

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : Djelloudi Amina

M^{elle} : Khaoui Djamila

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

**Etude des propriétés physico chimiques des couches minces
d'oxyde de Nickel déposées par pulvérisation cathodiques
assistée d'un magnétron pour l'accroissement de l'efficacité
des cellules photovoltaïques**

Soutenu le : 07/06/2015

Devant le jury:

- | | | | |
|---|---------------------------|------------|------------------|
| • | Mr. A.Dehti | Pr | Président |
| • | Mr D.Senouci | MAA | Examineur |
| • | Mr. N.O.hamadouche | MCB | Encadreur |

DÉDICACE :

Je dédie ce travail à
Mes très chers parents qui ont fait de leurs mieux
pour que je réussisse dans mes études
Mon frère Khaled
Ma très chère Sœur Adla
A mes très chers amis Naouel, Amina et Sabrina, et
tous mes amis.

Djamila

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui ont fait de leurs mieux pour que nous réussissons dans nos études et à toutes nos familles.

Mes chères sœurs : Khadidja, Sihem, Naïma, Zohra.

Mes fidèles ami (e)s Kheira Djelloudi, Naouel, Djamila, Sabrina, setti, Keltoum, Chikha, Khalida, et a tous mes amis.

Amina

Remerciements

*Nous exprimons notre remerciements au Docteur **N.Ould hamadouche** .Pour avoir accepté de nous encadrer pour son disponibilité qui nous a été précieuse d'avoir assuré la direction de ce mémoire pour nous avoir accueilli tout au long de ce travail. On le remercie très sincèrement pour tout son suivi ,ses conseils, son encouragement, sa patience et son soutien qui nous ont été très utile pour mener à bien ce travail.*

*Nous remercions monsieur **P. A.Dehbi** d'avoir accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Nos remerciements, vont aussi à Mr **Senouci.D** examinateur, pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Aussi nous remercions Melle **Boukhaboul .N** pour tous ces aides dans notre recherche.*

Ces remerciements vont inévitablement aussi à nos enseignants.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 Bilan énergétique global du rayonnement solaire transmis à la terre (IPCC-2005)	3
Figure I.2 Spectre de rayonnement solaire.....	4
Figure I.3 : Description du nombre de masse d'air AM.	6
Figure I.4 la cellule photovoltaïque.....	8
Figure I.5 Production de courant dans des cellules photovoltaïques lorsque les photons excitent les électrons qui traversent la jonction p-n.....	9
Figure I.6 Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque organique.....	10
Figure I.7 Structure mono jonction.....	13
Figure I.8 Structure hétérojonction avant contact	14
Figure I.9 Architecture à hétérojonction volumique.....	15
Figure I.10 Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire	17
Figure.I.11 Caractéristique d'une cellule solaire.....	18
Figure I.12 a) Représentation de la maille cristalline du NiO b) Représentation schématique de l'effet de charge d'une lacune de nickel	22
Figure I.13 Diagramme de poudre de l'oxyde de nickel	23

Liste des figures

Figure I.14 Représentation schématique de l'arrangement atomique dans les directions préférentielles (111) structure dense et (200) structure lisse.....	23
Figure II.1 Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.....	31
Figure II.2 Principe de la pulvérisation magnétron.....	32
Figure II.3 Diffraction de la lumière par un cristal.....	33
Figure II.4 Diffraction de rayon X , géométrie de détection du diffractomètre en mode θ - 2θ	35
Figure II.5 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600v	37
Figure II.6 Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS.....	39
Figure II.7 Exemple de spectre de transmission.....	40
Figure II.8 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$). La courbe en rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur d' E_g	41
Figure III-1 Photo de l'ensemble du réacteur utilisé pour déposer les films minces de NiO.....	43
Figure III-2 Evolution de la tension de la cathode en fonction du pourcentage d'oxygène dans le plasma.....	44
Figure III-3 La Variation de la tension de la cathode en fonction du courant de décharge.....	45

Liste des figures

Figure III-4 La Variation de la tension de la cathode en fonction de la pression d'argon.....	46
Figure III-5 Diagrammes DRX des films minces d'oxyde de nickel déposés à différents taux d'oxygène réactif.....	47
Figure III-6 La Variation de la taille des grains en fonction du taux d'oxygène réactif	48
Figure III-7 La Variation de taille des grains en fonction de l'épaisseur des films minces de NiO.....	49
Figure III-8 Images MEB de la surface des films minces de NiO déposés à différents taux d'oxygène réactif.....	49
Figure III-9 Images MEB de la surface des films minces de NiO en fonction de l'épaisseur.....	50
Figure III-10 Images MEB de la surface d'échantillon de NiO en section.....	50
Figure III-11 Spectre (XPS) large des films NiO d'épaisseurs 10nm.....	51
Figure III-12 Spectres XPS des films NiO déposés à 23,5% d'oxygène pour une épaisseur de 1 μ m.....	52
Figure III.13 Evolution de la transmission intégrée en fonction du pourcentage d'oxygène pour un courant de décharge de 110mA pour différentes épaisseurs.....	55
Figure III.14 Evolution de la transmission intégrée en fonction du pourcentage d'oxygène pour un courant de décharge de 110mA pour différentes épaisseurs.....	56

Liste des figures

Figure III-15 Evolution du gap optique en fonction de la concentration en oxygène et pour différentes épaisseurs.....	57
Figure III-16 Evolution du gap optique en fonction de la concentration en oxygène et pour différentes épaisseurs.....	58
Figure III-17 la variation de l'énergie de gap en fonction de taux d'oxygène réactif.	59
Figure III-18 Diagramme DRX des films de NiO déposés sur verre en fonction du taux d'oxygène recuit sous air et sous oxygène.....	60
Figure III-19 La variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit sous air et sous oxygène.....	62
Figure III-20 Images MEB du NiO en fonction de la température de recuit.....	63
Figure III-21 Transmission optique des films dans l'UV-Visible et proche infrarouge dans les trois zones sous l'effet de recuit sous air et sous oxygène.....	65
Figure III-22 Evolution du gap optique en fonction de la température de recuit sous air et sous oxygène.....	66
Figure III-23 Variation de l'énergie de gap en fonction de la température de recuit.....	67
Figure III-24 Courbe I=f(V) des différentes cellules réalisée.....	68

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau II.1 Comparaison des différentes méthodes de dépôt.....	29
Tableau III-1 Déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur (LMH) issus de l'analyse XPS des niveaux de cœur Ni 2p _{3/2} et O 1s pour les films de NiO.....	53
Tableau III-2 Variation de la composition chimique des films de NiO déposés à différents taux d'oxygène par XPS.....	54
Tableau III.3 Caractéristiques des cellules solaires organiques avec couche tampon de NiO déposés à deux courants de décharge.....	69
Tableau III.4 Caractéristiques des cellules solaires organiques avec couche tampon de NiO déposés à différents taux d'oxygène.....	70
Tableau III.5 Caractéristiques des cellules solaires organiques avec couche tampon de NiO.....	71

Table des matières

Introduction générale1

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Le rayonnement solaire..... 3

I.2 Les émissions du solaire4

I.3 Conversion d'énergie et les différentes technologies solaires6

I.3.1 Solaire à concentration thermodynamique.....6

I.3.2 Solaire thermique.....6

I.3.3 Solaire Photovoltaïque7

I.3.3.1 L'effet photovoltaïque8

I.4 Cellules photovoltaïques organiques9

I.4.1 Principe de fonctionnement10

I.4.2 Architecture d'une cellule solaire organique13

I.4.3 Circuit électrique équivalent et les paramètres fondamentaux16

I.4.4 Performances et limites20

I.4.5 Perspectives21

I.5 Couche tampon21

I.6 Oxyde de Nickel (NiO)22

I.6.1 Propriétés électriques de NiO24

I.6.2 Propriétés optiques de NiO24

Chapitre II : Techniques de dépôt et caractérisations

II. 1 Les techniques de dépôt.....	27
II.1.1 Dépôts par voie chimique	27
II.1.2 Dépôts par voie physique	28
II.2 Caractérisation structurales	33
II.2.1 Diffraction des rayons X	33
II.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	35
II.2.3 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	37
II.3 Caractérisation optique	39
II.3.1 Spectrométrie UV-Visible	39

Chapitre III : Résultats et interprétations

III-1-Dispositif expérimental et Condition de dépôt	42
III-2- Effet du taux d'oxygène sur la tension de décharge.....	43
III-3.Caractérisation des films minces d'oxyde de nickel déposés par PVD	46
III-3-1.Caractérisation structurale	46
a)Analyse par diffractions de rayon X (DRX)	49
b) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
c) Analyse par X photon spectroscopie XPS	53
III-3-2.Caractérisation optique	56
Analyse par UV-Vis	56
III-4. Effet de recuit sur les films minces de NiO déposés par PVD sur verre.....	59
a)Analyse par diffractions de rayon X (DRX)	60
b) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	63

Table des matières

c)Analyse par UV-Vis	64
III-5. Application des couches minces tampons de NiO dans une cellule solaire organique	67
Conclusion générale.....	74

Résumé :

Ce travail concerne l'utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode-semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque afin d'en augmenter le rendement et la durée de vie. A l'heure actuelle les performances des cellules solaires photovoltaïques organiques sont limitées par la barrière de potentiel à l'interface électrode-semi-conducteur et le drainage des charges vers les électrodes.

Notre étude porte sur l'analyse des données expérimentales concernant l'optimisation des couches minces de NiO déposées par pulvérisation cathodique magnétron réactive.

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation des sources fossiles dégrade fortement l'écosystème terrestre. Lors de la production d'énergie en utilisant ces sources, des tonnes de dioxyde de carbone sont dissipées, contribuant à l'effet de serre et donc au réchauffement de la planète. Dans son dernier rapport, le GIEC conclut à une augmentation vraisemblable de la température de 2 à 4°C d'ici 2050, augmentation qui serait uniquement imputable à l'action des hommes sur Terre [1]. Il va de soi qu'une telle situation ne peut pas perdurer et que le recours systématique à des énergies « propres » doit être privilégié [2]. Les sources d'énergies "propres" dites renouvelables sont multiples. Peuvent être cités par exemple la biomasse, l'hydroélectricité et un ensemble de sources comprenant le solaire, l'éolien, la géothermie, les biocombustibles... dont la transformation a respectivement pourvu 13.2%, 2% et 1.5% de l'énergie mondiale consommée en 2007 [3].

Pourtant, parmi les sources renouvelables possibles, l'une d'entre-elle est inépuisable à l'échelle du temps humain, elle peut donc permettre de répondre au défi énergétique du vingt et unième siècle. Cette source d'énergie est le soleil.

L'enjeu de la conversion de l'énergie solaire est donc très important. De nouvelles techniques de conversions de l'énergie solaires sont apparues durant les dernières décennies. Parmi celles-ci, une technique est fondée sur l'utilisation de matériaux organiques et inorganiques. En effet, dans les cellules solaires hybrides développées, il est nécessaire de placer une couche tampon protectrice entre le collecteur de courant avant et la couche organique active. On augmente ainsi leur stabilité dans le temps, problème majeur actuel rencontré par cette technologie. Elle permet également la diminution des recombinaisons à ses interfaces et améliore donc les performances du dispositif. Pour ce faire on a choisi un semi-conducteur de type P, on s'est penché sur l'élaboration par voie physique en phase vapeur (PVD), par pulvérisation cathodique magnétron réactive de l'oxyde de Nickel formant à terme le contact ohmique entre une des électrodes et la structure organique de ces cellules nouvelle génération.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous exposons un état de l'art sur l'énergie solaire et leurs différentes technologies en nous basons sur le concept photovoltaïque et le fonctionnement des cellules solaires organiques ainsi que leurs différents architecteurs.

Introduction générale

Nous avons défini les différents paramètres électriques des cellules photovoltaïques, En dernier point nous avons notés les propriétés électriques et optiques d'oxyde de Nickel.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les techniques de dépôt utilisées dans ce mémoire, le dépôt était réalisé par pulvérisation cathodique assistées d'un magnétron (PVD) et les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude (DRX, MEB, XPS, UV-Vis).

Le troisième chapitre est relatif à l'interprétation des résultats obtenus sur les propriétés physico chimiques des films minces d'oxyde de nickel déposés par PVD.

L'objectif de ce travail est double :

a-Etude de l'effet des conditions de décharge telles que : la pression ; la puissance et le pourcentage du gaz réactif sur la qualité des films minces de NiO

b- Montrer qu'en introduisant une couche minces de NiO à l'interface ITO/organique, on pourra améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïque organiques (rendement et durée de vie).

Il est à noter que tous les échantillons utilisés dans ce travail ont été élaboré au sein de l'institut des matériaux, université de Nantes, équipe « plasma et couches minces ».

Référence :

- [1] GIEC, Le Groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du climat, 2007.
- [2] Conseil Mondial de l'Energie (CME), 2008.
- [3] A. Ricaud, *Enjeux et situation des énergies renouvelables en Europe* 2008.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1 Le rayonnement solaire :

Le rayonnement émet par le soleil est constitué d'onde électromagnétique dont une partie parvient constamment à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. En raison de la température superficielle du soleil (environ 5800K), ce rayonnement électromagnétique se situe dans la gamme de longueur d'onde de la lumière visible (entre 0,4 et 0,75 μm) et dans le proche infrarouge (au-delà de 0,75 et jusqu'à 4 μm environ). L'énergie véhiculée par ce rayonnement, moyennée sur une année et sur l'ensemble de la limite supérieure de l'atmosphère, correspond à un éclairage de $340 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (Fig. I-1). Un bilan énergétique montre que, sur cette quantité d'éclairage qu'apporte le soleil au système terre + atmosphère, environ $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ sont réfléchis vers l'espace ; seul le reste est absorbé, pour un tiers par l'atmosphère et pour les deux tiers par la surface de la terre.

Lorsque le rayonnement solaire se propage dans l'atmosphère, il interagit avec les constituants gazeux de celle-ci et avec toutes les particules présentes en suspension (aérosols, gouttelettes d'eau et cristaux de glace). Les particules dont on parle ici ont des dimensions variant du centième de μm à quelques centaines de μm .

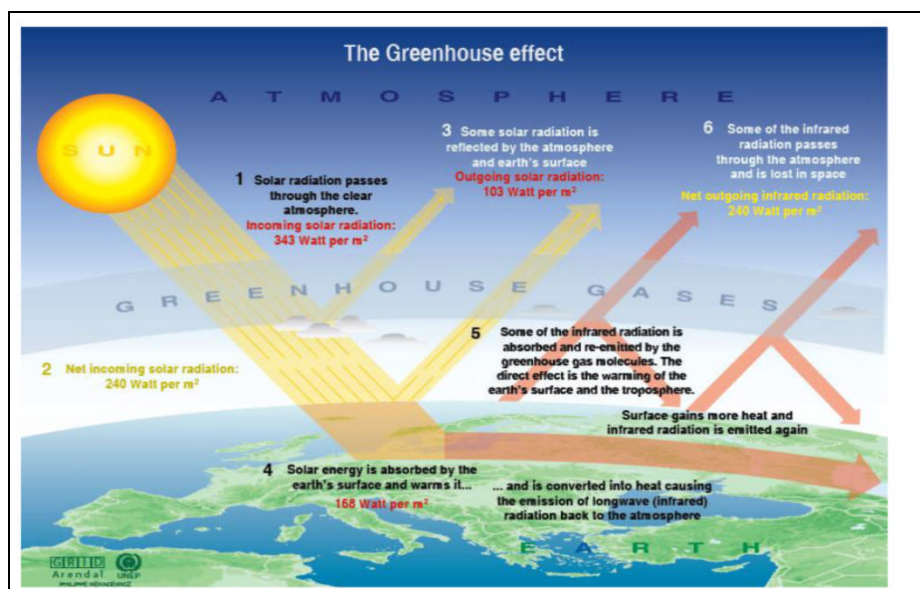


Figure I.1 Bilan énergétique global du rayonnement solaire transmis à la terre (IPCC-2005) [1].

Le rayonnement solaire peut être :

- Réfléchi par la surface terrestre : renvoyée dans une direction privilégiée ou de manière diffuse. Le sol réfléchit plutôt le rayonnement de manière diffuse et anisotrope.
- Diffusé : le phénomène de diffusion se produit dans un milieu contenant de fines particules ou des molécules et dépend fortement de la taille des particules considérées.
- Absorbé par les composants gazeux de l'atmosphère : Cette absorption est dite sélective, car elle s'opère pour des valeurs de longueur d'onde bien précises. Elle est due essentiellement à la vapeur d'eau, à l'ozone, au dioxyde de carbone et, à un degré moindre, à l'oxygène.

I.2 Les émissions du solaire :

L'énergie émise par le Soleil est d'abord sous la forme de rayonnements électromagnétiques dont l'ensemble forme le rayonnement solaire, qui constitue la seule source externe notable d'énergie pour l'atmosphère.

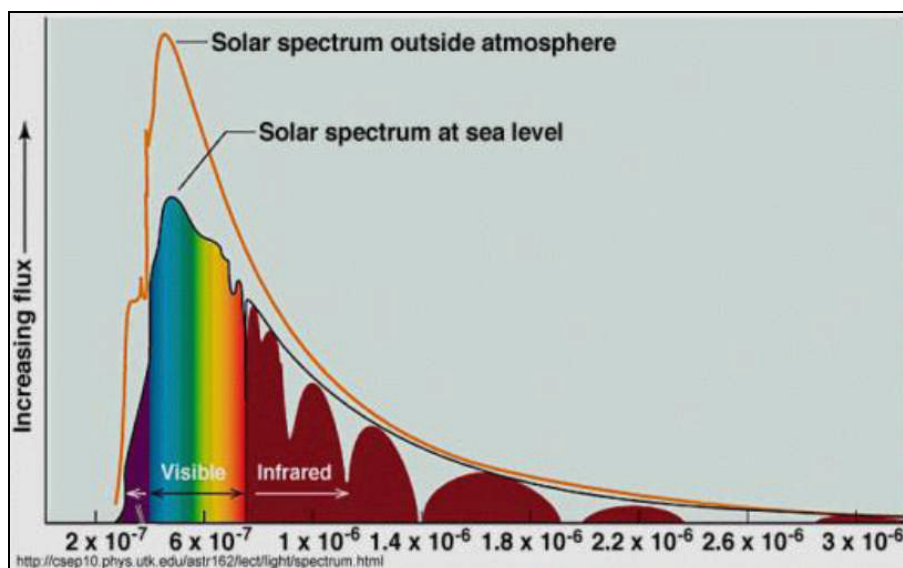


Figure I.2 Spectre de rayonnement solaire.

Le rayonnement émis par le soleil a une large gamme de longueurs d'onde, allant des rayons gamma (longueurs d'onde inférieures à 10^{-12} m) aux grandes ondes radio (de

longueur d'onde atteignant 1000 mètres), en passant par les rayons X, le rayonnement ultraviolet, le rayonnement visible, le rayonnement infrarouge et le rayonnement hyperfréquences.

La plus grande partie de l'énergie solaire est cependant rayonnée dans les domaines ultraviolet, visible et proche infrarouge : 99,2 % de l'énergie solaire hors atmosphère se trouve entre 200 nm et 4 μm , par suite de l'absorption du rayonnement solaire par la vapeur d'eau, le spectre est limité vers le haut à 2,5 μm environ (Figure I. 2).

Notre œil perçoit une partie seulement du rayonnement solaire, celle située dans le domaine dit visible, de longueurs d'onde comprises entre 0,38 et 0,78 μm .

Pour caractériser la part d'énergie reçue en fonction de l'épaisseur de l'atmosphère traversée on utilise le nombre de masse d'air (AM). Ainsi, lorsque le soleil est au zénith, le flux reçu au niveau de la mer est de l'ordre de 1300W/m². Ce flux est défini comme rayonnement solaire pour une masse d'air de 1 (AM1). Le rayonnement a traversé l'atmosphère sur une épaisseur de 7.8 kilomètres.

Lorsque le soleil se déplace plus bas dans le ciel, le rayonnement lumineux traversera une plus grande quantité atmosphérique, ce qui lui fera perdre une plus grande quantité d'énergie. Ainsi, avec un soleil à 30° sur l'horizon, on définit les conditions AM2. Hors atmosphère, à haute altitude, on définit les conditions AM0. Les conditions AM0 sont utiles pour les applications spatiales.

Le spectre standard de la lumière du soleil équivalent à un flux continu de 1000 W/m² est défini comme étant AM1.5, c'est-à-dire que le rayonnement aura parcouru une distance 1,5 fois supérieure au parcours minimal du rayonnement du soleil dans l'atmosphère. On peut écrire AM1.5G pour discuter du rayonnement global, incluant le rayonnement direct et le rayonnement diffus, on écrit AM1.5D pour indiquer uniquement le rayonnement direct.

