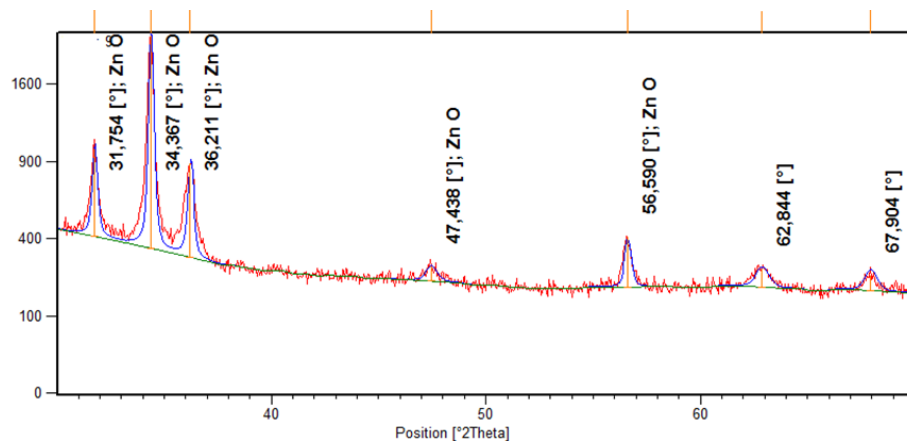


Figure 7 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, Acétate de Zinc comme précurseur t=10mn.

3.3. Effet de la concentration du dopant sur la structure cristalline ZnO : Al.

En interprétant ensemble les figures ci-dessous, nous avons remarqué que dans les figures (fig.8 et fig.9), il y a présence des pics dans les positions 31.7° , 34.36° , 36.2° , 56.7 et 67.8 qui correspondent aux plans (100), (002), (101), (110), et (200) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. On peut déduire de la DRX que tous les deux films obtenus sont polycristallins avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat. Par contre le film de la figure.10, représente un état amorphe, mais il y a une apparition d' Al_2O_3 à la position 34.45° .

Les spectres aussi nous montrent que le passage de la concentration en Aluminium 0.001 à 0.01M fait diminuer la hauteur du pic en position 34.7° et augmente la largeur mi-hauteur.

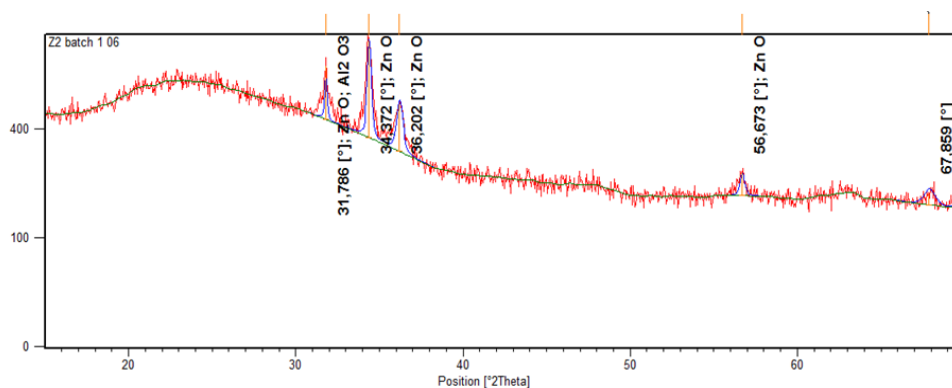


Figure 8 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl_2 comme précurseur dopé de d'Al à 10-3M.

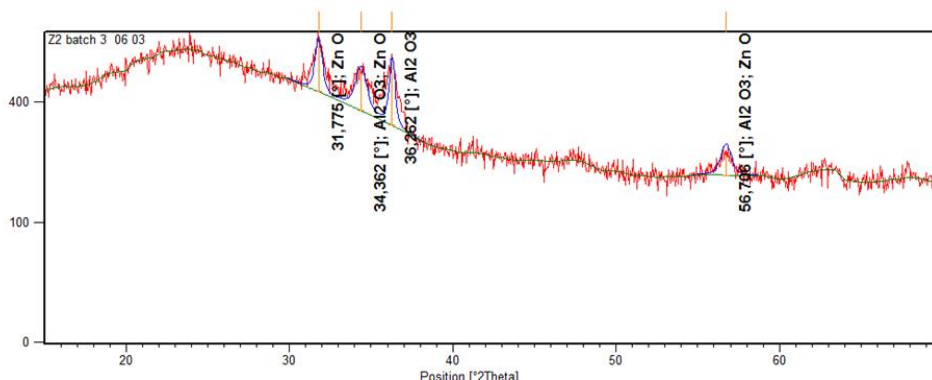


Figure 9 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl_2 comme précurseur dopé de d'Al à 10-2M.

