



HAL
open science

Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse

Alexandre Ma

► **To cite this version:**

Alexandre Ma. Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066475 . tel-01294541

HAL Id: tel-01294541

<https://theses.hal.science/tel-01294541v1>

Submitted on 29 Mar 2016

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Écoles doctorales

Génie des Procédés et Technologies Avancées (ED 390)

Sciences Mécaniques, Acoustique, Électronique et Robotique de Paris (ED 391)

Institut de Recherche de Chimie Paris – Équipe Procédés, Plasmas, Microsystèmes

Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque

Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse

Par Alexandre MA

Spécialités : Chimie – Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2015

Devant un jury composé de :

Rapporteur	M. ECHEGUT Patrick	<i>DR CNRS, Université d'Orléans</i>
Rapporteur	M. VARDELLE Michel	<i>Professeur, Université de Limoges</i>
Examinateur	M. DA COSTA Patrick	<i>Professeur, UPMC</i>
Examinateur	M. LINCOT Daniel	<i>DR CNRS, IRDEP – Chimie ParisTech</i>
Directeur de thèse	M. MORVAN Daniel	<i>Professeur, Chimie ParisTech</i>
Encadrant	M. ROUSSEAU Frédéric	<i>Maître de Conférences, Chimie ParisTech</i>
Encadrante	Mme DONSANTI Frédérique	<i>Ingénieure Chercheuse, IRDEP – EDF</i>
Invitée	Mme SIDAT Patricia	<i>Ingénieure, ADEME</i>
Invité	M. TATOULIAN Michael	<i>Professeur, Chimie ParisTech</i>

*À mes Grands-Parents,
Marie et Min Yuan,
Marthe et Raymond
Et mes Parents,
Yolande et Élie*

« - Demande moi ce que tu veux, je te le donnerai.

- Tiens-toi un peu à l'écart de mon Soleil.

- N'as-tu pas peur de moi ?

- Qu'es-tu donc ? Un bien ou un mal ?

- Un bien.

- Qui donc pourrait craindre le bien ?

- Si je n'étais pas moi, je voudrais être toi. »

Conversation entre toi et moi

« Quelle est de toutes les choses du monde la plus longue et la plus courte, la plus prompte et la plus lente, la plus divisible et la plus étendue, la plus négligée et la plus regrettée, sans qui rien ne peut se faire, qui dévore tout ce qui est petit et qui vivifie tout ce qui est grand ? »

– Le Grand Mage de Babylone, « Z. ou la D. » de V. –

Et combien savent que ma relation avec est compliquée ?

L'important c'est de savoir tourner la page pour avancer, lire entre les lignes tracées pour comprendre, bien choisir les mots pour interpréter et suivre à la lettre ces instructions pour ne pas sombrer.

17, 4, 3, 1/5

21, 8, 10, 4/6

61, 26, 8, 4/10

153, 9, 5, 4/4

106, 19, 1, 1/5

162, 2, 4, 2/5

162, 2, 4, 1/5

162, 2, 4, 3/5

21, 8, 12, 1/7

131, 1, 15, 1/3

76, 13, 4, 1/1

75, 11, 14, 3/7

162, 2, 4, 5/5

162, 2, 4, 4/5

147, 11, 13, 1/7

205, 21, 1, 6/8

205, 21, 1, 5/8

205, 21, 1, 4/8

21, 17, 8, 3/9

REMERCIEMENTS

Remercier est une chose que l'on fait quotidiennement sans pour autant s'en rendre compte : un réflexe inconsciemment sincère ou involontaire. Alors, quand il s'agit d'y réfléchir, voilà que les intentions semblent vouloir être les plus sincères tout en faisant attention de n'oublier qui que ce soit qui ait participé, de près ou de loin, à l'accomplissement de cette étape importante qu'est le doctorat.

En premier lieu, je tiens à remercier les rapporteurs, M. Patrick ECHEGUT et M. Michel VARDELLE, ainsi que les examinateurs, M. Patrick DA COSTA, en tant que président du jury, et M. Daniel LINCOT, d'avoir accepté de consacrer du temps pour juger ce travail.

Mes remerciements vont naturellement à M. Daniel MORVAN que j'ai tout d'abord suivi tout au long du Master Ingénierie Chimique et par la suite en thèse. Parmi les professeurs rencontrés au cours de ce Master, c'est auprès de lui que je me suis tourné pour m'aider à trouver un stage. Il m'a ensuite fait confiance en m'accueillant au LGPPTS, en tant que directeur de laboratoire, et surtout en devenant mon directeur de thèse. Et je n'oublierai jamais cette cérémonie de remise des diplômes du Master où il m'a rendu fier. Au cours de la thèse, il a toujours fait en sorte d'être présent pour les personnes qu'il encadre, à la fois strict, accessible et de bons conseils. Et le breton au sang chaud qu'il est a su garder confiance et surtout patience avec moi. Merci pour la montre !

Ensuite je remercie M. Michael TATOULIAN, chef d'équipe actuel du laboratoire 2PM, anciennement LGPPTS, précédé par M. Daniel MORVAN. Malgré les changements au sein du laboratoire et de l'ENSCP, il a su gérer tant bien que mal les différentes thématiques de notre équipe. N'étant pas directement rattaché directement à lui, je le remercie de m'avoir fait confiance dans les différentes tâches entreprises dans le laboratoire, et bien-sûr d'avoir participé à mon jury en tant qu'invité.

Rien...Mais rien n'aurait pu se faire sans Mme Frédérique ROUSEAU. Euh...je veux dire M. Frédéric ROUSSEAU ! Notre histoire commença par un mail de sa part reçu le jour même après avoir eu une réponse négative pour un stage M2. Coïncidence ? Un signe ? Le destin ?... Bref, il me proposait un stage de 6 mois et le lendemain j'allais le rencontrer le 5

janvier 2012. Je commençais début février et c'est en mars qu'il m'a demandé si je voulais continuer en thèse sachant que le dossier ADEME devait être soumis avant la fin du mois... j'ai accepté ! Depuis il m'a toujours gardé sous son fusil d'assaut...euh, son aile... Il a été présent, patient, rassurant, inspirant, motivant, optimiste, un exemple à suivre...sauf au niveau de son accent asiatique et des surnoms qu'il donne... Merci pour ces trois ans et demi, Tata ! Cependant il n'a pas été tout seul à m'avoir encadré. Je remercie Mme Patricia SIDAT, très présente et impliquée, qui m'a suivi un moment de la maternité mais aidée par M. Yvonnick DURAND. Et bien évidemment je remercie Mme Frédérique DONSANTI qui m'avait déjà encadré au cours de mon stage M1. Malgré la distance et ses différentes responsabilités à l'IRDEP, elle a toujours été soucieuse de mon avancement. Et de tous mes encadrants, je pense que c'est celle que j'ai le plus frustré mais elle m'a toujours soutenu. Merci !

Individuellement il sera trop long de remercier tous les membres du LGPPTS/2PM que j'ai côtoyé durant ma thèse : Jacques AMOUROUX, Siméon CAVADIAS, Stéphanie OGNIER, Cédric GUYON (Merci pour ta patience et ta bonne humeur quand tu es de bonne humeur ^^), Isabelle MABILLE (pour les anecdotes), Fatiha ABDENNEBI, Laurence BONNET, Willy MORSCHEIDT, Jérôme PULPYTEL, Farzi AREFI-KHONSARI (pour les brèves de bureau), Malek BENMANSOUR (Merci de ne pas m'en avoir voulu de ne pas t'avoir choisi pour la thèse ;)), Olivier CARTON, Houssam FAKHOURI, Alibi BAITUKHA, Wilson SMITH, Guillaume SCHELCHER, Axelle QUINSAC, Kévin CROUÉ, Mehdi ZEKRI, Wael ABOUSSAOUD (pour ton honnêteté), Abdulkader ALBARAZI (pour avoir perdu au billard), Daniela D'Elia (pour les conseils de jeune maman), Dalila CHILI, Redouane GHEZZAR (pour ton intégrité et l'article ^^), Djakaou, Jeanne, Papken, Simon, Dhia (Merci pour ta capacité à détendre l'atmosphère), Abhay (be brave), Sara, Thierry, Rafik (Merci d'avoir été là dans le bureau, en conf, toujours solidaires), Olivier (Merci pour ta bienveillance et ton soutien quand j'en avais besoin), Bradley, Maxime (mange donc un ostie de char de marde et gros becs à ta famille), Xi, Ines, Magdalena, Mengxue (ma successeuse ATCP), Erick (Pinche gracias a existir), Elizabeth, Charlotte, Julien, Jonathan (courage pour boudin créole haha). Et un grand MERCI à Diane en qui j'ai trouvé un soutien (même si avec son gabarit ça ne paraît pas évident), une amie.

Maintenant au tour des personnes que j'ai rencontré à l'IRDEP : Mathieu VERSAVEL, Daniel LINCOT, Claire VIALETTE, Mireille OWONA NGONO (Merci pour le côté administratif), Marie JUBAULT (Merci pour les grosses gouttes), Benoit ROMAN, Samuel

RIVES, Romain BODEUX (Merci pour la DRX), Stephan BORENSZTAJN (Merci pour les moments tranquilles passés au MEB), Laurent MICHELY (co-squatteur de pot ^^), Nicolas LOONES (Merci pour ta gentillesse), Enrique LEITE (pour les caracs de cellules), Pascal GENEVEE (Merci pour ton encadrement en M1 et tes blagues, je pense avoir pris exemple sur toi ;)), Cathy BUGOT (co-padawan), Jorge POSADA, Torben KLINKERT, Jean RODIERE, Thibaud HILDEBRANDT (Merci ou pas d'avoir aidé pour ton pot de thèse ^^), Sébastien JUTTEAU (co-bureau du bâtiment K), Solange TEMGOUA (co-Ademienne), Fabien MOLLICA, Gilbert HAJJE, Amélie VENEROSY (Gasy power), Angelica THOMERE.

Et sans oublier la Team IRDEP 2011, Serena et Fabien. Merci à vous deux, sans vous j'aurais été perdu à l'IRDEP.

Non ce n'est pas encore fini ! J'ai croisé pas mal de personnes durant ces trois ans, avec qui j'ai sympathisé et qui ont rendu mon quotidien agréable telles que Bruno PELAT (MacGyver), Nathalie OUVRY (Merci pour tous les remboursements), Julien SANGRELAT, Ali, Didier, Gilles MERESSE, Patrick GUEZZO, Abdelila, Gewaw, Francine, Michel MINIER (Pile Duracell). Merci à Guillaume (Pipich), Karmel, Julia, Zuzana, Shadi, Emna, Marion, Rémi, Elise, Oumaïma, Stéphanie, Amandine, Fabien. Merci à la relève de l'ATCP : Benoît, Caroline, Paul, Jinlei. Merci aux membres de Doc'Up : Déborah, Jean, Quentin, Clément, Sandra, Olivier, Marie-Charlotte. Et aux membres d'autres assos : Joris, Omar, Caroline, Marielle, Marine, Claire, Cécile, Loïc, Guillaume. Merci à Renaud, Clara, Hubert et d'autres qui m'ont fait passé de bons moments aux colloques ADEME. Et je remercie aussi mes stagiaires sans qui je n'aurais pas pu procrastiner tranquillement : Chloé, Louis Christian, Julien, Fiona (my star-giaire) et Kaichen (ma cousine).

Trop de noms, ça en devient lassant je sais...mais je ne peux pas ne pas remercier ceux qui suivent. Merci à mes collègues de l'ATCP sans qui je n'aurais pas passé de soirées à nettoyer la K-fet : Federico, Guillaume, Camille, Hélène, Vusal. Merci aux personnes que j'ai rencontré et avec qui j'ai gardé contact durant la fac : Ghassen, Sonja (Kolega), Youssef, Laura, Louise, Thomas, Nadège, Lucile, Giliane et Tom. Et je remercie mes amis de lycée : Ludwig, Igor, Laetitia, Clarisse, Morgan, Paul-Emmanuel et Alexis.

Surtout je tiens à remercier toute ma Famille et particulièrement ma mère.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	17
CHAPITRE I – ÉTAT DE L’ART SUR L’ÉLABORATION DE COUCHES FENÊTRES DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES EN COUCHES MINCES.....	21
1.1 Contexte de l’étude	23
1.1.1 Chronologie du Soleil au photovoltaïque	23
1.1.2 L’essor technologique des cellules photovoltaïques	25
1.2 Les cellules photovoltaïque de type CIGS [11].....	28
1.2.1 Principe de fonctionnement d’une cellule photovoltaïque	28
1.2.2 Composition d’une cellule photovoltaïque de type CIGS.....	32
1.3 L’oxyde de zinc en couches minces	35
1.3.1 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs.....	35
1.3.2 Caractéristiques et propriétés de l’oxyde de zinc	37
1.3.2.1 Propriétés structurales	37
1.3.2.2 Propriétés optiques	38
1.3.2.3 Propriétés électriques	38
1.3.2.4 Propriétés électromécaniques	39
1.3.3 Les applications du ZnO en couche mince.....	40
1.3.4 La couche fenêtre d’une cellule de type CIGS.....	41
1.4 Élaboration de couches minces d’oxyde de zinc pour l’application en couche fenêtre	42
1.4.1 Présentation des techniques en voie humide	42
1.4.1.1 Sol-gel	42
1.4.1.2 Électrodéposition.....	45
1.4.2 Présentation des techniques utilisées en voie sèche	47
1.4.2.1 Pulvérisation cathodique	47
1.4.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur à partir d’organométalliques	48
1.4.2.3 Atomic Layer Deposition	51
1.4.2.4 Ablation laser pulsé	53
1.4.3 Bilan technique sur les procédés	55
1.5 Conclusion du chapitre I	59
CHAPITRE II – PROCÉDÉ PLASMA BASSE PUISSANCE : MATÉRIELS ET OPTIMISATION	61
2.1 Introduction.....	63

2.2	Présentation générale du procédé plasma basse puissance.....	63
2.2.1	Procédés plasmas présents et étudiés au laboratoire	63
2.2.2	Exemple de couches d'oxydes obtenues récemment à partir des réacteurs LPPR	68
2.3	Le réacteur LPPR échelle laboratoire développé pour le dépôt des couches minces de ZnO	70
2.3.1	Description détaillée du réacteur employé pour l'étude.....	70
2.3.2	Mode opératoire pour la réalisation d'un dépôt	74
2.4	Présentation succincte des techniques de caractérisation de matériaux retenues pour l'étude	75
2.4.1	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier.....	76
2.4.2	Spectroscopie UV-Visible	77
2.4.3	Diffraction des rayons X	79
2.4.4	Mesures 4 pointes	79
2.4.5	Microscopie électronique à balayage - EDX.....	80
2.4.6	Profilomètre.....	80
2.4.7	Techniques de caractérisation des cellules solaires.....	80
2.4.7.1	Caractéristiques intensité (I) – tension (V)	81
2.4.7.2	Efficacité quantique.....	82
2.5	Premières investigations concernant le dépôt de couches minces de ZnO	82
2.5.1	Dépôts de ZnO avec le réacteur équipé d'une tuyère.....	82
2.5.1.1	Rappel des conditions expérimentales	82
2.5.1.2	Caractéristiques des dépôts obtenus.....	83
2.5.1.3	Composition chimique	85
2.5.1.4	Structure cristalline	87
2.5.1.5	Propriétés optiques	90
2.5.1.6	Propriétés électriques	91
2.5.2	Dépôts de ZnO avec le réacteur sans tuyère.....	92
2.5.2.1	Caractéristiques des dépôts obtenus.....	92
2.5.2.2	Composition chimique	93
2.5.2.3	Structure cristalline	94
2.5.2.4	Propriétés optiques	94
2.5.2.5	Propriétés électriques	95
2.5.3	Conclusion sur la géométrie du réacteur	95
2.6	Optimisation du système d'injection.....	96
2.6.1	Système d'injection initial.....	96
2.6.2	Système d'injection amélioré	98

2.6.3	Système d'injection cloisonné.....	99
2.6.4	Système d'injection optimisé à haut rendement.....	101
2.7	Conclusion du chapitre II.....	102
CHAPITRE III – CHIMIE ET HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR : DIAGNOSTIQUE ET MODÉLISATION..... 105		
3.1	Introduction.....	107
3.1.1	La chimie du plasma.....	108
3.1.2	L'hydrodynamique dans le réacteur.....	109
3.2	Étude de la chimie oxydante du plasma.....	110
3.2.1	Réactions chimiques théoriquement actives dans la décharge plasma.....	111
3.2.2	Spectroscopie d'émission et caractérisation du plasma.....	112
3.2.3	Mesures spectroscopiques – Comparaison des réacteurs avec et sans tuyère.....	113
3.2.4	Estimation des températures électroniques T_e et du gaz T_{rot}	121
3.2.5	Conclusion.....	125
3.3	Étude de l'hydrodynamique du réacteur plasma : diagnostic et modélisation.....	126
3.3.1	Mesure de la vitesse des gouttes.....	126
3.3.1.1	Principe de la vélocimétrie laser.....	126
3.3.1.2	Vitesse des gouttes dans le réacteur vertical avec tuyère.....	127
3.3.1.3	Vitesse des gouttes dans le réacteur vertical sans tuyère.....	129
3.3.1.1	Conclusion.....	132
3.3.2	Calculs du diamètre des gouttelettes à l'aide des données théoriques.....	132
3.3.3	Mesures expérimentales dans le réacteur plasma.....	134
3.3.4	Modélisation COMSOL – Écoulement du fluide.....	135
3.3.4.1	Conditions limites.....	135
3.3.4.2	Résultats.....	139
3.3.5	Simulation SCILAB – Caractéristiques des gouttelettes dans le réacteur.....	142
3.3.5.1	Algorithme de calculs.....	142
3.3.5.2	Résultats et discussion.....	145
3.3.5.3	Conclusion.....	147
3.4	Conclusion du chapitre III.....	148
CHAPITRE IV – ÉLABORATION DE COUCHES MINCES DE ZNO NON DOPÉ ET DOPÉ & RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE CELLULES SOLAIRES 151		
4.1	Introduction.....	153
4.2	Étude paramétrique.....	153
4.2.1	Effet de la concentration en précurseurs.....	154

4.2.2	Étude sur la température du substrat	155
4.2.3	Composition gaz/puissance	157
4.2.3.1	Mode opératoire	158
4.2.3.2	Bande caractéristique du ZnO	160
4.2.3.3	Nitrates/ZnO	160
4.2.3.4	H ₂ O/ZnO	161
5.2.1.1	Conclusion.....	162
4.3	Étude du dopage de type N des couches minces de ZnO.....	163
4.3.1	Principe du dopage à partir d'une solution aqueuse.....	163
4.3.2	À partir de solutions aqueuses concentrées en dopant	165
4.3.3	À partir de particules métalliques.....	167
4.3.4	Effet des précurseurs	170
4.3.5	Effet du post-traitement au plasma hydrogéné.....	172
4.3.5.1	Méthode « 2 étapes ».....	172
4.3.5.2	Méthode « alternée »	173
4.3.6	Recuit.....	174
4.3.7	À partir de nanoparticules de ZnO en suspension	176
4.3.8	Conclusion.....	176
4.4	Élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques de type CIGS.....	177
4.4.1	Validation du i-ZnO par procédé plasma basse puissance	177
4.4.1.1	Premiers rendements	177
4.4.1.2	Caractérisation des cellules	179
4.4.2	Étude sur l'épaisseur de la couche intrinsèque i-ZnO	181
4.4.2.1	Conditions expérimentales	181
4.4.2.2	Caractérisation des cellules	181
4.4.3	La couche fenêtre i-ZnO/ZnO:Al par procédé plasma basse puissance.....	184
4.4.3.1	Mode opératoire	184
4.4.3.2	Caractérisation des cellules	185
4.5	Premiers tests de dépôts avec le pré-pilote industriel.....	186
4.5.1	Description de la preuve de concept menée dans le pré pilote microonde.....	186
4.5.2	Analyses des couches de ZnO obtenues dans le pré-pilote	188
4.6	Étude du coût de fabrication des dépôts de ZnO à l'échelle laboratoire.....	192
4.6.1	Introduction	192
4.6.2	Coût de la solution de précurseurs	192
4.6.3	Consommation du générateur en électricité et en eau	193

4.6.4	Consommation en gaz plasmagène	194
4.6.5	Entretien courant de l'installation	194
4.6.6	Cas du recuit thermique post dépôt	195
4.6.7	Calcul du coût de fabrication des dépôts de ZnO dopés et non dopé.....	196
4.6.8	Conclusion.....	200
4.7	Conclusion du chapitre IV	200
	CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES	203
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	209

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un monde où la pollution et le changement climatique commencent à interpeler de plus en plus la société moderne, le photovoltaïque s'insère bien comme alternative intéressante de par sa ressource inépuisable d'énergie qu'est le Soleil. C'est pourquoi depuis les années 2000s, une forte vague d'intérêt et d'innovation a conduit à la mise en œuvre de nombreux projets de recherche dans ce domaine. De plus la crise économique ne nous permet plus de gâcher les ressources d'énergie. C'est dans ce contexte que nous nous proposons de développer et d'optimiser une nouvelle technique de dépôt appliquée, pour les cellules solaires. L'objectif ici est de baisser leur coût de production des cellules et donc de pouvoir donner l'opportunité de rendre le photovoltaïque plus compétitif vis-à-vis des autres sources d'énergie.

Le premier chapitre introduit le contexte de ce projet de recherche. Un léger historique retrace l'évolution de la maîtrise sur le soleil jusqu'à l'intérêt grandissant sur le photovoltaïque. Nous avons abordé le fonctionnement des cellules solaires et décrit plus spécifiquement les cellules photovoltaïques en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Après s'être focalisé sur la couche fenêtre des cellules CIGS, nous avons présenté les différentes propriétés, caractéristiques et autres applications de l'oxyde de zinc ZnO . Nous avons conclu ce chapitre par une comparaison des différents procédés, utilisés pour l'élaboration de ZnO en couches minces. Le but est de souligner ce que cette nouvelle technique présentée ici, est susceptible d'apporter pour la réalisation des couches de ZnO .

Le deuxième chapitre présente justement ce procédé plasma basse puissance (ou réacteur LPPR) et les techniques de diagnostic des matériaux et du plasma utilisées au cours de ce projet de recherche. Le réacteur LPPR transforme chimiquement à basse puissance des précurseurs aqueux type nitrates en couches minces d'oxyde de type ZnO . Nous y détaillons la structure, la composition et le fonctionnement du réacteur. De plus nous présentons les premières investigations sur la faisabilité du dépôt de ZnO menant ainsi aux modifications et optimisations lancées sur le réacteur. Une partie sur l'optimisation du système d'injection montre la grande importance de cette composante qui est essentielle pour le meilleur fonctionnement du procédé.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de la chimie et de l'hydrodynamique du réacteur plasma. Tout d'abord nous avons exploré la chimie, et plus particulièrement la chimie du plasma qui est un domaine assez complexe. Nous avons étudié ce milieu réactif en

déterminant l'apparition et la présence des différentes espèces au sein de la décharge plasma. Nous avons aussi quantifié et modélisé les processus de transfert de matière opérant dans le réacteur en étudiant la dynamique des fluides dans la procédure d'injection des précurseurs pour former le ZnO. Le couplage diagnostic/modélisation a permis en particuliers de mieux comprendre le devenir des nitrates injectés dans le réacteur.

Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur l'élaboration des dépôts de ZnO en couche mince et les rendements sur les cellules photovoltaïques réalisées. Nous avons présenté différentes études paramétriques qui influent sur la qualité des couches. Nous nous sommes attardés sur le dopage de type *N* du ZnO dans le but de pouvoir réaliser une couche fenêtre complétée par le procédé LPPR. Nous avons réalisé plusieurs investigations sur les méthodes permettant l'activation du dopage. En parallèle nous avons réalisé des cellules solaires afin de vérifier la qualité de nos couches obtenues et nous avons reporté leurs performances. En fin de thèse nous avons également testé l'élaboration de couches de ZnO dans un réacteur plasma opérant sur le même principe mais à l'échelle pré-pilote industriel. Nous avons conclu ce chapitre par une étude de coût sur la fabrication de ces couches fenêtres par le réacteur LPPR dans le but d'estimer l'intérêt économique de ce nouveau procédé dans le marché du photovoltaïque.

Nous concluons ce *manuscrit* (tapuscrit) en résumant succinctement les résultats obtenus et en ouvrant de nouvelles idées ou hypothèses pour les perspectives à entreprendre.

**CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART SUR
L'ÉLABORATION DE COUCHES FENÊTRES DANS
LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES EN
COUCHES MINCES**

1.1 Contexte de l'étude

1.1.1 Chronologie du Soleil au photovoltaïque

Le soleil a suscité beaucoup d'admiration, d'adoration et d'intérêt au cours des siècles. En Grèce antique, l'énergie du Soleil fut utilisée pour la première fois, lors de la cérémonie d'ouverture des premiers Jeux Olympiques de 776 av. J.-C. à Olympie, pour allumer la flamme olympique au centre d'un récipient appelé *skaphia*, l'ancêtre du miroir parabolique [1]. Quelques siècles plus tard, Archimède utilisa les rayons du Soleil comme armes de défense en créant des miroirs ciblant les voiles des navires ennemis afin de les enflammer.

Du XVIème au XVIIIème siècle, une ère emplie d'inventions commença par l'idée d'un concentrateur solaire de Léonard de Vinci. S'ensuivit la construction d'une pompe solaire par Salomon de Caus, d'un miroir ardent par Georges-Louis Leclerc, ainsi que d'un four solaire par Lavoisier pour la fonte de différents métaux [2].