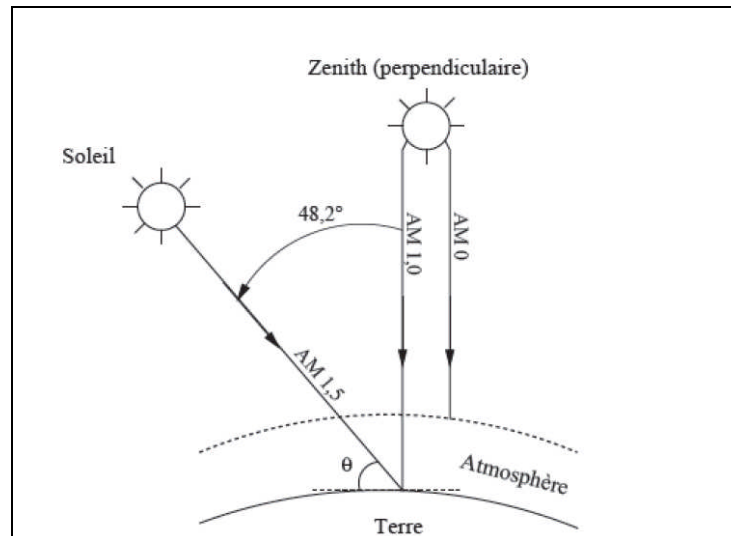


Figure I.3 : Description du nombre de masse d'air AM.

I.3 Conversion d'énergie et les différentes technologies solaires :

Il existe principalement trois façons d'utiliser directement l'énergie solaire : la thermodynamique, la thermique et le photovoltaïque.

I.3.1 Solaire à concentration thermodynamique :

Le solaire à concentration thermodynamique est une technologie qui utilise des miroirs qui concentrent l'énergie solaire vers un tube contenant un fluide qui chauffe jusqu'à une température pouvant atteindre 500°C. La chaleur obtenue est transférée à un circuit d'eau, la vapeur alors produite actionne une turbine couplée à un alternateur qui produit de l'électricité.

Les miroirs qui collectent l'énergie solaire (placés à 3 ou 4 mètres du sol) forment une zone d'ombre sur le sol, cependant il arrive suffisamment de lumière pour cultiver des fruits ou des légumes. Une partie de l'eau douce formée sur place par condensation en sortie de turbine, peut être utilisée pour l'arrosage.

I.3.2 Solaire thermique :

Le solaire thermique consiste à transformer les rayonnements solaires en chaleur, et à la récupérer principalement par chauffage de l'eau.. Son utilisation se fait principalement pour produire l'eau chaude sanitaire (couplé à une source annexe pour réguler), mais elle peut

être utilisée comme complément pour le chauffage de la maison. Les panneaux solaires plus performants reprennent ce principe, mais la surface qui reçoit l'énergie solaire, appelée absorbeur, est enfermée dans une enceinte transparente et hermétique, provoquant un effet de serre et augmentant le rendement de l'ensemble. Ceci permet notamment un fonctionnement en hiver. L'extraction de la chaleur se fait grâce à la circulation du fluide caloporteur dans un conduit recevant l'énergie calorifique.

I.3.3 Solaire Photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle constitue de ce fait une source d'énergie renouvelable dont l'utilisation à grande échelle pourrait permettre de diminuer fortement le recours aux énergies fossiles. Cependant, même si cette technologie connaît aujourd'hui un taux de croissance spectaculaire (environ 30% par an), avec une capacité de production supérieure à 27 GW fin 2010 au niveau mondial, elle reste marginale. En cause, le coût excessif du kWh photovoltaïque qui, selon la localisation géographique, reste très supérieur pour le consommateur à celui des sources électriques conventionnelles. La cellule photovoltaïque est composée de matériaux S-C qui transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique [2], les cellules photovoltaïques sont constituées de (voir figure 1.4):

- Fines couches minces conductrices de types p et n (jonction P-N).
- Une couche anti-reflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires.
- Grilles conductrices l'une sur le dessus (cathode) et l'autre sur le dessous (anode).

En dessous du S-C, on ajoute une combinaison de multicouches réfléchissantes permettant à la lumière de rebondir plus long temps dans celui-ci pour améliorer le rendement.

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules solaires est basée sur l'effet photovoltaïque [3].

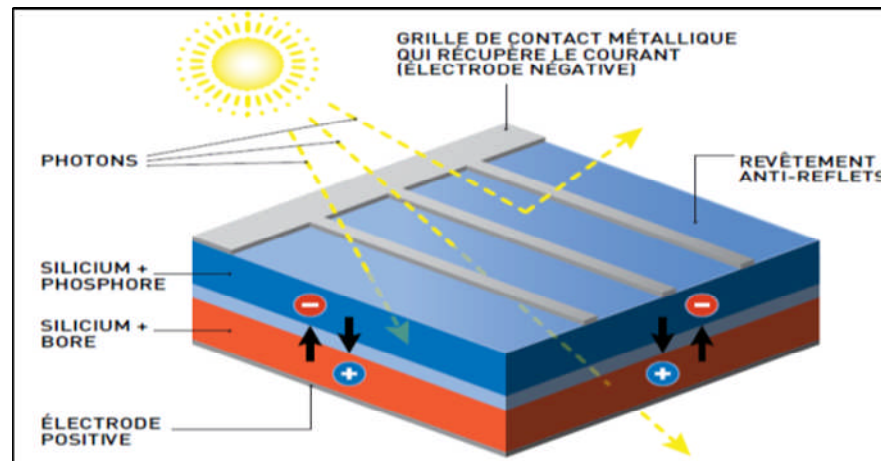


Figure I.4 la cellule photovoltaïque.

I.3.3.1 L'effet photovoltaïque :

Le terme « photovoltaïque » fait référence à un effet du même nom, qui a été décrit pour la première fois en 1839 par Antoine Becquerel. Utilisé dans les cellules solaires, l'effet photovoltaïque permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction p-n a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Qui, dissociées, donnent naissance à des porteurs de charges mobiles. [4]

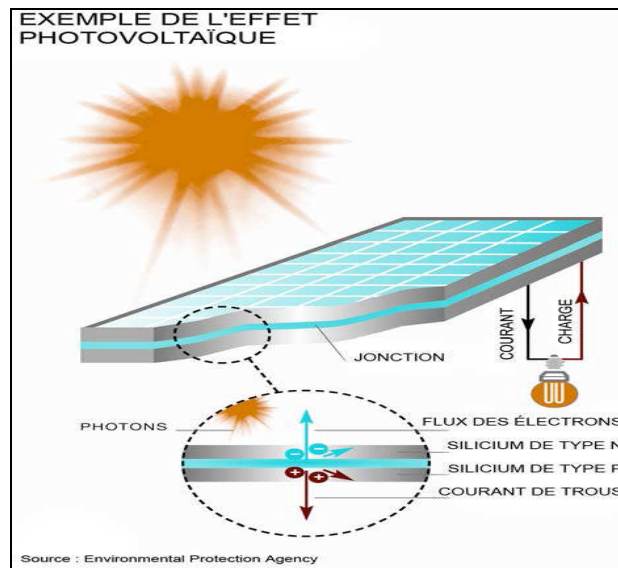


Figure I.5 Production de courant dans des cellules photovoltaïques lorsque les photons excitent les électrons qui traversent la jonction p-n.

I.4 Cellules photovoltaïques organiques :

Les matériaux organiques présentent des avantages par rapport aux semi-conducteurs inorganiques, notamment du point de vue du génie des procédés. Contrairement au cas du silicium, le traitement de ces matériaux nécessite un faible apport en énergie et s'avère donc moins coûteux [5]. Les cellules photovoltaïques organiques, parfois appelées « cellules solaires plastiques » ont été grandement améliorées au cours des dix dernières années, les meilleures cellules atteignant 8 % d'efficacité et les produits commerciaux se rapprochant du rendement de conversion de 4 %. Cependant, ces cellules sont susceptibles de subir une dégradation chimique, physique et mécanique lorsqu'elles sont exposées à la lumière et à l'oxygène [6]. L'objectif de fabrication actuel est d'augmenter la stabilité et la durée de vie des produits de trois à cinq ans afin de permettre aux applications électroniques de consommation de fonctionner [6].

I.4.1 Principe de fonctionnement :

Une cellule photovoltaïque organique est constituée d'au moins une épaisseur de couche active organique à partir de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres en fonction du type de cellules photovoltaïques organiques et des matériaux organiques actifs. La couche active organique est placée entre deux électrodes, dont l'une doit être

conductrice transparente afin de permettre l'absorption des photons et la collecte des porteurs de charges [8].

Ainsi la production d'énergie électrique à partir de la lumière du soleil consiste en une succession d'événements différents. Plus précisément, pour les matériaux organiques, les photons doivent être absorbés par le matériau entraînant la formation d'excitons (paires électrons/trous liées), ces excitons issus de l'absorption des photons doivent être dissociés (création de paires électrons/trous libres), ensuite ces porteurs libres doivent être collectés par les électrodes [9].

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque est basé sur cinq principes généraux :

- Absorption des photons et création des excitons,
- Diffusion des excitons,
- Dissociation des excitons,
- Collecte des porteurs de charge vers le circuit extérieur. [10]

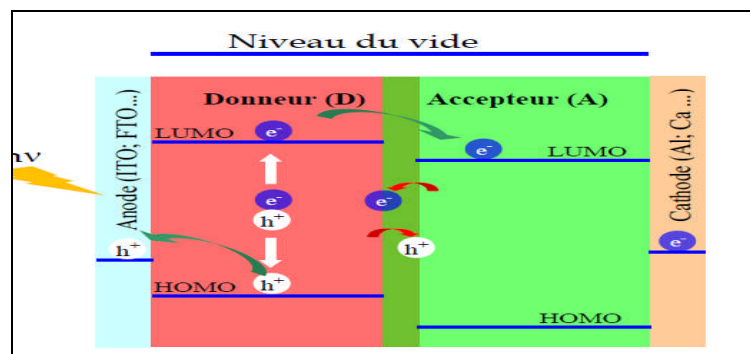


Figure I.6 Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque organique.

A chaque étape de ce processus correspondent des pertes et/ou des limitations dont les origines sont diverses et qui tendent bien sûr à diminuer les rendements de conversions. Dans les parties suivantes nous allons décrire brièvement chacune de ces étapes dans le cas d'une structure à hétérojonction.

❖ Absorption des photons et création des excitons :

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton. L'absorption de photons dans un semi-conducteur organique se traduit par la transition d'un électron du niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui entraîne l'apparition d'un trou (dans la HOMO) qui reste lié à l'électron dans la LUMO par une attraction coulombienne. Ces excitons maintiennent la neutralité de l'ensemble de la molécule. Cela signifie que l'excitation induite par l'absorption de la lumière ne conduit pas directement à la création de porteurs de charges électriques libres. Il ne transporte pas de courant et son déplacement n'est pas fonction du champ électrique.

❖ Diffusion des excitons :

Pour produire du courant dans le cas de cellules solaires, il faudra donc dissocier les excitons créés par l'absorption de la lumière solaire à l'aide d'une jonction. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison de la paire électron-trou. Dans les semi-conducteurs organiques, cette énergie de liaison est fonction du matériau et peut varier de 0,1eV à 1,4 eV [7], [6], [2]. De fait, à température ambiante, aucune dissociation thermique n'est envisageable contrairement aux semi-conducteurs inorganiques dont l'énergie de liaison des excitons n'est que de quelques meV. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante.

La longueur moyenne de diffusion d'un exciton, avant désexcitation, dans le matériau organique peu ordonné, comme le sont souvent les couches minces, est de l'ordre de 10 nm. Ceci signifie que la distance entre le lieu de création d'un exciton et un site de désexcitation (une interface) ne doit pas dépasser 10 nm (en négligeant la zone dépeuplée qu'il faut ajouter à cette distance).

❖ Dissociation des excitons :

La séparation des charges intervient lors de la dissociation de l'exciton au niveau de l'interface semi-conducteur organique/métal ou semi-conducteur organique donneur/accepteur (ou niveau d'impureté). Au niveau d'une interface donneur/accepteur la séparation aura lieu si la différence d'énergie entre leurs niveaux LUMO et HOMO respectifs est suffisante. Le matériau dont l'HOMO et le LUMO sont les plus élevés, en valeur absolue, agira comme un accepteur d'électrons (A) et celui avec les plus petits HOMO et LUMO se comportera comme un donneur d'électrons (DE).

❖ Collecte des porteurs de charge vers le circuit extérieur :

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges libres vers les électrodes. Les porteurs de charges ainsi créés doivent ensuite être transportés dans le matériau organique pour être collectés aux électrodes. Le transport des charges libres est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers l'électrode.

Le choix des électrodes métalliques et des matériaux organiques influencera fortement les performances de conversion photovoltaïques des cellules. Pour les dispositifs organiques, le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts ohmiques pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement. Parallèlement, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signes opposés (trous et électrons dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement). Une des deux électrodes devra impérativement être transparente pour laisser passer la lumière. Actuellement, l'anode la plus utilisée dans les cellules solaires organiques est l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO (Indium Tin Oxide) dont la largeur de la bande interdite est de 3,7 eV et dont le travail de sortie ($E_F - E_0$) est compris entre 4,5 et 4,9 eV.

I.4.2 Architecture d'une cellule solaire organique :

Les différentes architectures utilisées dans la technologie des cellules solaires organiques sont comme suit :

❖ Structure homojonction (monocouche) :

A l'origine, ce type des cellules a été décrit comme étant de type Schottky, car une couche de matériau organique est prise en sandwich entre deux électrodes (électrode-semiconducteur organique-électrode) Figure(I.7). C'est la structure la plus simple qui a été utilisée pour les premières familles de cellules solaires par Kearns en 1958 [11]. Dans une telle cellule, les propriétés photovoltaïques dépendent fortement de la nature des électrodes et le rendement de conversion photovoltaïque généré par celle-ci est très faible, moins de 0,7 % [8] sous une lumière de 100 mW/cm^2 .

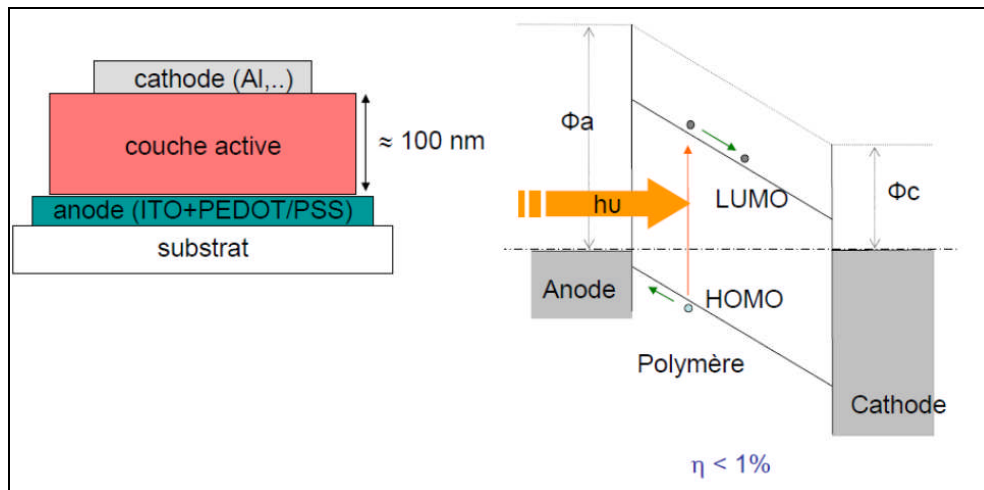


Figure I.7 Structure mono jonction.

❖ Structures hétérojonctions D/A (structures bicouches) :

Des structures hétérojonctions D/A, également connues sous le nom des structures bicouches, sont composées d'une couche donneuse semi-conductrice organique (D-Donneur d'électrons dans le processus) et une couche semi-conductrice organique accepteuse (A-accepteur d'électrons). L'architecture hétérojonction est introduite dans la Figure (I.8)

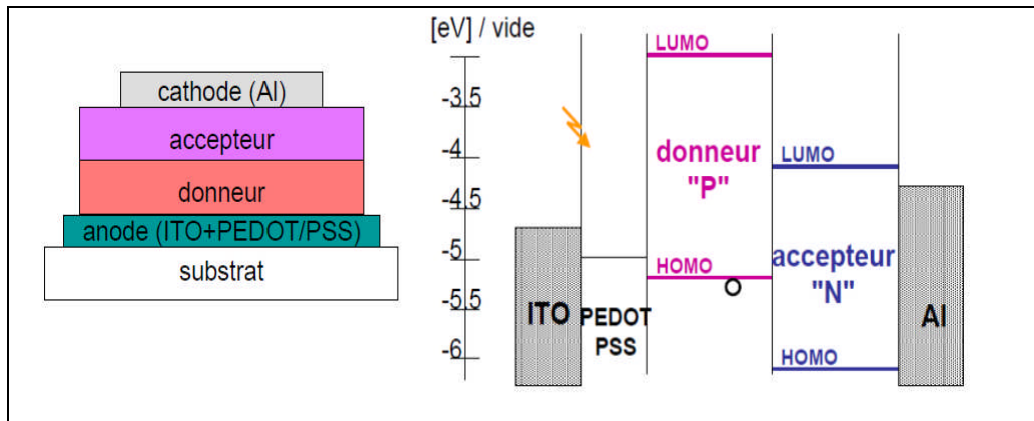


Figure I.8 Structure hétérojonction avant contact [23].

Dans le structure hétérojonction, les excitons photo-générés diffusent vers l'interface D/A où ils se dissocient en électrons et trous. Les électrons sont transportés au sein de l'accepteur tandis que les trous se déplacent au travers du matériau donneur afin d'être collectés aux électrodes correspondantes. L'épaisseur de la couche D ou A doit être inférieure à la longueur de diffusion des excitons (L_D) de façon à réduire les pertes par recombinaison. Un des avantages des cellules photovoltaïques organiques avec hétérojonctions par rapport aux cellules de type monocouche est la largeur de la région d'absorption utile. D'autre part, si des semi-conducteurs organiques présentent des spectres d'absorption complémentaires, le processus d'absorption et de transmission se produira à la fois sur la couche D et la couche A des cellules photovoltaïques. Le fait que les charges de signes opposés se meuvent dans des matériaux distincts permettra de réduire les pertes dues à la recombinaison.

Les rendements obtenus avec ce type de cellules dépendent de l'épaisseur des couches, de leur morphologie et bien évidemment de la nature des matériaux utilisés. L'amélioration des performances peut provenir de l'augmentation de la longueur de diffusion des excitons (pour étendre la zone active), de l'amélioration de la mobilité des charges et de l'optimisation des spectres d'absorption.

❖ Architecture à hétérojonction volumique (BHJ pour Bulk heterojunction) :

La principale limitation de l'architecture à double couche est due au fait que seule une très faible épaisseur (10-20 nm) de la couche active, contribue à la génération de charges libres. L'architecture BHJ figure(I.9) a été proposée comme alternative et a permis d'augmenter l'efficacité des Cellules solaires organiques (CSOs)

En mélangeant les deux semi-conducteurs (type-p et n), cela augmente le nombre d'interfaces pin donc le rôle est de séparer les charges photo-induites. Ces interfaces sont automatiquement créées dans le mélange qui constitue la couche active, et ce, indépendamment de l'épaisseur de cette couche. Bien que cette architecture BHJ soit à l'heure actuelle la plus largement utilisée pour la réalisation des CSOs, cette stratégie attrayante pose un nouveau défi. Les charges photo-induites, une fois séparées doivent être en mesure de migrer vers les électrodes pour y être collectées. Comme les trous sont transportés par le semi-conducteur de type p et les électrons par le type n, la morphologie de la couche active devrait être de préférence mélangée de façon bicontinue, avec un réseau interpénétré. Ces deux caractéristiques permettent d'optimiser le transport et la dissociation des charges. En somme, l'efficacité des CSOs de type BHJ dépend fortement de la morphologie de la couche active [11].

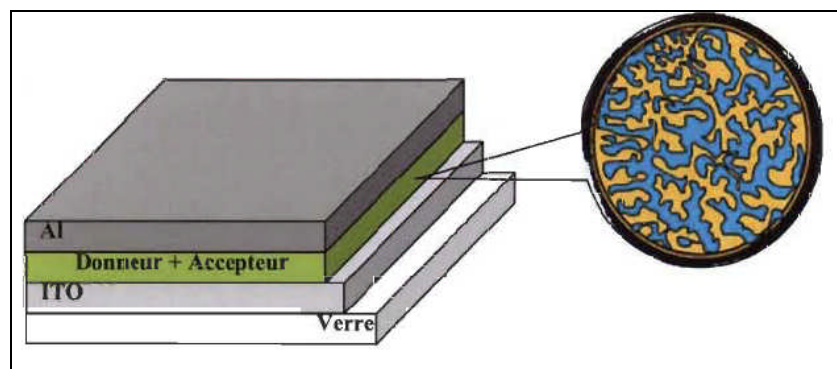


Figure I.9 Architecture à hétérojonction volumique.

I.4.3 Circuit électrique équivalent et les paramètres fondamentaux :

a- Circuit électrique équivalent :

Dans l'obscurité, une cellule solaire organique suit le comportement d'une diode classique. Selon que la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension de seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant I_d dans la diode suit une équation de type Shockley

$$I_d = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (\text{I-1})$$

où I_s : est le courant de saturation sous polarisation inverse (en Ampère (A)).

n : le facteur d'idéalité de la diode; sans dimension, entre $(0 < n \leq 1)$.

$V = V_{\text{appliquée}} - V_{bi}$, V_{bi} est la barrière de potentiel interne

K : la constante de Boltzmann (1.38066×10^{-23} J/K = 8.61400×10^{-5} eV/K).

T : la température absolue en Kelvin (K).

e : la charge absolue d'un électron en coulomb (1.60281×10^{-19} C).

La figure (I.10) représente le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairement. R_c désigne la résistance de charge du circuit extérieur et I_{ph} le photo courant généré. I représente le courant dans le circuit extérieur.