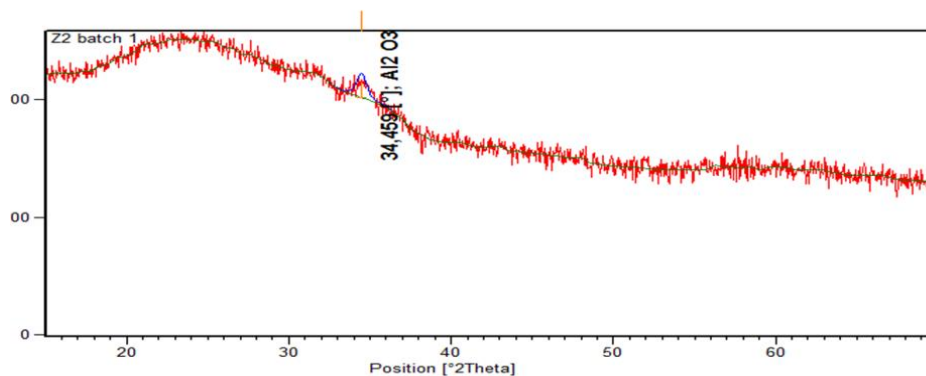


Figure 10 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl₂ comme précurseur dopé de d'Al à 10-1M.

3.4. Effet de la concentration du dopant sur la structure cristalline ZnO : S

Avec la concentration en sulfure de 10-3 M, apparition d'un seul pic de ZnO en position 31.7° (fig.11).

En augmentant la concentration à 10-2 M il y a une apparition de plusieurs pics en position 22.59°, 24.68°, 31.05°, 34.29°, 36.14°, 46.06° et 47.33° qui correspond aux cristal de ZnO et ZnS(Fig12). Par contre, pour la concentration 0.1M de sulfure, il n'y a pas le pic de cristallisation du ZnO ou du ZnS sur le substrat. Dans ce cas il y a de dépôt sur le verre ou même s'il y a de dépôt mais état amorphe (fig.13).

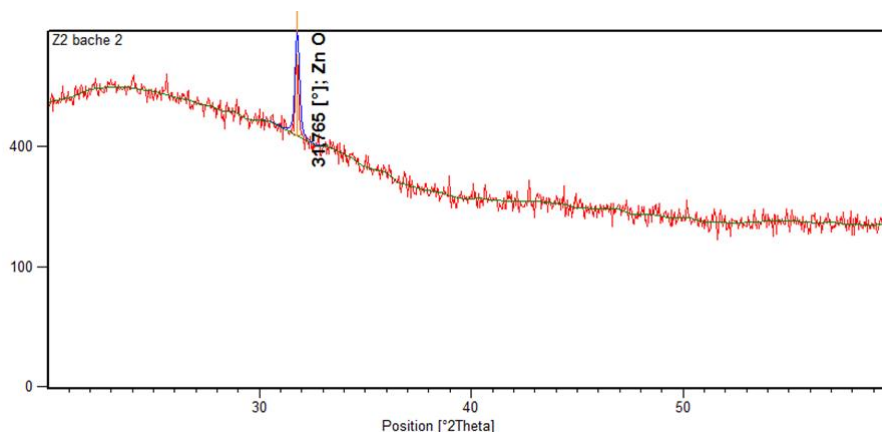


Figure 11 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl₂ comme précurseur dopé de de sulfure à 10-3M.

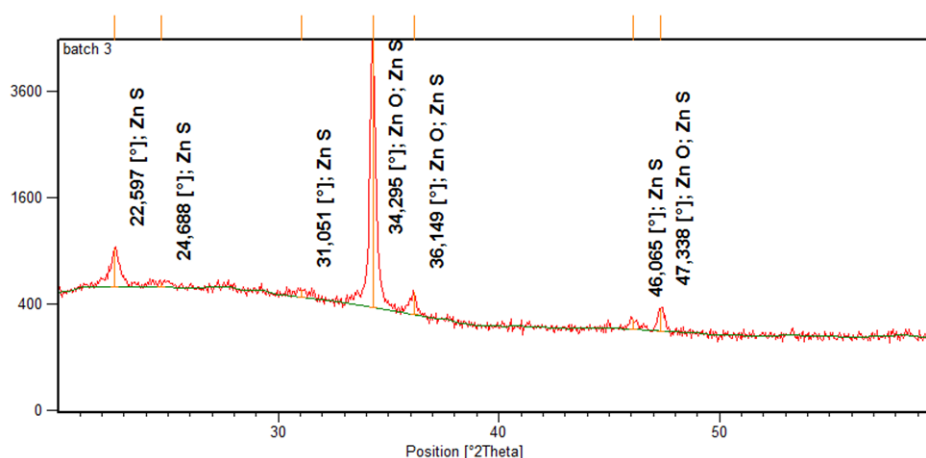


Figure 12 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl₂ comme précurseur dopé de de sulfure à 10-2M.