La pile de Volta en 1800 amorça la révolution électrique durant le XIXème siècle. Et c'est en 1839 que l'énergie photovoltaïque fut découverte par Alexandre Edmond Becquerel. En 1887, Hertz présenta cet effet de conversion de la lumière en électricité. Par la suite, Einstein expliqua le principe de l'effet photoélectrique (base de l'effet photovoltaïque) durant son *annus mirabilis* (1905), ce qui lui valut le prix Nobel de Physique en 1921 [3], [4]. Malgré ce bouleversement dans les fondements de la Physique moderne, le XXème siècle a fait place à l'industrialisation du pétrole. Cette ressource abondante et bon marché, à l'époque, suscita un plus grand intérêt scientifique et géopolitique.

Le développement de la technologie photovoltaïque fut ralenti. Il a fallu attendre 1954, dans les laboratoires Bell aux États-Unis, pour observer une première cellule photovoltaïque à haut rendement de 6 % à base de silicium. En cette période, le photovoltaïque fut utilisé principalement dans le domaine spatial.

Dès les premiers chocs pétroliers de 1973 et 1979, la prise de conscience de varier les sources d'énergies accentua la recherche dans les énergies alternatives. De plus la raréfaction et la hausse des prix des énergies fossiles dans les années 2000 ont relancé un intérêt mondial en faveur des énergies renouvelables pour la production d'électricité.

La figure 1 schématise la comparaison des apports énergétiques des ressources non renouvelables (pétrole, gaz naturel, charbon et nucléaire), ainsi que celui du Soleil reçu par la Terre en un an, avec la consommation annuelle mondiale en énergie par la planète. Actuellement notre demande en énergie épuise les réserves mondiales : la durée de vie du

pétrole est estimée à 53 ans, celle du gaz naturel à 55 ans, le charbon à 113 ans et l'uranium à environ 100 ans. En revanche le Soleil sera présent pour encore une dizaine de milliard d'années, tandis que l'énergie solaire annuelle reçue à la surface de la Terre représente plus de dix milles fois la consommation mondiale annuelle en énergie. Ceci en fait donc une ressource inépuisable à l'échelle humaine.

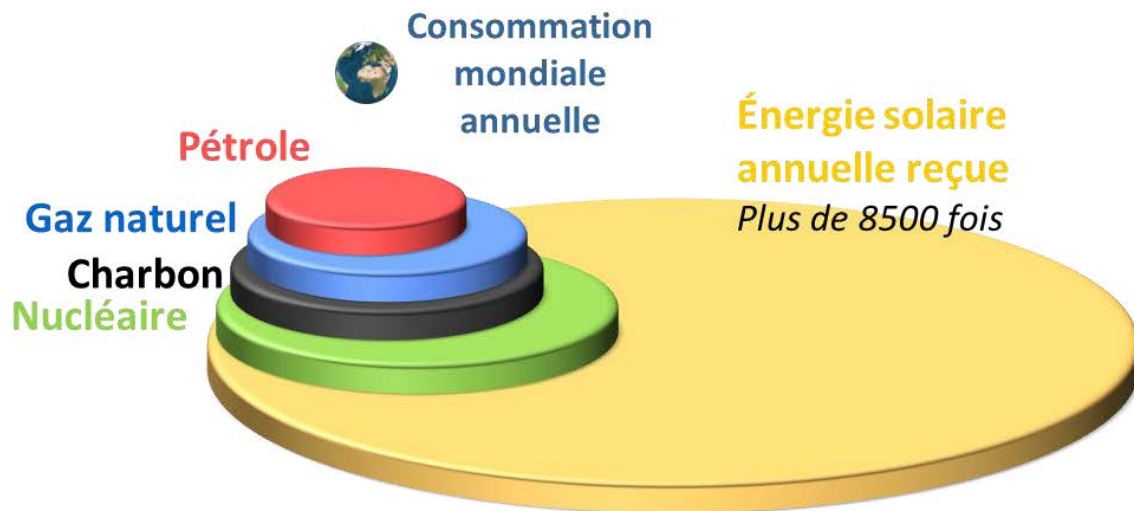


Figure 1 : Comparaison des apports énergétiques des principales ressources non renouvelables et du Soleil avec la consommation en énergie mondiale annuelle.

La figure 2 montre, pour les années 2000 à 2015, l'évolution du prix du baril de pétrole ainsi que celle de la puissance photovoltaïque mondiale installée. Ces évolutions nous permettent de mettre en avant l'essor du photovoltaïque. En 2007, le prix du pétrole a triplé par rapport à 2000, ce qui a amorcé la volonté d'installer plus de parcs photovoltaïques. Un an après, le 3^{ème} choc pétrolier confirmant l'inquiétude générale sur la dépendance au pétrole et lança l'envol des installations de puissances photovoltaïques dans le monde entier. En plus du réchauffement climatique et de différents événements non négligeables tels que l'accident nucléaire de Fukushima en 2011, la transition énergétique est rentrée définitivement dans les mœurs internationales (et encore de nos jours). D'ailleurs en France, la mi-Avril 2015, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) présenta les conclusions d'une étude estimant que l'électricité pourrait provenir à 100 % des énergies renouvelables en 2050. C'est pourquoi le photovoltaïque nécessite un fort investissement social, productif et surtout financier.

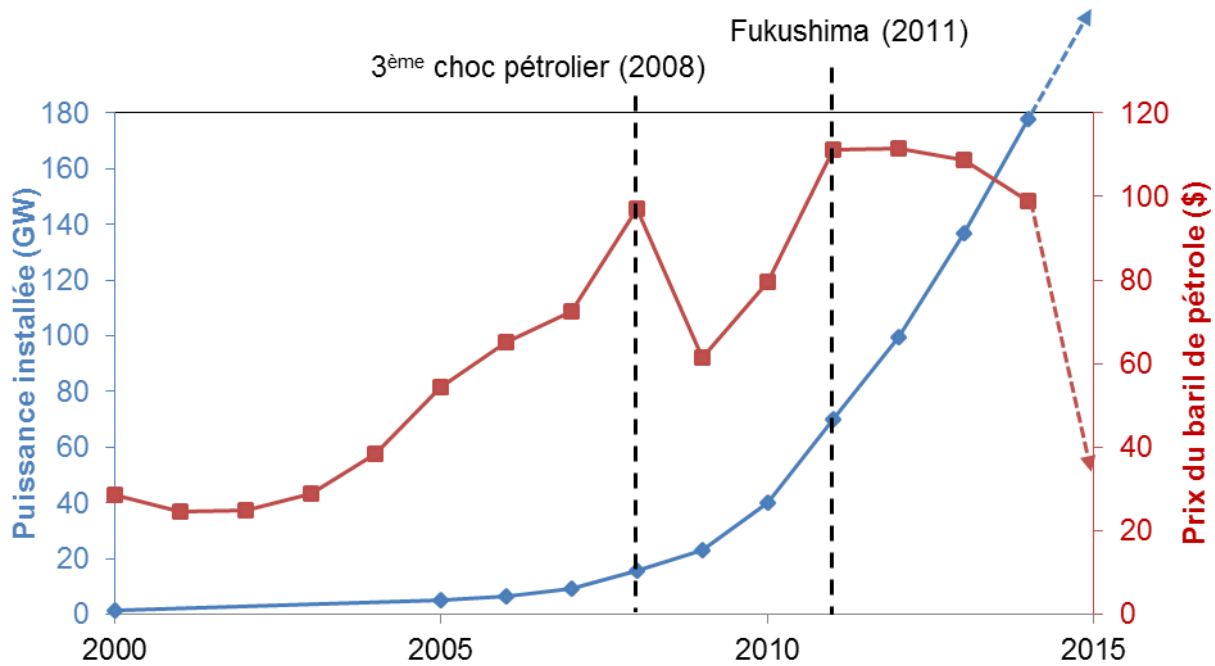


Figure 2 : Évolution du prix du baril de pétrole et de l'installation de puissance photovoltaïque dans le monde de l'an 2000 à nos jours [5].

1.1.2 L'essor technologique des cellules photovoltaïques

La recherche et développement sur les cellules PV a fortement contribué à ce regain d'intérêt pour le photovoltaïque. La diversité des technologies photovoltaïques a permis d'élargir le champ d'application des cellules PV.

La figure 3 présente l'évolution, du milieu des années 1970s à aujourd'hui, des différentes technologies de cellules photovoltaïques, et rapporte l'émergence de certaines [6]. Les cellules à très haut rendement, représentées en violet, se distinguent par une structure à multijonction leur permettant d'atteindre des rendements de 31 à 46 % en laboratoire [7]. On note également que les cellules à base d'arséniure de gallium GaAs à simple jonction présentent des rendements élevés compris entre 27,5 et 29 % [8]. Leur haute efficacité ainsi que leur coût élevé les prédestinent aux applications spatiales.

Les cellules à base de silicium cristallin (mono- ou poly-), représentées en bleu, sont la technologie qui domine le marché mondial du photovoltaïque avec plus de 80 % de cellules produites. Cette domination est due à l'abondance du silicium sur Terre (2^{ème} élément constituant la croûte terrestre). Les panneaux dans le commerce présentent un rendement moyen de 15 % et celui des cellules en laboratoire est compris entre 20 et 28 %. Les plaques de silicium utilisées pour les cellules ont une épaisseur d'environ 200 μm et sont obtenues par découpe de bloc ce qui crée des pertes de matière assez conséquentes.

Afin de réduire ces pertes et donc les coûts, la technologie des cellules en couches minces, représentée en vert, s'est développée en parallèle. Ces cellules, dont l'épaisseur est réduite à environ 2 μm , présentent aujourd'hui des rendements comparables aux cellules épaisses à base de silicium cristallin, compris entre 21,5 et 23,3 % en laboratoire [9]; à noter que les dispositifs en couches minces à base de silicium amorphe ne dépassent pas la valeur de rendement de 14 % [10]. Cependant à l'échelle du module, les performances sont encore à améliorer par rapport au Si, c'est pourquoi des recherches sont encore nécessaires. L'intérêt des cellules photovoltaïques en couches minces se caractérise par le fait d'utiliser des semi-conducteurs tels que le tellure de cadmium CdTe ou le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, noté CIGS. Ces matériaux demandent moins de matières premières ce qui permet de réaliser des économies sur la consommation en précurseurs solides, liquides ou gazeux. De plus la finesse des couches permet d'élargir le domaine d'application du photovoltaïque en ayant la possibilité de réaliser des cellules sur des substrats souples, courbés, voire des substrats à géométrie complexe. Le bémol est que l'indium In et le gallium Ga sont des éléments rares, donc coûteux, ce qui amène actuellement à des projets cherchant à les remplacer ou à réduire l'épaisseur de l'absorbeur CIGS.

Plusieurs filières émergentes, représentés en rouge, ont été créés dans le but d'explorer les nouvelles possibilités technologiques pour être plus compétitif : développer des cellules organiques, à colorant ou tandem, d'étudier de nouveaux alliages de matériaux tel que le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ou les matériaux de structure pérovskite etc... Et différentes études prometteuses sont lancées afin d'améliorer les rendements : améliorer la synthèse de l'absorbeur CIGS, réduire son épaisseur, concentrer la lumière incidente sur la cellule par des lentilles optiques...

Actuellement, la recherche sur les cellules solaires de type CIGS se focalise particulièrement sur la qualité de l'absorbeur donnant le meilleur rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité. Cependant, avant d'obtenir un matériau efficace, une multitude d'études ont dû se faire sur la faisabilité du matériau par différentes techniques de dépôt, d'où l'importance du développement et de l'optimisation de ces procédés dans le domaine du photovoltaïque.

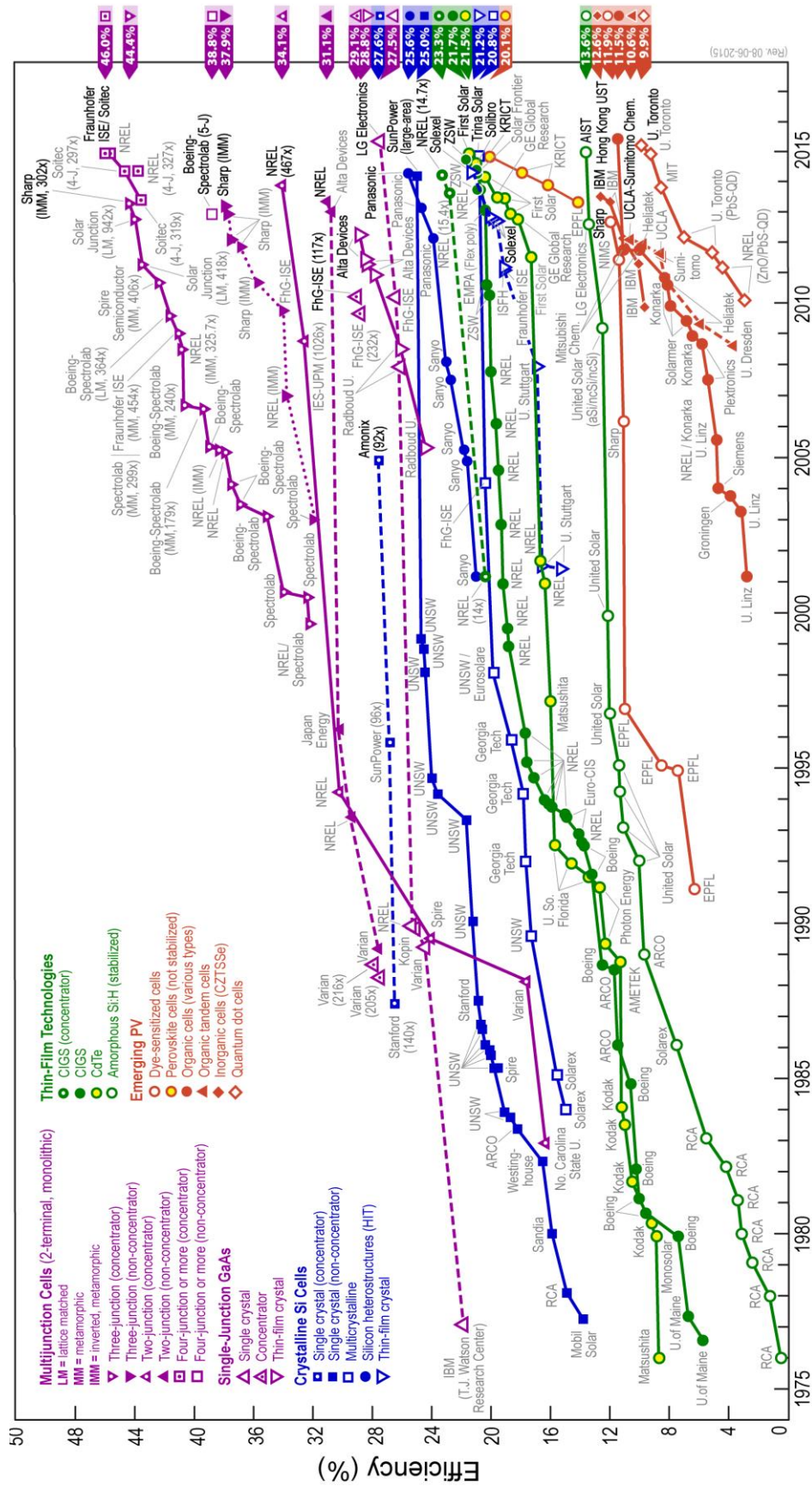


Figure 3 : Évolution des records mondiaux du rendement de conversion des différentes technologies de cellules photovoltaïques de 1976 à nos jours [6].

1.2 Les cellules photovoltaïque de type CIGS [11]

Comme évoqué précédemment, les cellules solaires qui dominent le marché du photovoltaïque sont à base de silicium monocristallin et polycristallin et présentent une épaisseur de l'ordre de 200 μm . Les cellules CIGS sont quant à elles réalisées en couches minces de l'ordre de 1 à 5 μm ce qui réduit leur coût de production. La quantité de matière (précurseurs) ramenée à l'unité de surface est donc près de 20 fois inférieure à celle du silicium. Il s'agit maintenant de mettre en œuvre des procédés qui conduisent à des coûts du Watt/crête également inférieurs à ceux du silicium.

1.2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Durant l'année 1839, un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel s'essayait à éclairer une électrode métallique plongée dans un électrolyte et observa l'apparition d'une tension électrique. Il venait de mettre en évidence l'effet photovoltaïque, la conversion de la lumière en électricité. Mais c'est seulement au début des années 1950 qu'apparaissent les premiers panneaux photovoltaïques à base de silicium.

La constitution théorique d'une cellule photovoltaïque est un ensemble de semi-conducteurs formant une jonction P - N . Un semi-conducteur est un matériau pouvant conduire l'électricité grâce à la faible valeur de bande interdite (énergie du gap E_g de 1 à 4 eV environ) séparant la bande de valence et la bande de conduction. Le passage d'un électron, d'un état fondamental à un état excité, soit la création d'une paire électron-trou, se fait donc plus facilement lorsque l'énergie reçue est supérieure ou égale au gap ($E \geq E_g$). Un semi-conducteur est de type P lorsque la concentration des trous positifs est plus élevée que celle des électrons, ce qui abaisse le niveau de Fermi. Il est de type N lorsque ce sont les électrons les porteurs de charges majoritaires, entraînant le rapprochement du niveau de Fermi à la bande de valence. La figure 4 montre la structure de bandes de chaque type de semi-conducteurs.

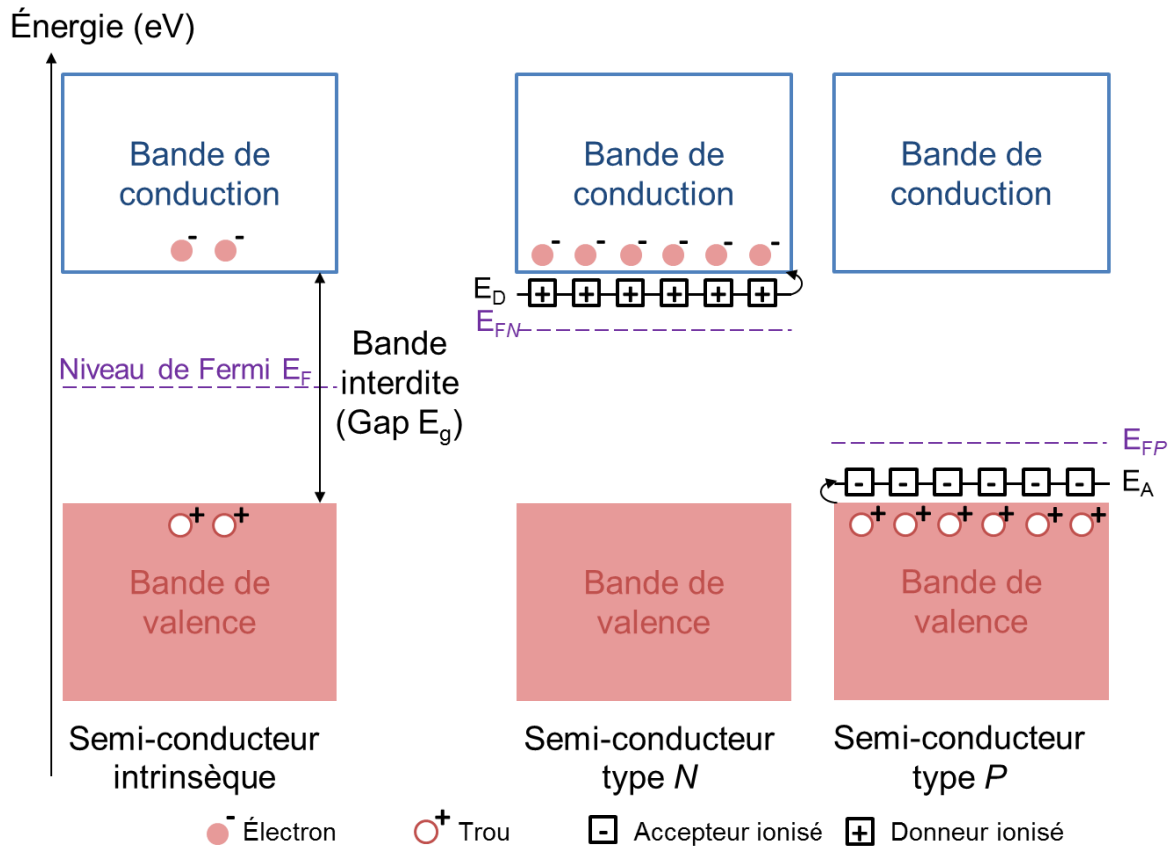


Figure 4 : Structures de bandes des différents types de semi-conducteurs.

La jonction P - N (ou N - P) se forme lorsque l'on met en contact deux semi-conducteurs de types différents. Au contact des deux matériaux, les porteurs de charges majoritaires de chacun (les électrons du côté N et les trous du côté P) diffusent de part et d'autre de la jonction et se recombinent entre eux. Ils se créent alors une zone positive (dépourvue d'électrons libres) dans le semi-conducteur de type N et une zone négative (dépourvue de trous libres) dans le semi-conducteur de type P . L'apparition de ces deux zones de charge de signes opposés produit un champ électrique \vec{E} , circulant de la zone positive du côté N à la zone négative du côté P . Ces deux zones forment une zone de transition appelée zone de déplétion ou zone de charge d'espace. De plus les niveaux de Fermi des semi-conducteurs s'égalisent, et provoquent un décalage (barrière de potentiel V_e) dans le diagramme de bande de la jonction N - P (figure 5).

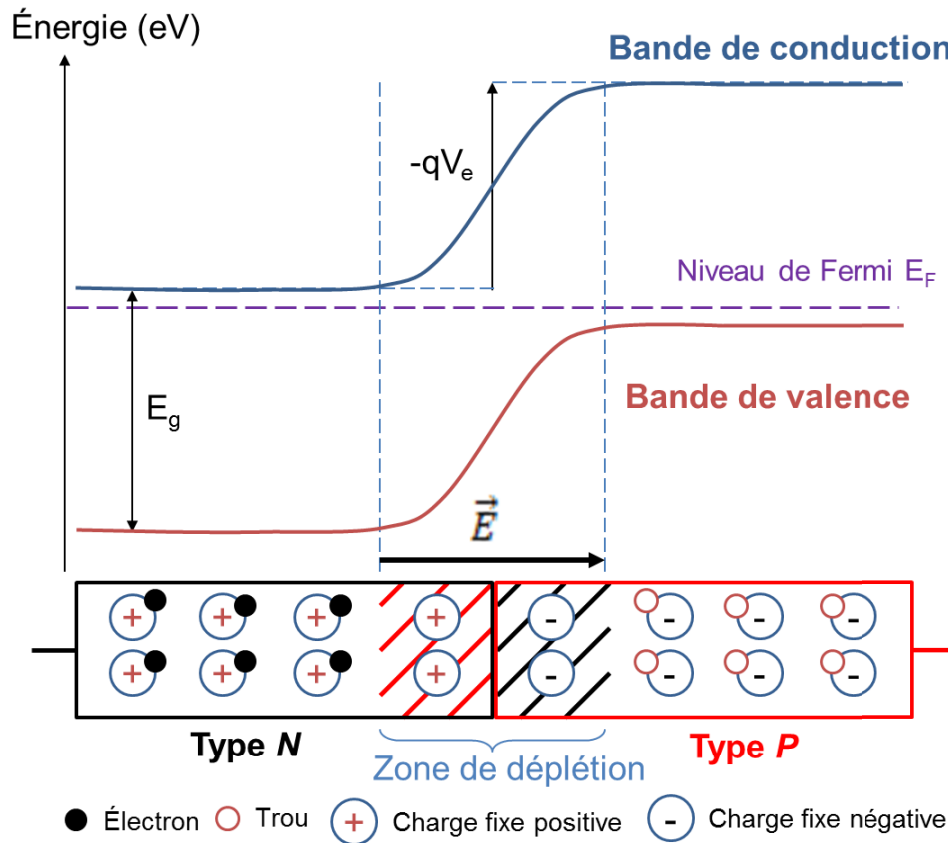


Figure 5 : Diagramme de bandes d'une jonction *N-P*.

À l'obscurité, la jonction *P-N* se comporte comme une diode : la barrière de potentiel correspond à la tension de seuil d'une diode (figure 6). C'est-à-dire la jonction doit être soumise à une certaine tension afin que le courant puisse passer, soit que les électrons dans la bande de conduction circulent du semi-conducteur de type *N* vers le semi-conducteur du type *P* (et inversement pour les trous dans la bande de valence)(figure 7).

Lorsque l'on met un simple semi-conducteur sous éclairage, les photons, ayant une énergie suffisante par rapport au gap, sont absorbés et forment des paires électrons-trous qui se recombinent ensuite. La présence du champ électrique dans la jonction *P-N* permet d'éviter la recombinaison en diffusant les électrons vers le côté *N* et les trous vers le côté *P* (figure 7). Un photocourant I_{ph} est généré et plus l'éclairage est intense, plus ce courant est élevé. Ce courant se traduit par un décalage de la caractéristique *I-V* dans les intensités négatives (figure 6).