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

La figure(I.10.b) montre le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairement Une source de courant a été mise en parallèle à la jonction (diode). Cette source de courant génère le photocourant I_a sous illumination. R_C est la résistance de charge du circuit extérieur. On modélise sous éclairement le courant I du circuit extérieur comme étant la somme d' I_D et d' I_{ph} :

$$I = I_a - I_d - I_p = I_a - I_s \left(\exp\left(\frac{eV_d}{nKT}\right) - 1 \right) - \frac{V_d}{R_p} \quad (\text{I-3})$$

Avec : $I_p = V_d/R_p$ et $V_d = V_{CO} + I.R_s$

Nous avons l'Équation (I-4) suivante :

$$I = I_{\alpha} - I_S \left(\exp \left(\frac{e(V_{CO} + I.R_S)}{nKT} \right) - 1 \right) - \frac{V_{CO} + I.R_S}{R_p} \quad (I-4)$$

Dans un cas idéal, nous avons $R_s \approx 0$ et $R_p \rightarrow \infty$ et, en supposant que $R_s \ll R_p$, donc l'équation devient celle du circuit équivalent d'une cellule idéale sans pertes :

$$I = I_{\alpha} - I_S \left(\exp \left(\frac{eV_{CO}}{nKT} \right) - 1 \right) \quad (I-5)$$

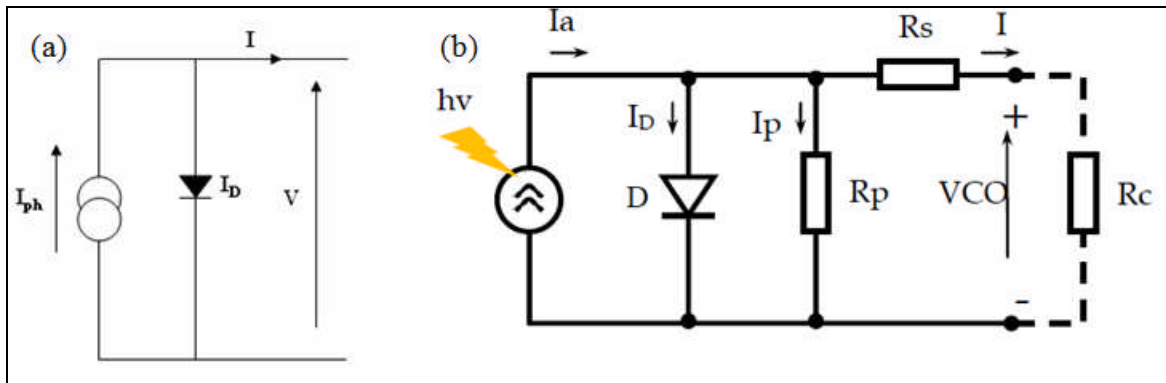


Figure I.10 Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire (a) idéale et (b) réelle sous éclairement.

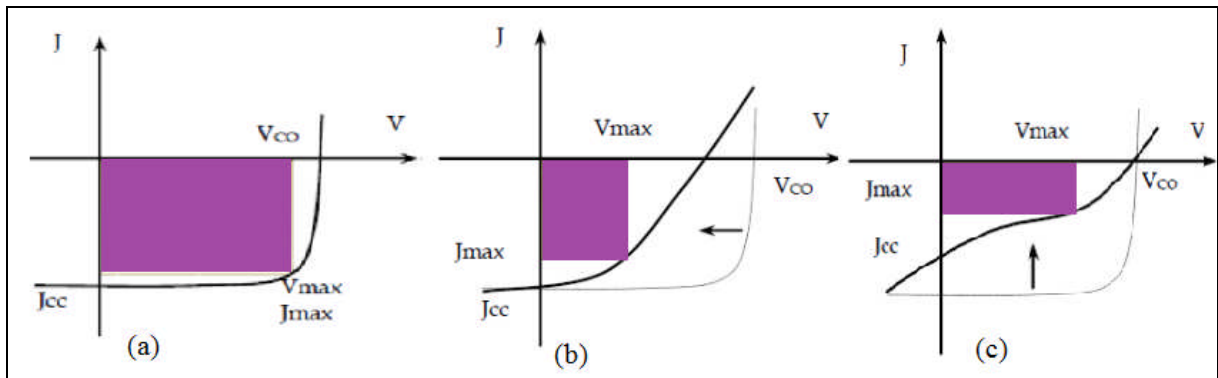
R_s ; est une résistance série rend compte de la qualité du contact et la résistance du matériau.

R_p (R_{Shunt}) : est une résistance parallèle rend compte de l'homogénéité de la structure et les recombinaisons volumiques.

Cependant, dans la pratique, la résistance série et la résistance parallèle sont différentes de zéro, cela dépend du degré de « qualité » des cellules photovoltaïques. Lorsque la résistance série a une grande valeur et/ou résistance parallèle a une faible valeur. Cela entraînera un faible facteur de forme et le rendement va donc diminuer (Figure I. 11 b,c).

b- Les paramètres fondamentaux des cellules photovoltaïques :

Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant. La figure (I.11) présente les différents types des tracés $I=f(V)$ des différentes cellules.



a) Cellule idéale b) Cellule réel R_p faible, V_{Max} et FF diminuent c) Cellule réel R_s élevée J_{Max} et FF diminuent

Figure.I.11 Caractéristique d'une cellule solaire.

➤ Densité de courant de court-circuit J_{cc} :

Il s'agit du courant obtenu avec une différence de potentiel nulle aux bornes de la cellule ($V = 0$ V). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface de la cellule, du spectre d'excitation, de la mobilité des porteurs et de la température.

➤ Tension de circuit ouvert V_{co} :

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{co} est majoritairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur [9] ,[12].

➤ **Facteur de forme FF :**

Le facteur de forme FF est un indicateur de la qualité de la diode et donc lié aux valeurs des résistances séries et parallèles. Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{\max}}{J_{cc} \cdot V_{co}} = \frac{J_{\max} \cdot V_{\max}}{J_{cc} \cdot V_{co}} \quad (I-6)$$

Où J_{\max} et V_{\max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{\max}) de la cellule (Figure I.11 . a). La superficie maximale du rectangle ($V_{\max} \cdot I_{\max}$) sous la courbe I-V correspond à la puissance de sortie maximale de la cellule solaire. Théoriquement, le facteur de forme est compris entre 0,25 et 1. Une cellule solaire idéale devrait avoir une courbe I-V en forme rectangulaire, et donc un facteur de forme FF = 1. En pratique, le facteur de forme donne des informations sur la qualité des interfaces matériau/électrode. Par exemple, lorsque sa valeur descend en dessous de 0,25 ; cela caractérise généralement la présence d'un contact non ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau/électrode.

➤ **Rendement quantique externe EQE :**

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) se définit comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{q(\lambda)} * \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{q(\lambda)} * \frac{hc}{e\lambda} \quad (I-7)$$

ou ϕ le flux lumineux incident, E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde).

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100% dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

➤ Rendement de conversion en puissance η :

Le rendement de conversion en puissance η des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (I-8)$$

I.4.4 Performances et limites :

La performance et la durée de vie médiocre des cellules photovoltaïques organiques sont directement liées à un certain nombre de paramètres physico-chimiques (l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion excitonique, les états d'interfaces) qui posent à l'heure actuelle des difficultés.

Les performances photovoltaïques d'une cellule peuvent être estimées à partir du courant électrique produit par la cellule lorsque celle-ci est soumise à une lumière monochromatique, de longueur d'onde variable et d'intensité calibrée. Lors de cette mesure, les électrodes de la cellule sont maintenues au même potentiel électrique (elles sont court-circuitées).

Pour les applications photovoltaïques, le fort pouvoir absorbant des polymères semi-conducteurs constitue un avantage important par rapport au silicium. Par contre, le seuil d'absorption des polymères (l'énergie minimale que les photons doivent avoir pour être absorbés) est généralement plus élevé que celui du silicium et rend ces polymères

transparents pour les grandes longueurs d'onde du spectre visible. La partie correspondante du spectre solaire ne peut donc pas contribuer à la conversion photovoltaïque, ce qui engendre une perte de rendement.

Les pigments et colorants organiques ont en général un spectre d'absorption plus étroit que celui du Si, et couvrent une plage d'environ 200 nm (par exemple 550-750nm pour les phtalocyanines). Par ailleurs ils sont plus absorbants que le Si, de sorte qu'une couche d'épaisseur 50 à 100 nm suffisent à absorber la majorité de la lumière incidente de longueur d'onde appropriée.

I.4.5 Perspectives :

Beaucoup de points restent à améliorer avant que les cellules photovoltaïques organiques puissent donner lieu à une réelle rupture technologique. Le développement de nouveaux polymères donneurs d'électrons, présentant une bande d'absorption plus large tout en ayant des propriétés physico-chimiques (solubilité, morphologie ...) et électroniques (mobilité des charges) appropriées, est un objectif essentiel.

De plus, la stabilité chimique et structurelle de la cellule doit être assurée. Cet aspect doit également être optimisée car, aujourd'hui, la durée de vie des meilleures cellules est de l'ordre de quelques milliers d'heures si elles sont encapsulées efficacement pour éviter tout contact avec l'humidité et l'oxygène.

I.5 Couche tampon :

Le transport des porteurs de charge à l'interface entre l'organique et l'électrode est difficile. Afin d'améliorer, une solution couramment utilisée consiste à introduire une fine couche, appelée couche tampon (contact de type ohmique), qui a plusieurs fonctions. Parmi celles-ci, elle adapte la structure de bande au niveau de l'interface électrode/matériau électronique [13], elle protège la matière organique de la diffusion de l'électrode, et empêche la pénétration des molécules d'oxygène et d'eau. La couche tampon généralement est sélective, elle bloque un type de porteur et facilite le passage de l'autre type.

vont piéger des électrons, laissant derrière eux des états vides agissant comme des trous). Il y a ainsi formation d'ions Ni^{+3} introduisant un niveau accepteur au sein de la bande interdite du matériau.

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

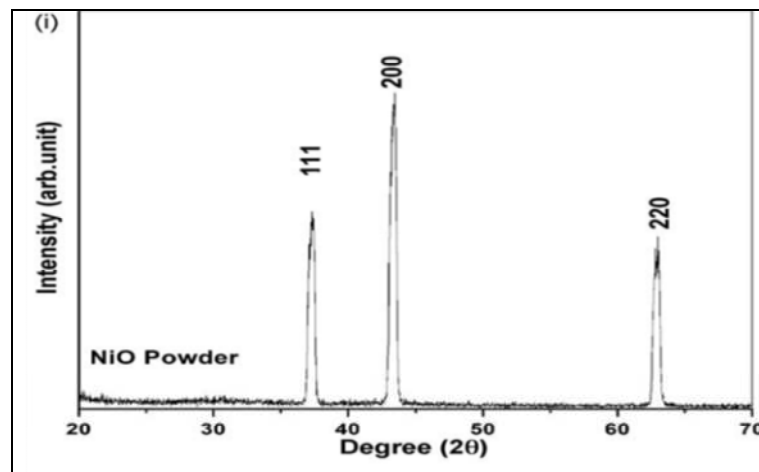


Figure I.13 Diagramme de poudre de l'oxyde de nickel
 $2\theta(111) = 37^\circ$; $2\theta(200) = 43^\circ$; $2\theta(220) = 63^\circ$.

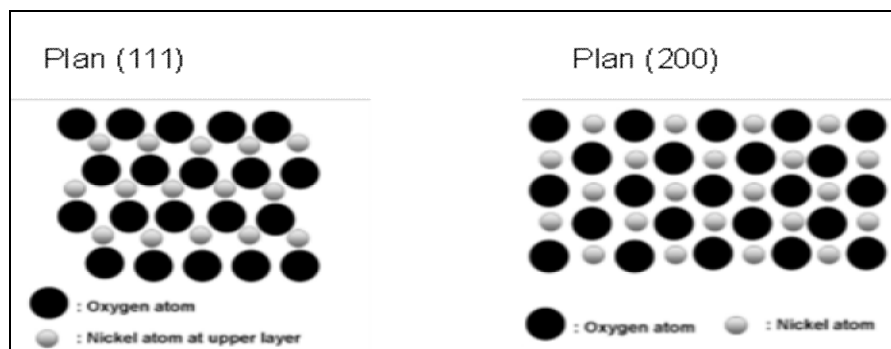


Figure I.14 Représentation schématique de l'arrangement atomique dans les directions préférentielles (111) structure dense et (200) structure lisse.

I.6.1 Propriétés électriques de NiO :

L'oxyde de nickel non dopé et stœchiométrique est un isolant avec une résistivité dans la gamme de 10^{-12} S/cm. NiO a tendance à être sous-stœchiométrique en raison de sites vacants en nickel. Les propriétés électriques de NiO résultent de son réseau de défauts et la conductivité rapportée pour l'oxyde non-stœchiométrique atteint 10^{-3} S/cm. La création de lacunes de nickel dans le réseau entraîne que deux atomes de nickel voisins change leur état d'oxydation de Ni^{+2} à Ni^{+3} pour compenser la charge nette. Cela crée des trous et donne lieu à un comportement semi-conducteur de type p. Mais les propriétés semi-conductrices varient avec la température. Tel que préparé, NiO non stœchiométrique après traitement thermique tend rapidement vers la stœchiométrie et perd ses propriétés semi-conductrices de type p. Il a été rapporté que le processus après le recuit diminue drastiquement la concentration de porteurs de charge positive lorsque la température dépasse 200°C. Pour une couche interfaciale semi-conductrice de type p, la bande de valence doit correspondre à la HOMO du donneur de trous pour faciliter le transport vers l'anode. L'alignement des niveaux d'énergie implique que NiO agisse comme une barrière de blocage pour les électrons.

I.6.2 Propriétés optiques de NiO :

La valeur du gap de NiO est comprise entre 3.8 eV et 5.4 eV. La bande interdite est suffisamment élevée pour permettre aux photons visibles d'accéder à la couche active par l'électrode avant. La transparence de NiO dans le domaine visible est liée à sa stœchiométrie. Un oxyde de nickel sous-stœchiométrique montre une baisse de transmittance par rapport au NiO stœchiométrique. Ce phénomène est attribué à la présence de Ni^{+3} , qui agissent comme des centres colorés.

Références:

- [1] J. Mayer, S. Hamwi, T. B€ulow, H.-H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky, Appl. Phys. Lett., 91 (2007).
- [2] Fan F.-R., and Faulkner L. R., 'Photovoltaic Effects of Metalfree and Zinc Phthalocyanines. Ii. Properties of Illuminated Thin-Film Cells', The Journal of Chemical Physics, 69 (1978), 3341-49.
- [3] M€emoire de magister en l'€electronique (mod€elisation d'une cellule photovoltaıque : etude comparative) 25/06/2012
- [4] M€emoire de magister en physique €nerg€etique et mat€riaux : €tude des propri€t€s €lectriques des cellules photovoltaıques organiques 06 /07/2011
- [5] PDF science Allemagne Dossier d'information du Service pour la Science et la Technologie de l'Ambassade de France en Allemagne – Octobre 2008
- [6] Knupfer M., 'Exciton Binding Energies in Organic Semiconductors', Applied Physics A: Materials Science & Processing, 77 (2003), 623-26.
- [7] Lee C. H., Yu G., Moses D., and Heeger A. J., Picosecond Transient Photoconductivity in Poly(P-Phenylenevinylene. ed. by Physical Review B 49. Vol. 2396, 1994).
- [8] Gosh, A.K.; Feng, T. "Merocyanine organic solar cells". (1978) J. AppL Phys. 49: 5982-5989.
- [9] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftcia, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, and T. Fromherz, 'The Influence of Materials Work Function on the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells', Thin Solid Films, 403-404 (2002), 368–72.
- [10] Th€ese de doctorat en €lectronique (€tude et r€alisation des cellules solaires photovoltaıques a base de mat€riaux organiques)

- [11] Élaboration de cellules solaires organiques à base de tétra-tert-butyl-Phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc), (MAI 2012)
- [12] Martijn Lenes, Gert-Jan A. H. Wetzelaer, Floris B. Kooistra, Sjoerd C. Veenstra, Jan C. Hummelen, and Paul W. M. Blom, 'Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells', *Advanced Materials*, 20 (2008), 2116-19.
- [13] Laurence Vignau, 'Les Cellules Photovoltaïques Organiques', (Bordeaux: Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS).
- [14] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt, *Physica Status Solidi (b)* 247 (2010) 1424-1447.
- [15] M. Schumm, Julius-Maximilians-University ,Wurzburg, 2008.
- [16] U.Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [17] J.G. Lu, Z. Fan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 ,1561-1573.
- [18] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293–340.
- [19] J.M.Recio, M.A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward, J.S. Olsen, *Physical Review B* 58 (1998) 8949.
- [20] D. Elizabeth Pugel, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2220.
- [21] A. Ashrafi, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101.
- [22] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [23] D. Kearns, and M. Calvin, 'Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminatedorganic Systems', *The Journal of Chemical Physics*, 29 (1958), 950-51.

Chapitre II

Techniques de dépôt et de caractérisation

II. 1 Les techniques de dépôt :

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

La réalisation de couche mince consiste à déposer un matériau sur un substrat à partir d'un ou plusieurs précurseurs. L'état physique dans lequel se trouve le précurseur et la manière dont il est transféré sur le substrat permet de différencier les divers procédés. Les dépôts en couches minces sont ainsi classés suivant deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique.

II.1.1 Dépôts par voie chimique :

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

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

II.1.2 Dépôts par voie physique :

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

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

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

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

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

Tableau II.1 Comparaison des différentes méthodes de dépôt.

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

Dans le domaine de la microélectronique, la CVD est généralement utilisée pour déposer les matériaux diélectriques, par exemple l'oxyde d'isolation entre les interconnexions métalliques, et la technique PVD est principalement utilisé pour le dépôt de films

métalliques. Les lignes d'interconnexions à base d'aluminium sont par exemple élaborées avec cette méthode.

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

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

- ***La pulvérisation***

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

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

Il existe deux types de pulvérisation cathodique :

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

Les équipements de pulvérisation sont constitués d'une enceinte sous vide poussé où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} Pa (10^{-7} mbar), dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle est posé le substrat, est reliée à la masse mais peut également être polarisée pour assister le dépôt par augmentation du flux d'ions.

Une première évolution du procédé consiste à éloigner le substrat de la zone de création de la décharge et non plus le positionner sur une des électrodes, comme dans la configuration de base. Le principe d'une installation de dépôt par pulvérisation est schématisé sur la Figure II.1

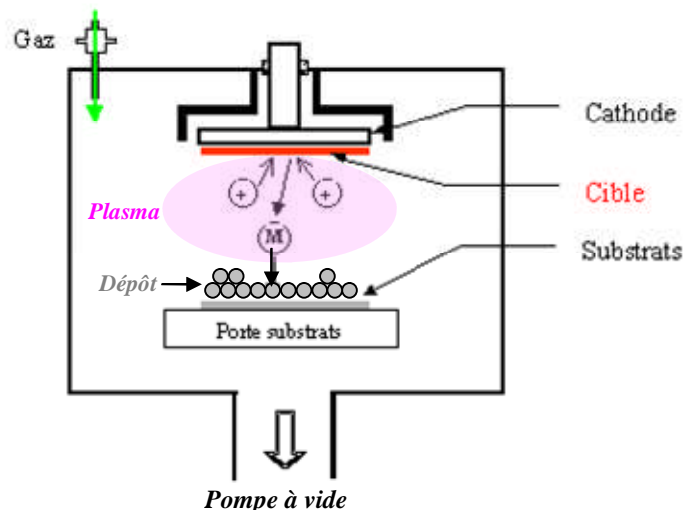


Figure II.1 Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.

- **Procédé Magnétron**

Le procédé magnétron est un perfectionnement du procédé de pulvérisation classique, où le champ électrique créé au niveau de la cathode et parallèle à la cible est associé à un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique, généré par un ou plusieurs aimants permanents placés derrière la cible. La Figure II.2, présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron.