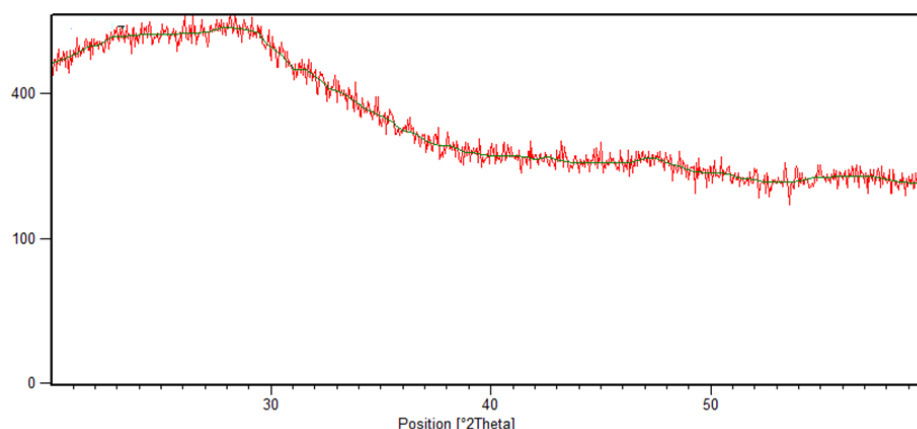


Figure 13 : Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO, ZnCl₂ comme précurseur dopé de de sulfure à 10⁻¹M.

3.5. L'effet de la concentration sur la transmission optique des couches minces de ZnO pure:

Pour voir l'effet de concentration sur la transmittance d'une couche déposée, nous avons fixé le temps de dépôt égal à 5mn et pH égal à 5.

Pour le cas d'une concentration du précurseur(ZnCl₂) égal à 10⁻³M, montre que le spectre de transmission augmente à partir de 300nm et prend son maximum de 95% en 375nm. En général il y a une stabilité dès que la courbe atteint sa valeur maximale, plus précisément dans la gamme de 500-700nm (fig14). Le cas d'une concentration du précurseur(ZnCl₂) égal à 10⁻²M, la transmission augmente à partir de 350nm jusqu'à ce qu'elle prend la valeur 93% à 800nm. A 10⁻¹M nous avons constaté qu'à 800nm, la transmission ayant un taux de 77%. Nous avons remarqué aussi que le spectre de transmission se déplace vers la droite avec l'augmentation de la concentration, donc la diminution de l'énergie de gap (voir Tableau 5).

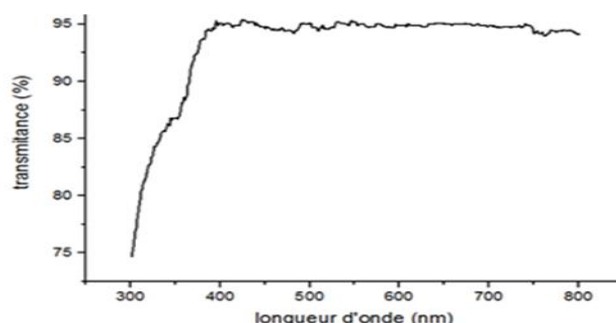


Figure 14. Courbe de transmittance de ZnO pour c=10⁻³ mol/l.

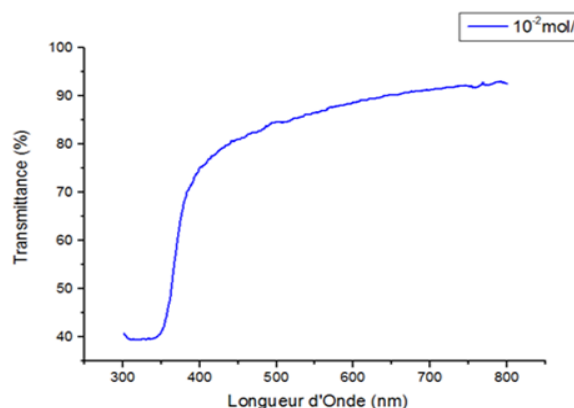


Figure 15 : Courbe de transmittance de ZnO pour c=10⁻² mol/l.

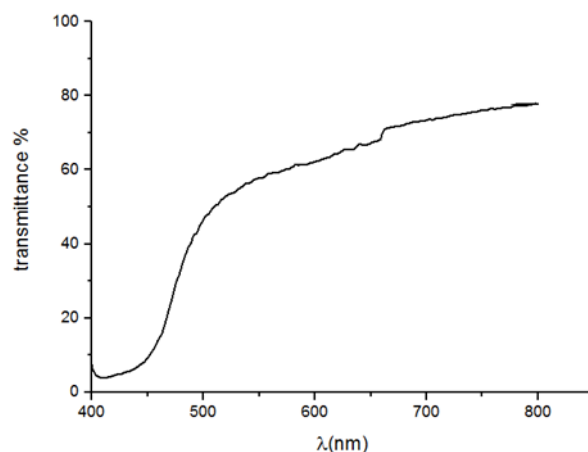


Figure 16 : Courbe de transmittance de ZnO pour $c=10^{-1}$ mol/l.

Le tableau1 ci-dessous récapitule les valeurs de la transmittance maximale pour les différentes concentrations.

Tableau 1 : Le tableau montre l'effet de concentration sur la transmission de la couche (précurseur ZnCl_2)

Concentrations [mol/l]	Transmittances [%]
0.001	95
0.01	93
0.1	77

En consultant le tableau.1, nous avons constaté aussi que pour toutes les concentrations donnent la transmittance supérieure à 70%. Mais l'augmentation de la concentration fait diminuer la transmission de la couche. Cette transparence est l'une des propriétés que nous cherchons afin que le film formant la couche puisse faire passer la lumière.