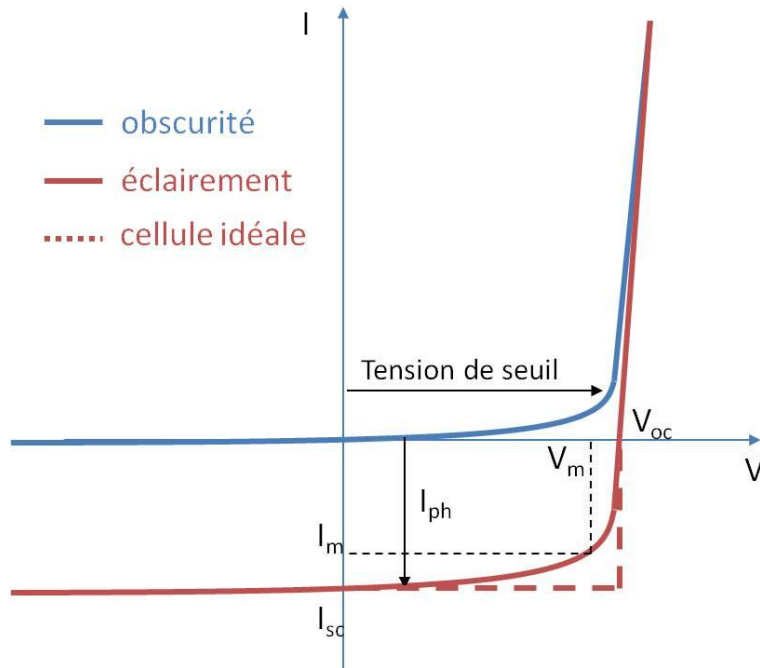


Figure 6 : Caractéristique intensité(I) – tension(V) d'une cellule solaire à l'obscurité (diode) et sous éclairage.

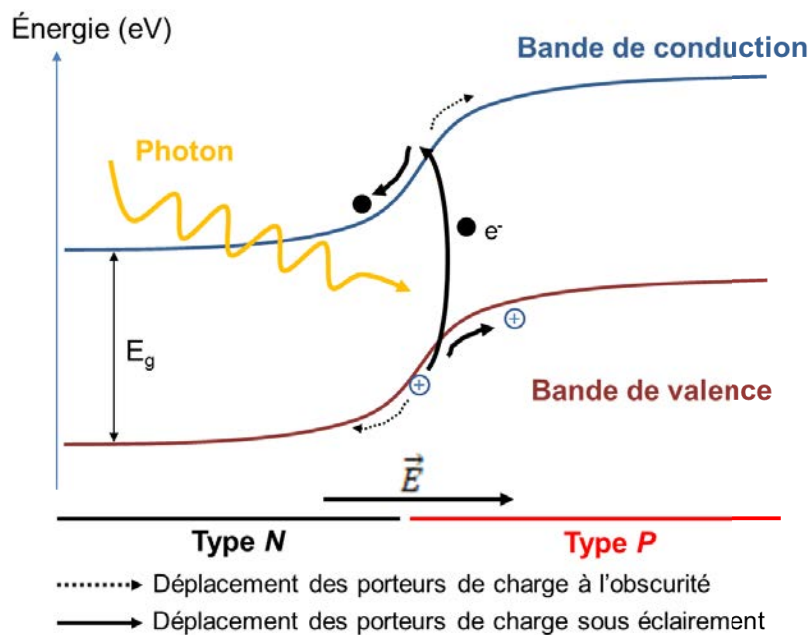


Figure 7 : Principe d'un système photovoltaïque.

La figure 6 montre les caractéristiques I-V d'un dispositif photovoltaïque à l'obscurité et sous illumination. On peut observer que pour une plage de tension V positive, l'intensité I est négative, impliquant une puissance $P = I \times V$ aussi négative. C'est ce qui caractérise la cellule solaire de générateur de courant.

À partir de cette courbe $I(V)$, on peut déterminer le rendement de conversion η de la cellule photovoltaïque, qui correspond au rapport entre la valeur absolue de la puissance électrique maximale produite $P_m = I_m \times V_m$ et la puissance lumineuse P_{lum} reçue par la cellule. Par convention, P_{lum} est fixé à 1000 W pour une surface éclairée de 1 m².

$$\eta = \frac{|I_m \times V_m|}{P_{lum}} \quad \text{Équation 1}$$

On peut aussi déterminer le facteur de forme FF qui représente le rapport de puissance entre la cellule solaire réelle et une cellule idéale. La puissance d'une cellule idéale serait définie par le produit suivant $I_{sc} \times V_{oc}$, avec I_{sc} le courant de court-circuit et V_{oc} la tension de circuit ouvert de cette cellule (figure 4).

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Équation 2}$$

Le rendement de conversion peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$\eta = \frac{FF \cdot |I_{sc} \times V_{oc}|}{P_{lum}} \quad \text{Équation 3}$$

1.2.2 Composition d'une cellule photovoltaïque de type CIGS

La structure type d'une cellule photovoltaïque de type CIGS constitué de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 est schématisée sur la figure 8. Une première couche métallique qui sert de contact arrière est déposée sur un substrat de verre. Vient ensuite la couche de l'absorbeur (ici le CIGS), suivi d'une couche tampon puis d'une couche fenêtre. L'ensemble est recouvert d'un contact avant sous forme de grille métallique.

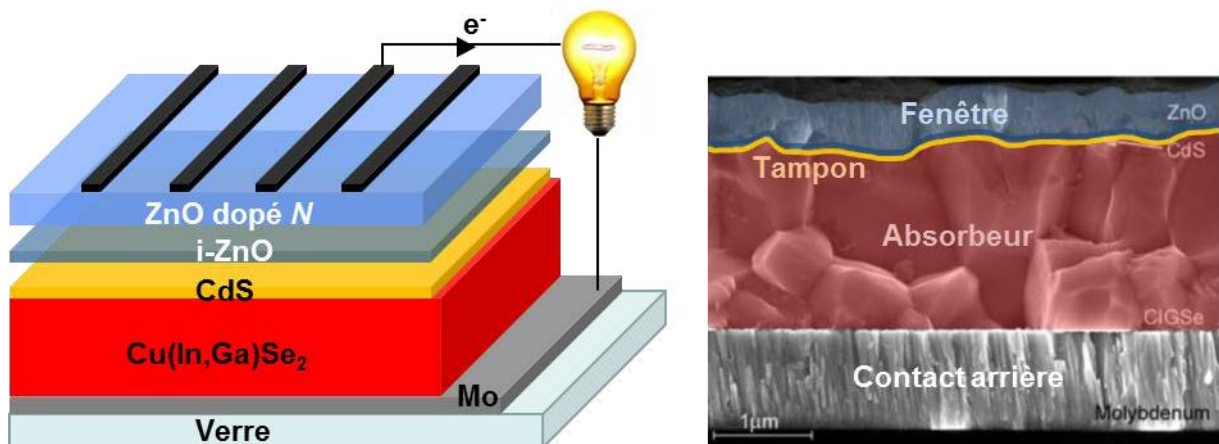


Figure 8 : Structure type et photo MEB d'une cellule CIGS[12].

Nous décrivons ici plus en détail le rôle des différentes couches de la cellule :

Le substrat sert de support à la cellule. Le plus utilisé est le verre. Il existe différentes sortes de verre tel que le verre borosilicate (Pyrex) ou le verre sodocalcique que l'on retrouve le plus fréquemment.

Le contact arrière métallique possède une épaisseur d'environ $0,5 \mu\text{m}$. Le métal le plus utilisé dans l'industrie est le molybdène Mo. Il assure avec le contact avant le transport de l'électricité produite et réfléchit la lumière non absorbée dans l'absorbeur.

L'absorbeur, première partie de la jonction $P-N$, est constitué d'un matériau semi-conducteur de type P , le $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Selon le rapport Ga/In, on peut ajuster le gap du CIGS de $1,04 \text{ eV}$ à $1,68 \text{ eV}$. Son épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$ lui permet d'absorber la même intensité lumineuse que les cellules au silicium 100 fois plus épaisses.

La couche tampon sert de deuxième partie de la jonction $P-N$. Elle est épaisse de quelques nanomètres (50 nm) et est faite d'un matériau semi-conducteur de type N possédant un plus grand gap que l'absorbeur ($\approx 2.5 \text{ eV}$). Le matériau généralement utilisé est le sulfure de cadmium CdS qui est une espèce toxique ce qui est assez contraignant pour l'environnement. Des études ont permis d'aboutir à des solutions alternatives pour remplacer le CdS tel l'oxysulfure de zinc Zn(O,S) [13], [14] ou le sulfure d'indium In_2S_3 [15].

La couche fenêtre, d'épaisseur d'ordre d'une centaine de nanomètres, doit pouvoir conduire le courant généré vers le contact avant et laisser passer la lumière dans la cellule. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) tel que l'oxyde de zinc (ZnO) sont des matériaux à grand gap optique ($\sim 3.3 \text{ eV}$) idéaux pour cette couche.

Le contact avant est assuré par des grilles métalliques Al/Ni afin que la lumière incidente ne soit pas totalement absorbé avant la couche fenêtre.

La figure 9 représente le diagramme de bande d'une cellule type CIGS. Le gradient de potentiel du gap décroissant de la face avant (couche fenêtre + couche tampon) à la face arrière (absorbeur) fait en sorte qu'une majorité du spectre solaire soit absorbée (car le simple absorbeur n'absorbe que le domaine du visible-proche infrarouge), et génère donc un maximum d'électricité à partir du flux solaire incident.

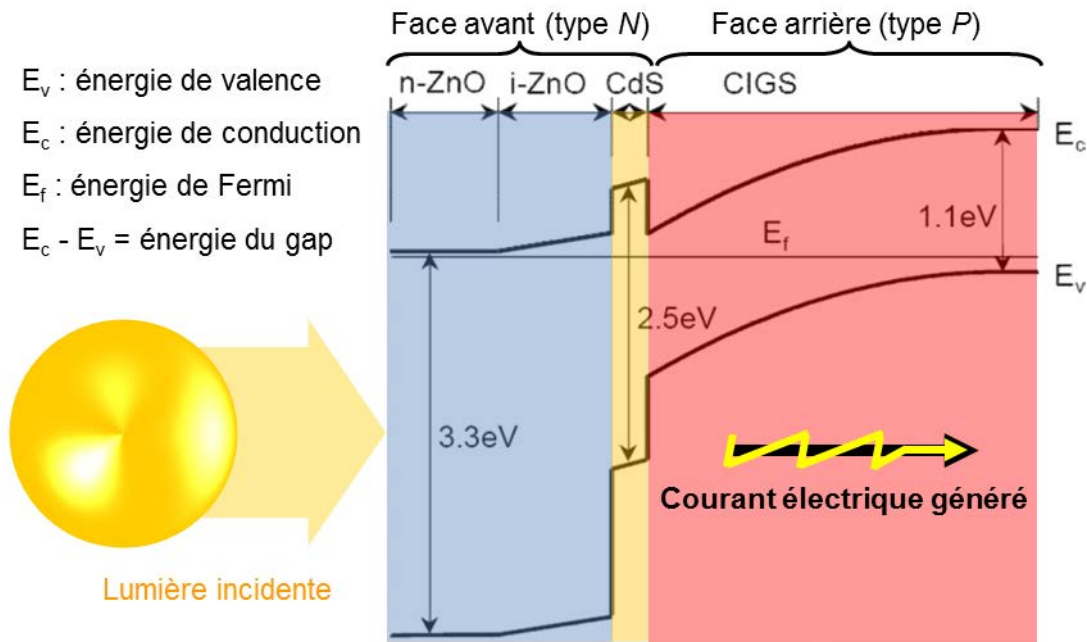


Figure 9 : Structure de bande d'une cellule CIGS [12].

Usuellement, chaque couche est réalisée par des techniques de dépôt différentes. Pour l'absorbeur, c'est la pulvérisation cathodique [16] ou la co-évaporation [9], [17] qui sont utilisées. Le dépôt en bain chimique (CBD : Chemical Bath Deposition) permet de recouvrir le CIGS par une couche tampon de CdS [9], [18] qui joue un second rôle de « couche protectrice du CIGS ». Concernant la couche fenêtre, nous décrirons plus tard les techniques de dépôt employées pour la réaliser.

Laboratoires	Références	η (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)
ZSW		21,7	746	36,6	79,3
ZSW	09/2014 [9]	21,7	748	36,5	79,4
ZSW		21,6	748	36,3	79,4
Solibro	06/2014 [19]	21	757	35,7	77,6
Solar Frontier	04/2014 [20]	20,9	686	39,9	76,4
ZSW	02/2014 [21]	20,8	757	34,8	79,1
EMPA	2013 [22]	20,4	736	35,1	78,9
ZSW	2011 [17]	20,3	740	35,4	77,5

Tableau 1 : Caractéristiques I – V de la cellule CIGS record du monde (21,7 % - ZSW) comparées aux records précédents [9].

Le tableau 1 montre les caractéristiques I – V de la cellule CIGS réalisée par ZSW détenant le record mondial sur le rendement avec 21,7% pour une densité de puissance d'ensoleillement de 100 mW/cm^2 (soit 1000 W/m^2) sur une surface de $0,5 \text{ cm}^2$. Comparée avec l'ancienne cellule présentant un rendement de 20,8 %, nous constatons que la tension de circuit ouvert V_{oc} reste autour de 750 mV avec un facteur de forme FF de plus de 79 % et surtout que la densité de courant de court-circuit est plus élevée avec $36,6 \text{ mA/cm}^2$. Avec ces caractéristiques le CIGS se place au-dessus des cellules de silicium en termes de compromis coût-rendement. Les cellules de type CIGS présentent alors un fort potentiel de développement en termes de coût de production.

1.3 L'oxyde de zinc en couches minces

Dans une cellule photovoltaïque de type CIGS, la couche fenêtre doit présenter la spécificité d'être transparente et conductrice. On utilise ainsi des oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxide) pour remplir ce rôle. Le but de ce travail est d'étudier l'élaboration de la couche fenêtre par un nouveau procédé plasma.

1.3.1 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs

Comme leur nom l'indique les oxydes transparents et conducteurs (TCO) ont une bonne transparence et une bonne conductivité électrique ce qui exige un gap d'énergie large ($\geq 3 \text{ eV}$). Ils peuvent être dopés intrinsèquement (naturellement) ou extrinsèquement (en incorporant des impuretés). Ceci provoque un changement de position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction (respectivement valence) en introduisant les électrons mobiles (respectivement trous).

Historiquement, les TCO connus étaient de type n. Ce n'est en 1997 que l'on s'est intéressé à la conductivité de type P dans un matériau transparent (CuAlO_2) [23]. Depuis, un certain nombre a été découvert. Les tableaux 2 et 3 font l'inventaire des TCO existant et montrent leurs propriétés électriques et optiques importantes (le gap optique E_g , transmittance moyenne dans la région visible T_{rans} , mobilité hall μ_H , conductivité électrique σ , et concentration des porteurs libres N et P).

Matériau	E_g (eV)	T_{rans} (%)	μ_H ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	N (cm^{-3})
AgInO₂ [24]	4.1-4.4	80	1	50	10^{20}
CdO [25]–[27]	1.87-2.5	60-85	7-200	$0.05-1.79 \times 10^3$	10^{19}
Cd₂SnO₄ [28], [29]	2.53-3.08	80-90	0.1-80	0.05-96	$\leq 10^{20}$
GaInO₃ [30], [31]	3.71-4.59	80-90	10	3×10^2	10^{19}
In₂O₃ [32], [33]	3.87-3.99	90	67	10^4	10^{20}
In₄Sn₃O₁₂ [34]	3.8	85	30	2.6×10^3	10^{20}
MgIn₂O₄ [35], [36]	3.4	60-80	5	10^2	10^{20}
SnO₂ [29]	3.9-4.6	85-90	161	$\leq 10^3$	$\leq 10^{20}$
ZnO	3.2-3.3	80-90	5-50	$\leq 10^4$	$\leq 10^{21}$
Zn₂In₂O₅ [37]	2.9	80	5.2	10^4	10^{21}
Zn₂SnO₄ [28], [38]	3.6		20	50-100	$10^{18}-10^{19}$
ZnSnO₃ [38]	3.5	80	33	250	10^{19}

Tableau 2 : Liste de certains oxydes transparents conducteurs de type *N*.

Matériau	E_g (eV)	T_{rans} (%)	μ_H ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	P (cm^{-3})
CuAlO₂ [23], [39], [40]	3-3.23	70-80	0.13	0.09-0.39	10^{18}
CuGaO₂ [41]	2.72-3.6	80	0.23	6.3×10^{-2}	10^{18}
CuInO₂ [42]	3.9	50-80		$3-3.8 \times 10^{-3}$	
CuYO₂ [43]	3.15	40-60		8	
LaCuOS [44]	3.1	70		0.012-0.26	
NiO [45]	3.6-4	40-80	1	≤ 10	$\leq 10^{19}$

Tableau 3 : Liste de certains oxydes transparents conducteurs de type *P*.

Dans le cas de l'application en couche fenêtre dans les cellules de type CIGS, il est important d'avoir un semi-conducteur de type *N*. Pendant longtemps, l'ITO (Indium Tin Oxide) a été utilisé en tant que matériau pour la couche fenêtre. Cependant du fait de la faible disponibilité dans la croûte terrestre de certains éléments tel que l'indium, un troisième type de TCO est de plus en plus utilisé, à savoir l'oxyde de zinc ZnO. Comme le zinc est très abondant sur Terre, les coûts de production du ZnO peuvent être fortement réduits. De plus, le zinc a l'avantage de ne pas être toxique.

1.3.2 Caractéristiques et propriétés de l'oxyde de zinc

En plus de son intérêt pour la filière photovoltaïque, l'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques qui le rend intéressant pour de nombreuses applications dans divers domaines tels que celui de l'électronique, des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration ou la protection des surfaces.

1.3.2.1 Propriétés structurales

Dans la nature, l'oxyde de zinc est connu sous le nom de *Zincite*. C'est un semi-conducteur II-VI qui peut présenter trois types de structures cristallines (figure 10), selon les conditions de dépôt [46]. La première est la structure Würtzite hexagonale qui est plus stable à température ambiante et pression atmosphérique, voire basse pression. La deuxième est la structure cubique blende qui est instable et obtenue à des pressions élevées[47]. Et la troisième est la cubique face centrée (CFC) ou *Rocksalt* que l'on obtient à de très hautes pressions. Ses paramètres de maille dans le réseau hexagonal sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$ [48].

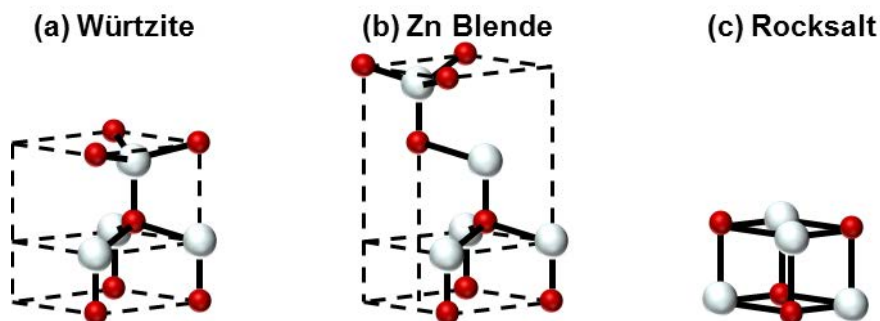


Figure 10 : Structures cristallines possibles du ZnO.

1.3.2.2 Propriétés optiques

Comme tout TCO, le ZnO possède un très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV [49], mais plus généralement proche de 3,3 eV [49]. Ce grand gap caractérise la transparence du ZnO qui n'absorbe pas les photons d'énergie au-delà de cette valeur, soit à des longueurs d'onde supérieures à 370-380 nm (transparent dans le visible et les infrarouges). Ce semi-conducteur transparent a son indice de réfraction égal à environ 2 sous sa forme massive. Il peut cependant varier pour des couches minces, entre 1,9 et 2,2 [50].

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-800 nm). Avec une forte énergie du premier et du deuxième exciton qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV [51], le ZnO est très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

1.3.2.3 Propriétés électriques

Le ZnO stœchiométrique intrinsèque n'est pas très stable. C'est pourquoi on obtient en général un ZnO non-stœchiométrique ayant une légère conductivité de type n, (due à un excès de zinc au sein des couches minces ou lacune d'oxygène), mais qui garde une certaine résistivité ρ . Pour augmenter cette conductivité, il est possible de doper le matériau en incorporant des impuretés. Les dopants que l'on utilise peuvent appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique tel que le bore B [52], l'aluminium Al, le gallium Ga [53], l'indium In [54], le germanium Ge [55], etc. Ce dopage de type *N* est substitutionnel, où l'atome dopant remplace l'atome de zinc dans le réseau du ZnO (figure 11). Pour les éléments de la colonne III, ils possèdent 3 électrons dans leur couche de valence, dont 2 serviront pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, tandis que le 3^{ème} se déplacera librement dans le cristal et sera cédé dans la bande de conduction. C'est cet apport en électrons qui augmente la conductivité des couches minces dopées. Cette substitution d'atome change aussi la structure de la maille car chaque atome possède un diamètre différent, ce qui a pour conséquence de modifier certaines propriétés du matériau dopé, en plus de la conductivité.

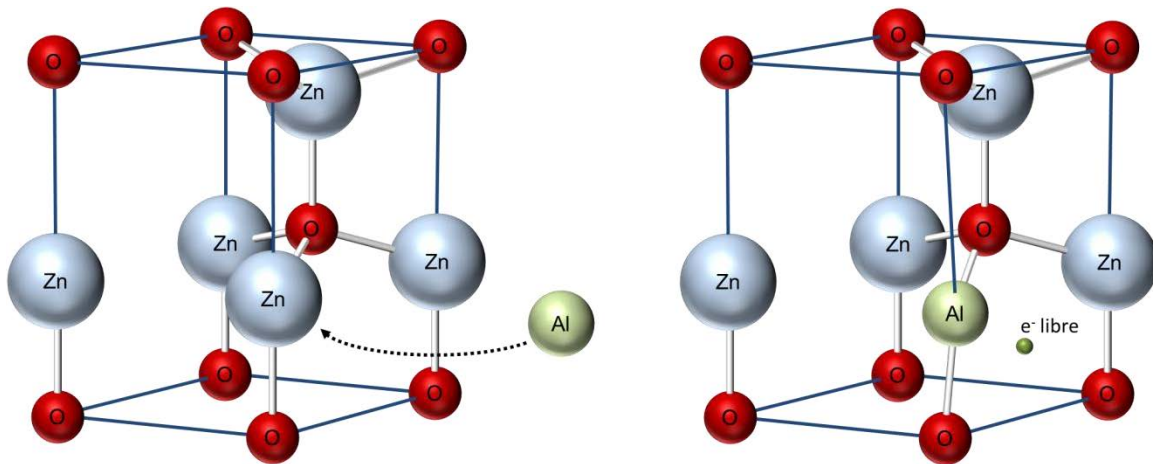


Figure 11 : Substitution du zinc Zn par l'atome d'aluminium Al.

Dans le cas de la couche fenêtre des cellules CIGS, l'aluminium Al est le dopant le plus utilisé de par son efficacité et sa réserve abondante sur terre. Les derniers records de cellules sont d'ailleurs obtenus avec des cellules dont la couche fenêtre est à base de ZnO dopé Al [9]. Cependant d'autres études s'intéressent au dopage au bore B, car il a été observé que la couche de ZnO dopé présentait une meilleure transmission optique en proche infrarouge. Ceci permettrait d'augmenter le courant de court-circuit J_{sc} des cellules CIGS et donc leur efficacité [56], [57]. Il est aussi possible de trouver des études sur des couches de ZnO dopé à l'hydrogène H [58], et plus récemment sur une alternative de la bicouche de i-ZnO/ZnO:Al avec une seule couche plus épaisse ($\sim 1 \mu\text{m}$) de ZnO dopé au chlore Cl [59], [60]. Le chlore Cl, étant un élément du groupe VII du tableau périodique, substitue non pas l'atome de zinc Zn mais l'atome d'oxygène O. Afin d'obtenir des rendements équivalents aux cellules ayant une couche fenêtre à base de ZnO:Al, la couche dopée au chlore requiert une plus grande épaisseur afin d'augmenter la concentration des porteurs de charge et donc la conductivité.

1.3.2.4 Propriétés électromécaniques

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques avec un coefficient piézoélectrique de $12.4 \times 10^{-12} \text{ m.V}^{-1}$. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$ qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas.

Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique

avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

1.3.3 Les applications du ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [61]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé.

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz[62]. Faÿ [63] montre que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques[64].

L'application des nanofils de ZnO se trouve dans les nanogénérateurs de courant piézoélectriques (Figure 12)[65], par exemple sur la surface de fibres de Kevlar créant ainsi une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels[66]. La transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique se produit grâce à la déformation aisée de ces nanofils en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

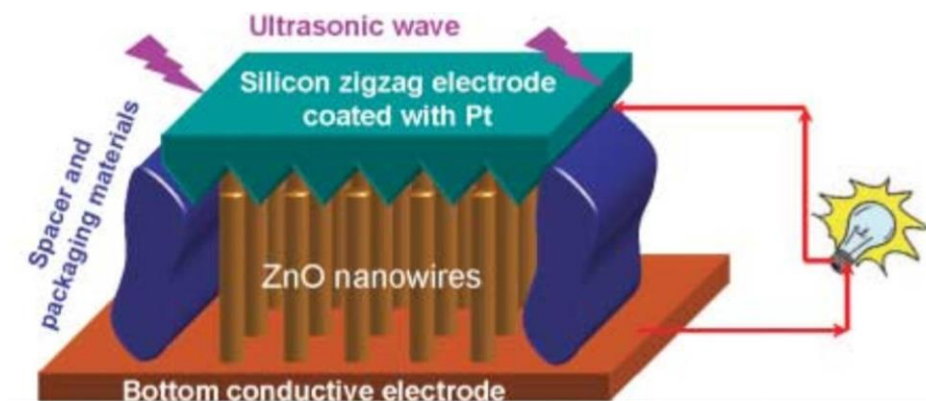


Figure 12 : Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [65].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [67] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Ils ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques[68].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière).