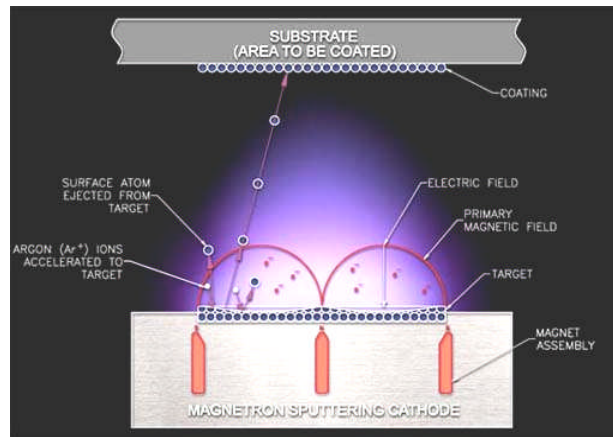


Figure II.2 Principe de la pulvérisation magnétron

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

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

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

II.2 Caractérisation structurales :

II.2.1 Diffraction des rayons X :

Cette technique est utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux ordonnés. Elle consiste à éclairer l'échantillon inconnu par un faisceau de rayons X monochromatique. Le faisceau des rayons X est diffracté par une famille de plans réticulaires (h, k, l), la réflexion de la lumière se fait sous un angle appelé angle de Bragg (**Figure II.3**)

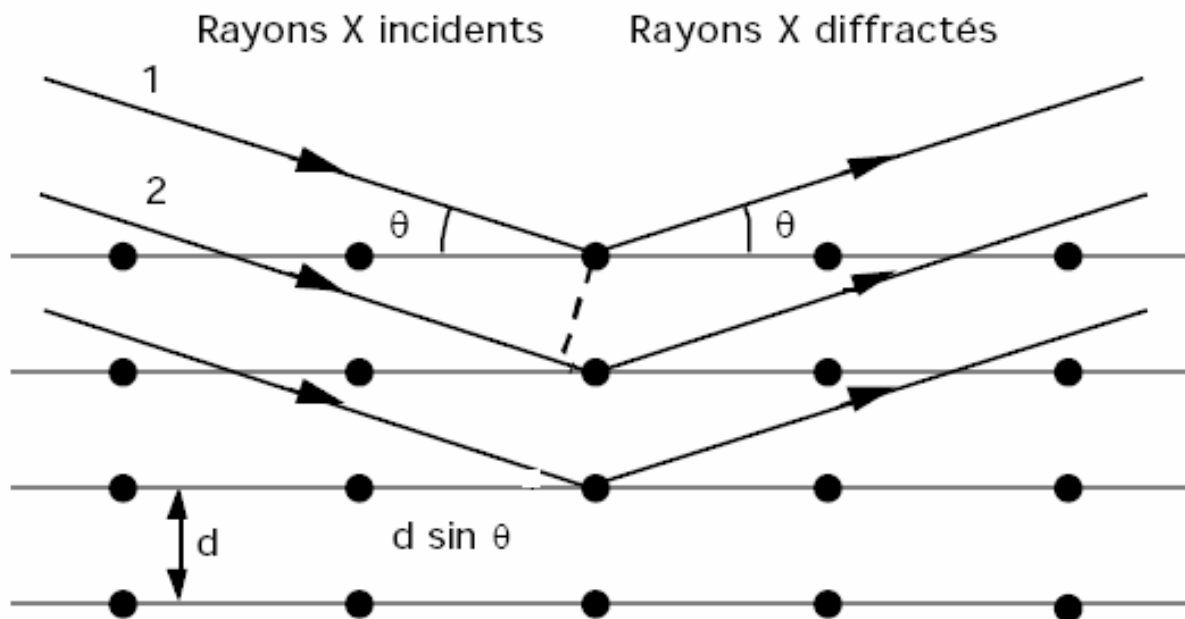


Figure II.3 Diffraction de la lumière par un cristal

La diffraction est gouvernée par la loi de Bragg :

$$2 d(hkl) \sin\theta = n\lambda$$

n : nombre entier

λ : longueur d'onde du faisceau incident et diffracté

$d(hkl)$: distance réticulaire.

θ (°) : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

- **Détermination de la structure d'un matériau**

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction X traversant le dit matériau. Avec les couches minces en égard à leur faible épaisseur, cette technique manque de sensibilité. De plus, la présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type

orientations préférentielles des grains, macro et micro-contraintes liées au processus de préparation. Il faudra donc prendre des précautions particulières si l'on veut, à l'aide de RX, obtenir des informations utiles sur la structure : choix du rayonnement, champ balayé, etc. Les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des changements de position et/ou l'élargissement des raies du diffractogramme de RX. La dérive des raies est caractéristique d'un changement des paramètres du réseau, ou d'une présence de contraintes résiduelles.

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

La Diffraction des Rayons X (DRX) : permet de caractériser la structure cristalline des films déposés et les propriétés cristallines, en donnant accès au paramètre de maille et à l'orientation cristalline. Les dépôts ont été caractérisés par diffraction de rayons X. Le diffractomètre utilisé est un SIEMENS D5000 équipé d'un tube cuivre dont la longueur d'onde est 1,5418Å. En mode 2θ , on obtient les pics caractéristiques des orientations privilégiées des matériaux présents et on remonte par la loi de Bragg, à la distance inter-réticulaire entre les plans atomiques. Le déplacement des pics nous informe également sur les contraintes résiduelles du matériau déposé. Enfin par la largeur à mi-hauteur (FWHM), la formule de Scherrer, donnée ci-dessous, permet de remonter à la taille des grains.

$$T = \frac{(0,9 \times 0,15418)}{FWHM \times \cos\theta}$$

T = Taille moyenne des cristallites en Å,

λ = Longueur d'onde de la raie excitatrice (1,54098 Å),

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

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

i) Sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe et l'angle d'incidence est de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace et balaye le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est de 1° . Le domaine de balayage du détecteur est de 5° à 90° (angle Bragg). Cette configuration permet l'analyse de couches très minces car la

profondeur analysée est moins importante que dans la configuration θ - 2θ et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante.

ii) En configuration θ - 2θ , l'échantillon est horizontal et immobile et ce sont le tube et le détecteur de rayons X qui se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles et d'analyser quantitativement un mélange de phases. Les diagrammes expérimentaux ont été traités avec le logiciel EVA.

Le diagramme de poudre de l'oxyde de nickel (bunsenite) possède trois orientations principales. Leur intensité relative dépend de la stœchiométrie du matériau.

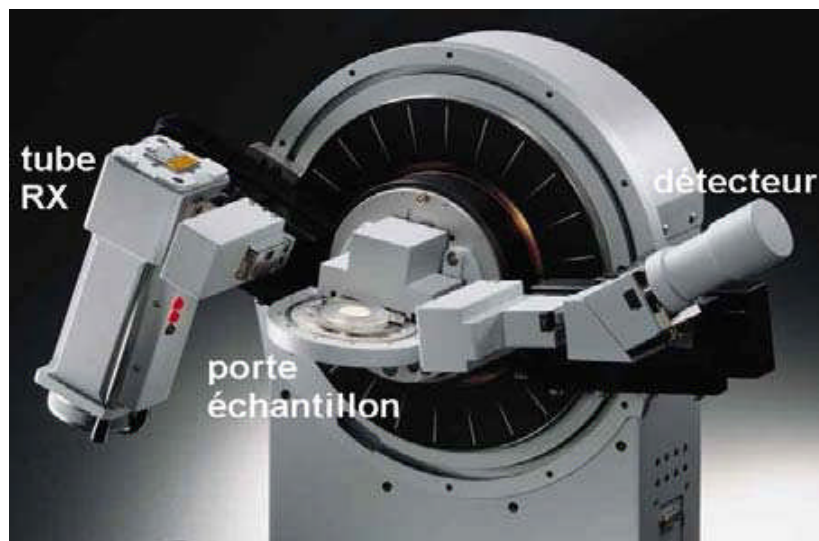


Figure II.4 Diffraction de rayon X , géométrie de détection du diffractomètre en mode θ - 2θ

II.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des couches minces a été observée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la

surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface

Les observations par MEB présentées dans cette étude ont été réalisées sur deux Microscopes Electronique à balayage Figure (II.5 a et b) :

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

Microscope à émission de champ à cathode chaude JEOL-7600 F permettant d'obtenir des grossissements de 25 à 1000000 fois avec des tensions d'accélération des électrons de 7 kV, avec une résolution de 1 nm et une stabilité inégalée, ce qui permet d'observer la morphologie d'une couche fine de nanostructures. Il intègre avec succès une série complète de détecteurs pour les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, EDS (EDX),

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

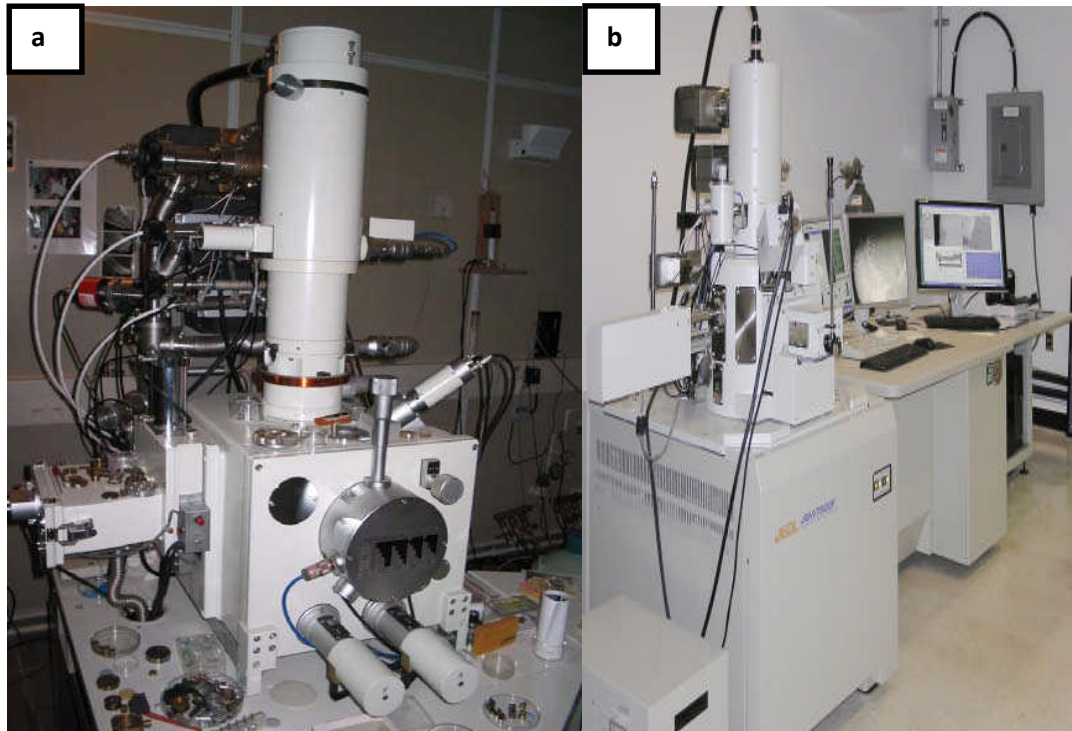


Figure II.5 Images du microscope électronique à balayage (MEB), (a) un JEOL type JSM 6400F, (b) JEOL 7600v

II.2.3 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) :

Cette technique permet de mesurer l'énergie des niveaux de cœur des atomes . Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (ou du magnésium) leur conférant une énergie de 1486,6 eV (1253,6eV). Ces photons provoquent l'éjection d'un électron provenant des couches profondes (niveau de cœur) vers la surface du matériau avec une énergie cinétique E_c .

Au cours de sa traversé à travers le matériau, le photoélectron peut atteindre la surface avec son énergie initiale E_c , comme il peut perdre de l'énergie cinétique s'il interagit avec le solide lors d'une collision inélastique, ou bien ne jamais atteindre la surface si il est absorbé.

D' après la loi de la conservation d'énergie, on peut écrire :

$$h\nu = E_c + E_{\text{Liaison}}$$

Avec : $h\nu$: l'énergie des photons X incidents (eV)

E_c : l'énergie cinétique acquis par le photoélectron (eV),

E_{Liaison} : l'énergie de liaison de l'électron avant absorption (eV).

La figure II-6 présente un diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS, on peut déduire de l'équation de conservation de l'énergie du photon absorbée la relation suivante :

$$h\nu = E_{\text{Liaison}} + E_c = E_c + \Phi_{\text{éch}} + E_{\text{Liaison}} = E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} + E_{\text{Liaison}}$$

E_{cin} : Energie cinétique mesurée par le spectromètre.

La mesure de E_{cin} permet donc d'accéder à l'énergie de liaison du niveau de cœur :

$$E_{\text{Liaison}} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectro}}$$

L'analyse spectroscopique des énergies inférieures à l'énergie du faisceau incident fournit des informations sur les éléments présents à la surface d'un échantillon (analyse qualitative), la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative). La profondeur d'analyse d'un échantillon est au maximum de 10 nm d'épaisseur, ce qui ne permet pas de donner une information sur la structure globale de l'échantillon.

Les analyses XPS des échantillons ont été effectuées sur un Spectromètre *Kratos Axis (Ultra K 98 03)*. Toutes les analyses ont été réalisées avec la raie $K\alpha$ de l'aluminium en « pass energy » 160 eV et 20 eV, respectivement pour les spectres larges et l'analyse des niveaux de cœur. Les données ont été traitées avec le logiciel CasaXPS, en utilisant le mode *Shirley* pour la soustraction du fond continu et un mélange *Gaussien-Lorentzien* pour la décomposition des niveaux de cœur en composantes élémentaires.

Pour traiter les pics obtenus par la technique XPS afin d'avoir une idée sur la structure du matériau étudié, nous mesurons l'aire des pics obtenus qui permet de déterminer les différentes concentrations relatives des espèces présentes dans le matériau. Par la suite, la connaissance du déplacement chimique (écart par rapport à l'énergie de liaison de référence pour l'atome en question) fournit des informations concernant les groupements chimiques présents dans le film (premiers voisins des atomes émetteurs). Enfin, la décomposition d'un pic XPS permet de calculer les concentrations des différents groupements chimiques constituant l'échantillon analysé.

La décomposition d'un pic en plusieurs composantes consiste à représenter le spectre expérimental par une fonction théorique, somme de plusieurs composantes décrites par des fonctions analytiques ou expérimentales. Chaque composante est caractérisée par plusieurs paramètres : position, largeur, intensité... Cependant, il faut souligner que plusieurs hypothèses différentes sur les composantes peuvent conduire à un bon ajustement. Les

résultats doivent donc être analysés de façon critique en examinant la validité physique de certains paramètres comme la largeur des pics.

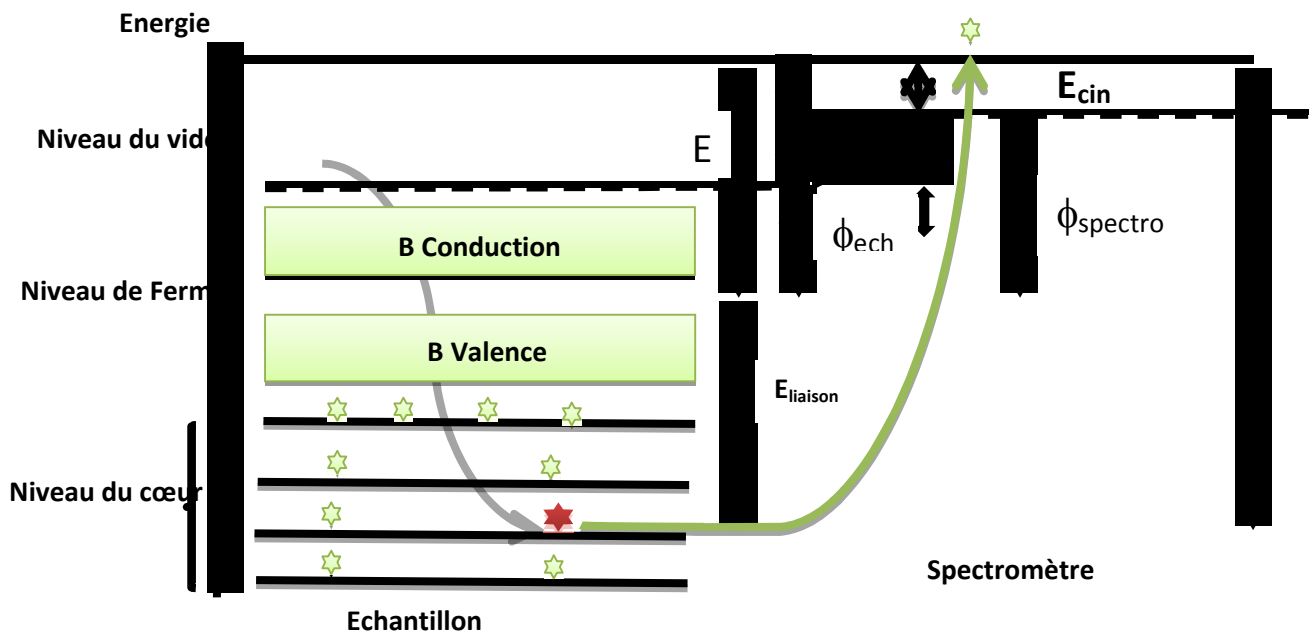


Figure II.6 Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS

II.3 Caractérisation optique :

II.3.1 Spectrométrie UV-Visible :

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

Le graphique de la Figure II-7 montre un exemple de spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde de Nickel avec 23% d'Oxygène.

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

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1-R}{T}$$

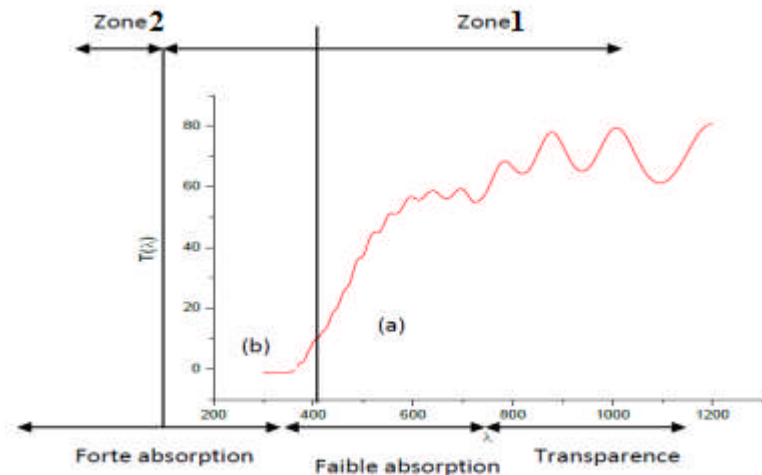


Figure II.7 Exemple de spectre de transmission.

La **Figure II.7** montre un exemple de spectre de transmission $T(\lambda)$, il présente 2 régions distinctes :

- Une zone (1) où le spectre présente des franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche. Elle comprend 2 régions :
 Une région (a) aux grandes longueurs d'onde où les minima et maxima de transmission restent constants : c'est la zone de transparence.
 Une région (b) aux moyennes longueurs d'onde où l'on peut distinguer des franges dont l'amplitude diminue lorsque la longueur d'onde diminue, c'est la zone de faible absorption.
- Une zone (2) où le spectre ne présente pas de franges. Elle se situe aux basses longueurs d'onde (grandes énergie $h\nu > E_g$) et correspond à la zone de forte absorption.

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible (de 400 nm à 800 nm) il reste sensiblement constant. On définit alors un coefficient moyen noté α_{moy} . Dans le cas d'un matériau semi-conducteur à transition de gap directe et

en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule reliant l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = \text{const}(h\nu - E_g)$$

En extrapolant la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une absorption nulle, nous en déduisons la valeur du gap optique E_g (**Figure II.8**).

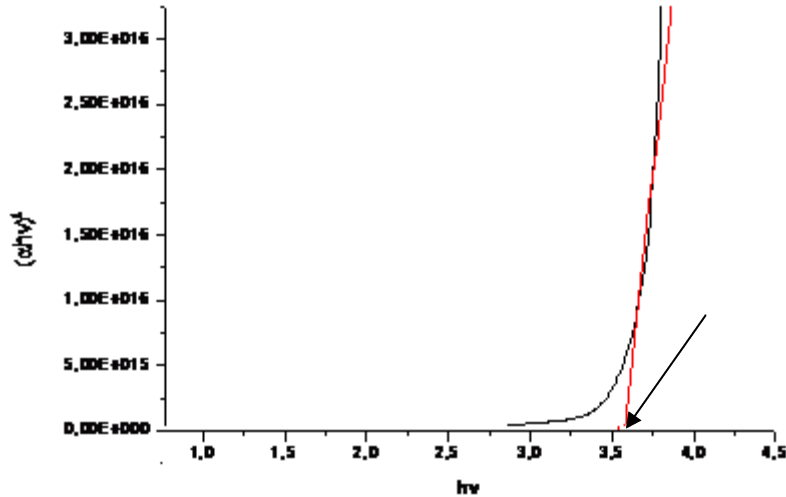


Figure II.8 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$). La courbe en rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur d' E_g .

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1-Dispositif expérimental et Condition de dépôt :

Le réacteur utilisé pendant cette étude est un réacteur de laboratoire au sein de l'institut des matériaux de Nantes équipe « plasma et couches minces ». Il se compose d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable, équipée d'une cathode magnétron sur laquelle est montée une cible de nickel (2,4 cm de diamètre et d'une pureté de 99.9999 %). La cathode est reliée à un générateur DC qui peut être réglé en tension ou courant. Le porte-substrat est placé en face de la cible et peut être translaté horizontalement. La distance cible-substrat a été fixée à 3 cm, le support de l'échantillon n'étant pas polarisé (potentiel flottant) Le vide limite est de 10^{-7} à 10^{-8} Torr et est obtenu dans la chambre principale par une pompe primaire et une pompe turbo-moléculaire.

Les dépôts de couches minces d'oxyde de nickel ont été réalisés sur des substrats de verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au Fluor ($\text{SnO}_2: \text{F}$), en mélange réactif Argon / Oxygène. L'argon est le gaz de pulvérisation le plus utilisé car il est chimiquement inerte et présente un rendement de pulvérisation élevé. Les substrats sont nettoyés à l'éthanol puis à l'acétone dans un bécher sous ultrasons. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'azote, puis chargés dans la chambre de dépôt via le sas. Une petite partie est cachée par un masque afin de pouvoir effectuer une mesure de marche. Les dépôts sont réalisés à la pression de $3 \cdot 10^{-3}$ Torr. On procède à une pré-pulvérisation de quelques minutes afin de nettoyer la surface de la cible. Après la pré-pulvérisation, on ouvre la vanne de la ligne d'oxygène pour ainsi oxygéner la cible. Ensuite, on ouvre le cache et on lance le décompte simultanément. Le dépôt s'effectue sur les substrats. Une fois le dépôt terminé, on décharge le porte-substrat via le sas et on récupère nos substrats avec le dépôt de NiO. Le contrôle de l'épaisseur des couches déposées est réalisé par la mesure du temps de dépôt à partir du moment d'ouverture du cache obturant la cible.