Dans cas d'une concentration du précurseur(Acétate) égal à 10^{-2} M, le maximum de la transmission est de 68% (fig17). Pour la concentration à 10^{-3} M, dans la gamme de 450nm à 800nm la transmission atteint une valeur de 70%. A la concentration 10^{-1} M nous avons observé que la transmittance atteint jusqu'à 99% dans la gamme de 550-800nm. Mais par contre il y a une très faible absorption pour la longueur d'onde inférieure à 350nm.

On a remarqué aussi le déplacement de la courbe vers la plus faible valeur de la longueur d'onde, c'est à dire vers l'à gauche, cela due à l'augmentation de l'énergie de gap (voir Tableau 6).

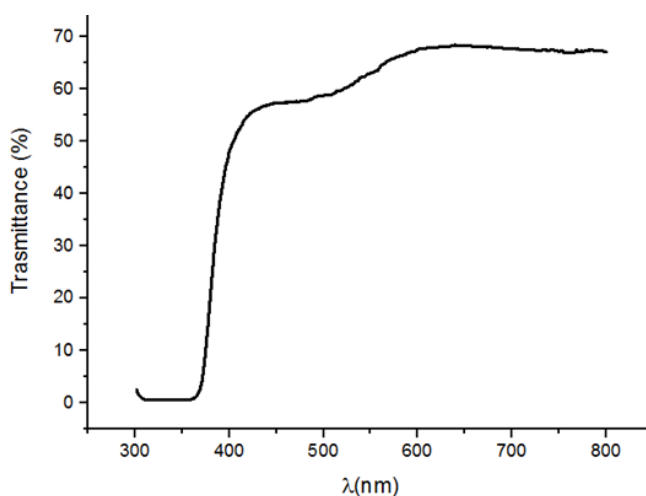


Figure 17 : Courbe de transmittance de ZnO pour $c=10^{-2}$ mol/l.

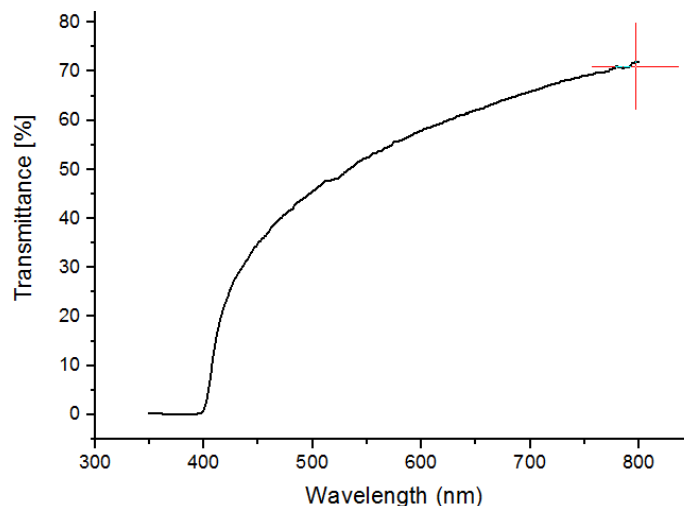


Figure 18 : Courbe de transmittance de ZnO pour $c=10^{-3}$ mol/l.

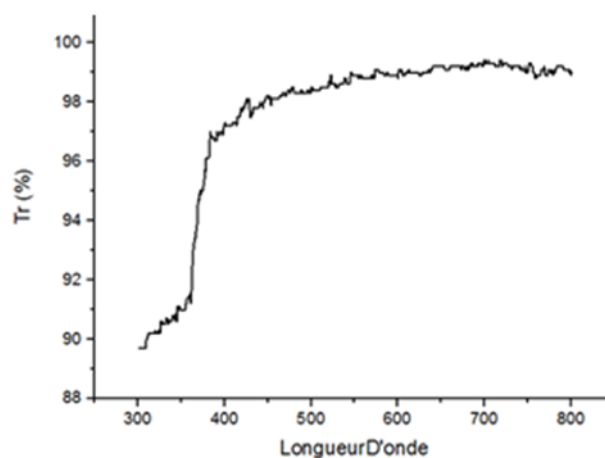


Figure 19 : Courbe de transmittance de ZnO pour $c=10^{-1}$ mol/l.

Tableau 2 : Le tableau montre l'effet de concentration sur la transmission de la couche (précurseur Acétate)

Concentrations [mol/l]	Transmittances [%]
0.001	70
0.01	68
0.1	99

3.6. L'effet de temps de dépôt sur la transmission optique des couches minces de ZnO pure

Dans le cas précédent nous avons varié la concentration. Maintenant on va maintenir la concentration égale à 10^{-2} mol/l en variant le temps de dépôt.