De plus ses propriétés électrique et optique combinées, permettent d'utiliser le ZnO dans des dispositifs photovoltaïques en jouant à la fois sur sa transparence et sa conductivité afin de laisser passer la lumière incidente tout en faisant circuler l'électricité générée ; tel est le rôle de la couche fenêtre des cellules de type CIGS.

1.3.4 La couche fenêtre d'une cellule de type CIGS

Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons exclusivement à l'application de la couche fenêtre dans une cellule à base de CIGS. Usuellement, dans ce type de cellules PV, la couche fenêtre est constituée d'une très fine couche (~ 50 à 100 nm) de ZnO intrinsèque (*i*-ZnO), non-conductrice, puis d'une couche conductrice plus épaisse (50 nm à 1 μm) de ZnO dopé *N* (figure 13). Cette couche finalise la partie *N* (initialisée par la couche tampon de CdS) de la jonction *P-N*.

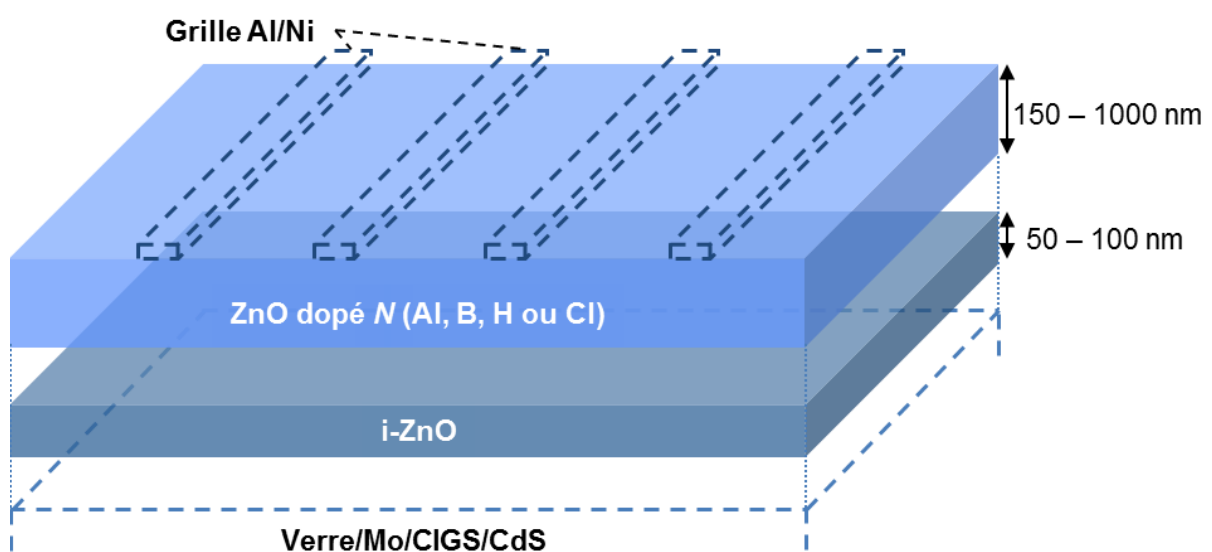


Figure 13 : Composition d'une couche fenêtre usuelle.

Dans une cellule standard type CIGS, l'hétérojonction absorbeur/tampon/fenêtre, avec la fenêtre ayant un gap plus élevé que celui de la couche tampon, qui à son tour possède un gap plus élevé que celui de l'absorbeur, permet d'absorber au maximum dans la cellule à une certaine distance de la surface, ce qui minimise les recombinaisons de surface. La fenêtre doit donc être très transparente et former avec la couche tampon et l'absorbeur des interfaces avec de faibles pertes de recombinaison. De plus elle doit avoir une faible résistivité afin de faciliter le transport du courant. Cependant, en déposant seulement une couche de ZnO dopé *N* sur la couche tampon, il a été observé une augmentation des recombinaisons des paires électron-trou générées, ainsi que des variations locales du gap au sein de l'absorbeur [69]. Pour remédier à ce problème, le rajout entre ces deux couches d'une couche plus mince (50 nm) de ZnO non dopé (ou intrinsèque), de faible conductivité, a été nécessaire. Elle permettrait une limitation des pertes électriques dues aux inhomogénéités dans l'absorbeur[69]. Cependant l'explication de ses effets sur la cellule reste encore inconnue.

1.4 Élaboration de couches minces d'oxyde de zinc pour l'application en couche fenêtre

Développer et optimiser une nouvelle technique de dépôt de ZnO nous oblige à nous intéresser aux autres techniques utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopé ou non. Nous pouvons distinguer deux grandes familles de procédés de dépôt : celle dite en voie « humide » où les interactions chimiques se font en phase liquide (immerger le substrat dans un bain, mettre en contact la surface à traiter à un milieu liquide ...) et celle dite en voie « sèche » où les interactions physiques et/ou chimiques se font en phase gazeuse (injecter des précurseurs gazeux, évaporer des précurseurs liquides, sublimer des précurseurs solides ...).

1.4.1 Présentation des techniques en voie humide

1.4.1.1 Sol-gel

Cette technique consiste en la mise au point d'une suspension nommée « Sol », à partir de précurseurs chimiques en solution [70]–[72]. On procède ensuite à une étape de gélification afin d'obtenir un solide expansé dans un milieu liquide, le « Gel ». La formation du Gel est due à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant utilisé. L'étape finale est le séchage du Gel par évacuation des solvants ou par évaporation à l'air. Il existe deux manières différentes d'obtenir un dépôt à partir de cette technique:

- Le spin-coating ou centrifugation (figure 14) consiste à verser sur un substrat mis en rotation le sol ou le gel qui va s'étaler sous l'action de la force centrifuge. L'épaisseur du dépôt dépend de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [72].

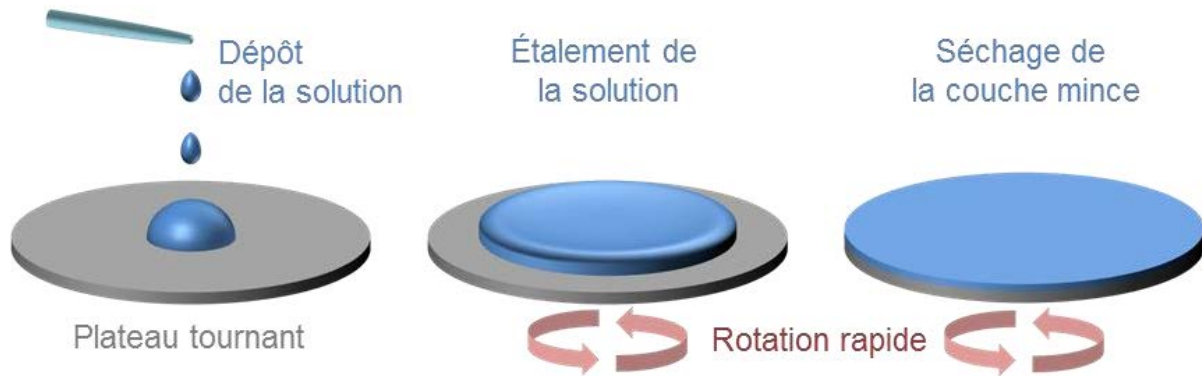


Figure 14: Principe du Spin-coating.

- Le dip-coating ou trempé (figure 15) a pour principe de tremper le substrat dans la solution à déposer et de le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [73]. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour cristalliser.

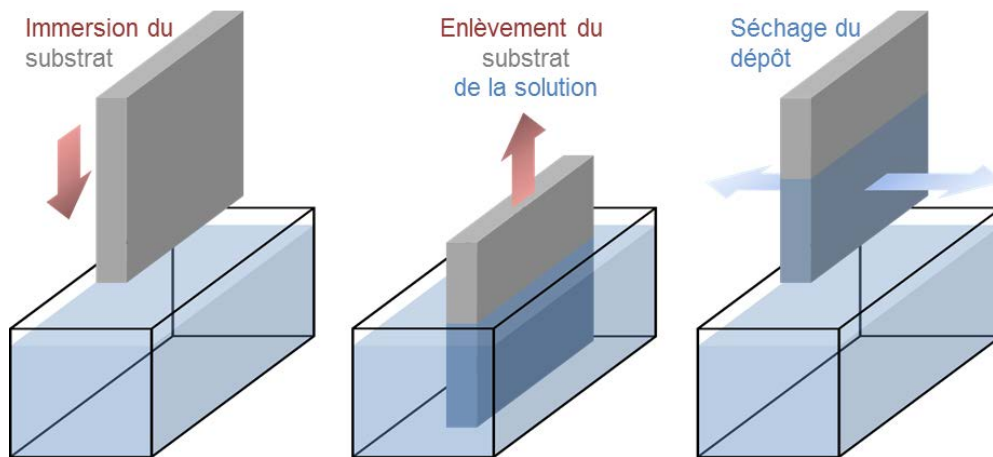


Figure 15: Principe du Dip-coating.

Caglar et al[72] ont réalisé des couches minces de ZnO intrinsèque et dopé à l'aluminium en utilisant la technique du spin-coating à température ambiante. Le précurseur utilisé est l'acétate de zinc dihydrate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ZnAc) à une concentration de 0,5 mol/L. Le solvant est le 2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) et un stabilisant est ajouté, la monoethanolamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$). Pour le dopage en aluminium, le chlorure d'aluminium AlCl_3 a été choisi. La centrifugation s'effectue à 3000 tour/min pendant 30 s, puis les échantillons sont mis sous

traitement thermique à 300°C pendant 10 min afin d'évaporer le solvant et les résidus organiques. Cette opération est répétée 10 fois avant de mettre l'échantillon sous recuit à 500°C pendant 1h. Les films obtenus montrent une transmittance de plus de 83% dans la région du visible. Les dépôts non dopés possèdent une faible conductivité de $1,06 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors que ceux dopés ont une conductivité de l'ordre de $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'activation du dopage se fait difficilement, cependant il a été observé qu'en augmentant la concentration de dopant, la conductivité diminuait.

La technique du dip-coating est utilisée par Li et al [73] pour la réalisation de dépôts de ZnO dopés Al. Ce sont les mêmes précurseurs qui ont été utilisés, mis à part le solvant qui est l'éthylèneglycolomonométhyle d'éther. La concentration en zinc est 0,5 mol/L avec un ratio de Zn/stabilisant de 1:1. Le chlorure d'aluminium est dissout dans de l'éthanol à 0,1 mol.L⁻¹. Le mélange de tous ces réactifs est agité dans un bain d'eau à 60°C jusqu'à revenir à température ambiante. La vitesse de dépôt est de 4,44 cm.min⁻¹. Les films sont séchés à 300°C à l'air pendant 10 min pour éliminer le solvant et résidus. Afin d'obtenir un dépôt de multicouches, l'opération est répétée 6 à 10 fois. Un recuit de 1 à 30h, à 200°C, est requis pour avoir des couches de bonne qualité. On observe une formation de nanoparticules. Les résultats des caractérisations par DRX montrent que la croissance des films se fait préférentiellement selon l'axe c. La figure 16 montre la différence de structure entre les dépôts réalisés par dip-coating et ceux par spin-coating.

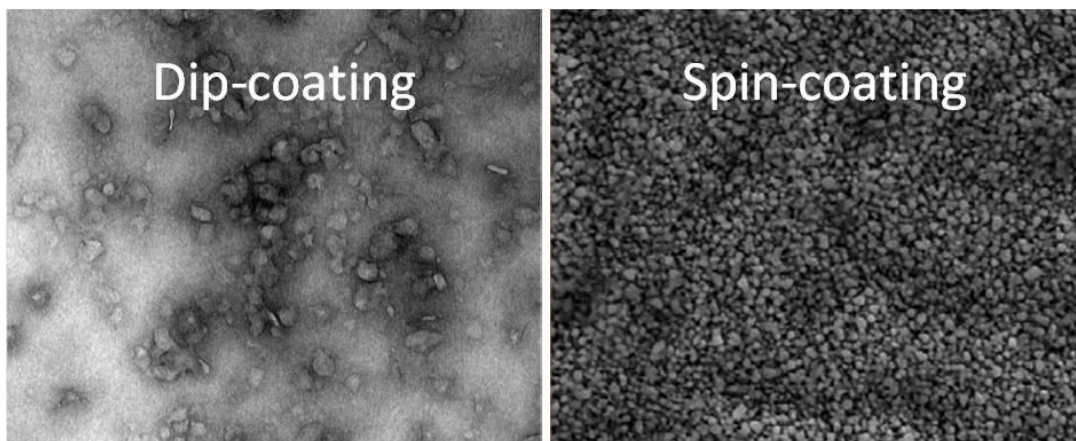
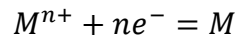


Figure 16 :Photos MEB de ZnO déposé par dip-coating et spin-coating[72], [73].

1.4.1.2 Électrodéposition

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal M avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions M^{n+} dissous dans la solution : ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



La figure 17 présente le schéma d'un montage expérimental généralement utilisé. Trois électrodes, reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat, sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrolyte est agité en permanence par un agitateur magnétique. Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le ZnO va être électrodéposé. Il est important d'utiliser un substrat conducteur afin de lui appliquer un certain potentiel. Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Et la troisième électrode est « l'électrode de référence » dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure.

Le substrat commence à se recouvrir de ZnO lorsqu'il est porté à un certain potentiel pouvant entraîner une oxydation ou une réduction selon la réaction chimique souhaitée. À l'aide des diagrammes pH-potentiel, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions.

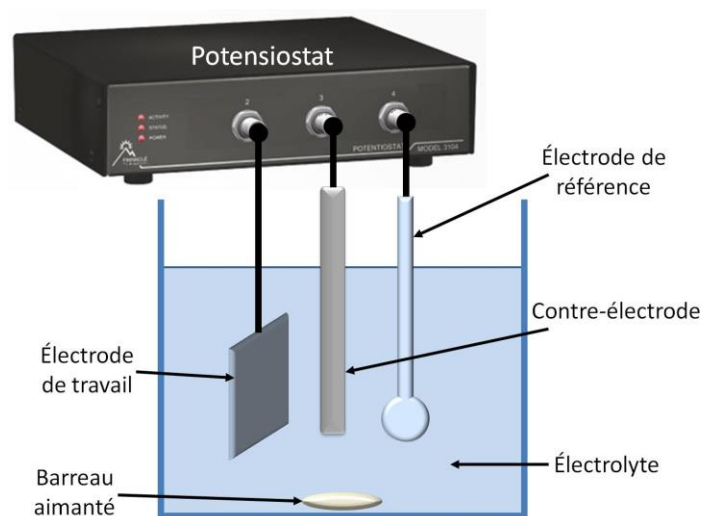


Figure 17 : Montage électrochimique pour l'électrodéposition.

Des films de ZnO dopés au bore, d'épaisseur 170 nm, ont été réalisés par Ishizaki et al [74]. L'électrolyte est composé de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et diméthylamineborane $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Une électrode Ag/AgCl a été utilisée. Le film présente une faible résistivité ($7,8 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$), une forte concentration de porteurs de charge ($4,21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et une mobilité de charge de $86 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Rousset et al [59] a réalisé une cellule CIGS Mo/CIGS/CdS/i-ZnO avec une couche fenêtre électrodéposée de ZnO dopé au chlore avec un rendement de conversion de 15,8 %. Ses propriétés optoélectroniques sont comparables à celles d'une couche de ZnO dopé Al réalisée par pulvérisation cathodique. Le bain d'électrolyte est chauffé à 80°C . Les électrodes utilisées sont le substrat pour l'électrode de travail, une électrode de référence de sulfate mercurieux saturé en K_2SO_4 et une contre-électrode de zinc. Pour réaliser les films, deux électrolytes différents ont été utilisés : une solution de nitrate de zinc à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution contenant un mélange de chlorures de zinc ZnCl_2 à $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de potassium KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sous atmosphère d'oxygène. S'ensuit un recuit à une température comprise entre 100 et 150°C durant 25 min afin de finaliser la cristallisation du dépôt.

La figure 18 montre que la technique utilisée permet d'obtenir des couches denses. L'étude indique que la transmittance des couches diminue avec la température du recuit. Une mesure directe des propriétés électriques des couches est difficile car le substrat conducteur altérerait la signification des mesures. Cependant les mesures de résistance sur les cellules solaires nous permettent de connaître la tendance conductrice du dépôt. Le recuit a baissé la résistivité de $4,2 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ à $2 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$. La meilleure résistivité mesurée est de $2 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$. La concentration des porteurs de charge est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} et la valeur maximale de la mobilité des électrons est de $20 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

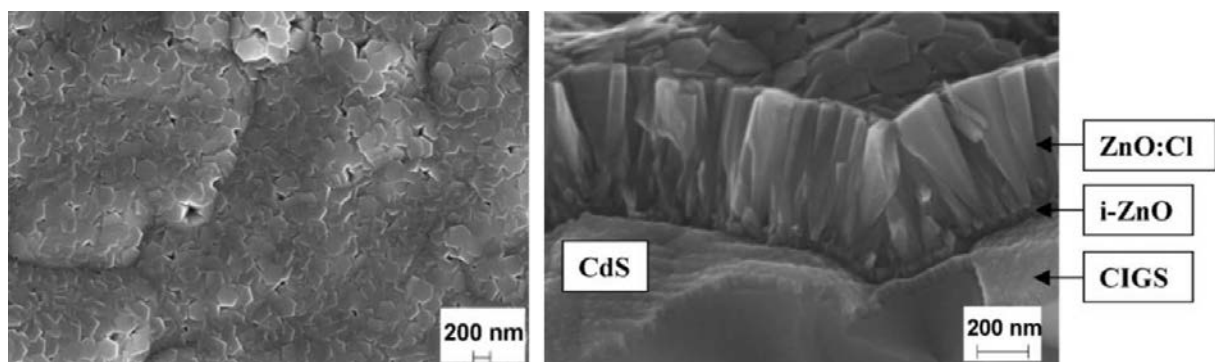


Figure 18 : Photos MEB de ZnO dopé Cl électrodéposé sur Mo/CIGSS/CdS/i-ZnO [59].

Les performances électriques des couches électrodéposées sont plus faibles que celles des couches réalisées sous vides, mais restent toujours intéressantes pour l'application en couche fenêtre lorsque l'on considère le rapport efficacité/coût de production. De plus pour atteindre des performances comparables aux couches fenêtres standards, l'épaisseur d'une couche électrodéposée doit augmenter jusqu'à au moins $1\ \mu\text{m}$, soit environ le double d'une couche de ZnO:Al standard.

1.4.2 Présentation des techniques utilisées en voie sèche

Après avoir énoncé quelques procédés par « voie humide », on peut analyser les résultats des techniques par « voie sèche ». Il existe actuellement plusieurs procédés de ce type qui permettent de réaliser des couches minces. Nous pouvons les regrouper en deux groupes : les techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapour Deposition) ou physique (PVD : Physical Vapour Deposition).

1.4.2.1 Pulvérisation cathodique

Parmi les procédés PVD, la pulvérisation cathodique, ou plus communément appelé sputtering, est le procédé le plus utilisé. Le principe de la pulvérisation consiste à injecter les ions ou particules excitées d'un gaz neutre (Ar, N_2 et/ou O_2) sur la surface d'une cible constituée d'un matériau que l'on veut déposer (figure 19).

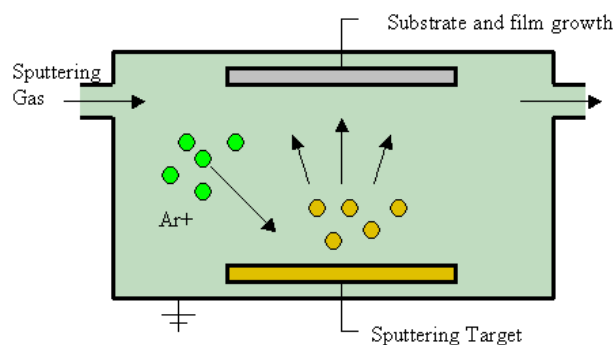


Figure 19 : Fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

L'énergie cinétique des particules excitées sur la surface provoque l'éjection d'atomes et/ou de groupement d'atomes du matériau ciblé. Ces derniers se déposent sur le substrat. La pression de travail est comprise entre 0,66 et 2,6 Pa [75]. L'application d'une tension entre les deux électrodes planes provoque une décharge électrique d'une puissance pouvant varier de

0,025 à 0,1 kW [75]. La cathode est la cible du matériau à déposer et l'anode est le porte-substrat qui est relié à la masse. Les ions créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et libèrent leur énergie lors de leur impact à la surface de la cible. Cela entraîne l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat.

Dans le cas de la formation du ZnO dopé Al, on peut utiliser comme précurseur une céramique de ZnO-Al₂O₃, dont la proportion correspond au taux du dopage recherché.

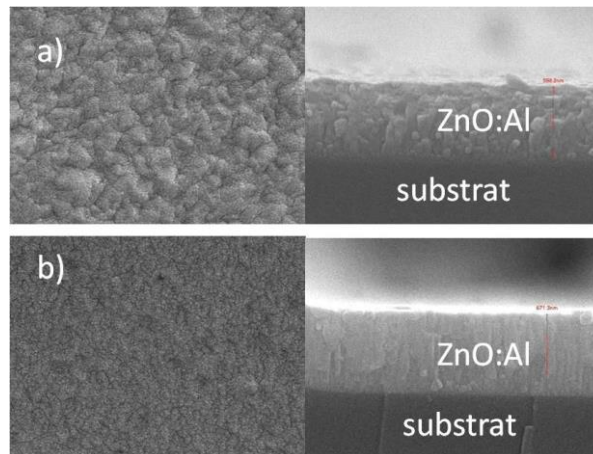


Figure 20 : Photos MEB de Zn dopé Al déposé par pulvérisation cathodique, (a) faible conductivité, (b) bonne conductivité[75].

La figure 20 montre que d'après l'aspect de la surface, il est possible de prévoir si le film déposé est plus ou moins conducteur. Les études ont montré que la conductivité augmente avec la densification du dépôt. Les dépôts d'épaisseur 500 nm ont été réalisés à une puissance de 100 W, à une pression de 0,5 Pa et température de 125°C en utilisant de l'Argon seul, durant 90 min (soit une vitesse de dépôt de 0,09 nm.s⁻¹).

La pulvérisation cathodique est un procédé bien maîtrisé mais son principe conduit parfois à une dégradation des couches préalablement déposées sur le substrat. De plus il n'est pas nécessaire de recourir à un recuit pour obtenir des couches cristallines.

1.4.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur à partir d'organométalliques

Les techniques CVD permettent de réaliser des dépôts après réaction chimique de précurseurs gazeux, à pression atmosphérique ou basse pression. On peut citer différentes techniques CVD comme le dépôt d'une couche par décomposition de composés organométalliques (MOCVD : Metalorganic Chemical Vapour Deposition)[76]–[78], par pyrolyse d'aérosol,

appelé aussi « spray pyrolysis » [79]–[83], par ALD (Atomic Layer Deposition) [84]–[89] ou encore par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [90], [91].

Les techniques CVD présentent aussi l'avantage d'obtenir des films cristallins sans la nécessité d'effectuer des recuits car ils chauffent déjà. Il est également possible de contrôler la composition durant le dépôt, et de réaliser un dépôt uniforme possédant une bonne adhérence. La figure 21 montre le principe des méthodes CVD. Les composés volatiles du matériau à déposer sont transportés par un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé.

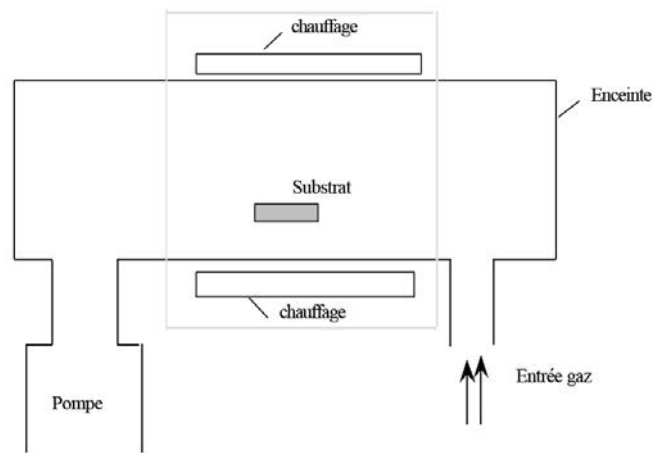


Figure 21 : Schéma de la technique CVD.

Dans le cas des précurseurs organométalliques la technique est dite MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition). Les couches de ZnO déposées par cette technique proviennent de l'utilisation des alkyles de métaux, généralement le diméthyle de zinc $Zn(CH_3)_2$ (DMZ) ou le diéthyle de zinc $Zn(C_2H_5)_2$ (DEZ) en présence soit de H_2O ou O_2 comme précurseur de l'oxygène [52], [77], [78], [92]. Cependant le DMZ et le DEZ sont fortement réactifs avec l'oxygène et la vapeur d'eau, ce qui conduit à des réactions thermodynamiquement brutales dans la phase gazeuse dans la zone froide du réacteur et par conséquent la formation d'une poudre blanche qui dégrade la qualité des couches déposées. Néanmoins, de grands progrès ont été atteints dans le dépôt du ZnO par MOCVD. L'amélioration de la qualité du matériau déposé est liée à l'amélioration de la conception du réacteur de dépôt et/ou l'utilisation de précurseurs moins réactifs qui permettent de minimiser les pré-réactions parasites dans la phase gazeuse. Une source organométallique stable de l'acétylacétonate de zinc et l'oxygène ont été utilisés avec succès pour le dépôt des couches de ZnO de bonne qualité sur des

substrats amorphes par MOCVD[93]. Des couches homoépitaxiales de bonne qualité ont été déposées sur des substrats de ZnO massif en utilisant le N_2O et DEZ[94].