Le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux est calculé de la manière suivante :

$$\%O_2 = \frac{\text{débit } O_2}{\text{débit } O_2 + \text{débit } Ar} \quad (\text{III- 1})$$

Où : débit O_2 et débit Ar sont le débit d'oxygène et le débit d'argon introduits dans la chambre



Figure III-1 Photo de l'ensemble du réacteur utilisé pour déposer les films minces de NiO.

III-2- Effet du taux d'oxygène sur la tension de décharge :

Afin de faciliter la compréhension et l'interprétation des résultats qui vont suivre tout au long de ce chapitre, nous avons traité rapidement l'effet du taux d'oxygène dans le mélange gazeux sur la tension de décharge. Dans le paragraphe suivant nous présentons l'évolution de la tension de décharge d'une cible de nickel à courant constant en fonction du pourcentage d'oxygène dans le plasma. En effet, en pulvérisation réactive, la tension de décharge est très sensible à la concentration du gaz réactif dans le plasma. C'est donc un diagnostic précieux lorsqu'on travaille en mode réactif [1-2]. Ce dernier affecte non seulement la nature du plasma (densité, espèces) mais aussi la composition de la cible en surface. Les régimes de variations de la tension de la cathode ont été mis en évidence par des mesures en fonction de la fraction d'oxygène introduite dans le plasma en fixant le courant de décharge.

Nous présentons sur la figure III-2 l'évolution de la tension de décharge en fonction du taux d'oxygène à un courant de décharge fixe et à une pression de 3mTorr.

Nous constatons trois zones différentes associées à l'état de la cible :

La zone I : La cible est dans un état métallique, la tension de décharge n'est pas trop affectée.

La Zone II : Le potentiel de la cible commence à se stabiliser, indiquant ainsi un comportement semi-conducteur de celle-ci, qui est due peut être à la formation d'une couche de NiO sur la surface de la cible.

La zone III : la cible est entièrement oxydée, la tension de décharge se stabilise à faible tension (Valeur absolue), c'est le mode d'empoisonnement de la cible .Cela est peut-être attribué à une augmentation du coefficient d'émission des électrons secondaires

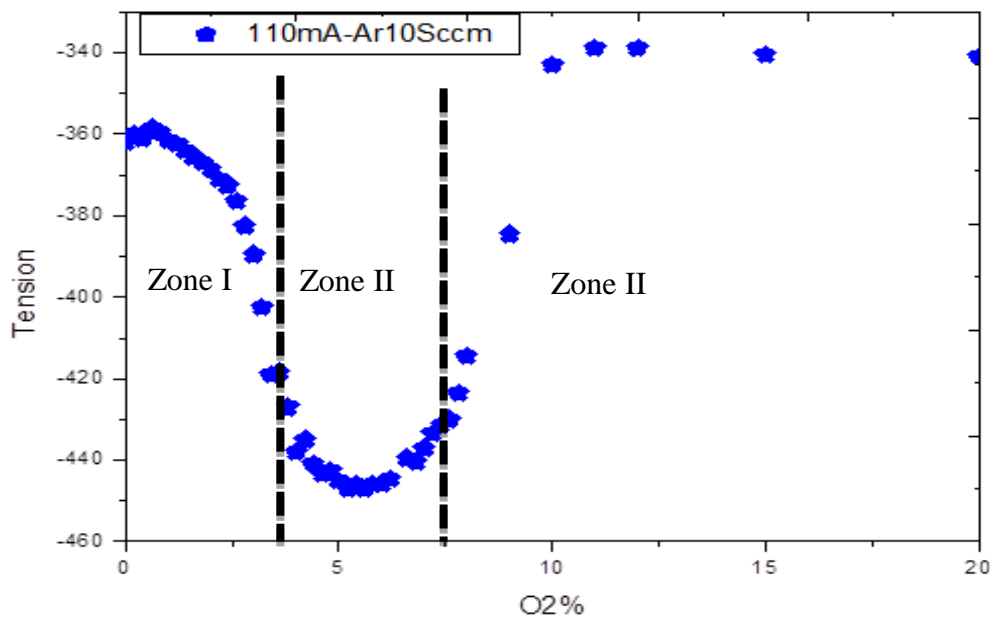


Figure III-2 Evolution de la tension de la cathode en fonction du pourcentage d'oxygène dans le plasma.

L'étude de la variation de la tension de la cathode en fonction du taux d'oxygène contenu dans le mélange gazeux (argon+oxygène), pour les valeurs de courant de décharge de 50, 80 et 110 mA a été effectuée . Pour chaque valeur de courant, la tension de décharge présente la même forme (Figure III. 3) mais les tensions de décharge diffèrent, en effet elles augmentent en valeur absolue lorsque le courant de décharge augmente. L'évolution

de l'oxydation de la surface de la cible est plus lentes, Sous l'effet du champ électrique intense, les espèces positives du plasma se trouvent attirées de plus en plus par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat en formant le film. Par conséquent, une augmentation du courant de décharge provoque une diminution de la tension de la cathode.

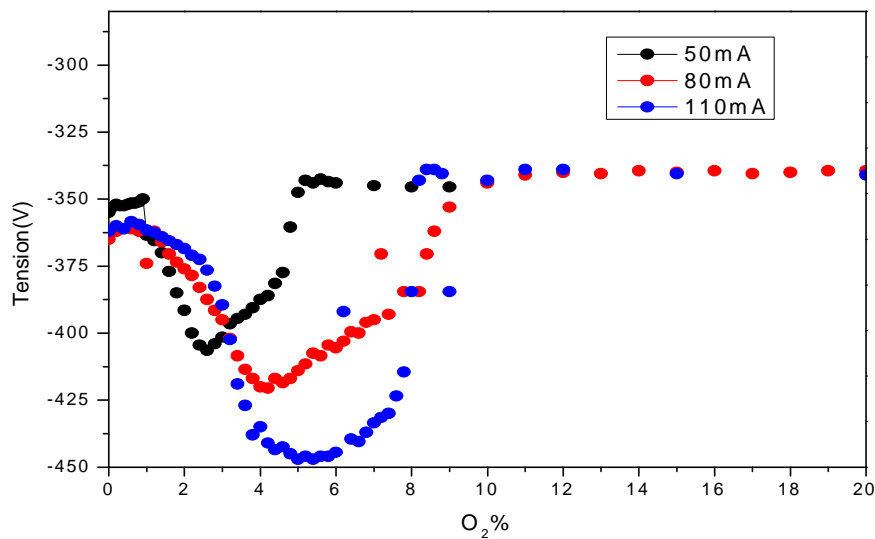


Figure III-3 La Variation de la tension de la cathode en fonction du courant de décharge.

L'effet de la pression d'argon sur la caractéristique tension de décharge en fonction du taux d'oxygène dans le mélange gazeux a été également enregistré. La figure III-4 présente cette variation. Nous constatons sur cette figure que les allures des courbes sont similaires ainsi nous observons que la tension de décharge augmente quand la pression d'argon diminue dans l'enceinte. L'augmentation de la pression induit une augmentation du nombre de collisions au sein du plasma, l'ionisation des espèces est plus importante. Le régime oxydé est atteint moins rapidement à pression plus faible.

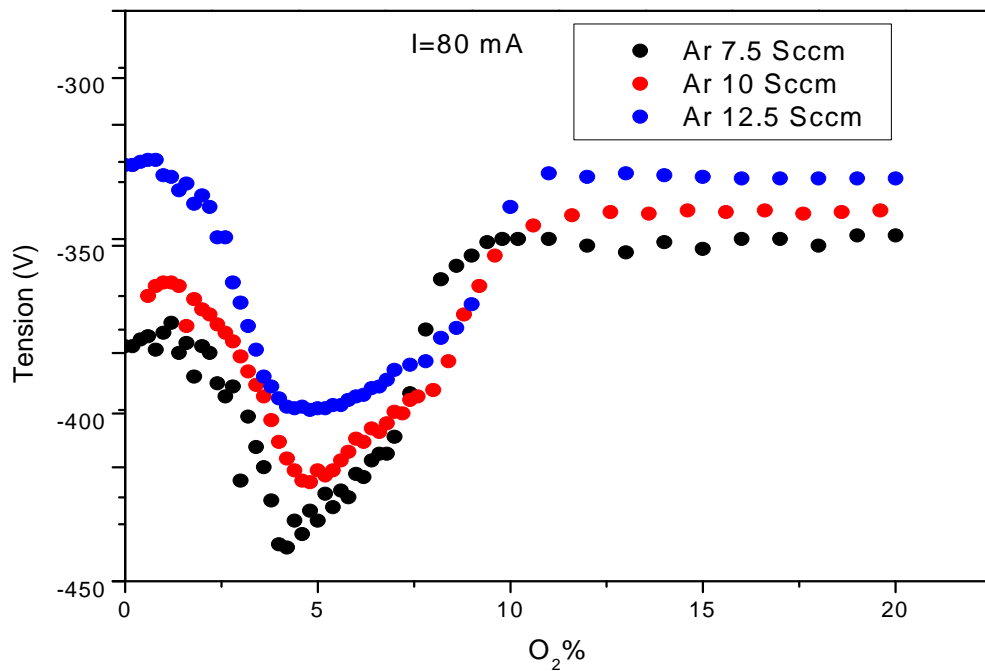


Figure III-4 La Variation de la tension de la cathode en fonction de la pression d'argon.

III-3.Caractérisation des films minces d'oxyde de nickel déposés par PVD :

III-3-1.Caractérisation structurale :

a) Analyse par diffraction de rayon X (DRX) :

La structure cristalline des films de NiO déposés sur verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au Fluor (SnO₂ : F) a été déterminée par Diffraction des Rayons X (DRX), à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, en configuration θ -2 θ dite Bragg Brentano en utilisant la raie K α du cuivre ($\lambda = 0.15406$ nm).

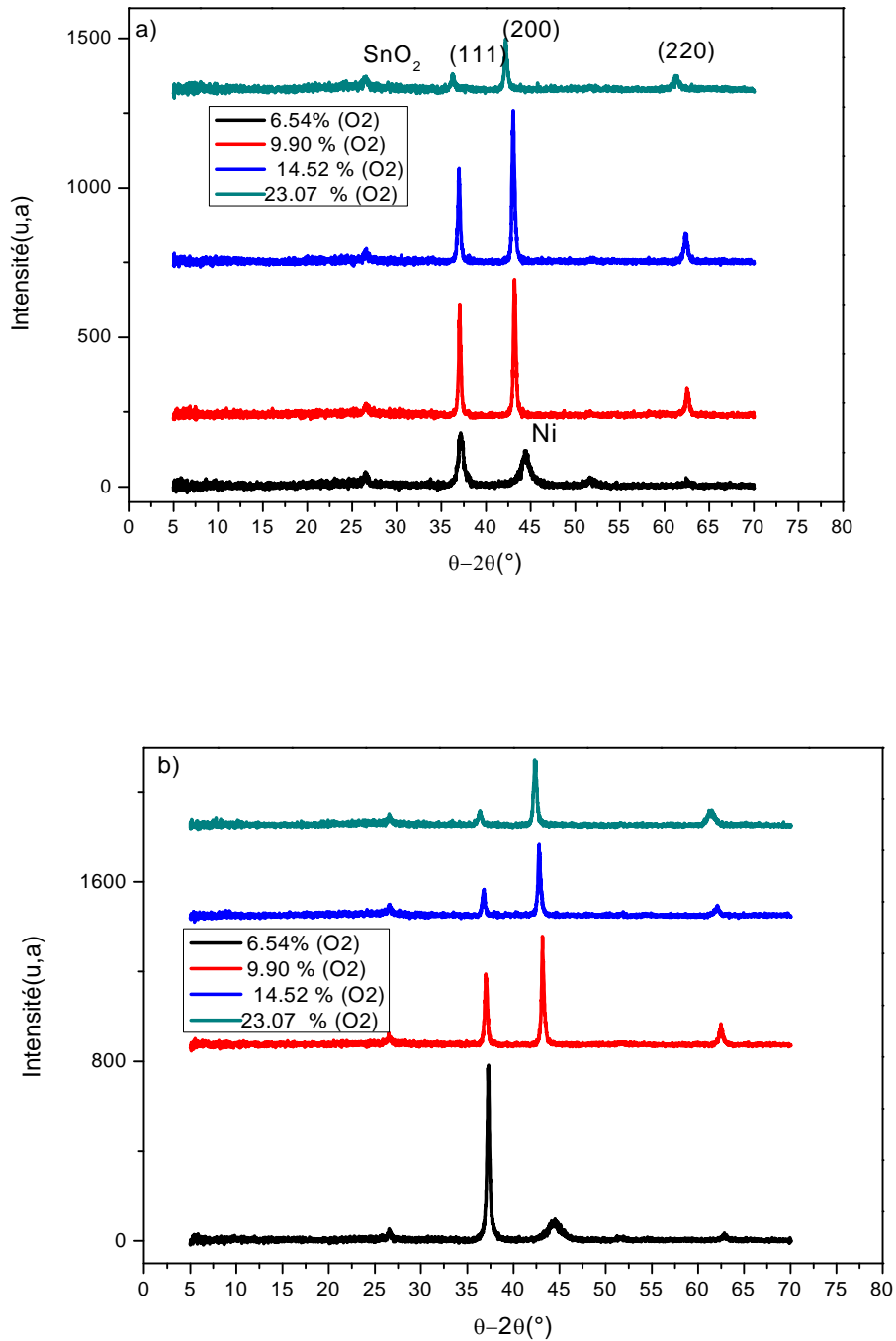


Figure III-5 Diagrammes DRX des films minces d'oxyde de nickel déposés à différents taux d'oxygène réactif.

a) 110mA et 1µm d'épaisseur. b) 80mA et 1µm d'épaisseur.

La figure III-5 présente les diagrammes DRX des films minces d'oxyde de nickel déposés à différents taux d'oxygène dans le mélange gazeux, on constate une série de pic associés

aux plans cristallin de la structure pseudo cubique du cristal de NiO .Les pics situés à (37.22°) , (43.20°) et à (62°) correspondent respectivement aux plans (111),(200) et(220).

Nous constatons sur les diagrammes DRX une influence conséquente du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux sur la structure de nos films. A faible taux d'oxygène les diagrammes DRX présentent les pics caractéristiques du Nickel métallique ensuite ils sont préférentiellement orientés (111) dans cette première zone notée I .Au fur et à mesure que le pourcentage d'oxygène augmente dans l'enceinte et en se rapprochant de la zone II , l'évolution des diagrammes DRX semble suivre un mélange de deux orientations préférentielles à savoir (111) et (200). Les diagrammes étaient très proches du diagramme de poudre. Enfin pour des pourcentages d'oxygène élevés les films étaient préférentiellement orientés (200). Par ailleurs Les diagrammes DRX indiquent tous également une forte cristallisation des couches élaborées.

La caractérisation par DRX nous a permis également d'évaluer la taille des grains à partir de la relation de Scherrer. Les figures (III-6-a),b)) présentent la variation de la taille des grains en fonction du taux d'oxygène dans le mélange gazeux. Il est à noter que la taille des grains diminue avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène réactif.

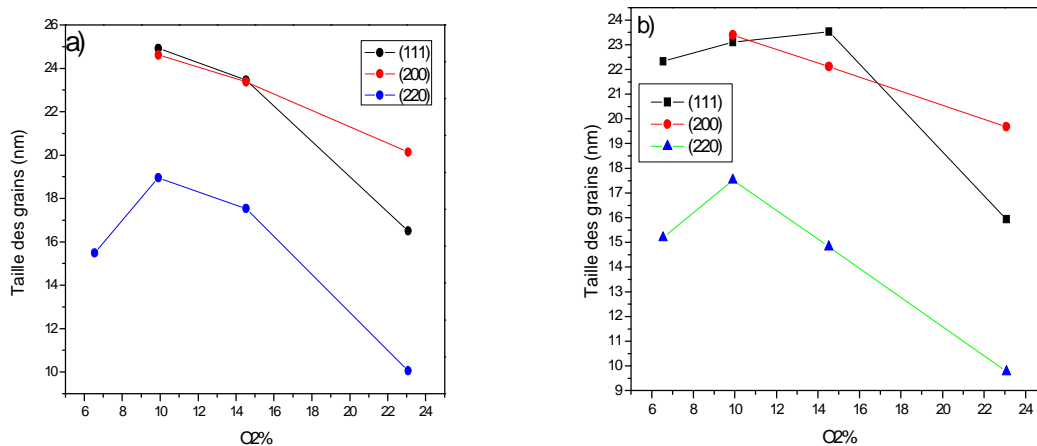


Figure III-6 La Variation de la taille des grains en fonction du taux d'oxygène réactif.

a) à 110mA b) à 80 mA.

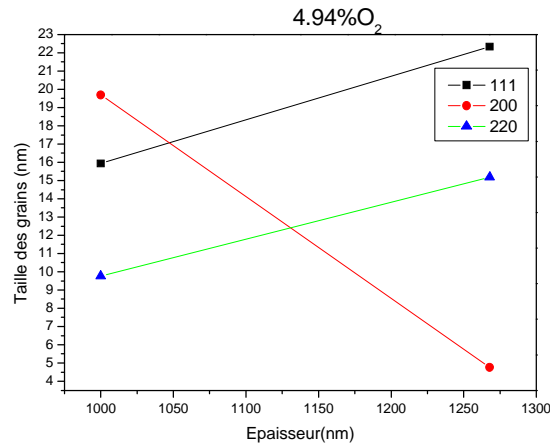
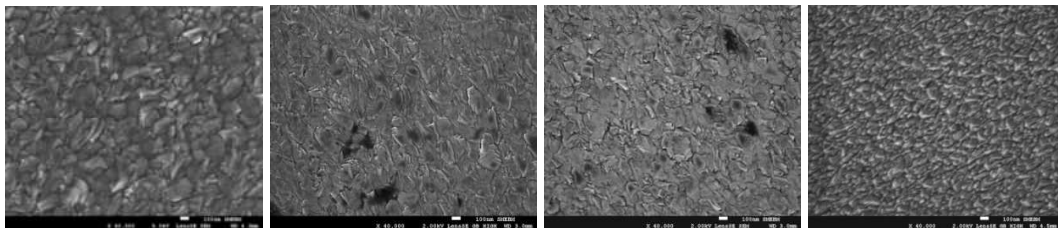


Figure III-7 La Variation de taille des grains en fonction de l'épaisseur des films minces de NiO.

b) Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB) :

La morphologie de la surface des films d'oxyde de Nickel a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous présentons sur la figure III-8 les observations pour les films des NiO déposés à différents taux d'oxygène. La morphologie de la surface des films apparaît comme granulaire, elle est rugueuse avec une taille de grains qui diminue avec le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, une constatation qui a été déjà confirmée par le calcul de la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer à partir des résultats obtenus par DRX.



6.5 % O₂

9.9 % O₂

14.5 % O₂

23.07 % O₂

Figure III-8 Images MEB de la surface des films minces de NiO déposés à différents taux d'oxygène réactif.

La figure (III-9) présente les images MEB des échantillons de NiO avec des différentes épaisseurs, on remarque que la taille des grains augmente avec l'augmentation de

l'épaisseur, il semblerait que les films minces de NiO suivent bien un modèle fondamental de croissance, selon lequel l'aspect poly cristallin des films déposés est pris en considération.

La morphologie des films d'oxyde de nickel à faible épaisseur apparaît similaire avec une surface granulaire qui évolue au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur, la surface est plutôt lisse, composée de grains large avec des tailles nanométrique.

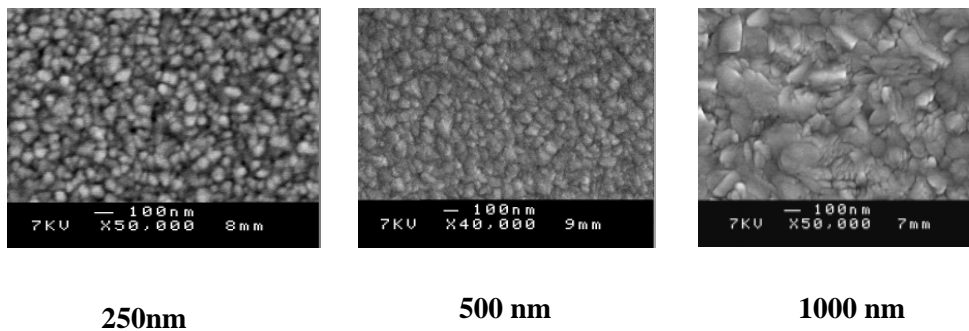


Figure III-9 Images MEB de la surface des films minces de NiO en fonction de l'épaisseur.

La figure (III-9) présente les images de MEB des échantillons de NiO avec des épaisseurs différentes, on remarque que la taille des grains augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films minces de NiO ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX en évaluant la taille des grains par la relation de Sherrer.