Cas d'une couche déposée pendant 3mn de ZnO obtenue à partir de ZnCl_2 , entre 360 nm et 500 nm il y a augmentation puis une zone de petite stabilité de la transmission. Pour les valeurs supérieures à 645 nm il y a une ré-augmentation de la transmission jusqu'au taux de 79%. Pour la couche déposée pendant 5mn de ZnO obtenue à partir de ZnCl_2 , il y a une large gamme d'augmentation de transmittance à partir de 350nm à 800nm. La transmission atteint la valeur jusqu'à 86% à 800nm. Cas d'une couche déposée pendant 10mn, le spectre de la transmittance d'une couche de ZnO obtenue par ZnCl_2 représente, dans la zone de 400nm à 600nm, il y a une augmentation de la transmittance, par contre à partir du 640nm la transmission diminue et dans la gamme de 375nm à 800nm les valeurs de la transmittance varient entre 70% à 84%.

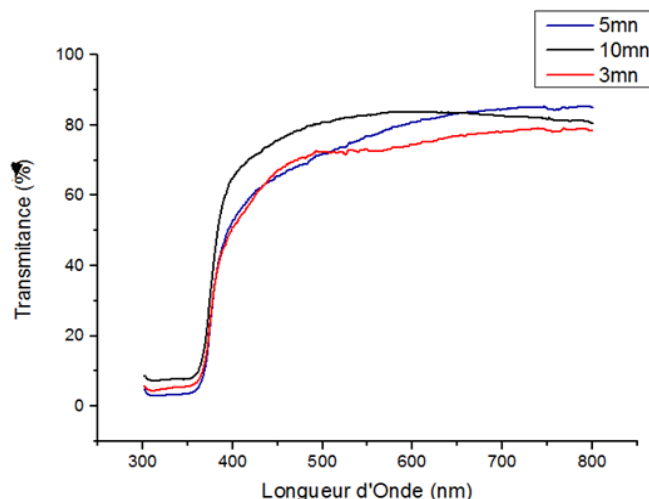


Figure 20 : Courbe de comparaison de la transmittance pour le cas de ZnCl_2 .

En résumé toutes les transmittances de la couche en fonction du temps de dépôt dans le tableau3 ci-dessous nous avons constaté que les valeurs sont supérieures à 75%.

Tableau 3 : Le tableau montre l'effet de temps sur la transmission de la couche (précurseur ZnCl_2)

Temps [mn]	Transmittances [%]
3	79
5	86
10	84

Cas d'une couche déposée pendant 3mn de ZnO obtenue à partir de l'acétate, le spectre monte à partir de 365nm pour prendre son maximum d'environ 85% de transmittance en 465nm. Il descendre et se stabilise pour avoir la transparence égale à 80% dans la gamme de 500nm à 800nm.

En général le spectre pour $t=5\text{mn}$ et $t=10\text{mn}$ présente une fonction croissante même s'il y a des petites fluctuations dans la gamme de 370 à 800nm. Pour les valeurs de $t=5\text{mn}$ et $t=10\text{mn}$, les valeurs maximales de la transmission sont respectivement de 69% et 50%.

Les spectres nous montrent que toutes les transmissions sont supérieures à 50% et l'augmentation du temps de dépôt fait déplacer les courbes vers la droite, cela est due à la diminution de la valeur de l'énergie de gap [14] (voir Tableau8). Nous avons constaté aussi que la transmittance diminue quand le temps de dépôt augmente.

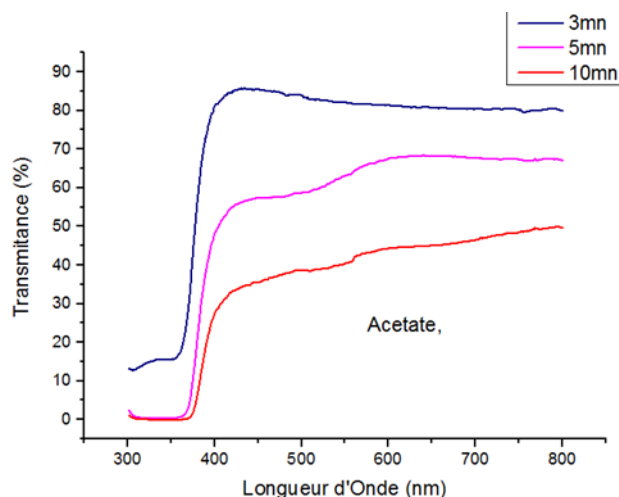


Figure 21 : Courbe de comparaison de la transmittance du film ZnO en fonction du temps.

Tableau 4 : Le tableau montre l'effet de temps sur la transmission de la couche (précurseur Acétate)

Temps [mn]	Transmittances [%]
3	85
5	69
10	50

3.7. Détermination de la largeur de la bande interdite

La largeur de la bande interdite E_g de la couche mince du ZnO déposée sur substrat de verre par le technique spray pyrolyse a été déterminée à partir du spectre d'absorbance et en utilisant le modèle de Tauc (équation 2). La figure ci-dessous représente la manière de détermination de la bande interdite à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. L'énergie de gap E_g de la couche est déterminé à partir de l'extrapolation de la région linéaire avec l'axe $h\nu$ ($(\alpha h\nu)^2 = 0$).