L'amélioration de la MOCVD a également été obtenue en utilisant comme précurseurs le $Zn(tta)_2$, tmeda (tta = 2-thenoyltrifluoroacétone, tmeda = tetraméthylethylendiamine), l'oxygène (150 sccm) et l'argon (150 sccm). La figure 22 montre un échantillon réalisé à une pression de 300 Pa [93].

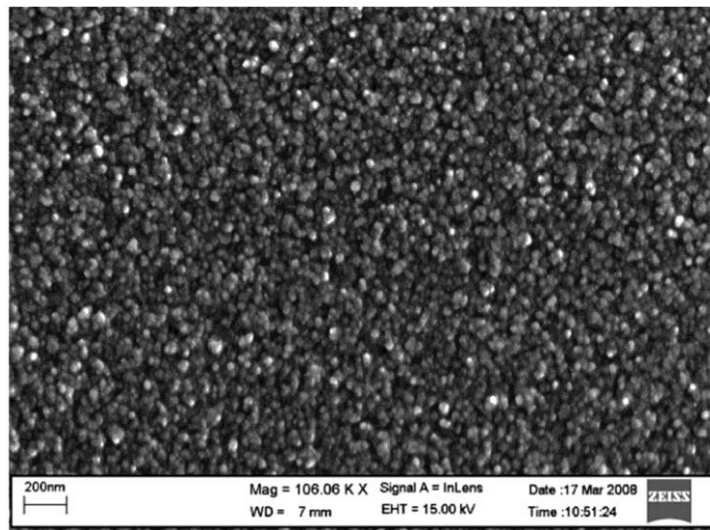


Figure 22 : Photo MEB de ZnO par MOCVD [93].

L'effet de la pression partielle de l'oxygène sur la qualité cristalline et les propriétés optiques et électriques des couches de ZnO déposées à $620^{\circ}C$ sur des substrats de Al_2O_3 (001) a été étudié par Ma et al [95]. Leurs résultats ont montré que le type de la conduction dans le ZnO intrinsèque peut être contrôlé par l'ajustement de la pression partielle de l'oxygène pendant le dépôt. Les couches déposées à une pression d'oxygène inférieure à 45 Pa ont montré une conductivité de type *N*. Avec l'augmentation de la teneur en oxygène, la cristallinité se dégrade et les couches deviennent polycristallines avec une orientation supplémentaire (102). De plus une conduction de type *P* a été enregistrée pour une pression supérieure à 55 Pa. La mobilité et la concentration des porteurs de charge obtenues étaient de $9,23 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ et $1,59 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ respectivement. Les couches ont présenté une résistivité de $42,7 \Omega \cdot \text{cm}$.

1.4.2.3 Atomic Layer Deposition

La technique ALD (Atomic Layer Deposition) est très employée pour réaliser des couches très minces. C'est une technique de dépôt chimique en phase gazeuse sous vide dont la particularité est de pouvoir faire des couches minces d'épaisseur contrôlée au niveau atomique [96].

La technique repose sur l'alternance d'injections de précurseurs et de purge pendant des temps contrôlés en direction du substrat. Les précurseurs utilisés sont généralement des organométalliques et des précurseurs O_2 ou H_2O comme oxydant. La figure 23 décrit un cycle de déposition d'un matériau AB.

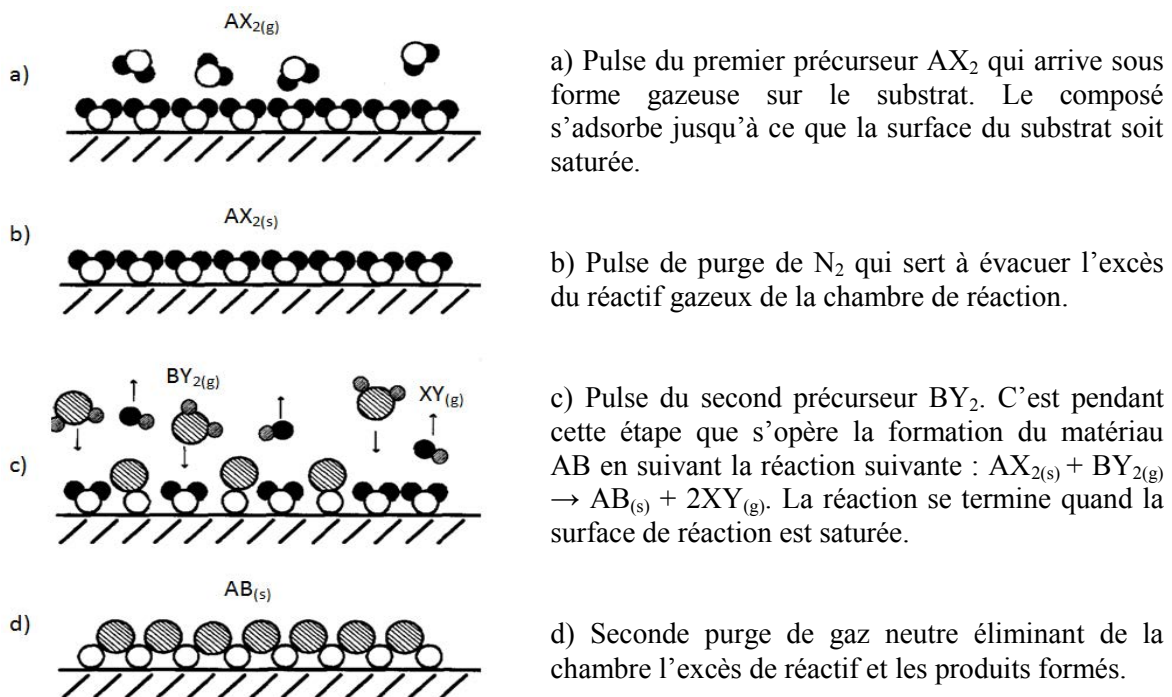


Figure 23 : Principe de l'ALCVD.

Dhakal et al [86] ont déposé des couches minces de ZnO dopé à l'aluminium très conductrices et transparentes par ALD. Les précurseurs qui ont été utilisés sont le DMZ, le TMA et de l'eau. Le gaz porteur est le diazote N_2 . La durée des cycles d'injection du DMZ et TMA est fixée à 125 ms, alors que celle de l'eau est de 175 ms. Les purges entre chaque cycle d'injection des précurseurs durent 300 ms. Le vide au sein du réacteur avant la croissance du dépôt atteint la valeur de 0,1 Pa. Dès que le dépôt est lancé, la pression atteint alors 60 Pa ce qui conduit à considérer l'ALD comme un procédé à basse pression. La technique utilisée permet d'avoir une vitesse de dépôt d'environ $1,95 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Et pour avoir un pourcentage de dopant de 3 %at d'Al dans le matériau, il faut un ratio d'injection TMA/DMZ de 1/20.

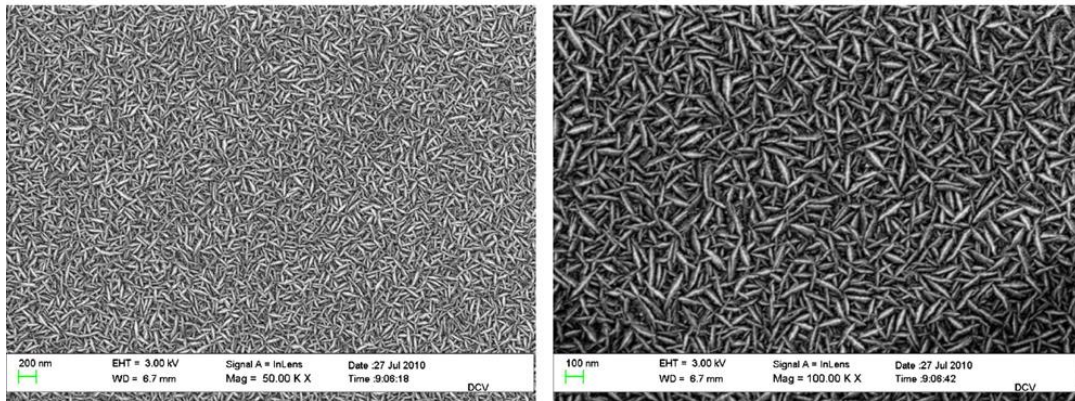


Figure 24 : Photos MEB de ZnO par ALD [86].

Une couche mince d'épaisseur 575 nm a été obtenue à 325°C (figure 24), présentant une résistivité de 5.75 Ω .cm et une concentration de porteurs de charge de $1,86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Une augmentation de la conductivité a été observée en appliquant un rapide recuit sous atmosphère Ar/H₂ (95/5%) entre 350 et 600 °C durant 5 min. Une température de dépôt optimale de 400°C a été retenue. La plus faible résistance de surface observée est de 25 Ω après 30 min de recuit ce qui correspond à une résistivité de $1,4 \times 10^{-3} \Omega$.cm. Cette amélioration de conductivité est due à la création de lacunes d'oxygène durant le recuit. De plus, cela a amélioré l'état de surface du dépôt moins rugueuse. La transmittance du dépôt est de 90 à 100 % dans le visible. Cependant la gamme de température est trop élevée pour l'application sur les cellules CIGS.

Luka et al [87] ont réalisé des couches mince de ZnO intrinsèque par ALD en utilisant comme précurseur du DEZn et de l'eau sans passer par un recuit. La croissance des films s'est fait à 200°C, possédant une faible résistivité de $1,7 \times 10^{-3} \Omega$.cm et une concentration de porteur de charge d'environ 10^{20} cm^{-3} . Les films obtenus sont aussi très transparents. Ceci est confirmé par la mesure de la transmittance des dépôts qui est aux alentours de 90 % dans le visible.

Le dopage du matériau par ALD dépend des précurseurs que l'on utilise, par exemple l'on peut trouver des études sur les films de ZnO dopés au bore [84], [85] en utilisant du diborane B₂H₆, ou encore du ZnO dopé au germanium[88].

Genevée et al [89] ont réussi à obtenir des couches de ZnO:Al à basse température à 160°C. Ils ont travaillé avec du diéthyle de zinc (Zn(C₂H₅)₂ noté DEZ), du triméthyle d'aluminium

($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ noté TMA) et de l'eau déionisée respectivement pour les sources de zinc, d'aluminium et d'oxygène. L'atmosphère est neutre chimiquement (purge d'azote N_2). Les temps d'exposition pour chaque précurseur a été fixé à 0,1 s. Le temps de purge a été varié de 2 à 6 s. Le taux de croissance répertorié pour les dépôts dopés et non dopés est d'environ 0,047 nm/s. les résistivités mesurées sont comprises entre 2×10^{-3} et $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

1.4.2.4 Ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé, ou Pulsed Laser Deposition (PLD) a pour principe d'utiliser des pulses laser de haute puissance pour évaporer le matériau de la surface de la cible de sorte que la stœchiométrie du matériau soit préservée pendant l'interaction. Le schéma de la figure 25 montre que cette technique permet de créer des particules de haute énergie qui assurent la croissance de couches de bonne qualité pour des températures de substrat comprises entre 200 et 800°C. Le dispositif expérimental est simple et la croissance du dépôt a lieu à pression très faible (10^{-3} -10 Pa).

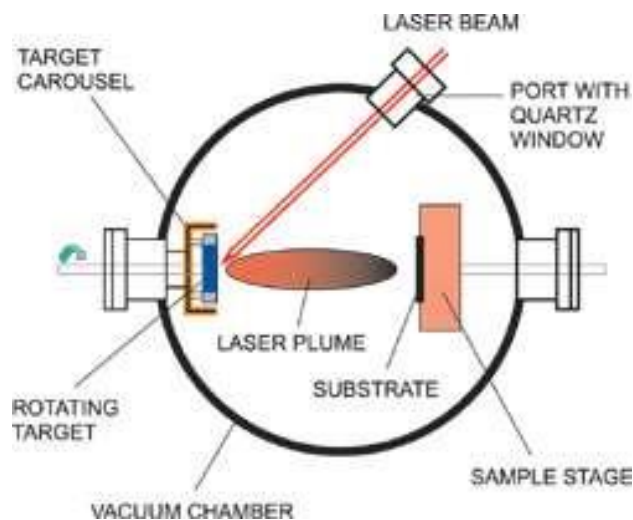


Figure 25 : Principe de la PLD.

Pour l'ablation de la cible du ZnO dans une atmosphère d'oxygène, des lasers Excimer (KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, ArF, $\lambda = 193 \text{ nm}$) ou des lasers pulsés NdYAG ($\lambda = 335 \text{ nm}$) sont généralement utilisés. Les propriétés des couches de ZnO déposées dépendent principalement de la température du substrat, de la pression de l'oxygène et de l'intensité du laser.

L'étude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés des couches a été effectuée par Choopun et al [97]. À une température optimale stabilisée à 750°C, la pression partielle

de l'oxygène est fixée entre 10^{-3} et 10 Pa. Toutes les couches obtenues ont présenté une orientation préférentielle selon l'axe c. Les couches déposées sous le régime de basse pression (10^{-3} - 10^{-2} Pa) (figure 26a) avaient un paramètre de maille c supérieur de 0,25 % à celui du matériau massif. Cet effet a été attribué à l'insuffisance de l'oxygène et à la contrainte compressive induite par le substrat de saphir. Cependant, pour les couches déposées à des pressions d'oxygène élevées (1-10 Pa), la constante c est proche de celle du matériau massif. La croissance d'une couche lisse a été obtenue pour une pression de 1 Pa (figure 26b). Ce changement de mode de croissance conduit à une réduction considérable de la rugosité de surface (10-20 Å). En augmentant la pression à 10 Pa, un effet inverse apparaît. Ce dernier se traduit par une haute densité de nucléation, de grains irréguliers de différentes tailles et une augmentation de la rugosité de surface à 400 Å environ (figure 26c).

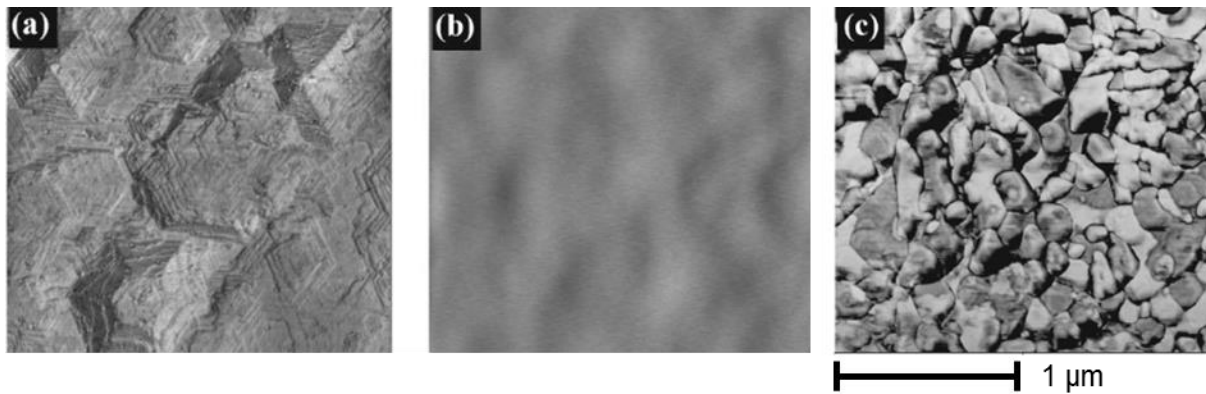


Figure 26 : Photos MEB de ZnO par PLD [97], (a) à 10^{-2} Pa, (b) à 1 Pa et (c) à 10 Pa.

L'effet de l'augmentation de la pression d'oxygène sur les propriétés électriques (mobilité et concentration de porteurs) réduit la mobilité des électrons. La valeur maximale de la mobilité est de $72 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obtenue pour l'échantillon déposé à une pression de 10^{-2} à 10^{-1} Pa. Ce même échantillon présente la concentration des porteurs la plus élevée $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat a été interprété par la dispersion des électrons par les défauts/impuretés ionisés. La qualité optique des couches de ZnO déposées à une pression 10^{-2} Pa est plus importante que celle des couches déposées à 1 Pa. Ceci indique qu'une haute densité de défauts affecte le processus radiatif dans les couches de ZnO.

Matsubara et al [98], [99] ont utilisé la technique PLD assistée par des radicaux de l'oxygène pour déposer des couches transparentes et conductrices de ZnO dopé Al, B et Ga grâce à des cibles préparées à base de poudres de ZnO et M_2O_3 (où M = Al, B ou Ga). Un laser excimer

KrD ($\lambda=248$ nm, pulsation : 30 ns, taux de répétition 10 Hz) a été utilisé pour l'ablation. La pression de l'oxygène pendant le dépôt était de 10^{-4} à 0,1 Pa et la puissance RF fixée à 150 W avec une distance cible-substrat de 6 cm approximativement. La résistivité minimale enregistrée était $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ avec une transmittance moyenne dans le visible de 86 % pour une couche d'environ 0,7 μm d'épaisseur. Ces travaux ont conclu que la présence de radicaux facilite l'incorporation de l'oxygène et rend la couche transparente.

1.4.3 Bilan technique sur les procédés

Les procédés décrits précédemment sont les principales techniques utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO. Le but de ce projet étant de développer et d'optimiser un nouveau procédé, il est intéressant d'étudier les caractéristiques de chaque procédé afin de pouvoir comparer et positionner au niveau technique le procédé plasma basse puissance, présenté plus en détail dans le chapitre II.

Le tableau 4 liste les procédés cités précédemment avec leurs caractéristiques respectives. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients : certains travaillent à pression atmosphérique (10^5 Pa), cependant avec des produits « à risques », d'autres travaillent avec des matériaux inoffensifs mais demandent des températures de travail élevées, des pressions très basses, voire des post-traitements thermiques.

Techniques	Précurseurs	P (Pa)	T (°C)	Recuit	Power (W)	Vitesse (nm/s)
Sol gel [72], [73]	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10^5	300	500°C 1h	40	0,05
Electrodéposition [59], [74]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ZnCl_2 dimethylamineborane	10^5	80	70- 200°C 25 min	-	0,2
Sputtering [75]	Cible ZnO dopé Al	10^{-1}	125	-	100	0,09
MOCVD [93]– [95]	$\text{Zn}(\text{tta})_2$ tmeda	10^2	400	-	-	0,022
ALD [89]	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	10^1	160	-	-	0,04
PLD [97]–[99]	Cible ZnO dopé ou non	10^{-3}	200	-	150	0,08
Réacteur plasma basse puissance	Solution aqueuse	10^2 - 10^3	< 200	-	80-135	0,5-0,7

Tableau 4 : Tableau comparatif des différents procédés d'élaboration de couches minces de ZnO dopé ou non.

Les procédés « humides » ont l'avantage d'opérer à pression atmosphérique ce qui facilite les manipulations sans être contraint par le changement d'environnement. La température de travail est assez variable selon les conditions expérimentales. Cependant le côté « humide » de ces techniques requiert souvent un traitement thermique à haute température, tel un recuit, afin de finaliser la structure du matériau obtenu et d'éliminer l'humidité due à la présence des solvants utilisés ou autres espèces résiduelles.

Les procédés « secs » ont besoin, comme leur appellation l'indique, d'opérer dans un milieu gazeux asséché. Pour se faire il est nécessaire de travailler sous « vide », à très basse pression obtenue au moyen d'un réacteur étanche et résistant aux fortes dépressions. La figure 27 présente la position des différents procédés selon les domaines de pression [100]. L'obtention d'un vide poussé nécessite du temps et de l'énergie. Bien qu'une pompe possède une capacité de 10^{-4} Pa selon un débit théorique, le temps d'évacuation ne sera pas toujours celui attendu, voire plus long. Il vaut mieux investir dans le choix des matériaux ou d'autres paramètres que

dans un système de pompage plus puissant ou un matériel trop onéreux. L'avantage de ces procédés est que l'étape de recuit n'est pas nécessaire sauf cas exceptionnel.

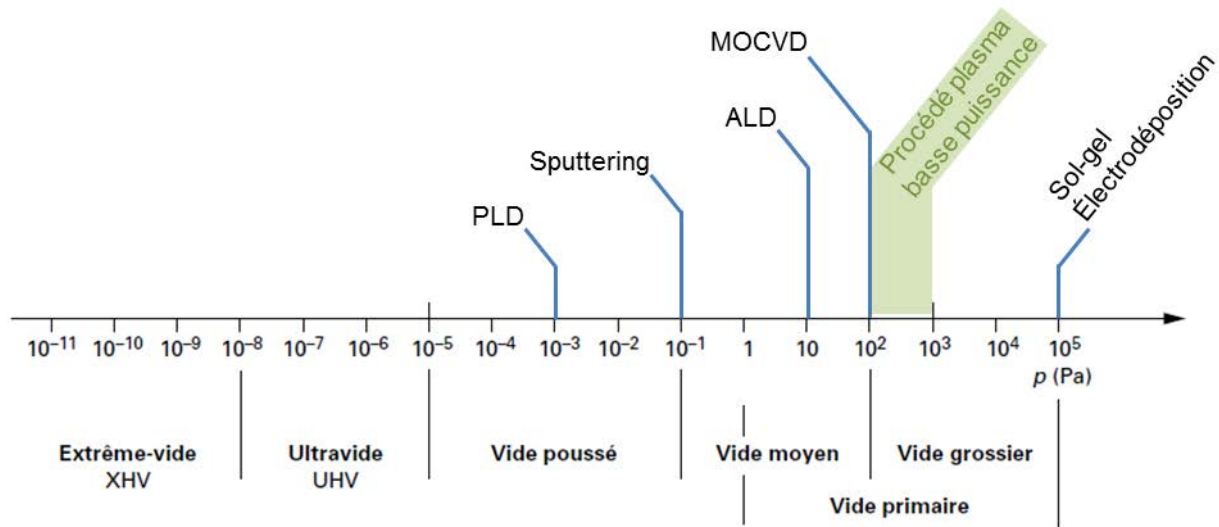


Figure 27 : Domaines de pression pour différents procédés [100].

Le procédé plasma basse puissance, qui sera présenté plus en détails dans le chapitre suivant, est une nouvelle technique opérant à basse pression, utilisant la technologie plasma froid et faisant donc intervenir des interactions gaz/liquide/solide/plasma. Le fait de travailler à basse pression suggérerait que cette nouvelle technique soit en « voie sèche ». Cependant son principe de fonctionnement, mettant en jeu des interactions entre des espèces liquides et celles du plasma, permet de pouvoir la considérer comme étant en « voie humide ». Cette technique peut avoir l'ambition de créer une nouvelle famille technologique hybride dite en « voie gaz humide ». Le dispositif utilisé au cours de la thèse a été conçu à l'échelle du laboratoire et permet d'atteindre une pression comprise entre 10^2 à 10^3 Pa, suffisante pour allumer une décharge plasma à basse puissance. Son domaine de pression est catégorisé de vide primaire, voire grossier d'après la figure 27, ce qui ne requiert pas l'utilisation d'une pompe puissante, donc moins énergivore.

Les précurseurs utilisés ont la particularité de se dissoudre facilement dans l'eau, n'ayant donc pas la nécessité de prétraitement des solutions (chauffage, ultrasons, contrôle du pH...). De plus le fait de travailler avec une solution permet d'avoir un plus large choix de précurseurs.

La puissance utilisée sert à l'allumage de la décharge plasma. Elle dépend essentiellement de la pression de travail qui dépend du pompage et des débits des fluides utilisés ; lorsque la pression est élevée, la puissance à fournir augmente. De l'ordre de la centaine de watts, elle

est considérée comme basse par rapport à d'autres procédés plasma à pression atmosphérique nécessitant une puissance plus élevée, de l'ordre du kilowatt.

Rappelons que les propriétés du plasma jouent un rôle sur la cinétique des réactions chimiques. Le plasma, étant un milieu très réactif, accélère la dissociation des molécules et agit sur la formation de nouvelles espèces. Les conditions expérimentales retenues pour des précurseurs donnés permettent d'améliorer la vitesse de croissance du dépôt. Parmi les exemples de procédés listés dans le tableau 4, la plupart présente des vitesses de dépôt inférieures à 0,1 nm/s (sol-gel, MOCVD, ALD, PLD et sputtering). L'électrodéposition permet de réaliser des couches minces à une vitesse de croissance d'environ 0,2 nm/s. L'intérêt du procédé plasma basse puissance repose sur des vitesses trois fois plus rapides comprises entre 0,5 et 0,7 nm/s. Cette vitesse de dépôt peut encore augmenter et être mieux contrôlée grâce aux différentes optimisations et améliorations encore possibles.

1.5 Conclusion du chapitre I

Ce premier chapitre résume le contexte dans lequel s'inscrit ce sujet de thèse. En cette période de transition énergétique, il est intéressant de souligner l'augmentation de l'intérêt porté sur l'énergie solaire photovoltaïque, qui se traduit au fil des années par une évolution technologique croissante. Du *skaphia* aux panneaux solaires, la maîtrise de l'énergie solaire est toujours d'actualité, surtout dans un monde où la raréfaction des énergies fossiles et la demande croissante en énergie préoccupe les gouvernements et les économistes et mobilise de plus en plus les scientifiques.

Les panneaux solaires photovoltaïques ont connus plusieurs avancés technologiques. Les panneaux épais à base de silicium cristallin dominent le marché du photovoltaïque depuis des décennies grâce à l'abondance de matières premières pour les confectionner. Cependant l'idée de consommer moins et durer plus a conduit au concept de « développement durable » pour ne pas compromettre les générations futures. De ce fait, la technologie des cellules photovoltaïques en couches minces est apparue et est principalement représentée par les cellules de type CIGS. Cette technologie est plus économe en matières premières et peut s'appliquer sur un domaine plus large d'applications. L'autre particularité des cellules CIGS est qu'elles sont constituées d'un empilement de couches minces spécifiques de différents matériaux semi-conducteurs.