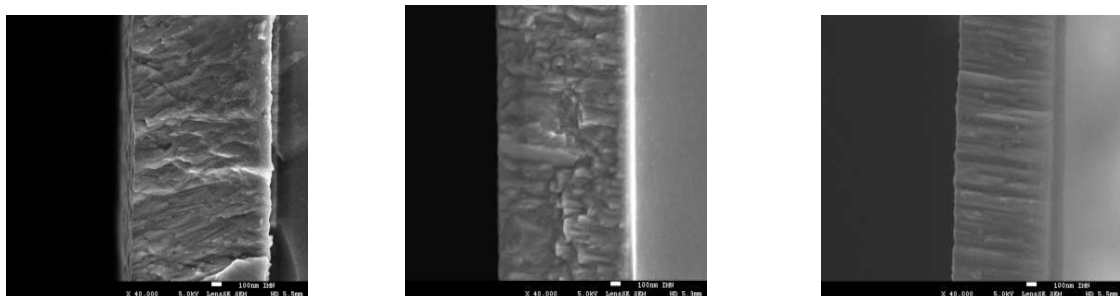


Figure III-10 Images MEB de la surface d'échantillon de NiO en section a différent taux d'oxygène.

La figure (III-10) présente les images MEB en tranche des films minces d'oxyde de Nickel déposés à différents taux d'oxygène, On observe que les films sont constitués de

colonnes continues, par conséquent la morphologie est colonnaire avec des tailles de colonnes qui varient en fonction du taux d'oxygène. On voit une certaine rugosité de surface et une Orientation qui semble être aléatoire avec des grains non réguliers aux arêtes saillantes. Les films sont constitués de colonnes denses à faible pourcentage d'oxygène.

c) Analyse par spectroscopie de photons électrons X (XPS) :

L'étude par XPS a été menée sur un appareil Kratos Axis Ultra. Les spectres ont été calibrés sur le pic du carbone 1s (284.4 eV). En utilisant la radiation Al K α (1486.6 eV). Les spectres à haute résolution ont été obtenus en utilisant une énergie d'analyse (passenergy) de 20 eV.

Dans la figure III-11 est présenté Le spectre large des films de NiO d'épaisseur 10 nm. Le spectre large a été enregistré pour un angle d'émission normal à l'échantillon (90°) sur une fenêtre de 1200 eV. L'analyse chimique des films NiO a été réalisée à partir des niveaux de cœur des éléments constituant le matériau, soit le niveau Ni 2p pour le Nickel, le niveau O 1s pour l'Oxygène et le niveau C 1s pour le carbone dont les gammes d'énergie de liaison sont les suivantes: 845-890 eV, 525-555 eV et 275-300 eV, respectivement. Dans tous les cas, seuls les électrons qui ont échappé à la surface sans subir aucune interaction de diffusion inélastique contribuent à l'intensité de ces pics.

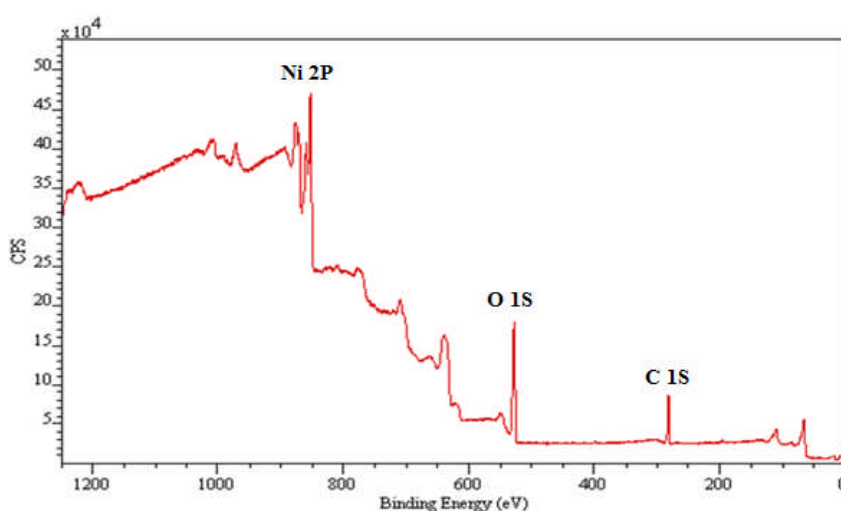


Figure III-11 Spectre (XPS) large des films NiO d'épaisseurs 10nm.

On constate que les spectres XPS enregistrés des films de NiO à 23,5% d'oxygène et pour une épaisseur de $1\mu\text{m}$ représentés sur la figure (III-12). Sont composés des niveaux de cœur Ni 2P et O 1s seulement.

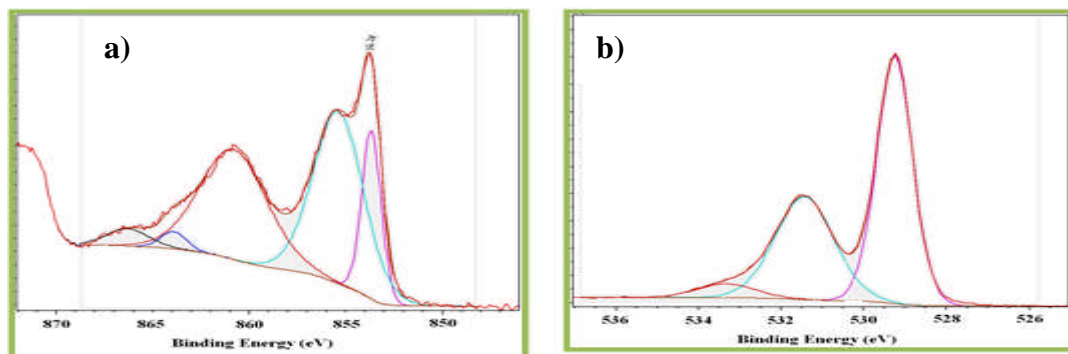


Figure III-12 Spectres XPS des films NiO déposés à 23,5% d'oxygène pour une épaisseur de $1\mu\text{m}$.

a) Les pics de Ni2p. b) Les pics O 1s.

Le niveau O 1s comporte 3 composantes : l'une à faible énergie de liaison (529 eV) correspondant à de l'oxygène dans un environnement NiO et que nous avons associé à une composante de volume, et l'autre à une énergie de liaison plus élevée (531,1 eV) correspondant à de l'hydroxyde de Nickel [3, 4]. Le niveau de cœur O1s comporte une composante supplémentaire de plus faible intensité et une énergie de liaison élevée (533 eV). Cette troisième composante est associée à l'absorption de l'oxygène et de l'eau.

Le niveau Ni 2p comporte 5 composantes associées à du NiO. Pour les spectres du nickel l'interaction spin-orbite du niveau 2p conduit à une levée de dégénérescence : $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Dans la plupart des cas elle est suffisamment grande pour que seuls les signaux les plus intenses ($2p_{3/2}$) soient pris en considération [3]. Le niveau C 1s comporte trois composantes, la première composante est associée au carbone élémentaire située à 284,4eV et du H3C-C [5], une autre située à 285,9eV associée à du C-C (le carbone lié au carbone de contamination) [6], soit une composante de surface et une troisième composante attribuée aux doubles liaisons carbone/oxygène. L'erreur sur la détermination de la position des pics est comprise entre $\pm 0.1\text{eV}$ et $\pm 0,2\text{ eV}$ [7]. Le tableau III-1 présente les positions calibrées par rapport au pic du C de pollution à 284.8 eV données par la référence [8] et une synthèse des grandeurs issues du traitement des spectres XPS des niveaux de cœur pour les films déposés à 9,9% , 14,5 et 23,5% d'oxygène, respectivement. Pour chaque

niveau de cœur analysé et pour chaque film, le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur du pic XPS sont répertoriés.

Spin - Orb ite	N° de pic	Energie de liaison (eV)			LMH			Intensité			Origine Référé nce	
		%O ₂			Réf (11)	%O ₂			%O ₂			
		9,9	14,5	23,5		9,9	14,5	23,5	9,9	14,5		23,5
Ni 2p _{3/2}	1	853.8	853.7	853.7	853.7	1.10	1.09	1.16	17	16	15.84	NiO
	2	855.6	855.4	855.4	855.4	3.17	3.16	3.05	44	43	42.42	NiO(O H)
	3	861.0	860.8	860.8	860.8	3.82	3.89	4.09	33	34	36.36	NiO
	4	864.1	863.9	863.9	863.9	1.82	1.80	1.55	3	3	1.98	NiO
	5	866.5	866.3	866.3	866.3	2.24	2.34	2.40	3	3	3.03	NiO(O H)
O 1s	1	529.6	529.4	529.3	0,92	1.05	1.01	1.02	62,9	46,4	46,4	NiO
	2	531.5	531.4	531.4	1,5	1.77	1.88	1.66				Hydro xide
	3	533.1	533.2	533.3	1.5	1.77	1.88	1.66				H ₂ O ou O ₂ absorb ée

Tableau III.1 Déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur (LMH) issus de l'analyse XPS des niveaux de cœur Ni 2p_{3/2} et O 1s pour les films de NiO déposés à 9, 9%, 14,5% et 23% d'oxygène réactif par rapport à la référence.

L'analyse des niveaux de cœur Ni 2p_{3/2}, O 1s et C 1s a permis de déterminer les concentrations atomiques de chaque élément au sein des films de NiO. Le tableau (III-2) présente la composition chimique des films déterminée par XPS pour les films de NiO déposés à différent contenu d'oxygène dans le mélange gazeux.

Echantillons	Composition chimique (XPS)
6.5 % O ₂	Ni ₁ O _{0.82} OH _{0.98} [(O ₂) _{0.095} or (H ₂ O) _{0.19}](20at.% of Ni metal)
8.2 % O ₂	Ni ₁ O _{0.73} OH _{0.28} [(O ₂) _{0.015} or (H ₂ O) _{0.03}]
9.9 % O ₂	Ni ₁ O _{0.9} OH _{0.45} [(O ₂) _{0.03} or (H ₂ O) _{0.06}]
14.5 % O ₂	Ni ₁ O _{0.84} OH _{0.52} [(O ₂) _{0.05} or (H ₂ O) _{0.1}]
23.5 % O ₂	Ni ₁ O _{0.83} OH _{0.56} [(O ₂) _{0.04} or (H ₂ O) _{0.08}]

Tableau III.2 Variation de la composition chimique des films de NiO déposés à différents taux d'oxygène par XPS

On constate que pour les films déposés à faible taux d'oxygène, la composition chimique des films varie de manière significative, la présence du nickel métallique est identifiée ainsi que des groupes d'hydroxyle et de l'absorption oxygène/eau sont aussi détectés qui peuvent être associés au phénomène de chimisorption d'eau à la surface métallique [9]. La composition chimique se stabilise mais toujours avec des compositions de OH et H₂O présentes même pour les films déposés à forte pression d'oxygène.

III-3-2. Caractérisation optique :

Analyse par UV-Vis :

Afin d'étudier l'influence du taux d'oxygène dans le mélange gazeux et l'épaisseur des films minces de NiO élaborés par PVD sur l'absorption optique, la bande interdite (gap) et la transmission, nous avons eu recours à la spectrophotométrie UV-Visible-NIR avec des longueurs d'ondes variant de 200 nm à 1200 nm. Il est à noter que la transmission optique des films ne dépend pas seulement de l'épaisseur du film [10], de la température du

substrat [11, 12,13] (déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence - RF), de la température de recuit [14, 15] mais dépend également, comme nous le montrons ici, du pourcentage de gaz réactif.

Les spectres de transmission optique des films de NiO déposés sur du verre conducteur sont représentés dans les figures III-13 et III-14 respectivement en fonction du taux d'oxygène et des différentes épaisseurs de 50, 100, 250 et 1000 nm.

On observe une brusque augmentation de transmittance pour le dépôt réalisé à 9.9 % d'oxygène pour les différentes épaisseurs qui atteint son extrémum Ensuite, La transmission diminue en augmentant le taux d'oxygène dans nos films. Il semble donc que du point de vue de la transmission, la région à 9,9% d'oxygène soit la meilleure. Dans le domaine visible, la transparence de nos films atteint 85 %.

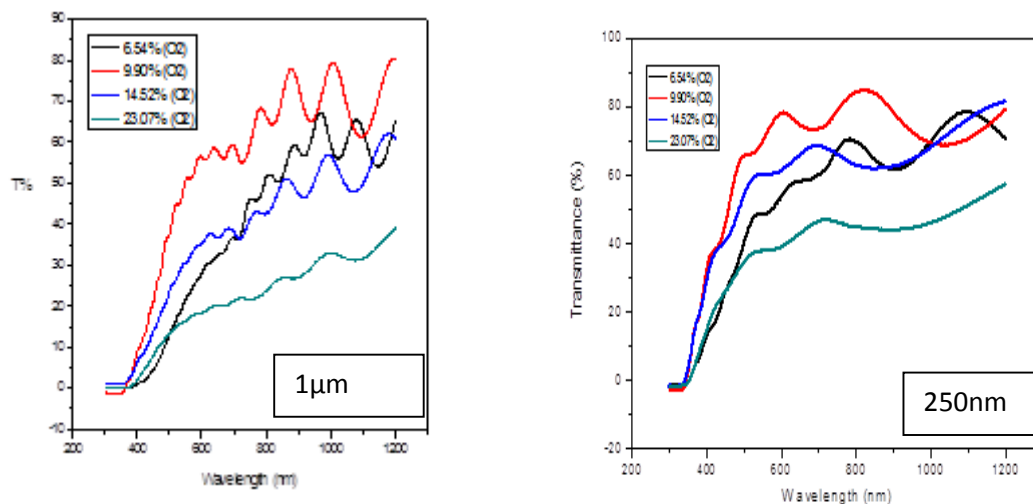


Figure III.13 Evolution de la transmission intégrée en fonction du pourcentage d'oxygène pour un courant de décharge de 110mA pour différentes épaisseurs.

.a) à 1µm. b) à 250nm.

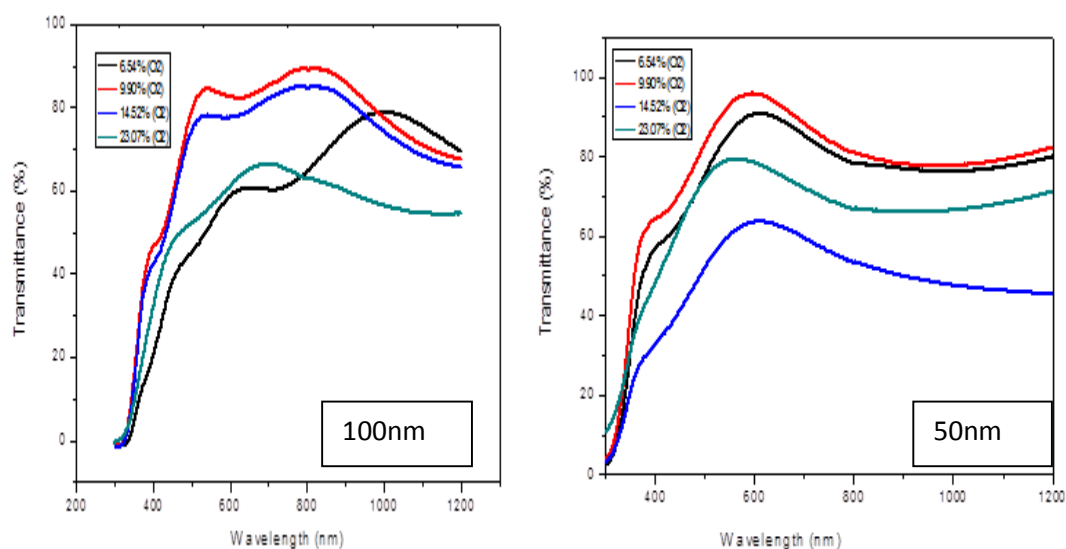


Figure III.14 Evolution de la transmission intégrée en fonction du pourcentage d'oxygène pour un courant de décharge de 110mA pour différentes épaisseurs.

a) à 100nm b) à 50nm.

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

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

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples au niveau des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part [16].

La transmittance ne dépend pas seulement de l'épaisseur de films, mais aussi du taux d'oxygène dans la décharge. Dans le visible, les films sont transparents en augmentant le taux d'oxygène, Elle est importante à 9,9% ensuite elle se dégrade.

Cette transmittance à 80 % peut être reliée à la structure stoechiométrique et à la bonne microstructure cristalline de nos films qui indique la présence de peu de défaut qui engendre la dispersion de la lumière [17]. Pour les films non-stoechiométriques excédentaires en oxygène il y a création de vacances en nickel au sein du réseau cristallin qui se traduit par une couleur brun foncé. En effet, lorsqu'un ion Ni^{+2} est vacant, pour maintenir une charge électrique globale neutre, il faut que deux Ni^{+2} du film se chargent pour donner des ions Ni^{+3} ce sont ces ions qui sont à l'origine de cette couleur brun foncé [17, 18, 19, 20].

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible (de 400 nm à 800 nm i.e. 3.1 eV à 1.55 eV) il reste sensiblement constant. On définit alors un coefficient moyen noté α_{moy} . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule reliant l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{III-2}$$

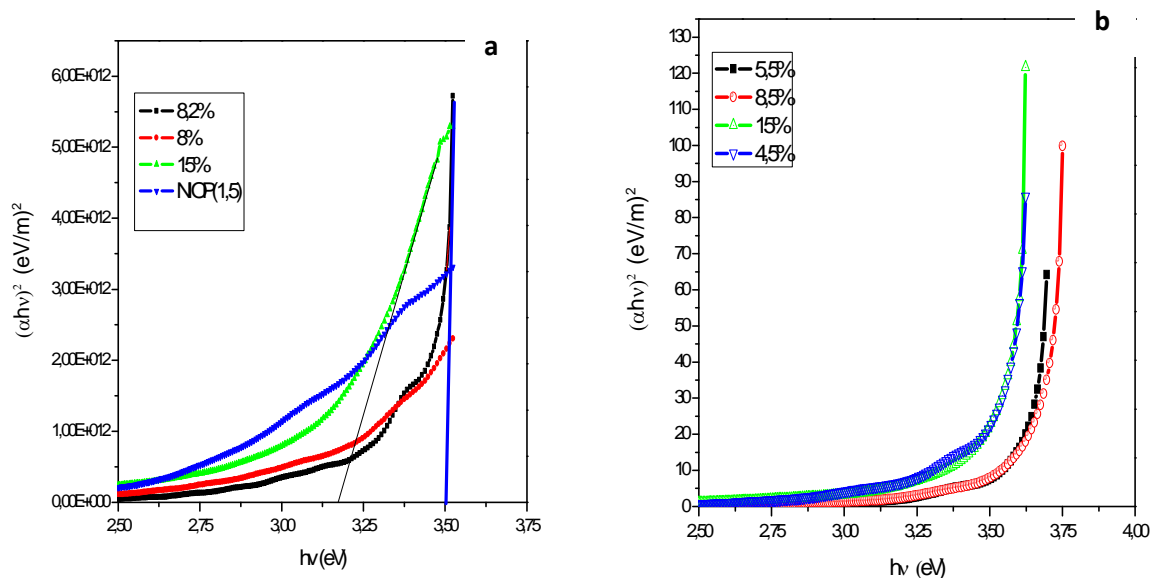


Figure III-15 Evolution du gap optique en fonction de la concentration en oxygène et pour différentes épaisseurs.

a) 1µm b) 250nm.

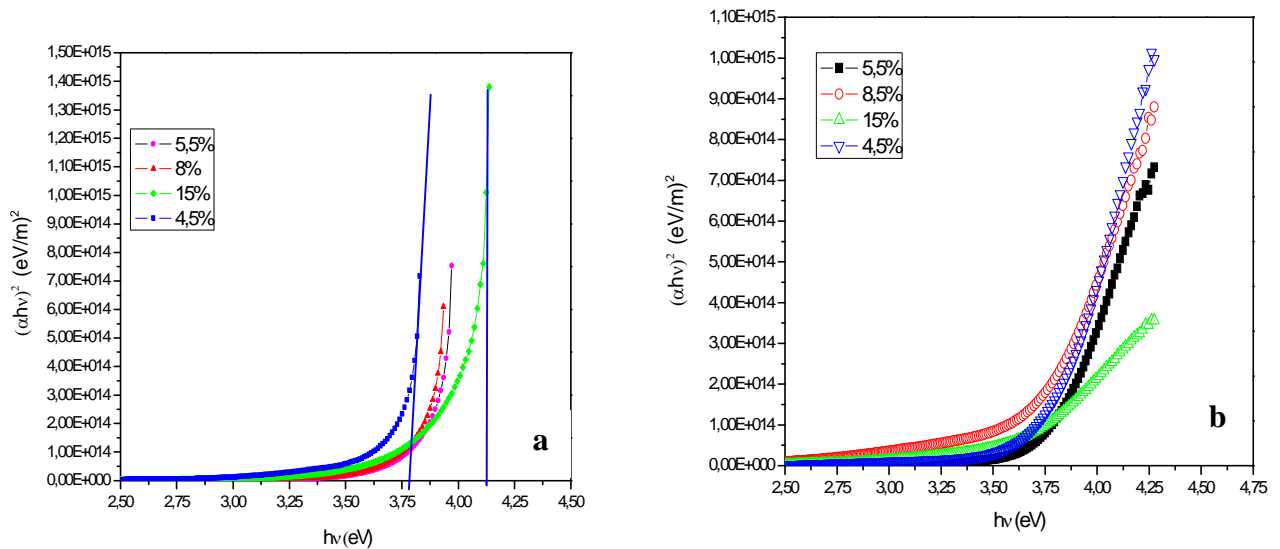


Figure III-16 Evolution du gap optique en fonction de la concentration en oxygène et pour différentes épaisseurs.
a) 100nm b) 50nm .