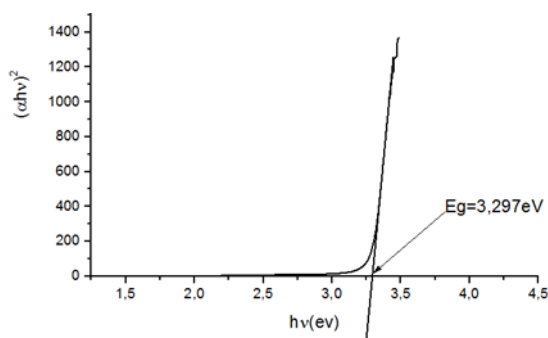


Figure 22 : Energie de gap pour $c=10^{-3}$ mol/l.

Pour les valeurs de E_g de la couche du ZnO déposé sous condition des concentrations $c=10^{-2}M$, $c=10^{-1}M$ et $c=10^{-3}M$ de $ZnCl_2$ sont respectivement $E_g = 3.28$ eV, $E_g = 3.27$ eV et $E_g = 3.29$ eV. Toutes les valeurs sont inférieures à celle de la valeur de l'énergie de gap du ZnO sous la forme massive, valant 3.37 eV [15]. En analysant les résultats, on a remarqué que la largeur de la bande interdite de la couche mince de ZnO élaboré à partir de $ZnCl_2$ diminue quand la concentration augmente. Cela explique et confirme le déplacement du spectre de la transmittance vers la droite quand la concentration augmente (paragraphe 3.5.).

Ci-dessus un tableau qui résume nos résultats.

Tableau 5 : Le tableau montre l'effet de concentration sur E_g de la couche cas de précurseur $ZnCl_2$.

Concentration [mol/l]	Energie de gap [eV]
0.001	3.29
0.01	3.28
0.1	3.27

Maintenant nous résumons dans les tableaux suivants la variation de la bande interdite pour les différents paramètres.

Tableau 6 : Le tableau montre l'effet de concentration sur E_g de la couche cas de précurseur Acétate de zinc.

Concentration [mol/l]	E_g [eV]
0.1	3.8
0.01	3.28
0.001	3.27

Le tableau 6 montre que la valeur de la bande interdite augmente avec la concentration de l'acétate de zinc dans la solution.

Tableau 7 : L'effet du temps de dépôt sur l'énergie de gap d'une couche obtenue par $ZnCl_2$.

Temps [mn]	E_g [eV]
3	3.27
5	3.28
10	3.3

Les extrapolations de Tauc pour $t=3mn$, $t=5mn$ et $t=10mn$ ont montré dans le tableau 4 que l'énergie de gap augmente avec le temps de dépôt.

Tableau 8 : L'effet du temps de dépôt sur l'énergie de gap d'une couche obtenue par l'acétate.

Temps [mn]	E_g [eV]
3	3.28
5	3.18
10	3.05

Le tableau 8 ci-dessus résume les effets de variation du temps de dépôt sur l'énergie de gap de la couche élaborée par l'Acétate.

L'augmentation du temps de dépôt entraîne la diminution de l'énergie de gap, cela est dû à une augmentation de la taille de la cristallite.

Il est facile de constater que le film qui a la cristallite de faible taille présente la plus forte valeur du gap, alors que le gap le plus faible est associé aux films ayant une taille des grains relativement plus grands [14].

3.8. Dopage de ZnO obtenu à partir de ZnCl_2 par l'Aluminium

La figure 23, résume la variation de la transmittance d'une couche de ZnO : Al.

En lisant les spectres, nous avons remarqué que la concentration 0.001M ayant la meilleure transmittance par rapport aux deux autres concentrations 0.1M et 0.01M.

Nous avons constaté aussi que les valeurs de la transmission d'une couche de concentration 0.01M et 0.1M atteignent le maximum de 65% à longueur d'onde égale à 800nm, par contre dans la zone où la longueur d'onde est inférieure à 800nm, la couche obtenue à la concentration 0.1M prend davantage en valeur de transmittance.

Le tableau 9 ci-dessous englobe les résultats pour chaque concentration.

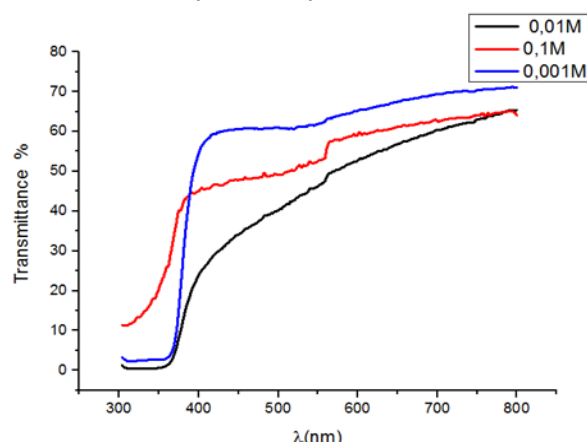


Figure 23 : Spectre de comparaison de la transmittance de la couche de ZnO : Al.

Tableau 9 : Tableau de résumé de la transmission de la couche de ZnO : Al.