À l'heure actuelle, la structure des cellules à base de CIGS fait intervenir différents procédés pour l'élaboration des différentes couches minces. Parmi ces couches, la couche dite « fenêtre » est constitué usuellement d'oxyde de zinc ZnO, un oxyde transparent et conducteur. Pour le bon fonctionnement de la cellule, la couche fenêtre doit laisser passer le maximum de lumière dans la cellule tout en conduisant l'électricité générée. Pour cela il faut réaliser une bicouche de ZnO : une première couche très fine de ZnO non dopé, puis une seconde plus épaisse de ZnO dopé *N*. la littérature montre que différentes techniques peuvent être utilisées pour élaborer ces couches minces de ZnO dopé ou non tels que les procédés sol-gel, l'électrodéposition, le sputtering, les techniques CVD (MOCVD, ALD...), PLD... En tenant compte de la situation environnementale dans laquelle nous sommes, tout en prenant en considération les enjeux économiques, ce projet se donne pour objectif d'optimiser un procédé afin d'obtenir un matériau de qualité, sans perte de temps, et sans gâchis d'énergie et de ressources.

Dans ce travail de recherche, nous proposons donc de développer, d'optimiser et d'améliorer une nouvelle technique de dépôt du ZnO utilisant les propriétés d'un plasma froid, généré à basse puissance, à partir de précurseurs non toxiques. L'étude a été faite dans l'optique de vérifier la faisabilité des couches minces de ZnO par ce nouveau procédé plasma, de comprendre son fonctionnement pour proposer un mécanisme de formation, et au final de l'optimiser afin de vérifier l'application de ces couches dans les cellules photovoltaïques de type CIGS.

CHAPITRE II – PROCÉDÉ PLASMA BASSE PUISSANCE : MATÉRIELS ET OPTIMISATION

2.1 Introduction

Nous avons souligné dans le chapitre bibliographique l'intérêt de développer des procédés de dépôt pour les cellules solaires. Le développement et l'étude d'une nouvelle technique de dépôt doit prendre en compte la qualité et les propriétés des matériaux à réaliser. Il faut également tenir compte de la simplicité d'emploi, de la rapidité et des foyers de consommation énergie / matière nécessaires à la réalisation des couches. Le laboratoire 2PM a pour mission de développer des procédés plasmas innovants pour des applications variées allant de la purification des métaux jusqu'à la réalisation de couches minces pour des macro / micro systèmes.

Notre projet alliant le laboratoire 2PM, l'IRDEP et l'ADEME s'articule autour de la réalisation des couches fenêtres i-ZnO/ZnO:Al à partir d'un nouveau procédé plasma que nous allons décrire dans cette partie. Nous verrons que nous nous sommes inspirés de réacteurs plasma existants pour développer un procédé innovant dédié à la réalisation rapide de couches minces de ZnO. Ce chapitre décrit également succinctement les techniques utilisées pour caractériser les couches minces obtenues. Nous présentons enfin les caractéristiques des premiers dépôts de i-ZnO réalisés dans le réacteur en début d'investigation. Nous verrons que ces premiers résultats prometteurs nous ont permis d'améliorer nos connaissances sur le procédé plasma et nous ont guidés dans les voies à suivre pour optimiser nos conditions de dépôts.

2.2 Présentation générale du procédé plasma basse puissance

2.2.1 Procédés plasmas présents et étudiés au laboratoire

Le procédé plasma basse puissance, appelé « réacteur LPPR » (Low Power Plasma Reactor), a été développé au sein de l'équipe Procédés Plasmas et Microsystèmes de l'Institut de Recherche de Chimie Paris. Ce procédé permet de réaliser des dépôts d'oxydes à partir de précurseurs mis en solution aqueuse. Le principe de cette technologie consiste à introduire cette solution aqueuse sous forme d'un « brouillard », que l'on appellera aérosol ou nébulisat (fines gouttelettes en suspension dans un milieu gazeux produites par un nébuliseur ultrasonique), dans une décharge plasma opérant à basse puissance et à faible dépression (pression entre 100 et 1000 Pa = « vide grossier »[100]) afin d'obtenir une couche d'oxyde sur un substrat. Les premières investigations de cette technique ont tout d'abord été portées sur la réalisation de l'anode Ni-NiO, de l'électrolyte $ZrO_2-Y_2O_3$ et de la cathode de type $La_{1-x}(CoSr)_xMnO_3$ entrant dans l'élaboration de piles à combustibles de types SOFC [101].

Par la suite, les recherches se sont orientées avec succès pour l'élaboration de barrière thermique (BT) à base de Zirconie dopée à l'Yttrium micro-nanoporeuse pour application dans les turbines aéronautiques [101], [102].

Il existe actuellement au sein du laboratoire trois réacteurs LPPR ayant chacun sa propre configuration :

- ∞ Un **réacteur horizontal à l'échelle laboratoire** de puissance maximale 400 W à injecteur pneumatique exclusivement dédié à la réalisation de barrière thermique,
- ∞ Un **pré-pilote industriel** de puissance nominale 3 kW spécialement développé pour les barrières thermiques et qui emploie un injecteur pneumatique ; nous avons pu le tester pour la réalisation des couches de ZnO,
- ∞ Un autre **réacteur à l'échelle laboratoire** ($P_{\max} = 400$ W) mais cette fois-ci **vertical** et développé au cours de cette thèse pour le dépôt de ZnO/ZnO:Al ; ce dernier est équipé d'un injecteur utilisant les propriétés d'un nébuliseur ultrasonique.

Dans la technologie LPPR, le système d'injection, qu'il soit ultrasonique ou équipé d'une buse pneumatique pour former le brouillard des précurseurs, est un organe essentiel du procédé. Il gère en effet à la fois l'introduction des gaz plasmagènes et de la solution nitrée. Un déséquilibre de ces deux flux matière peut être préjudiciable à l'obtention de couches de qualité

La figure 28 présente le réacteur LPPR employé pour former des couches barrières thermiques de $ZrO_2-Y_2O_3$. Ce réacteur est couplé à un injecteur pneumatique. Cet injecteur comporte un capillaire qui permet d'aspirer conjointement de l'air et de la solution nitrée. On assiste alors en tête de réacteur à la production d'un nébulisat de gouttelettes par atomisation à deux fluides (air-liquide) en sortie de celui-ci. Les gouttelettes produites ont une gamme de diamètre assez large comprise entre 1 et 2000 μm . Des diagnostics en lignes menés sur le réacteur LPPR ont montré que le plasma était composé d'espèces oxydantes de type O et OH° qui proviennent respectivement de la dissociation de O_2 et de la décomposition de l'eau. Ces espèces associées à la chaleur de la décharge vont assurer la transformation des nitrates en oxydes en libérant de faibles quantités de NO_x et d'acide nitrique qui seront captées par un système de piégeage. Les effluents gazeux en sortie de process contiennent également de l'Ar et de l' O_2 recombinaison qui pourraient être recyclés. À noter que le gaz N_2 peut optionnellement être employé pour augmenter la pression dans la décharge. Ce dispositif permet dans le cas

des barrières thermiques d'obtenir des dépôts sur de petites surfaces (\varnothing 25 mm) avec une vitesse de $0,25 \mu\text{m} / \text{min}$.

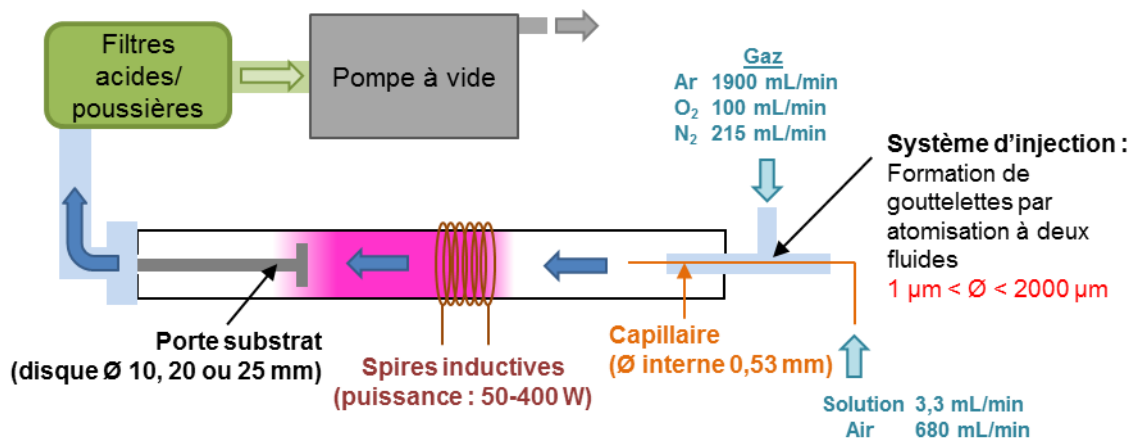


Figure 28 : Schéma du procédé LPPR à l'échelle laboratoire et principe de la transformation chimique qui assure la transformation nitrates liquides → couche d'oxyde.

À l'origine, le système d'injection permettant une atomisation à deux fluides était piloté manuellement sur le réacteur LPPR horizontal. Ce mode de pilotage ne permettait pas d'avoir des injections de matières parfaitement reproductibles dans le temps et en débit car il dépendait trop du facteur humain. Il était donc absolument nécessaire d'automatiser ce système d'injection avant d'envisager de le coupler au LPPR à l'échelle pré-pilote industriel.

La figure 29 présente un schéma du nouveau système d'injection, développé pour fonctionner de manière autonome. Celui-ci comporte un récipient à l'atmosphère dans lequel est placée 10 ml de solution nitrée. Un compartiment étanche peut être rajouté à ce récipient afin d'en augmenter le volume et d'imposer une pression plus élevée si besoin. Une chambre de mélange est placée entre le récipient et une électrovanne commandée en temps d'ouverture / fermeture par un boîtier de contrôle. La paroi étanche entre le récipient et la chambre de mélange est traversée par deux capillaires de $530 \mu\text{m}$ de diamètre interne : l'un est chargé d'aspirer la solution tandis que l'autre laisse pénétrer l'air jusqu'à la chambre de mélange. Lorsque la vanne s'ouvre, la différence de pression entre le récipient et le réacteur permet au mélange air-liquide de transiter dans un tube en acier inox 1/8 pouce et de passer à travers une buse d'injection (diamètre $600 \mu\text{m}$). La buse permet ainsi la formation de gouttelettes par atomisation des deux fluides. Il est important de noter que la circulation du gaz plasmagène

est indépendante de l'atomisation puisque celui-ci transite via un tube inox $\frac{1}{4}$ de pouce étanche par rapport au tube $\frac{1}{8}$ de pouce. Les gaz plasmagènes pénètrent dans le réacteur via une zone proche de la buse. Il est nécessaire de rappeler que les débits sont faibles et que l'enceinte est sous basse pression. Les phénomènes de friction entre les gaz et les gouttelettes sont trop faibles pour que le mélange Ar/O₂ ait un effet notable sur le transfert des gouttelettes entre la buse et le substrat. L'inertie des gouttelettes produites par l'atomisation est seule responsable de leur transfert jusque vers la zone à recouvrir.

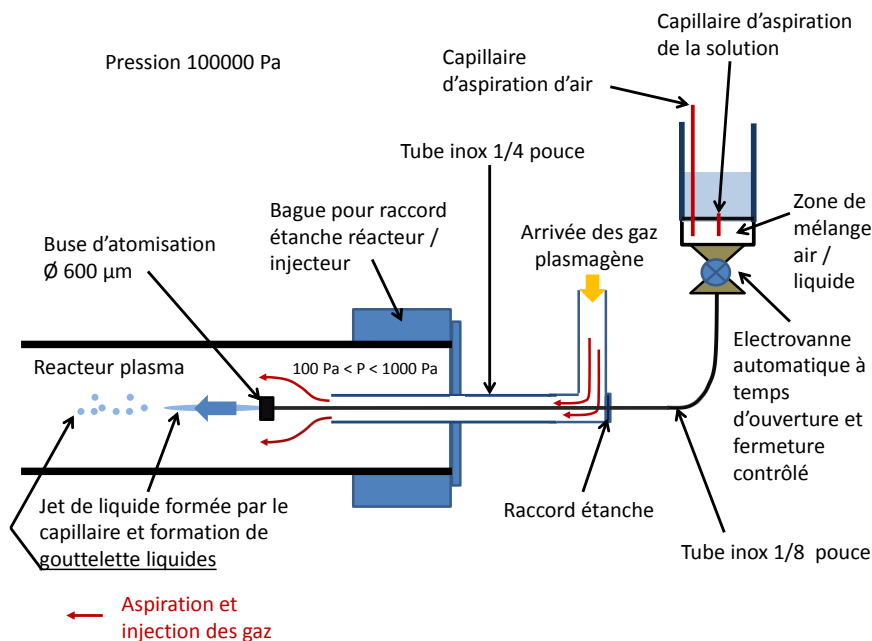


Figure 29 : Schéma du système d'injection automatique des gaz plasmagènes et des gouttelettes par atomisation à deux fluides.

Comme nous l'avons précisé auparavant, un pré-pilote plasma est également présent au laboratoire 2PM – IRCP en partenariat avec le Département Matériaux et Structures Métalliques de l'ONERA. À l'origine il était destiné à travailler en mode PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). La tête du pilote est équipée de deux fours de sublimation dont le rôle est d'entraîner en phase gaz des précurseurs. Le nombre de fours limite donc à deux le nombre d'éléments principaux dans l'oxyde. Les précurseurs gazeux traversent une chambre de mélange pour homogénéiser la composition puis sont ensuite dirigés vers une décharge micro-onde Ar/O₂ de puissance maximale de 12 kW. La décharge décompose les précurseurs qui viennent se déposer sur la surface à recouvrir pour former une couche d'oxyde. Ce système a été employé pour déposer des barrières thermiques à base de zirconium partiellement stabilisée à l'yttrium partir de précurseurs réputés dangereux dans la

classification REACH. Par exemple le précurseur du zirconium est un chlorure très corrosif de formule $ZrCl_4$.

Il a été convenu en 2014 avec l'ONERA que le pré pilote devait être converti en technologie LPPR pour élaborer des BT sur des grandes pièces à partir d'une solution liquide non toxique et économiquement raisonnable. Le cahier des charges de la transformation en mode LPPR était le suivant :

- ∞ ajout de l'injecteur sans modification du pilote,
- ∞ maintien des fours de sublimation et de la chambre de mélange PECVD,
- ∞ ajout du même type d'injecteur que celui décrit sur la figure 29 (électrovanne commandée + buse d'atomisation 600 μm).

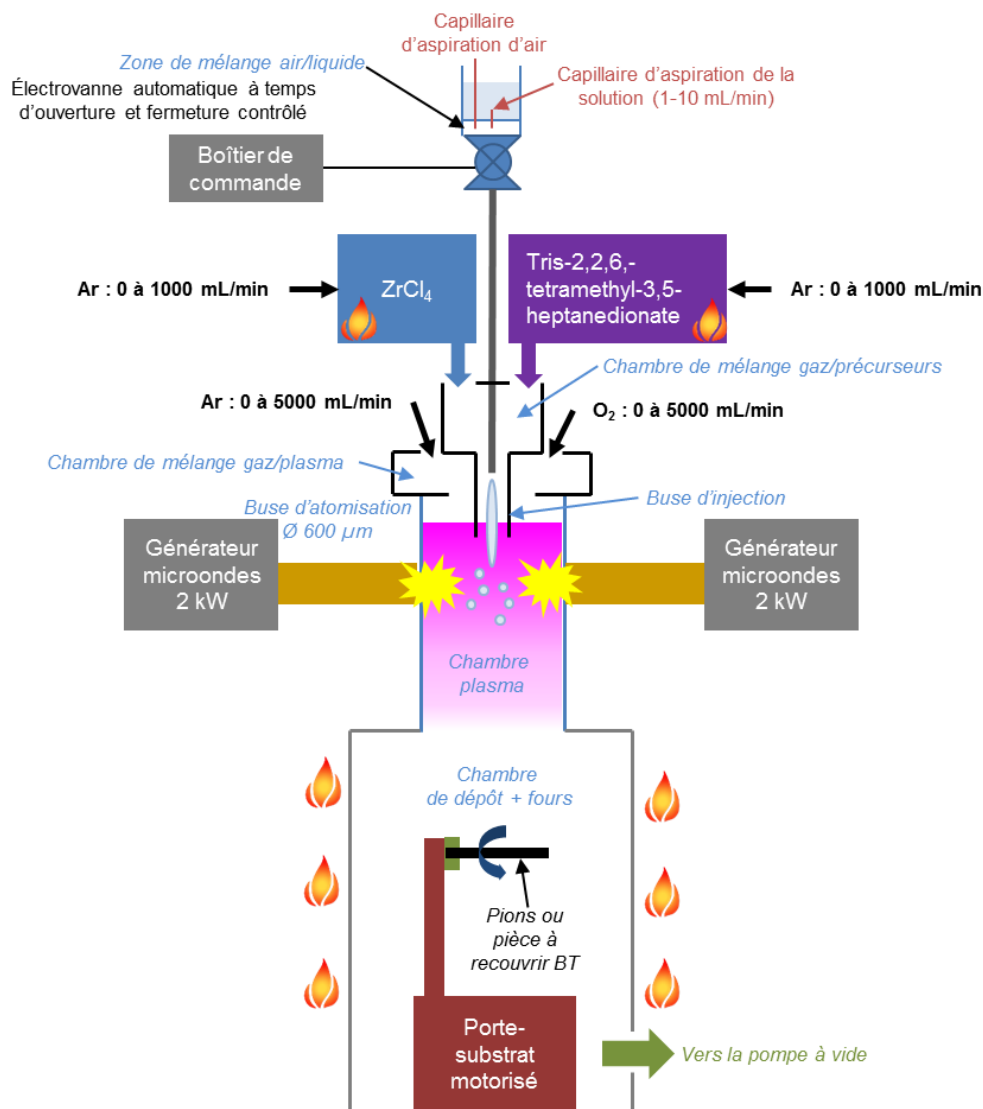


Figure 30 : Représentation schématique du pilote PECVD-LPPR.

La figure 30 présente une vue schématique du pré-pilote équipé de l'injecteur de solution en tête de la chambre plasma. L'injecteur traverse la chambre de mélange des précurseurs gazeux et la buse d'atomisation liquide est positionnée au cœur de la buse PECVD. Le système d'injection PECVD est donc complètement opérationnel et indépendant du dispositif qui permet d'introduire des précurseurs liquides dans la chambre plasma. Nous avons conservé les vannes qui isolent les fours de sublimation de la zone de mélange PECVD. Si besoin il est possible d'introduire de l'Ar autour de l'injecteur liquide via les fours de sublimation.

Le principe du LPPR est très différent de la PECVD et repose sur la pulvérisation de précurseurs liquides (nitrates de ZrO et Y dissous dans l'eau) dans l'enceinte plasma pour former une couche solide de ZrO_2 - Y_2O_3). Le plasma ne joue pas un rôle de décomposition mais un rôle d'oxydation par le biais d'espèces telles que O et OH° . La présence d'une chambre équipée de fours n'est pas nécessaire pour un traitement thermique car la cristallisation / stabilisation de la couche peut être réalisé après la phase de dépôt.

L'atomisation de la solution sort de la buse d'injection PECVD pour être transférée dans la chambre plasma micro-onde. Le porte-substrat, localisé dans la chambre de dépôt, recueille alors les particules projetées qui vont former la BT une fois l'oxydation achevée. Ce pré pilote LPPR est le seul exemplaire existant au monde et a fait l'objet de dépôts de brevet à l'international. Il permet de déposer des couches d'oxyde très rapidement ($1 \mu\text{m}/\text{min}$) sur des surfaces importantes ($50 \times 50 \text{ mm}$). Il nous est donc paru intéressant de tester cet appareillage pour le dépôt très rapide de couche de ZnO. Nous verrons que ce test a été réalisé en toute fin de thèse en reprenant bien évidemment tous les résultats obtenus sur le réacteur échelle laboratoire afin de régler les paramètres du pré pilote.

2.2.2 Exemple de couches d'oxydes obtenues récemment à partir des réacteurs LPPR

La figure 31 présente une vue de la coupe transverse d'une barrière thermique (BT) obtenue sur un substrat d'alumine dans le réacteur laboratoire. On observe une couche d'une épaisseur de $80 \mu\text{m}$ environ et comportant des pores de tailles micrométriques facilement observables sur les clichés MEB. La couche adhère très bien à l'alumine et présente une surface lisse et bien homogène. A plus fort grossissement, on observe la présence de nano-pores répartis en couches lamellaires parallèlement à la surface du substrat. Ce type de nano structure

lamellaire est idéal pour s'opposer au flux de chaleur qui pénètre perpendiculairement à la surface dans la BT.

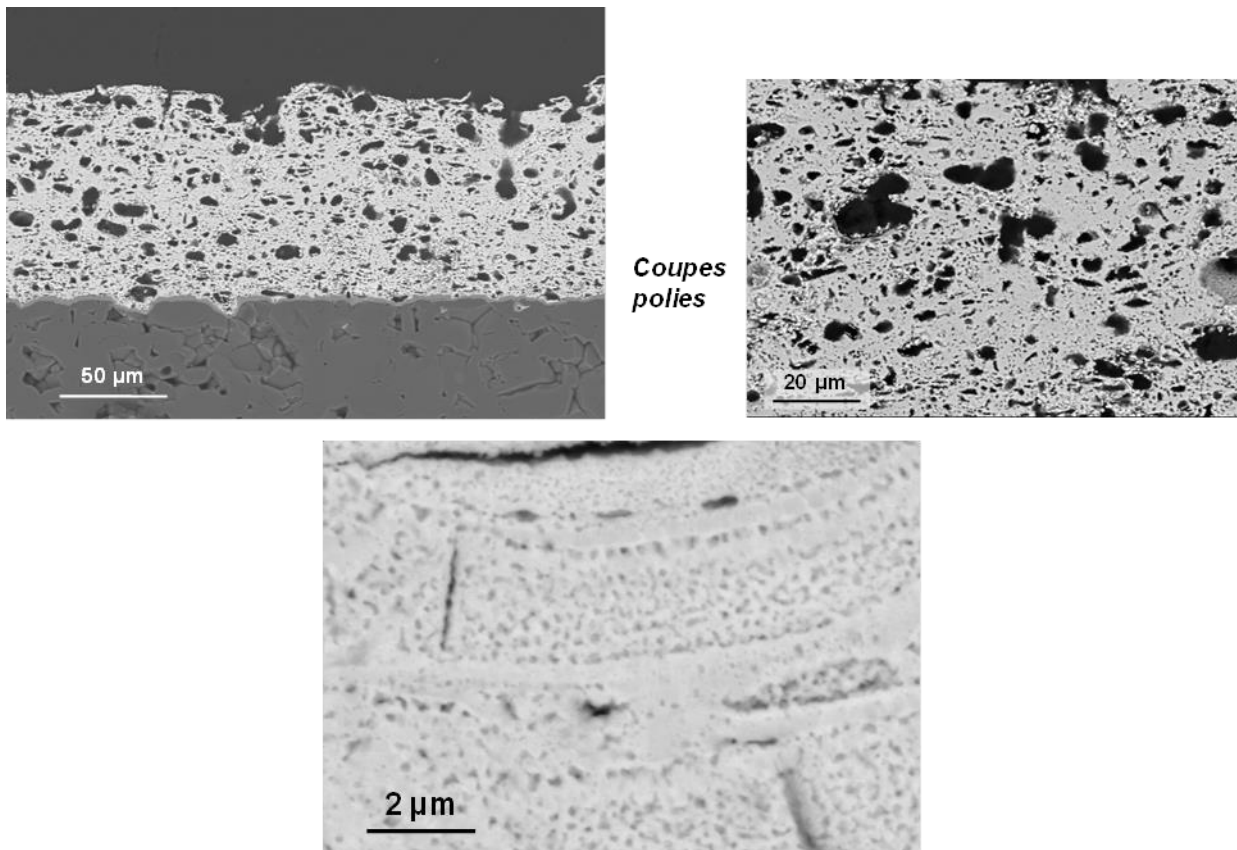


Figure 31 : Photos MEB de la coupe transverse parfaitement représentative de la morphologie des BT de type ZrO_2 - Y_2O_3 déposées dans le LPPR.

Nous présentons également une BT obtenue cette fois-ci dans le pré pilote LPPR comme illustré sur la figure 32. Les clichés révèlent la coupe transverse obtenue à différents grossissements. La zircone obtenue dans le pré pilote a un aspect proche de celle obtenue dans le réacteur laboratoire. La couche épaisse de 110 μm épouse parfaitement le substrat et sa surface est parfaitement lisse (pas de rugosité observée). La taille des porosités observées ne dépasse pas 10 μm . Il y a à priori une densification de la zircone vers le substrat. Tout porte à croire que les nitrates projetés par l'injecteur impactent le substrat à l'état liquide lors de la croissance de la couche. Il y a donc un processus de compactage / écrasement de la matière qui est à l'origine de la couche. Cette BT, dont la morphologie poreuse est bien homogène, présente enfin une tenue mécanique excellente.