En effet la valeur de la bande interdite est généralement liée à l'épaisseur de l'échantillon, elle augmente lorsque l'épaisseur diminue, résultat communément observé dans les processus de pulvérisation réactive [2]. Les valeurs du gap des couches minces de NiO se situent entre 3,2 et 3,8eV. Pour les échantillons de 1 μ m et 100nm d'épaisseur, la valeur du gap est de 3.35 et 3,76eV, respectivement. Cette diminution du gap avec l'augmentation de l'épaisseur peut être corrélée à la taille des grains qui augmente avec l'épaisseur. Nos résultats sont en parfait accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs [17]. La figure III-17 présente la variation de l'énergie de gap en fonction du taux d'oxygène pour différentes épaisseurs. Il est à noter qu'elle diminue au fur à mesure que le pourcentage du gaz réactif augmente dans l'enceinte.

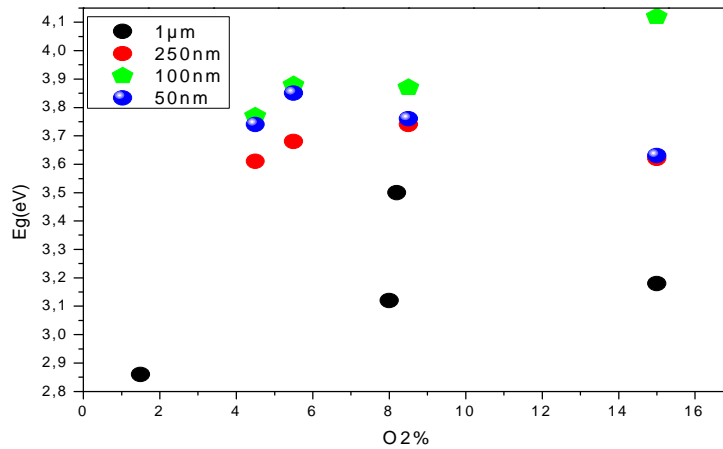


Figure III-17 la variation de l'énergie de gap en fonction de taux d'oxygène réactif.

III-4. Effet de recuit sur les films minces de NiO déposés par PVD sur verre :

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés des films minces d'oxyde de Nickel déposés par pulvérisation réactive magnétron sur verre. Il est à noter que l'allure de la courbe de tension en fonction du taux d'oxygène dans le mélange gazeux semble avoir la même forme que celle trouvée dans les cas précédents. Même en changeant la cible et à courant de décharge constant, le comportement n'a pas changé, confirmant la reproductibilité de la caractéristique dans le cas du NiO. Les valeurs de tension varient d'une cible à une autre (épaisseur de la cible ; état du vide).

Nous étudierons l'effet de la température sur les propriétés des films minces déposés sur verre. il s'agit d'un traitement classique pour améliorer la qualité cristalline et augmenter la taille des grains dans les films minces.

Nous avons donc étudié l'effet d'un recuit ex-situ sous air et sous oxygène dans un four tubulaire sur les propriétés des films NiO déposés dans les trois zones II, III et entre les deux. Des recuits d'une durée de 47, 60 et 72mn ont été réalisés sous flux d'air et d'oxygène à des températures de 400, 500 et 600°C, respectivement. La vitesse de montée en température jusqu'à la température maximale est maintenue constante (8°C/minute). Le

temps de palier est de 120 minutes et le refroidissement se fait naturellement (environ 3 heures)

a) Analyse par diffraction de rayon X (DRX) :

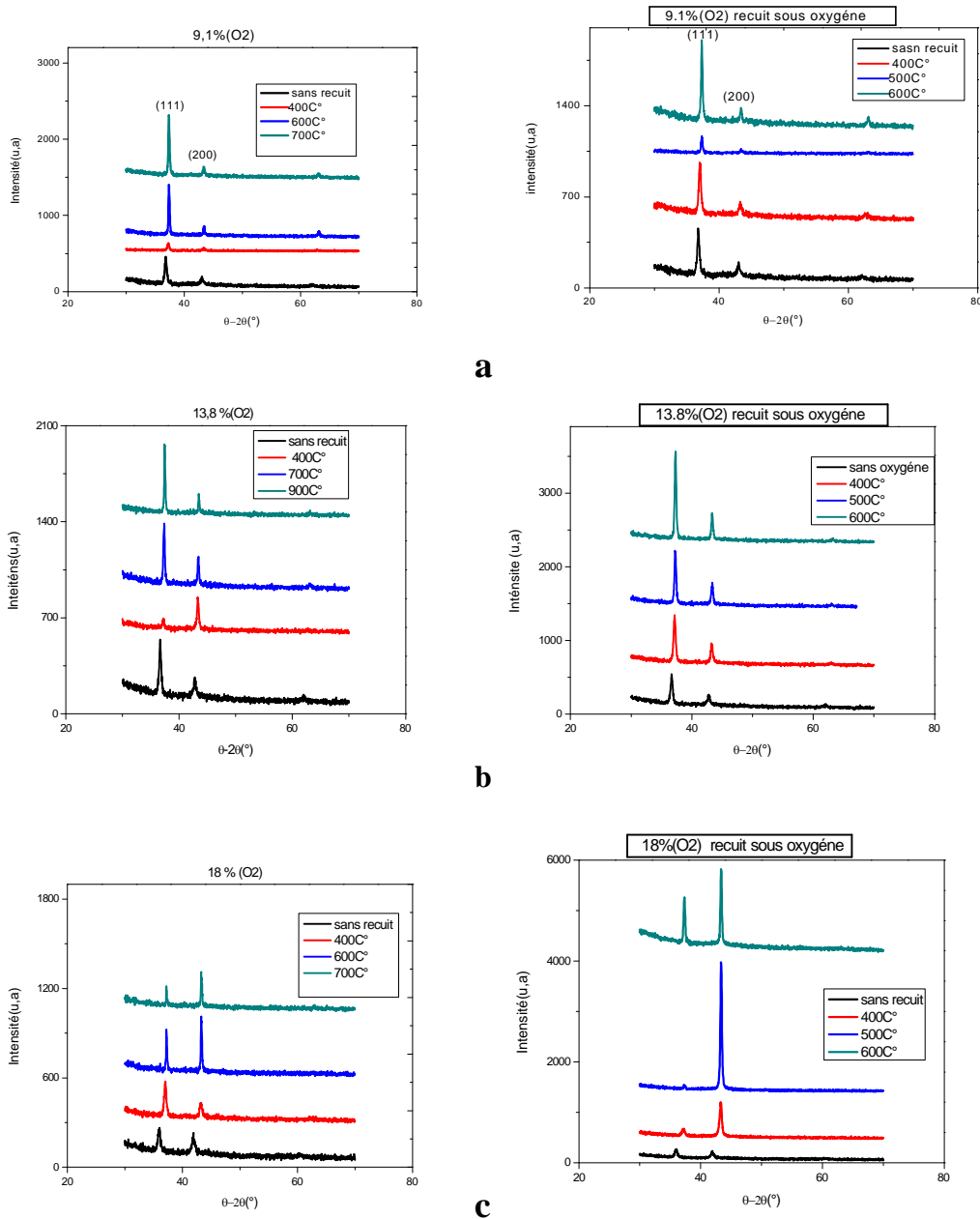


Figure III-18 Diagramme DRX des films de NiO déposés sur verre en fonction du taux d'oxygène recuit sous air et sous oxygène.

a) Echantillon déposé dans la zone II. b) Echantillon déposé dans entre la zone (II et III).

c) Echantillon déposé dans la zone III.

La figure III-18 présente les diagrammes DRX en configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ) pour trois échantillons déposés dans la zone II noté C1, la zone III noté C3 et entre les deux zones II et III noté C2 sans et sous recuit d'oxygène et sous air. Les mesures ont été réalisées en utilisant un diffractomètre à rayons X D5000 MOXTEK en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0.15406$ nm).

On constate sur les films déposés sans recuit que La croissance de NiO se fait suivant les directions cristallographiques (111) et (200), une troisième direction apparait, notamment la direction (220) située à $62,2^\circ$. Le changement des orientations préférentielles constatée dans la précédente étude ne semble pas avoir lieu, on a tendance plus à déterminer la direction (111) que celle des autres, un changement d'intensité de ces orientations est fortement remarquable (figure III-18). Au fur et à mesure que le taux d'oxygène augmente dans les zones choisies, les intensités des différents pics changent. On constate également que les films sont orientés plus selon (200) à forte pression d'oxygène dans la décharge.

Pour les films d'oxyde de Nickel déposés dans des conditions différentes du taux d'oxygène dans le mélange gazeux recuit sous air, les diagrammes DRX des films minces d'oxyde de nickel sont présentés dans la figure III-18. Le premier échantillon est déposé à 9,1% d'oxygène noté C1, le deuxième noté C2 est déposé à 13,8% et le dernier à 18% d'oxygène noté C3 (dépôt effectué dans les trois zones définie précédemment). Nous constatons une amélioration de la cristallinité avec un déplacement des pics de diffraction avec la température de recuit.

Nous observons également que les films recuits sous oxygène à des températures 400, 500 et 600°C présente une phase polycristalline caractéristique de l'oxyde de nickel, avec des orientations préférentielles qui varient en intensité d'une température de recuit à une autre et des pics décalés de $0,5$ à 1° au cours du processus de recuit.

Il est à signaler la présence des orientations (111) et (200) qui varient en intensité d'un pourcentage d'oxygène à un autre. Nous observons clairement que l'augmentation de la température de recuit impose une augmentation de l'intensité de la direction préférentielle (111) par rapport à la direction préférentielle (200) dans les cas des films à (9.1% O₂)

et (13.8% O₂). Enfin pour les films déposés à forte pression d'oxygène (18% O₂), la direction préférentielle (200) est favorisée en augmentant la température de recuit (500°C).

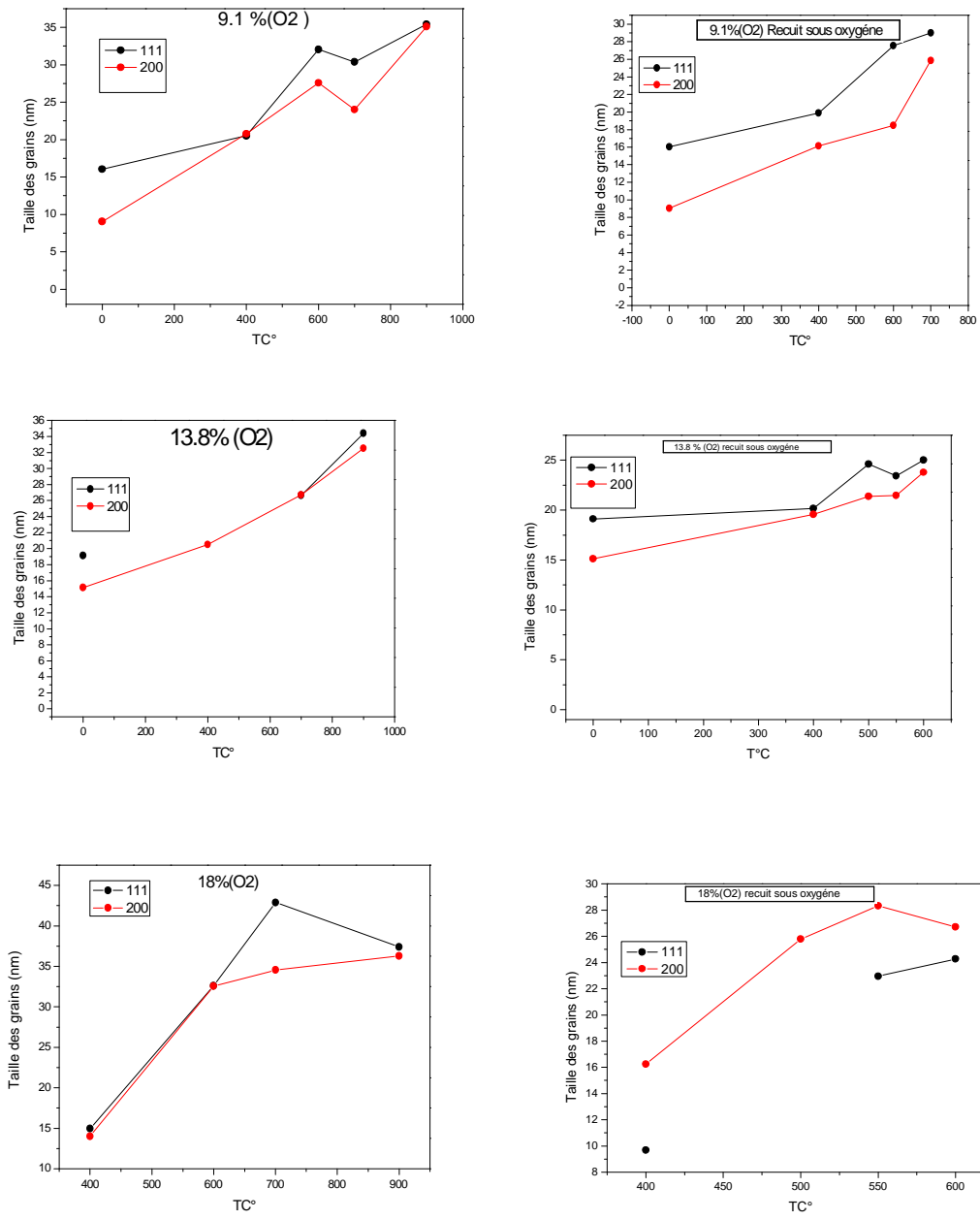


Figure III-19 La variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit sous air et sous oxygène.

Pour évaluer la variation de la taille des cristallites après recuit, à partir des diagrammes de diffraction, nous avons utilisé la formule de Scherrer. La taille moyenne des cristallites estimée par cette méthode est entre 25-100 nm. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les couches minces. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre. Nous constatons que la taille des cristallites pour les deux orientations préférentielles (111) et (200) croît de façon continue avec la température de recuit.

b) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

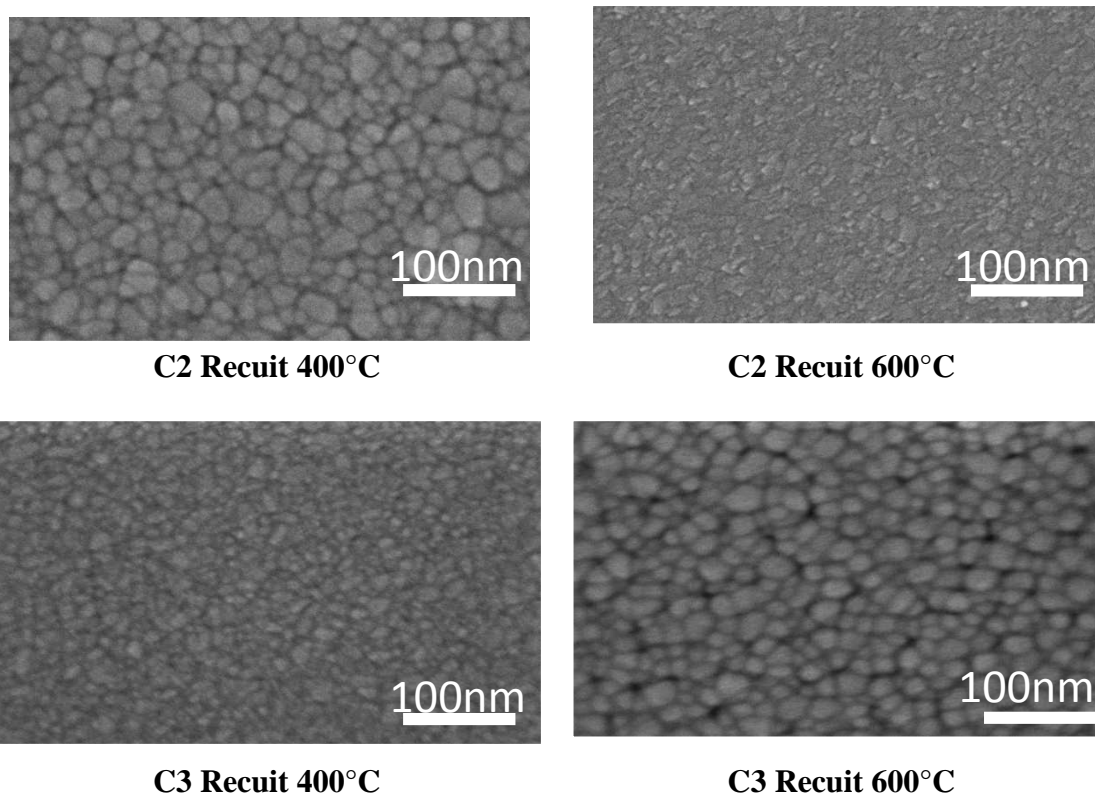


Figure III-20 Images MEB du NiO en fonction de la température de recuit.

La figure III-20 présente les images MEB des films de NiO réalisés à 13,8% et 18 %O₂ puis recuits sous oxygène à 400 et 600°C, cette figure montre une structure cristallisée d'apparence granulaire et homogène. Les clichés de la surface montrent également une augmentation de la taille des grains. Les grains constituant la couche sont de tailles homogènes autour d'une moyenne de 30 à 35 nm (Figure III.20) pour les échantillons recuits à 600°C. Cette augmentation de la taille des grains a été confirmée par les mesures faites par DRX précédemment en utilisant la relation de Sherrer (Figure III. 19).

c) Analyse optique :

Les mesures de transmission optique pour les échantillons recuits ont été effectuées dans la gamme de longueurs d'ondes 300-1200 nm. La figure III-21 représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés à différents taux d'oxygène définis dans les trois zones en fonction de la température de recuit sous air et sous oxygène, respectivement. Ces couches minces ont subi un recuit à la température de 400, 500 et 600°C pendant 2 heures. Ces spectres de transmission montrent que les films minces d'oxyde de Nickel recuit sous air et sous oxygène sont transparents dans le visible. Le coefficient de transmission des couches minces de NiO varie entre 60 et 80 %. On remarque que la transparence des films augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit, Par conséquent on constate une amélioration de la transmission avec la température de recuit.

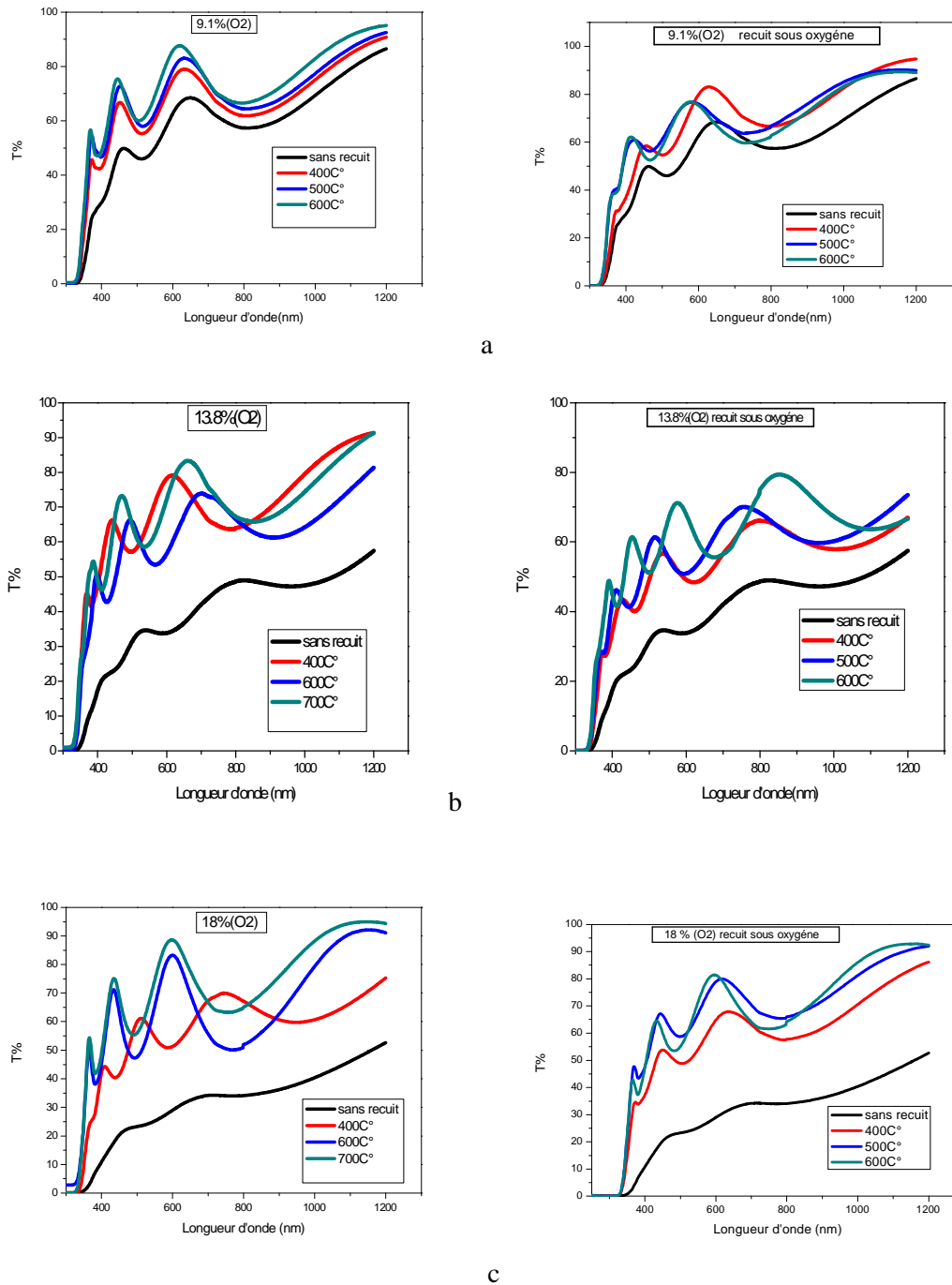


Figure III-21 Transmission optique des films dans l’UV-Visible et proche infrarouge dans les trois zones sous l’effet de recuit sous air et sous oxygène.