Concentrations (mol/l)	Transmittances (%)
0.1	65
0.01	65
0.001	71

3.8. Dopage de ZnO obtenu à partir de ZnCl_2 par Sulfure

Nous avons effectué un mélange de ZnCl_2 avec le $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ dont la concentration de ZnCl_2 était fixée à 0.1M et seulement la concentration de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ était variable.

Dans ce cas le ZnCl_2 prenant comme source de Zinc et le thiorure comme source de sulfure. D'après les trois résultats figures 24, on a constaté que la transmission de la couche de ZnO : S augmente en diminuant la concentration de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ mélangé avec la solution de ZnCl_2 .

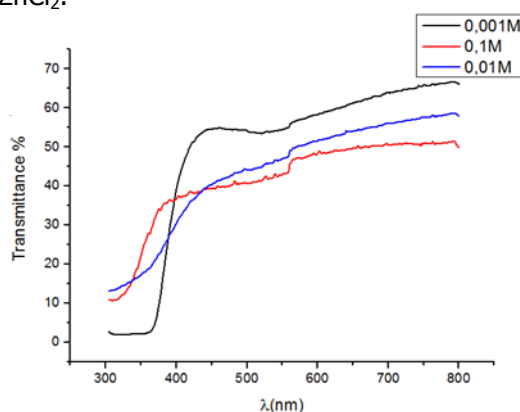


Figure 24 : Spectres de comparaison de transmittance de ZnO : S.

En comparant les positions de la courbe, le 0.1M(en rouge) est le pus décalé à gauche, ensuite le 0.01M(en bleu) et finalement le 0.001M(en noire), ce décalage vers gauche est dû à l'augmentation de l'énergie de gap [14]. Donc avant de calculer la largeur de la bande interdite de la couche nous pouvons estimer déjà que la plus faible énergie de gap correspond à la concentration 0.001M, ensuite le 0.01M et la plus grande sera la concentration 0.1M (voir Tableau 11).

Tableau 10 : Tableau de résumé sur la transmittance de ZnO : S.

CH ₄ N ₂ S [mol/l]	Transmittances (%)
0.1	50
0.01	55
0.001	66

3.9. L'énergies de gap de ZnO : S et épaisseur de la couche.

En résumant les résultats, nous remarquons que l'épaisseur de la couche diminue avec la concentration du dopant. L'énergie de gap varie de 2.57 à 3.33eV, la couche la plus faible énergie est celle de la concentration 0.001M. Donc la valeur optimale pour la concentration du dopant est de 0.001M grâce à sa faible épaisseur de la couche avec une énergie de gap 2.57eV. Le tableau 11 nous montre aussi l'énergie de gap augmente avec la concentration de sulfure. Il est bien noter que toutes les valeurs de la largeur de la bande interdite que nous avons trouvé sont inférieur à celle du ZnO massive (Eg=3.37eV).

Tableau 11 : Tableau de résumé de l'énergie de gap et l'épaisseur de couche de ZnO : S.

Dopage	C[mol/l] du dopant	Eg [eV]	Épaisseurs [nm]
ZnO : S	0.1	3.33	638
	0.01	2.88	525
	0.001	2.57	328

3.10. L'énergies de gap de ZnO : Al et épaisseur de la couche.

Pour le cas ZnO : Al, le dopage à 0.001M fait diminuer le gap à 3.23 [eV], par contre pour la concentration du dopage égale à 0.01M et 0.1M ont pour valeur de la bande interdite respectivement 3.26 eV et 3.27 eV.

Tableau 12 : Tableau de résumé de l'énergie de gap et l'épaisseur de couche de ZnO : Al.

Dopage	C[mol/l] du dopant	Eg [eV]	Epaisseur [nm]
ZnO : Al	0.1	3.27	941
	0.01	3.26	549
	0.001	3.23	288

En consultant le tableau, l'énergie du gap optique de la couche de ZnO : Al et l'épaisseur augmente avec la concentration du dopant.

5. CONCLUSION

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches de ZnO et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques, structurales et électriques par la technique, spray pyrolyse. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mise en œuvre. Dans ce contexte, nous avons élaboré deux séries de dépôt de films avec différentes conditions : à savoir les variations du temps de dépôt (3 min, 5 min et 10 min), et la concentration (0.001M, 0.01M et 0.1M) et de la nature du précurseur de Zinc (Acétate de Zinc et Chlorure de Zinc).

Les séries ont été préparées à partir de Chlorure de zinc et l'Acétate de zinc comme source de zinc.

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X sur les films déposés ont montré la formation du matériau ZnO désiré avec ses diverses phases cristallines d'orientations suivant les directions (100), (002), (101), (102) et (103), perpendiculaire à la surface du substrat.

La caractérisation optique sur la gamme du visible 380 à 800 nm a montré que les films élaborés sont transparents, avec une valeur moyenne de transmittance supérieure à 70%.

Pour le ZnO:S l'énergie du gap optique diminue avec la concentration mais l'épaisseur de la couche déposée augmente avec la concentration du dopant. Et pour la couche de ZnO : Al l'énergie du gap optique augmente avec la concentration de l'aluminium. L'extrapolation de Tauc nous a permis de constater le l'énergie de gap affaiblie quand le temps de dépôt augmente pour le cas de précurseur Acétate. Par contre pour le cas de de précurseur ZnCl₂, l'énergie de gap augmente avec le temps de dépôt de la couche.