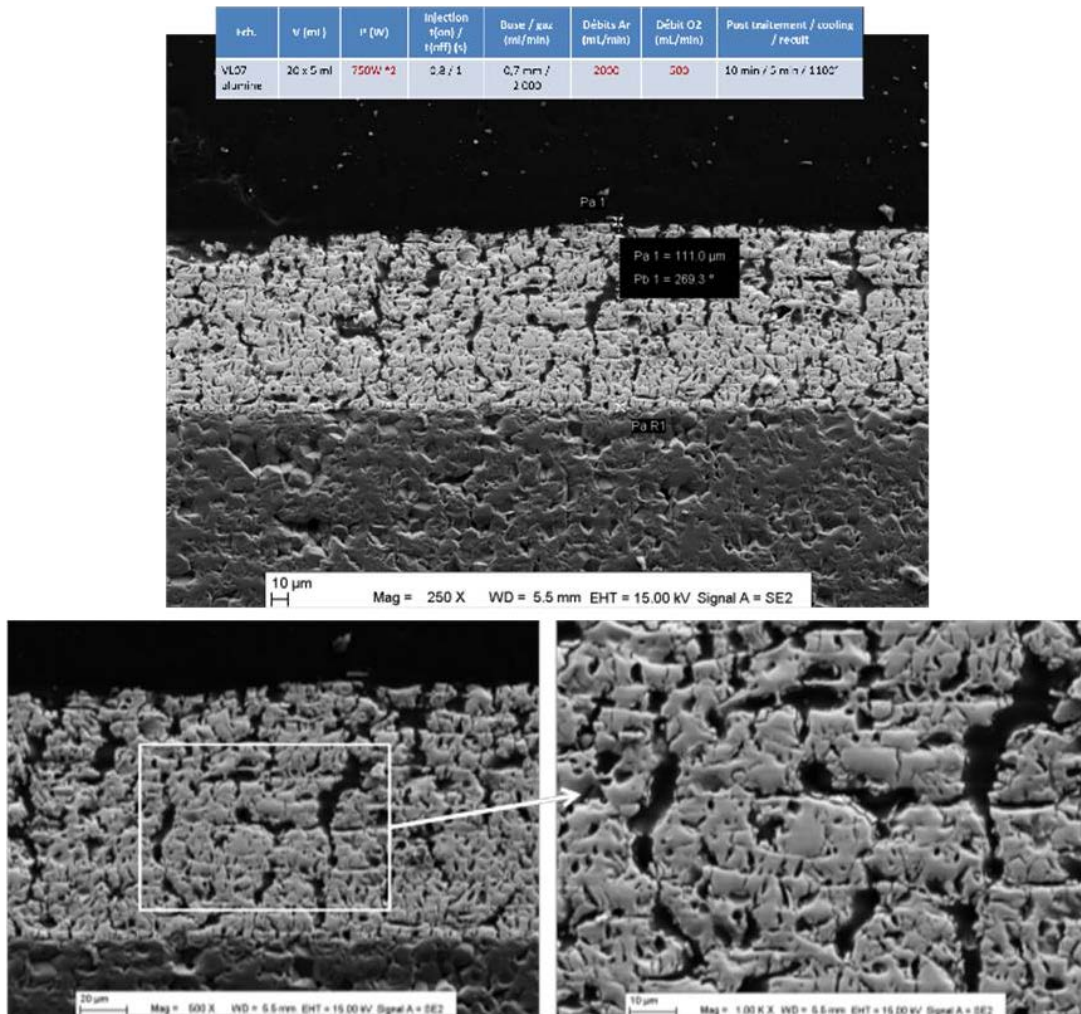


Figure 32: Observation par MEB de la coupe transverse d'un BT type $ZrO_2-Y_2O_3$ réalisée dans le pré pilote LPPR.

Le point remarquable ici est l'épaisseur et la morphologie des couches d'oxydes obtenues. Elles sont épaisses et présentent une porosité totale qui peut atteindre 50 %. Or notre objectif initial était de réaliser des couches minces de ZnO dopées qui doivent être denses et dont l'épaisseur reste comprise entre 50 nm et 1 μ m. Il a donc été nécessaire d'adapter le réacteur LPPR échelle laboratoire disponible pour cette étude. Nous présentons dans la suite le dispositif expérimental que nous avons modifié et employé au cours de ce travail de thèse.

2.3 Le réacteur LPPR échelle laboratoire développé pour le dépôt des couches minces de ZnO

2.3.1 Description détaillée du réacteur employé pour l'étude

La figure 33 rappelle le principe de fonctionnement simplifié du réacteur plasma basse puissance. Les dépôts sont réalisés à partir de solutions aqueuses de précurseurs (ici des

nitrate), injectées dans le réacteur sous forme de très fines gouttelettes. Ces dernières, de diamètre micrométrique, sont oxydées par le plasma généré dans le réacteur puis se déposent sur le substrat afin de former des fines couches d'oxyde. Nous avons fait le choix de travailler avec un nébuliseur ultrasonique afin de réduire la taille des gouttelettes de solution dans le but de densifier le dépôt. Nous avons également fait l'hypothèse que des gouttelettes de petites tailles favoriseraient l'obtention des couches minces ($50 \text{ nm} < e < 1 \text{ }\mu\text{m}$) et homogènes en surface et en épaisseur.

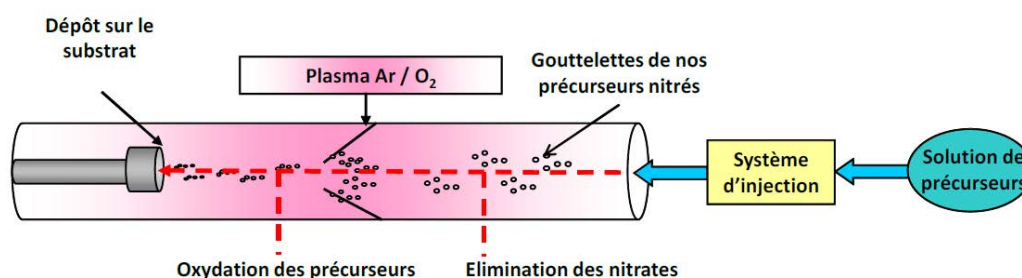


Figure 33 : Schéma du fonctionnement du réacteur plasma horizontal basse puissance.

La figure 34 présente l'installation basse puissance qui a été développée pour les dépôts de ZnO. Auparavant ce réacteur était horizontal et avait été exploré pour la réalisation de l'électrolyte dense type YpSZ (Zircone stabilisée à l'Yttrium) pour les piles à combustible type SOFC [103]. Cependant les couches réalisées n'étaient pas assez homogènes en épaisseur / surface et trop poreuses pour empêcher aux gaz combustible / comburant de se rencontrer au milieu de la pile. Ce système a donc été abandonné pour les piles SOFC et repris pour la réalisation des couches fenêtres. Son orientation a été cependant modifiée de l'horizontale vers la verticale afin d'améliorer la qualité des couches minces. Comme indiqué sur la figure 34, l'injecteur est maintenant localisé en bas et l'évacuation des gaz se fait par le haut. Les particules produites par le nébuliseur vont donc transiter à la verticale du bas vers le haut. Un tri gravitationnel des gouttelettes est alors possible. Seules les gouttelettes de petit diamètre atteignent le substrat tandis que les plus grosses et plus lourdes retombent en bas du réacteur sans pouvoir se déposer sur le substrat. Il est important de noter que les précurseurs qui retombent en bas du réacteur peuvent être recyclés.

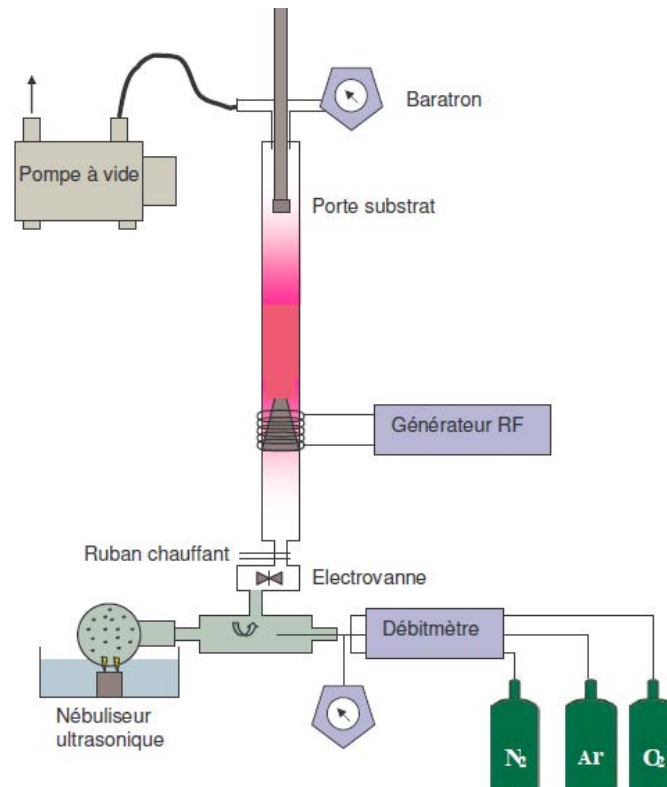


Figure 34 : Schéma du réacteur plasma vertical basse puissance.

Les différents éléments qui composent le procédé et qui assurent son fonctionnement sont décrits ici :

Le système d'injection (ou injecteur) est constitué d'un nébuliseur ultrasonique couplé à une électrovanne. Dans le cas des nébuliseur, l'application d'ondes de pression ultrasoniques peut générer, dans un liquide au repos, la formation et l'implosion de cavités donnant lieu à l'expulsion de gouttes lorsque l'onde de pression résultante atteint la surface libre du liquide. On joue alors sur la fréquence du piézoélectrique et sur sa puissance pour modifier la taille des gouttelettes. Le nébuliseur commercial retenu pour l'étude crée donc un brouillard de précurseurs (diamètre des gouttes : 5 μm en moyenne / donnée constructeur) grâce à une membrane (un piézoélectrique recouvert de téflon) qui vibre et qui génère des ultrasons. L'électrovanne permet d'injecter dans le réacteur les gaz plasmagènes en même temps que les précurseurs. Elle permet également de contrôler la quantité de matière injectée car l'injection se fait de façon pulsée (les temps d'ouverture et de fermeture sont réglables). Nous avons également positionné autour de l'électrovanne un ruban chauffant afin d'y prévenir le gel de la solution aqueuse lors de l'injection, moment où la différence de pression est assez importante pour provoquer un changement d'état lors de la détente.

L'arrivée des gaz se fait dans l'injecteur au même niveau que celui du nébulisat. Les gaz utilisés sont l'oxygène O₂, l'azote N₂ et l'argon Ar. Leur débit est contrôlé par un distributeur de gaz à 4 voies :

- ∞ La voie 1 pour l'O₂ a un débit maximal de 110 cm³.min⁻¹
- ∞ La voie 2 pour le N₂ a un débit maximal de 117 cm³.min⁻¹
- ∞ Les voies 3 et 4 pour l'Ar ont respectivement un débit maximal de 1129 cm³.min⁻¹ et 1550 cm³.min⁻¹.

Lorsque les gaz s'écoulent, la pression dans l'injecteur, avant l'injection, est de 25000-30000 Pa alors que celle du réacteur est inférieure à 500 Pa. C'est pourquoi, à l'ouverture de l'électrovanne, les gaz et le nébulisat sont aspirés dans le réacteur par la dépression.

Le réacteur est composé d'un long tube de 560 mm en pyrex. Durant ce travail de thèse, nous avons pu utiliser deux types de réacteur différent : avec tuyère en position médiane et sans tuyère (simple tube). La tuyère est un obstacle géométrique qui permet logiquement d'accélérer et de concentrer les espèces réactives sur le substrat afin d'augmenter le taux de conversion des espèces nitrées en oxydes [101]–[103]. Nous avons testé pour la première fois un réacteur simple tube (sans tuyère) pour étudier la possibilité de simplifier la géométrie du procédé.

Une pompe aspire le gaz par le haut du réacteur pour créer la dépression. Elle est équipée d'un filtre à poussière et d'un filtre à acide. Elle permet d'abaisser la pression dans le réacteur à un ordre de grandeur de 10² Pa. La pression est contrôlée par un baratron ou une jauge à vide. Le fait de travailler en dépression augmente le libre parcours moyen des électrons. Cela permet d'augmenter l'énergie cinétique des atomes, des molécules et des électrons qui entrent en collision entre eux favorisant ainsi les réactions de dissociation, d'ionisation.... Si l'on travaillait à pression atmosphérique, il faudrait augmenter la puissance transmise au gaz par chauffage inductif pour obtenir la même efficacité de collision.

Le générateur radio fréquence est relié aux bornes d'un solénoïde, constitué de six spires, placé autour du réacteur au niveau de la tuyère. La fréquence du courant envoyée dans les spires est de 40 MHz, ce qui produit un champ électromagnétique entre ces spires inductives et génère le plasma. La puissance peut varier entre 80 et 400 W.

Le porte-substrat est placé en haut du réacteur et joue aussi le rôle d'électrode liée à la masse. Il permet d'obtenir des dépôts sur une surface circulaire de diamètre égal à 2 cm. Il est

également possible de positionner et de recouvrir des substrats carrés de dimension $2,5 \times 2,5$ cm².

2.3.2 Mode opératoire pour la réalisation d'un dépôt

La réalisation d'un dépôt avec le réacteur LPPR se fait au bout d'un certain nombre « n » de cycles de déposition.

Un cycle de déposition peut se distinguer en deux phases. En premier lieu, la phase d'injection se caractérise par l'introduction pulsée des précurseurs et des gaz dans le réacteur. Ces derniers interagissent dans le plasma (les précurseurs avec les espèces oxydantes issues de la dissociation des gaz plasmagènes et de l'eau des gouttes) pour ensuite former le dépôt sur le substrat. Il s'ensuit ensuite une seconde phase dite de « post-traitement ». Durant cette étape, l'injection des précurseurs est interrompu (le nébuliseur est éteint ne créant plus d'aérosol) et seuls les gaz injectés composent le plasma. Le matériau déposé sur le substrat reste ainsi sous l'action du plasma afin d'oxyder les précurseurs résiduels dans le dépôt.

Après chaque cycle de déposition on procède au refroidissement du réacteur afin d'éviter de casser le réacteur par choc thermique. Le principe consiste à arrêter l'injection des précurseurs et des gaz au moyen de l'électrovanne, et surtout d'éteindre la décharge plasma qui a tendance, due à ses propriétés thermiques, à chauffer les zones exposées telles que les parois localisées entre les spires et le porte-substrat. Nous discuterons plus loin de l'effet du plasma sur la température du substrat. Ce refroidissement est assuré par une ventilation d'air sur les parois extérieures chaudes durant quelques minutes.

La figure 35 schématise la procédure pour réaliser un dépôt avec un cycle de déposition à deux phases. Cependant nous verrons plus tard que nous nous affranchirons de la deuxième phase de post-traitement dans le cycle de déposition.

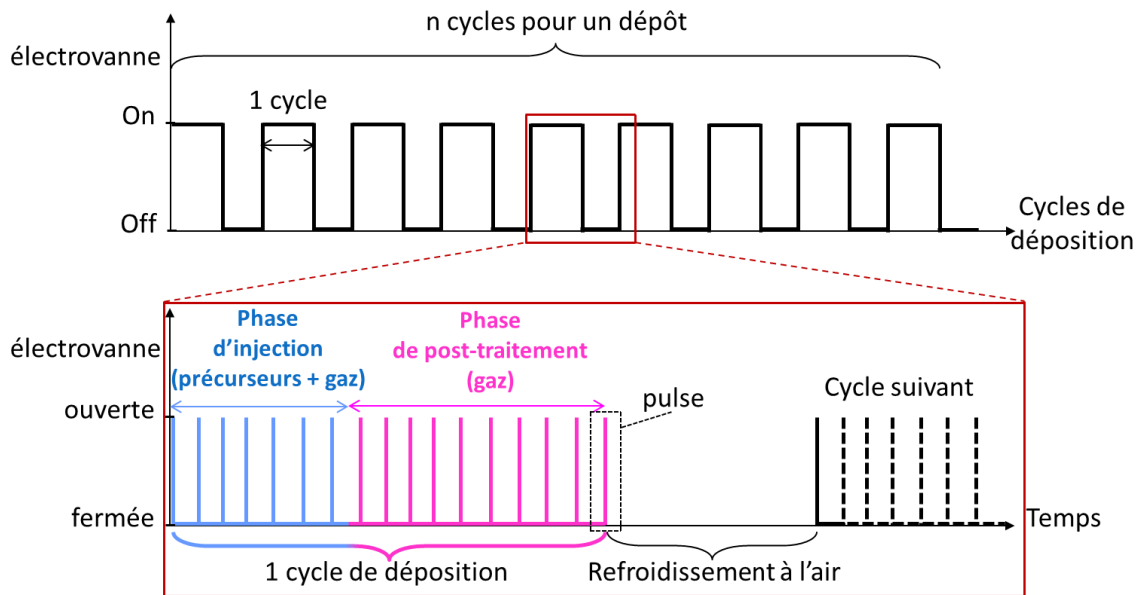


Figure 35 : Schéma de la procédure d'un dépôt par le procédé plasma basse puissance.

Ce procédé est donc original pour deux raisons : il utilise des solutions liquides de précurseurs non toxiques / simples d'emploi et il utilise les propriétés d'une décharge plasma oxydante en dépression et à basse puissance. Ainsi, les températures de travail (gaz et substrat) restent modérées dans nos conditions de dépôt. Ce point est d'ailleurs abordé plus loin dans ce rapport. Enfin, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres afin d'optimiser la nature chimique / thermique du plasma, comme la pression, la puissance du générateur, les paramètres de l'électrovanne, la composition des gaz...

2.4 Présentation succincte des techniques de caractérisation de matériaux retenues pour l'étude

L'équipe 2PM a une culture « procédé » dans le but de transformer la matière pour les différentes applications visées. Dans notre cas il est important bien évidemment d'étudier la composition et la structure cristalline des couches obtenues. La morphologie de surface / en coupe et l'épaisseur sont également des points extrêmement importants. Enfin, dans le cadre de la réalisation des couches fenêtres pour les cellules CIGS, il faut étudier les propriétés de transparence, de gap optique, de résistance ou bien encore les rendements photovoltaïques obtenues. C'est pourquoi nous décrivons brièvement dans cette partie les techniques de caractérisation du solide employé pour enrichir nos connaissances du procédé.

2.4.1 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

La composition chimique des couches minces de ZnO a été déterminée en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) équipé d'un module de réflectance totale atténuée ou module ATR (Attenuated Total Reflexion).

La technique IRTF consiste à placer l'échantillon sous rayonnement infrarouge et de mesurer le signal absorbé par les vibrations de ses liaisons chimiques. De cette façon nous pouvons analyser qualitativement les fonctions chimiques d'un échantillon et donc sa composition. Le module ATR est un dispositif qui permet d'obtenir un spectre de bandes de matériaux en couche mince. Le principe est de placer la face d'un échantillon à analyser sur un cristal de Germanium ou de diamant (cristaux avec un fort indice de réfraction $> 2,4$) dans lequel passe un faisceau IR. Ce dernier est réfléchi, pénètre légèrement dans l'échantillon, et est enfin absorbé par les liaisons chimiques.

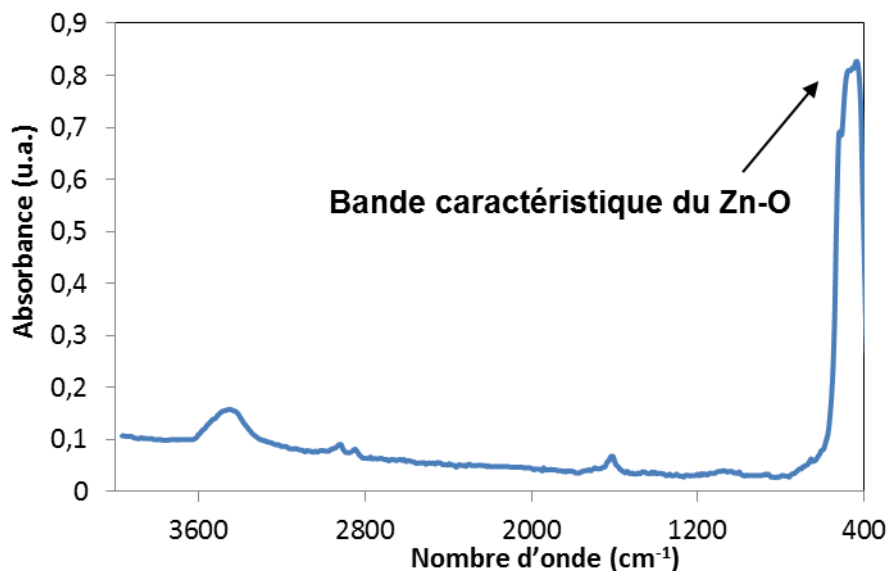


Figure 36 : Spectre IRTF de ZnO [104].

Un exemple de spectre IRTF de ZnO est montré sur la figure 36. Nous remarquons la bande caractéristique du ZnO localisé entre 550 et 400 cm^{-1} ce qui est assez commun pour la plupart des oxydes. Il est important de noter que le choix du cristal du module ATR est important car la plage d'acquisition est différente selon le type de cristal. Le cristal de Ge possède un domaine spectral de 5000 à 550 cm^{-1} , il sera donc difficile d'observer le ZnO. Par contre le cristal de diamant a un domaine spectral très large qui s'étend de 45000 à 10 cm^{-1} ce qui le rend adapté à la caractérisation du ZnO par IR.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons été amenés à travailler avec différents spectromètres et module ATR. Pour les premières investigations, que nous présenterons dans ce chapitre, nous avons utilisé un *Bruker Tensor 27* équipé d'un module ATR avec un cristal de germanium ce qui nous permettait de voir seulement les traces d'eau et de nitrates et non la bande du ZnO. Par la suite nous avons pu travailler avec un spectromètre *Cary 600* (Agilent Technologies) équipé d'un module *GladiATR* (Pike) utilisant un cristal de diamant.

2.4.2 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmittance des films de ZnO ont été obtenus en utilisant un spectromètre UV-Visible (*6000i Cary optics*) afin d'étudier la transparence des couches d'oxyde. La gamme d'acquisition est comprise entre les longueurs d'onde de 200 à 1800 nm.

Le principe de cette technique est de mesurer l'intensité I de la lumière passant à travers l'échantillon et la comparer à l'intensité lumineuse de référence I_0 passant dans l'air. La transmittance T correspond au rapport de ces intensités I/I_0 .

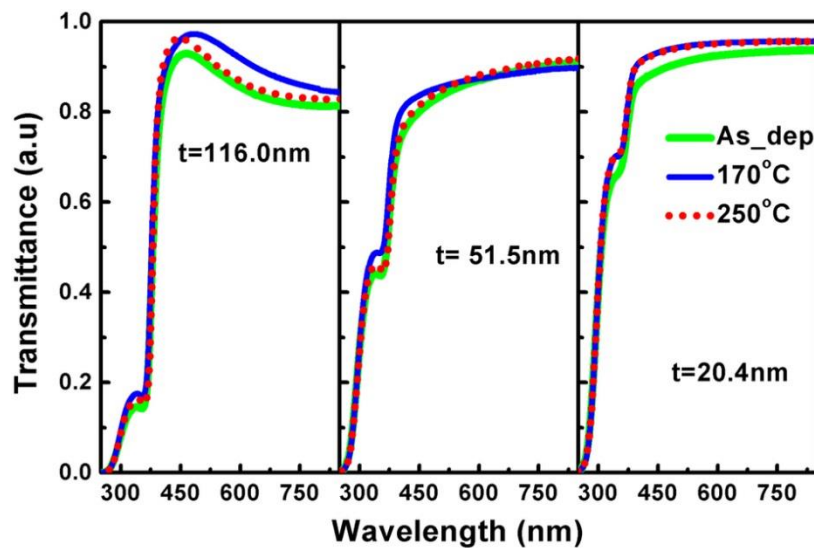


Figure 37 : Courbes de transmittance de couches minces de ZnO [105].

La figure 37 présente des courbes de transmittance de couches minces de ZnO réalisées sous DC magnetron sputtering [105]. Nous observons que la transparence varie faiblement avec la température du matériau mais de façon importante avec la longueur d'onde et surtout l'épaisseur du dépôt.

À partir de ce type de spectre, nous pouvons déterminer le gap optique E_g du matériau. Sachant que la transmittance T d'un matériau d'épaisseur e à une longueur d'onde λ est définie par :

$$T(\lambda, e) = \frac{I(\lambda, e)}{I_0(\lambda)}$$

Où $I(\lambda, e) = I_0(\lambda) \exp^{-\alpha e}$, avec α le coefficient d'absorption (cm^{-1})

$$\text{Soit, } T(\lambda, e) = \frac{I_0(\lambda) \exp^{-\alpha e}}{I_0(\lambda)} = \exp^{-\alpha e}$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'expression du coefficient d'absorption α suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{e} \ln(T)$$

De plus pour un semi-conducteur à gap direct E_g , le coefficient d'absorption α est relié par la formule suivante :

$$\alpha = C[E(\lambda) - E_g]^{\frac{1}{2}}$$

Où C est une constante qui dépend du matériau et $E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$ l'énergie (eV) avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière et ν la fréquence.

Nous pouvons donc relier la transmittance à l'énergie du gap avec l'expression suivante :

$$[\ln(T)]^2 = e^2 C^2 [E(\lambda) - E_g]$$

En traçant $\alpha^2 = [\ln(T)]^2 = f(E)$, nous obtenons une courbe comme présentée sur la figure 38. En traçant la tangente à la courbe, représentée en pointillés rouges, l'intersection avec l'axe des abscisses correspond à l'énergie où $\alpha^2 = [\ln(T)]^2 = 0$, soit l'énergie du gap optique E_g .