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g pour chaque échantillon. Les valeurs du gap sont reportées dans la figure III-22 ; Pour les films de NiO recuits sous air, la valeur du gap est de 3.80 eV. Cette valeur est entre 3,79 et 3,9 pour les films recuits sous oxygène. Nous pouvons lier cette différence de gap à l’inhomogénéité

de la structure des films élaborés (Figure III-24). Cette augmentation est due à la réduction du nombre de liaisons insaturées qui engendre une diminution de la densité des états localisés dans la bande interdite et qui a pour effet l'augmentation de sa largeur [21,22].

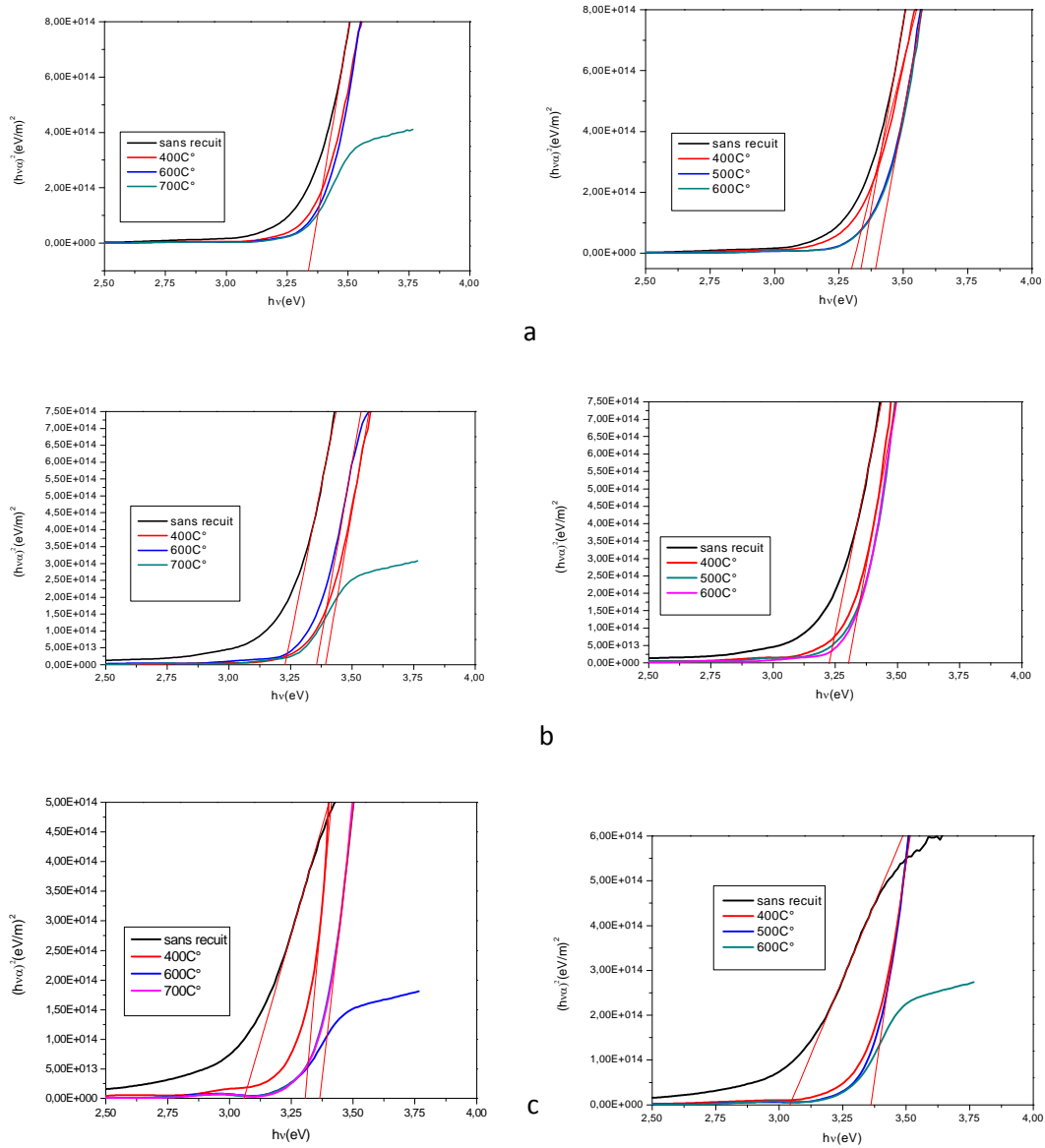


Figure III-22 Evolution du gap optique en fonction de la température de recuit sous air et sous oxygène.

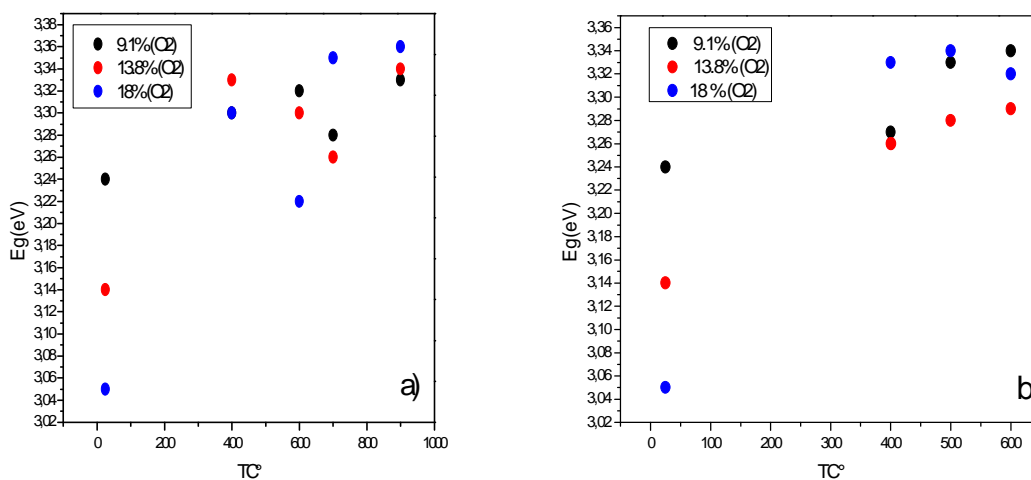


Figure III-23 Variation de l'énergie de gap en fonction de la température de recuit.
a) Recuit sous air. b) Recuit sous oxygène.

III-5. Application des couches minces tampons de NiO dans une cellule solaire organique :

Les cellules solaires organiques réalisées pour cette première application sont composées du couple actif : Poly (3-hexylthiophène) (P3HT) \ [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle (PCBM) [22]. Le P3HT joue le rôle de donneur d'électrons tandis que le PCBM joue le rôle d'accepteur d'électrons. La couche active de cette cellule solaire est constituée d'une hétérojonction où les deux molécules forment une couche unique constituée de leur mélange hétérogène, appelé aussi réseau interpénétré. Les cellules ont été réalisées suivant le procédé suivant :

- Nettoyage des couches de SnO₂:F avec de l'acétone et séchage avec un flux d'azote.
- Dépôt par PVD d'une couche mince de NiO (quelques nanomètres)
- Préparation de la solution composée du mélange P3HT/ PCBM
- Dépôt par spin-coating d'une couche de P3HT/ PCBM
- Evaporation de l'électrode métallique en aluminium (Al).

Les cellules sont caractérisées à l'aide d'un simulateur solaire AM 1.5 à la température de 40°C. La courbe $I = f(V)$ résultante est relevée par un dispositif de mesure Keithley. La

surface active de chaque cellule est de 2.5 cm^2 . Nous allons présenter dans ce qui suit les premiers résultats obtenus sur des cellules complètes avec une couche tampon de NiO déposée par pulvérisation réactive magnétron à différent courant de décharge.

Voici les premiers résultats obtenus par des cellules complètes avec le NiO déposé par pulvérisation. Il s'agit d'un tout premier essai, sans optimisation. Nous avons réalisés des dépôts de Nickel à partir de deux courants de décharges (110 et 50 mA) dans leur région de transition respective (15 et 6,4% d' O_2) et de deux épaisseurs différentes pour chacun d'entre eux.

La figure III-24 représente les courbes $I=f(v)$ des différentes cellules synthétisées, on constate clairement que l'allure de la courbe du film déposé à 50mA avec une épaisseur de 25nm semble avoir la même forme que celle de la cellule de référence.

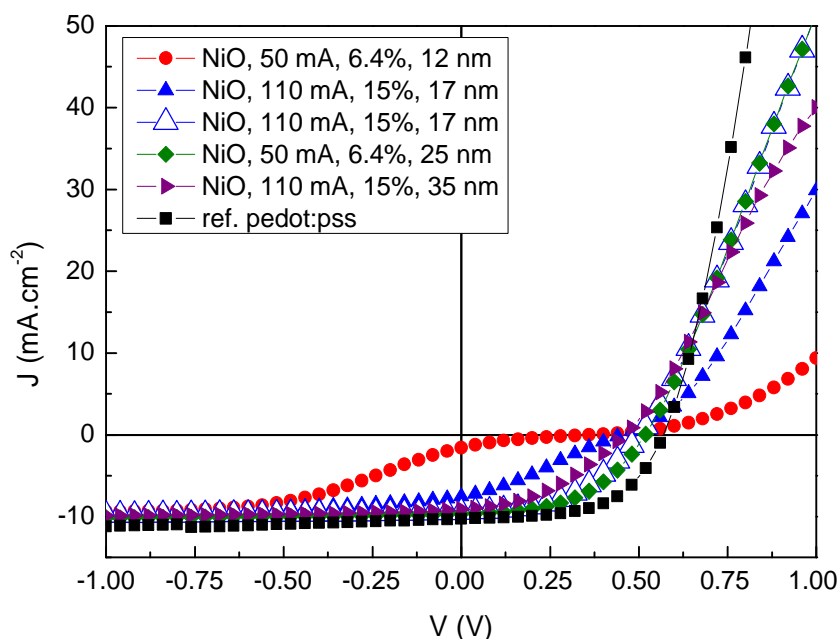


Figure III-24 Courbe $I=f(V)$ des différentes cellules réalisées.

Toutes les valeurs caractéristiques de ces courbes sont rassemblées dans le tableau III-3

NiO	Réf PEDOT/PSS	Courant de décharge 110mA		Courant de décharge 50mA	
		Taux de O ₂ (%) 15%		Taux de O ₂ (%) 6,4%	
		Epaisseur : 35 (nm)	Epaisseur : 17 (nm)	Epaisseur : 25 (nm)	Epaisseur : 12 (nm)
Voc (mV)	562	445	442	503	331
Jsc (A/cm²)	10,12	8,77	8,12	9,66	1,01
FF(%)	56,65	36,6	34,4	48,1	13,9
Rendement(%)	3,22	1,43	1,30	2,34	0,05

Tableau III.3 Caractéristiques des cellules solaires organiques avec couche tampon de NiO déposés à deux courants de décharge.

Le tableau III-3 donne Les paramètres fondamentaux des cellules photovoltaïques à des courants de décharge différents. Pour un courant de décharge de 110mA et à 15% d'oxygène, on observe une diminution de la tension de circuit-over V_{co} , de la densité de courant J_{cc} et du facteur de forme de la cellule fabriquée avec 17nm d'épaisseur par à ceux de la référence. Par contre à courant de décharge de 50mA et à 25nm d'épaisseur d'oxyde de nickel, on constate que les caractéristiques de cette cellule ont presque les mêmes ordres de grandeurs que celles des cellules photovoltaïques fournis par la référence. Par conséquent Les cellules fabriquées à partir de NiO déposé à 50mA offrent de meilleures performances qu'à 110mA. De plus, il semble qu'une épaisseur suffisante soit nécessaire au bon fonctionnement, c'est le dépôt de 25nm qui est le plus performant. Nous avons donc étudié l'influence du taux d'oxygène et de l'épaisseur des couches minces de NiO utilisées comme tampon sur les rendements d'une cellule solaire organique.

NiO	Réf PEDOT/PSS	Courant de décharge 50mA avec une épaisseur de 20nm					
		Taux de O ₂ (%)					
		5,7	6,5	7,4	8,3	9,1	9,9
Voc (mV)	556	330,6	303,6	545,2	545.5	541.3	532.7
Jsc (A/cm ²)	9.76	0,851	6 ,08	8,39	8.19	8.4	8.35
FF(%)	53.11	32,26	23,86	47,78	49.35	48.24	49.58
Rendement (%)	2.88	0,09	0,48	2,18	2.21	2.19	2.20

Tableau III.4 Caractéristiques des cellules solaires organiques avec couche tampon de NiO déposés à différents taux d'oxygène.

Le tableau III-4 reporte les différentes valeurs caractéristiques des cellules solaires organiques utilisant une couche tampon d'oxyde de Nickel déposée par PVD à différent taux d'oxygène dans le plasma et à courant de décharge de 50mA. On observe que les paramètres de nos cellules sont trop affectés .En fait on a un mauvais rendement à faible taux d'oxygène, Ces mauvais résultats obtenus par rapport à ceux de la référence peuvent être dus à la structure des films de NiO déposés à faible taux d'oxygène qui tendent à se rapprocher de la stœchiométrie. Dans ce cas, les films sont à faible contenu en ions Ni⁺³ qui sont responsable de la nature de conduction de type p. Par conséquent, les porteurs de charges (trous) sont faibles et la réponse des cellules est médiocre. Par ailleurs les performances de nos cellules sont en bon accord avec celle de la référence au fur et à mesure que l'on augmente le pourcentage d'oxygène réactif. La couche mince de NiO déposée dans cette zone tend beaucoup plus vers un film sous stœchiométrie Ni_{1-x}O, dû à la présence des espèces d'hydroxyle présentes dans la surface oxydée [16].

NiO	Réf PEDOT/PSS	Courant de décharge 50mA avec un taux d'oxygène de 7,7%			
		Epaisseur (nm)			
		5	10	15	20
Voc (mV)	611	484.3	518.0	427.6	519.3
Jsc (A/cm ²)	9.23	9.60	8.58	7.13	8.26
FF(%)	66.19	49.2	51.24	38.25	61.33
Rendement (%)	3.73	2.29	2.28	1.17	2.63

Tableau III.5 Caractéristiques des cellules solaires organiques avec couche tampon de NiO.

Le tableau III-5 rassemble les paramètres fondamentaux des cellules photovoltaïques en fonction de l'épaisseur à courant de décharge de 50mA et à 7.7% taux d'oxygène. On remarque qu'à 20nm d'épaisseur de NiO les caractéristiques de nos cellules sont meilleurs par rapport à celles déposés à faible épaisseur .Ils semblerait qu'à faible épaisseur on a une mauvaise structure En fait, au début de la croissance la nucléation n'est pas répartie d'une manière homogène le long de la surface de L'ITO ce qui donne un mauvais contact (une couverture incomplète de la surface).

Références:

- [1] Hao-Long Chen, Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 361–365
- [2] B. Abdallah, C. Duquenne, M.P. Besland, E. Gautron, P.Y. Jouan, P.Y. Tessier, J. Brault, Y. Cordier, M.A. Djouadi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 43 (2008) 309. 5770
- [3] Biesinger, M.C., et al., X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickelmetal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis*, 2009.41: p. 324-332.
- [4] Carley, A.F., S. Rassias, and M.W. Roberts, *Surfaces Sciences* 1983. 135: p. 35.
- [5] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, H. Wang, Y. Liu and B. Guan, *Nanotechnology* 20 (2009) 235701
- [6] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, H. Wang, Y. Liu and B. Guan, *Nanotechnology* 20 (2009) 2357019
- [7] Miller, D.J., M.C. Biesinger, and N.S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, 2002. 33: p. 299.
- [8] M. C. Biesinger, B. P. Payne, Leo W.M. Lau, A. Gerson and R. St. C. Smart, *Surf. Interf. Anal.*, (2008), 41, 324-332
- [9] A. J. Renouprez, P. Fouilloux, J. P. Candy, *Surface Science* 83 (1979) 285 – 295
- [10] J.W. McConkey, C.P. Malone, P.V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy, I. Kanik, *Physics Reports* 466 (2008) 1–1032 Lei Ai, Guojia Fang, Longyan Yuan, Nishuang Liu, Mingjun Wang, Chun Li, Qilin
- [11] Hao-Long Chen, Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 361–365. Sato, H., et al., *Thin Solid Films*, 1993. 236: p. 27.
- [12] Ai, L., et al., *Applied Surface Science* 2008. 254: p. 2401-2405.
- [13] Xuping, Z. and C. Guoping, *Thin Solid Films*, 1997. 298: p. 53.

- [14] Zhou, Y., Y. Geng, and D. Gu, *Materials Letters* 2007. 61: p. 2482-2485.
- [15] Yang, J.-L., Y.-S. Lai, and J.S. Chen, *Thin Solid Films*, 2005.488: p. 242 - 246.
- [16] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115
- [17] Karpinski, A., Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques, in Institut des matériaux de Jean Rouxel (IMN). 2011, Des sciences et des techniques: Nantes. p. 186.
- [18] Messier, R., et al., *J. Vac. Sci. Technol. A2*, 1984: p. 500.
- [19] Anthony, S.P., J.I. Lee, and J.K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 2007. 90: p. 103-107.
- [20] Kitao, M., et al., *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 1994. 33: p. 6656.
- [21] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D.L. Carroll, *Applied Physics Letters*, 2005, 87(8), p. 1-3
- [22] Mark T. Greiner, Michael G. Helander, Zhi-Bin Wang, Wing-Man Tang, and Zheng-Hong Lu, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 19777–19781

Conclusion générale :

Dans ce travail nous avons étudié des propriétés physico chimiques des couches mince d'oxyde de Nickel déposées par pulvérisation magnétron réactive(DC) à partir d'une cible pur de Nickel (99,99%).En effet les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces d'oxyde de nickel préparées par pulvérisation magnétron DC dans une atmosphère réactive composée d'argon et d'oxygène pur d'une cible de Nickel ont été étudiées. Nous avons mis en évidence l'influence de la tension de la cathode en fonction du taux d'oxygène dans le mélange gazeux et du courant de décharge sur les propriétés physiques et chimiques des couches minces.

L'objectif de ce mémoire était d'améliorer les performances des cellules solaires organiques à travers l'utilisation d'une couche tampon inorganique comme couche collectrice sélective à l'interface ITO / couche active dans la cellule photovoltaïque qui peut s'avérer comme une solution prometteuse. Notre choix s'est donc porté sur l'oxyde de Nickel qui est un semi-conducteur de type P déposé par PVD sur les électrodes.

Nous avons pu montrer que l'optimisation des paramètres expérimentaux a permis d'obtenir des films de bonne qualité cristalline et de composition chimique proche de la stœchiométrie. Il a été constaté que l'effet de la tension de décharge, le taux d'oxygène réactif et la pression d'argon sont des paramètres clés pour un tel résultat. En effet, la structure des films de NiO s'avère cristalline, au fur et à mesure qu'on augmente le taux d'oxygène dans la décharge, avec un passage d'une direction préférentielle de (111) à (200). Concernant les films minces d'oxyde de nickel déposés à différents courant de décharge, nous avons pu mettre en évidence l'effet de la caractéristiques tension/pourcentage d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques de NiO. Il est sur stœchiométriques dans la zone III (forte pression d'oxygène) et proche de la stœchiométrie au maximum en valeur absolue de la tension de décharge. Il faut également noter que les propriétés optiques des couches de NiO sont influencées par cette caractéristique, les films déposés au maximum de la tension de décharge (valeur absolue) de la zone II sont transparents et intéressent dans notre étude. Le gap optique mesuré est de l'ordre de 3,8 eV, résultat communément trouvé par d'autres auteurs. Les recuits réalisés sur ces films ont montré que dès 400°C ils devenaient tous transparents avec une transmittance supérieure à 80% dans le domaine visible, quelle que soit leur composition initiale, tout en gardant une orientation préférentielle représentative de leur teneur en oxygène initiale. Enfin,

Conclusion générale

l'ensemble des résultats trouvés au cours de cette étude nous ont permis d'aborder dans des conditions favorables pour la mise au point des conditions expérimentales d'élaboration de cellules photovoltaïques hybrides utilisant l'oxyde de Nickel comme couche tampon à l'interface ITO/Couche active organique. Les caractérisation de leur réponse $I=f(V)$ et de leur efficacité ont été étudié .Nous avons pu ainsi augmenter le courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement des cellules réalisées dans les deux configurations en utilisant les deux types de cellules organique **P3HT** \ **PCBM** comme couche active. En conséquence, des résultats préliminaires encourageants sur ces cellules ont été trouvés en variant l'épaisseur de la couche tampon de NiO. La couche inorganique utilisée a un effet bénéfique sur les performances photovoltaïques des cellules solaires organiques étudiées. En effet, ces premières mesures des caractéristiques des cellules solaires sont très prometteuses.

Enfin, les différents enseignements tirés de cette étude montrent clairement que des progrès décisifs dans la conversion photovoltaïque organique-hybride devraient pouvoir être accomplis grâce à une démarche concertée associant la chimie de synthèse, la science des matériaux et la technologie des composants.