Les résultats énumérés au paragraphe précédent, montrent que les couches de ZnO élaborées possèdent des propriétés optiques (transparence et diffusion de la lumière) et électriques excellentes. Ces couches de ZnO sont parfaitement adaptées à une utilisation en tant que TCO diffuseur de lumière dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

6. REFERENCES

1. D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhidé; J. Mater. Sci. 27 (1992) 4705. Available on : <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01166010>.
2. R. Bhatt, H. Sankaranarayanan, C.S. Ferekides, D.H. Morel; Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA, vol. 171(1997) 383. Available on: https://www.researchgate.net/profile/Veeradasan_Perumal/post/What_kind_of_information_is_derivable_from_the_Photoluminescence_Spectra_of_polymer_thin_films/attachment/59d627e4c49f478072e9b7de/AS%3A272427345481734%401441963148680/download/Structural%20ElectricalandopticalpropertiesofZnOthinfilmsdeposited+by+sol+gel+method.pdf
3. S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty; Mater. Chem. Phys. 49 (1997) 258. Available on: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058497801733>
4. M.L. de la Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators 45 (1997) 49. Available on: [https://books.google.mg/books?id=-bG4BwAAQBAJ&pg=PA263&lpg=PA263&dq=M.L.+de+la+Olvera,+R.+Asomoza,+Sens.+Actuators+45+\(1997\)+49.&source=bl&ots=FrNM0G_V5i&sig=ACfU3U2JsA9-Skic_o1DNdwCrI2CsJIVoA&hl=mg&sa=X&ved=2ahUKEwjPh-6xwq_jAhUMmBQKHcUCPCQ6AEwAHoECAkQAQ](https://books.google.mg/books?id=-bG4BwAAQBAJ&pg=PA263&lpg=PA263&dq=M.L.+de+la+Olvera,+R.+Asomoza,+Sens.+Actuators+45+(1997)+49.&source=bl&ots=FrNM0G_V5i&sig=ACfU3U2JsA9-Skic_o1DNdwCrI2CsJIVoA&hl=mg&sa=X&ved=2ahUKEwjPh-6xwq_jAhUMmBQKHcUCPCQ6AEwAHoECAkQAQ)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141118711000332>.
5. J.A. Sans, A. Segura, M. Mollar and B. Marí; Thin Solid Films 453-454, (2004) 251. Available on: <https://www.sciencedirect.com/>
6. Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe; J. Crystal Growth 221 (2000) 431 Available on: https://www.researchgate.net/scientific-contributions/71892864_F_Katahira
7. F. Paraguay, D. W.Estrada, L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida; Thin Solid Films 350 (1999) 192. Available on: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1013107332029>
8. M.N. Kamalasanan, S. Chandra; Thin Solid Films 288 (1996) 112. Available on : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096088645>
9. M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira; Sol. Energy. Available on: <https://dergipark.org.tr/eajs/issue/4851/66736>
10. S. Kuo, W. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; J. Cristal Growth 287 (2006) 78. Available on : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4983483>
11. Liu YANG . Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Sciences pour l'Ingénieur, thèse université du littoral côte d'opale ,2012 Available on :<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00919764>
12. Sarah MENAKH. Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO , science des matériaux, option semi-conducteur universite mentouri constantine,2010 Available on : https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwjIjKGQza_jAhVG6RoKHSV4A6gQFjAAegQIABAC&url=https%3A%2F%2Fbu.umc.edu.dz%2Ftheses%2Fphysique%2FMEN5857.pdf&usg=AOvVaw0oQsAOCjLYBZVMV_H1bubB
13. BENYAHIA El-Hachmi. Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, thèse universite mentouri constantine, 2012. Available on : http://193.194.84.142/md/index.php?lvl=publisher_see&id=4045&page=2&nbr_lignes=771&l_typedoc=&nb_per_page_custom=50
14. CHELOUCHE Salim. Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, thèse université ferhat abbas – setif –ufas (algerie) 2012. Available on <https://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/index.php/faculte-de-technologie?showall=1>
15. BEDIA, ASMA. synthese et caracterisation des nanostructures d'oxyde de zinc (zno) pour des dispositifs a applications biomédicales , thesis ,universite abou bakr belkaid, 2015. Available on : <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/7746>



Cite this article: Angelico Andriamasinady, Rida Allah Belakhmima, Ramaroson Mamiarijaona and Rajaonah Rabevala. DEPOT DE L'OXYDE DE ZINC ZnO SUR LE SUBSTRAT DE VERRE POUR LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES. *Am. J innov. res. appl. sci.* 2019; 9(1): 64-79.

This is an Open Access article distributed in accordance with the Creative Commons Attribution Non Commercial (CC BY-NC 4.0) license, which permits others to distribute, remix, adapt, build upon this work non-commercially, and license their derivative works on different terms, provided the original work is properly cited and the use is non-commercial. See: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>