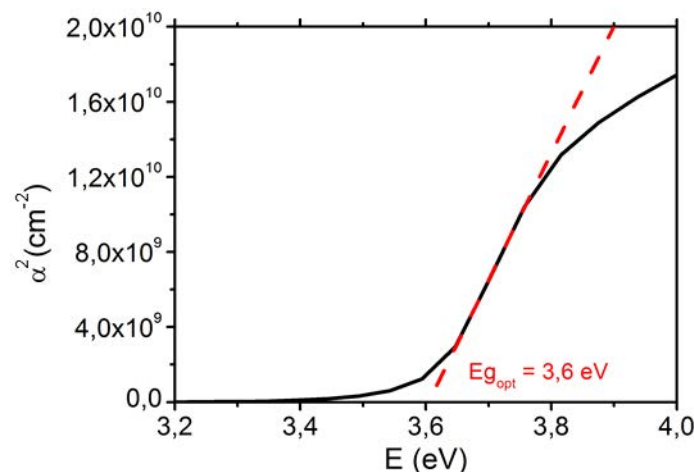


Figure 38 : Détermination du gap optique d'une couche mince à partir de sa transmittance.

2.4.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste en la diffusion d'un faisceau de rayons X par l'intermédiaire d'un réseau cristallin. Les directions des interférences constructives sont données par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \times \sin(\theta) = n \times \lambda$$

Où d_{hkl} est l'espacement entre les plans de diffraction (hkl), θ est l'angle d'incidence, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau incident. La diffraction des rayons X est une technique permettant l'identification de la structure cristalline d'un matériau, l'orientation préférée des cristaux et la taille des cristallites.

Les analyses ont été réalisées en configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ) et en incidence rasante (0.4°) en utilisant un diffractomètre à rayons X (*PANalytical Empyrean*) équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha_1} = 0.15406 \text{ nm}$) et d'un détecteur Pixel.

2.4.4 Mesures 4 pointes

La mesure 4 pointes permet d'évaluer la résistivité d'une couche mince. Le dispositif est schématisé dans la figure 39. Quatre pointes alignées et distantes du même espacement S sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension U peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Et grâce à la loi d'Ohm, la résistance R (unité : Ω) de la couche est mesurée et connaissant son épaisseur nous pouvons donc déterminer sa résistivité ρ (unité : $\Omega.cm$).

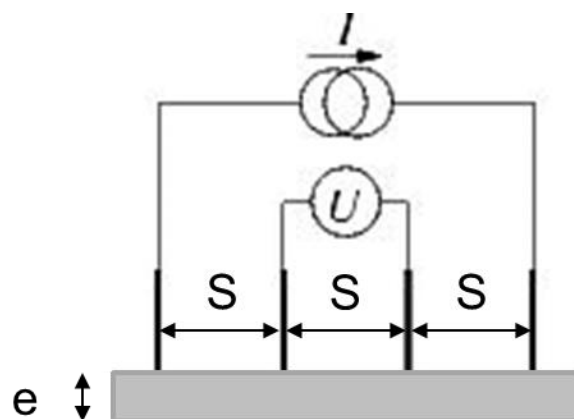


Figure 39 : Schéma du dispositif 4 pointes.

2.4.5 Microscopie électronique à balayage - EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images d'un échantillon à l'échelle du micron et du nanomètre. Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et les atomes près de la surface de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est bombardé par voie électronique, plusieurs phénomènes peuvent se produire et permettent d'obtenir des images à fort grossissement.

La morphologie des films de ZnO a été étudiée à l'aide d'un microscope compact *Zeiss Merlin VP* (tension de fonctionnement: 20 kV). Le MEB est aussi couplé à une analyse de la dispersion d'énergie aux rayons X (EDX) en utilisant un flash X-6130 (*Bruker*). La Spectroscopie EDX est utilisée pour la caractérisation chimique ou l'analyse élémentaire d'un échantillon. Un faisceau de haute énergie des électrons ou un faisceau de rayons X est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau incident peut exciter un électron d'une couche électronique interne d'un élément, ce qui a pour effet de l'éjecter de son niveau d'énergie et de créer un trou d'électron. Un électron extérieur ou d'un niveau d'énergie plus élevé va alors remplir ce trou. La différence d'énergie entre ces deux niveaux d'énergie peut être libérée sous forme d'un rayon X caractéristique d'un élément.

2.4.6 Profilomètre

Le profilomètre (*Veeco Dektak 6 M*) permet d'établir les variations de l'épaisseur d'un échantillon avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Pour déterminer l'épaisseur d'une couche, il faut au préalable créer un profil en marche d'escalier où la partie basse est composée par le substrat nu tandis que la partie haute est composée par la surface de la couche. La détermination du profil dans cette région nous permet de déterminer le dénivelé entre la partie supérieure de la couche et le substrat (l'épaisseur de la couche). On crée plusieurs marches en masquant le substrat de molybdène par des bandes de verre qui jouent aussi le rôle de substrat. Plusieurs mesures d'épaisseur par marche sont effectuées. La valeur de l'épaisseur utilisée est la moyenne de ces valeurs. On calcule ensuite l'écart type de cette série de mesures qui nous sert d'incertitude globale.

2.4.7 Techniques de caractérisation des cellules solaires

La caractérisation des cellules permet de mesurer leurs performances photovoltaïques. Après la finalisation de la cellule CIGS par la couche fenêtre en ZnO (i-ZnO/ZnO dopé N), la cellule

solaire subit une gravure mécanique sur sa surface créant un quadrillage de 6 par 6 carrés de $0,1 \text{ cm}^2$ (figure 40).

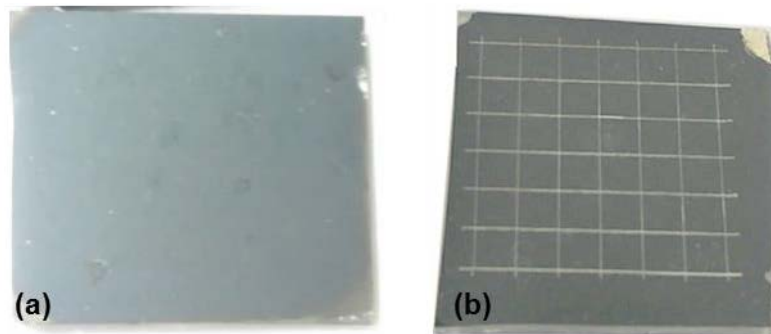


Figure 40 : Cellule CIGS (a) avant et (b) après gravure mécanique.

La gravure a pour but de découvrir la couche de molybdène afin de créer des séparations électriques entre chaque parcelle de la cellule PV. De cette manière, la cellule est divisée en 36 carrés dans le but d'obtenir une cartographie afin de contrôler l'homogénéité des performances de chaque cellule.

2.4.7.1 Caractéristiques intensité (I) – tension (V)

Dans la section 1.2.1 (p. 29) nous expliquons l'intérêt des caractéristiques I-V. L'illumination de la cellule via un simulateur solaire permet d'obtenir sa courbe I(V). À partir de cette courbe, nous pouvons récupérer le courant de court-circuit I_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} et le facteur de forme FF et ainsi déterminer le rendement photovoltaïque η .

La cellule étant divisée en plusieurs carrés, un programme permet de déplacer la cellule, placée sous le simulateur solaire sur une table xy connectée à un ordinateur, afin de tracer la courbe I(V) pour chaque carré. Ce programme traite toutes les données et répertorie dans un fichier Excel le courant de court-circuit I_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF et le rendement photovoltaïque η pour chaque carré réalisant une cartographie des performances de la cellule solaire étudiée.

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées sous une irradiance spectrale AM 1.5 (normalisé à 1000 W/m^2) avec un simulateur solaire Spectra Nova Technologies (S-N CTC XS110-13).

2.4.7.2 Efficacité quantique

La mesure de l'efficacité quantique (EQ) évalue la quantité de courant qui sera produit lorsque la cellule sera exposée à la lumière du soleil. Ce paramètre indique la probabilité pour qu'un photon d'une longueur d'onde donnée soit efficacement collecté par la cellule pour créer une paire électron-trou. Deux types d'efficacité quantique peuvent être distingués : l'efficacité quantique externe (EQE), qui prend en compte la totalité des photons incidents sur la cellule, et l'efficacité quantique interne (EQI), qui ne prend en compte que le nombre de photons absorbés par la cellule. Dans ce travail de thèse, seule l' EQE a été mesurée. Ce paramètre EQE , selon un photon de longueur d'onde λ , s'exprime selon l'équation suivante:

$$EQ_{\lambda} = \frac{N_e}{N_v}$$

Avec N_e : le nombre d'électrons produits

N_v : le nombre de photons de longueur d'onde λ incidents

Ce paramètre est mesuré sur une plage de longueurs d'onde afin d'obtenir un spectre caractéristique de la cellule solaire étudiée.

La source de lumière est une lampe halogène d'une puissance 1000 W. Un monochromateur *Spectral Product CM110* permet la séparation des différentes longueurs d'onde et le faisceau monochromatique résultant est divisé en deux faisceaux. L'un est focalisé sur la cellule à l'aide d'un objectif, tandis que l'autre est collecté par un détecteur de référence afin de déterminer la puissance lumineuse incidente. La calibration est réalisée via un détecteur en silicium pour les longueurs d'onde de 400 à 1100 nm, et via un détecteur en germanium pour des longueurs d'onde comprises entre 700 et 1800 nm.

2.5 Premières investigations concernant le dépôt de couches minces de ZnO

2.5.1 Dépôts de ZnO avec le réacteur équipé d'une tuyère

2.5.1.1 Rappel des conditions expérimentales

Nous avons réalisé des dépôts sur des lamelles de microscope (verre sodocalcique). La puissance de la décharge a été fixée à 270 W afin de limiter l'élévation de la température T_{substrat} au niveau du substrat au cours de la phase de dépôt. T_{substrat} initiale est comprise entre 20 – 22 °C.

Pour réaliser les solutions de nitrate de zinc, nous avons employé des cristaux de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureté > 99,0%), que l'on dissout dans de l'eau désionisée.

L'électrovanne était programmée pour s'ouvrir durant $t_{on} = 0,7$ s toutes les $t_{off} = 3$ s. Avant son allumage, la pression dans le réacteur était d'environ 365 Pa.

Un dépôt est réalisé à partir de plusieurs cycles. Un cycle correspond à 1 min d'injection du nébulisat de la solution nitrée et des gaz plasmagènes sous forme de pulses (ouverture périodique de l'électrovanne). Puis, après avoir arrêté le nébuliseur, nous procédons à 1 min 30 de « post-traitement », où seuls les gaz sont injectés. Entre chaque cycle, il est nécessaire de refroidir le réacteur environ 10 à 15 minutes pour éviter tout choc thermique.

Nous avons réalisé des dépôts à partir de 5 à 20 cycles et à des concentrations différentes en précurseurs en retenant les conditions de travail résumées dans le tableau 5.

Puissance fournie	270 W
Pression initiale	≈ 365 Pa
T_{substrat} initiale	≈ 20 à 22 °C
Débits des gaz	Débits max : Argon Ar 2940 cm ³ /min Azote N ₂ 117 cm ³ /min Oxygène O ₂ 108 cm ³ /min
Électrovanne t_{on}/t_{off}	0,7/3 s
Cycle injection/post-traitement	1 min/1 min 30

Tableau 5 : Conditions expérimentales des dépôts réalisés dans le réacteur vertical à tuyère

2.5.1.2 Caractéristiques des dépôts obtenus

La figure 41 montre un dépôt réalisé au bout de 20 cycles, à partir d'une solution de Zn(NO₃)₂ de concentration 0,1 mol/L, en s'inspirant des travaux de Nikravech [106].

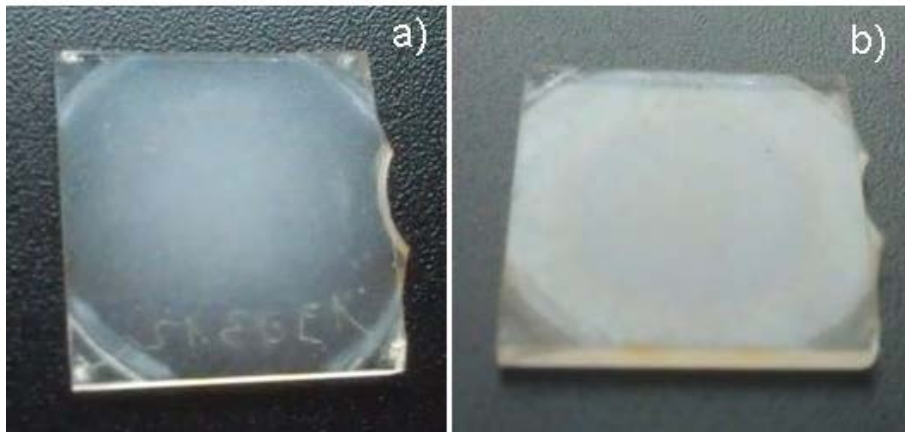


Figure 41 : Dépôt réalisé après 20 cycles d'injection de solution $Zn(NO_3)_2$ 0,1 mol/L.

En regardant la figure 41a, on observe que le dépôt est poudreux au centre et présente une légère transparence sur la périphérie. En le regardant sous un angle plus faible (figure 41b), il est possible d'observer l'aspect du dépôt sous le reflet de la lumière incidente sur l'échantillon. On peut constater que le dépôt reflète très peu la lumière indiquant que la surface du dépôt n'est pas lisse. De plus, la répartition de la partie blanchâtre montre que la couche s'est déposée sur toute la surface du substrat exposée au plasma.

Puisque le dépôt est plus opaque au centre, on peut dire que le centre de l'échantillon est plus épais qu'en périphérie. Cela est dû à l'effet de la tuyère qui concentre les particules sur l'axe central du réacteur et les accélère vers le substrat, ne leur laissant pas la possibilité de se disperser uniformément sur le substrat. L'opacité de l'échantillon traduit une grande quantité de matière déposée. Le nombre de cycles et la concentration des précurseurs dans la solution ont été trop importants.

Nous avons donc réalisé des dépôts à partir de 10 cycles avec une concentration plus faible en nitrate de zinc de 0,01 mol/L. la figure 42 montre des clichés représentant un de ces dépôts. Là encore on voit bien que le dépôt est présent sur toute la surface du substrat exposée au plasma.

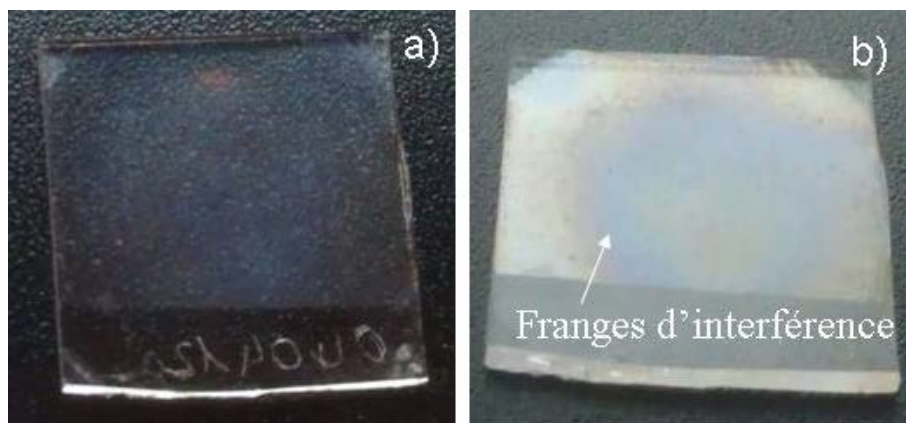


Figure 42 : Dépôt réalisé après 10 cycles d'injection de solution $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol/L.

Le dépôt est clairement plus transparent mais contient des petits grains concentrés au centre du substrat (figure 42a). La figure 42b montre que le reflet du dépôt présente des franges d'interférence circulaires (reflets de différentes couleurs) au centre de l'échantillon. Cela indique un gradient d'épaisseur dû à l'effet concentrateur de la tuyère.

À première vue, on peut conclure que la transparence dépend de la concentration des précurseurs ainsi que du nombre de cycles d'injection, et donc de l'épaisseur du dépôt dont on parlera plus tard.

Nous avons également réalisé un dépôt en 10 cycles en employant une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 0,005 mol/L, mais cela n'a pas été très concluant. Aucun dépôt ne s'est alors formé sur le substrat vraisemblablement occasionné par la trop faible teneur en zinc dans la solution pour former le ZnO.

2.5.1.3 Composition chimique

La spectroscopie IR nous a permis d'obtenir les spectres présentés dans la figure 43. Ces spectres IR correspondent à des échantillons faits à partir d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol/L après 5 cycles (bleu clair), 10 cycles (bleu) et 20 cycles (noir). Le spectre vert correspond au substrat de verre sodocalcique vierge (sans dépôt).

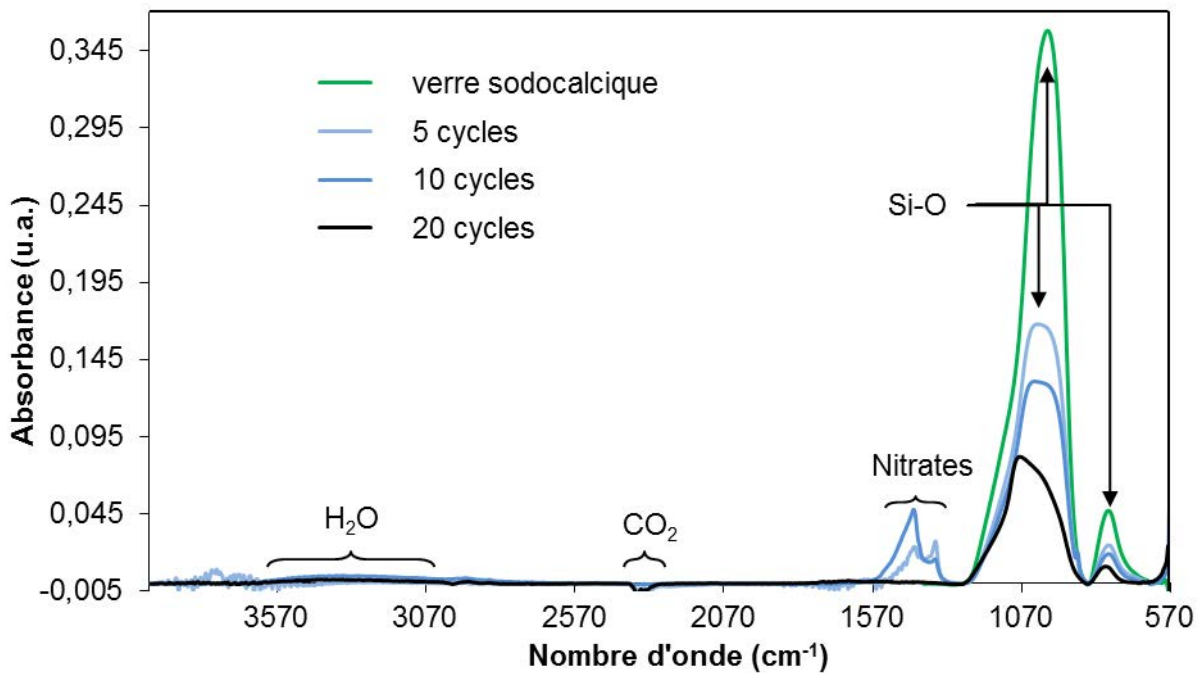


Figure 43 : Spectres IR de ZnO après 5, 10 et 20 cycles.

Sur les spectres nous pouvons trouver une bande caractéristique de l'eau (liaison -OH), si l'on agrandit le spectre vers 3400 cm^{-1} , une bande correspondant au nitrates entre 1600 et 1100 cm^{-1} et les bandes caractéristiques du verre (Si-O) entre 1230 cm^{-1} et 900 cm^{-1} et vers 780 cm^{-1} . La présence de la bande d'eau indique que le dépôt d'oxyde contient de l'eau résiduelle. Cela est confirmé par la présence des bandes nitrates qui sont à l'origine de la présence d'eau. En effet, les nitrates ont tendance à retenir l'eau car ils sont hydrophiles.

On observe que les dépôts réalisés après 5 et 10 cycles présentent des nitrates contrairement à la couche déposée au bout de 20 cycles. Cela peut s'expliquer par le fait que le dépôt de 20 cycles a été plus longtemps exposé à la décharge plasma que les deux autres (temps total de post-traitement plus long). Cette durée plus importante se traduit par une augmentation de la température du substrat sous l'effet de l'apport thermique du plasma.

On observe aussi que l'intensité des bandes Si-O du verre diminue quand le nombre de cycles de dépôt augmente. La diminution de l'intensité du verre indique alors une augmentation de l'épaisseur du dépôt de ZnO.

Le but de cette caractérisation est de voir si l'on retrouve sur le spectre IR des dépôts la bande caractéristique du ZnO qui est vers 530 cm^{-1} [107]. Malheureusement la limite de mesure du module ATR employé est à 570 cm^{-1} et ne nous permet pas de déterminer la présence de ZnO. Nous pouvons néanmoins nous focaliser sur les bandes de nitrates et de

H₂O pour interpréter le taux de dissociation des précurseurs et l'oxydation du Zn. Le dépôt devient de plus en plus épais tout en n'ayant plus de nitrates lorsque l'on augmente le nombre de cycle d'injection ce qui traduit la bonne formation du ZnO.

2.5.1.4 Structure cristalline

L'oxyde de zinc peut se cristalliser sous plusieurs structures selon les conditions de pression. Travaillant à basse pression et proche de la pression atmosphérique, la structure du ZnO doit correspondre à de la Würtzite [108]. Nous avons caractérisé les dépôts par diffraction des rayons X afin de contrôler la structure. Les données de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction permettent de donner une information sur les différentes phases cristallines présentes dans le matériau synthétisé, les orientations préférentielles des cristaux et également sur la taille des cristallites grâce à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

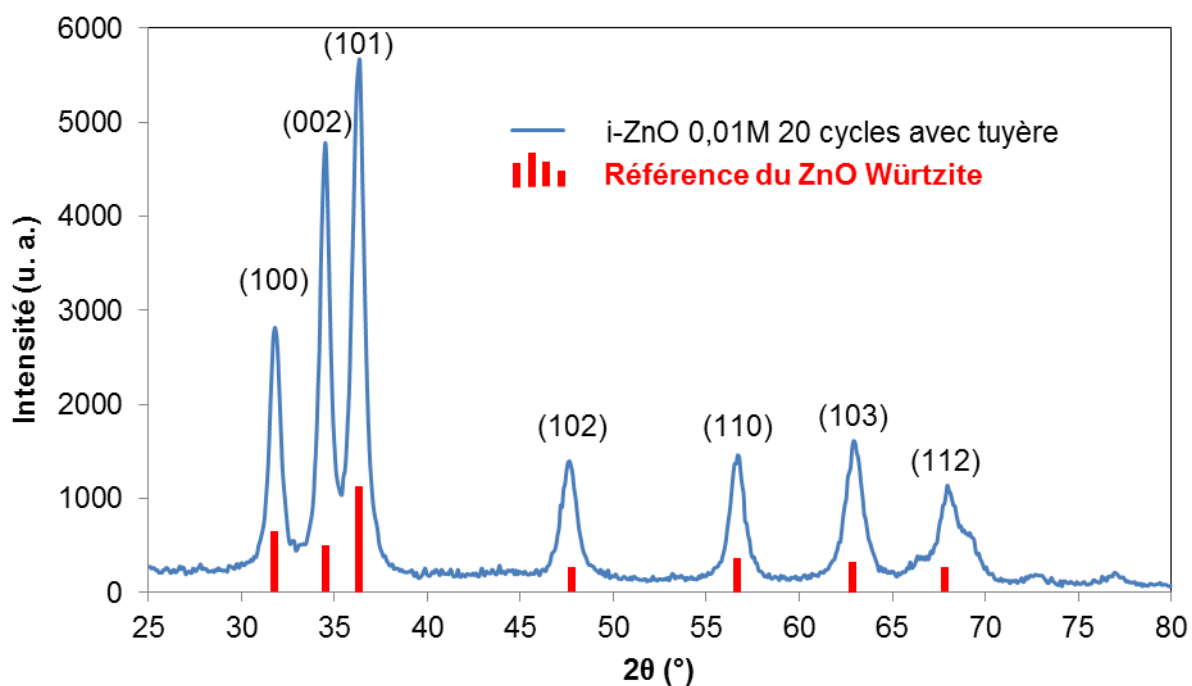


Figure 44 : Diffractogramme d'un échantillon réalisé à partir d'une solution de nitrate à 0.01 mol/L après 20 cycles.

Le diffractogramme présenté en figure 44 a été réalisé en incidence rasante sur un dépôt après 20 cycles à partir d'une solution de Zn(NO₃)₂ 0,01 mol/L. Les pics attribués correspondent bien à la structure Würtzite du ZnO. On observe que le pic (101) est le plus intense à un 2θ = 36,36 degrés ce qui est une caractéristique du ZnO sous sa forme poudreuse [108]. Cependant le pic (002) (2θ = 34,52 degrés) est le deuxième plus intense ce qui indique que la croissance

cristalline s'oriente selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Le dépôt présente donc deux phases de ZnO, à la fois poudreuse et cristalline, d'où le fait que l'on observe des poudres dans les dépôts réalisés avec le réacteur tuyère comme évoqué précédemment (figure 41 et 42).

Nous avons observé au microscope électronique à balayage (MEB) les échantillons réalisés après 5, 10 et 20 cycles (figure 45). Nous avons pris des clichés avant et après un recuit de 2 h à l'air et à 300°C.

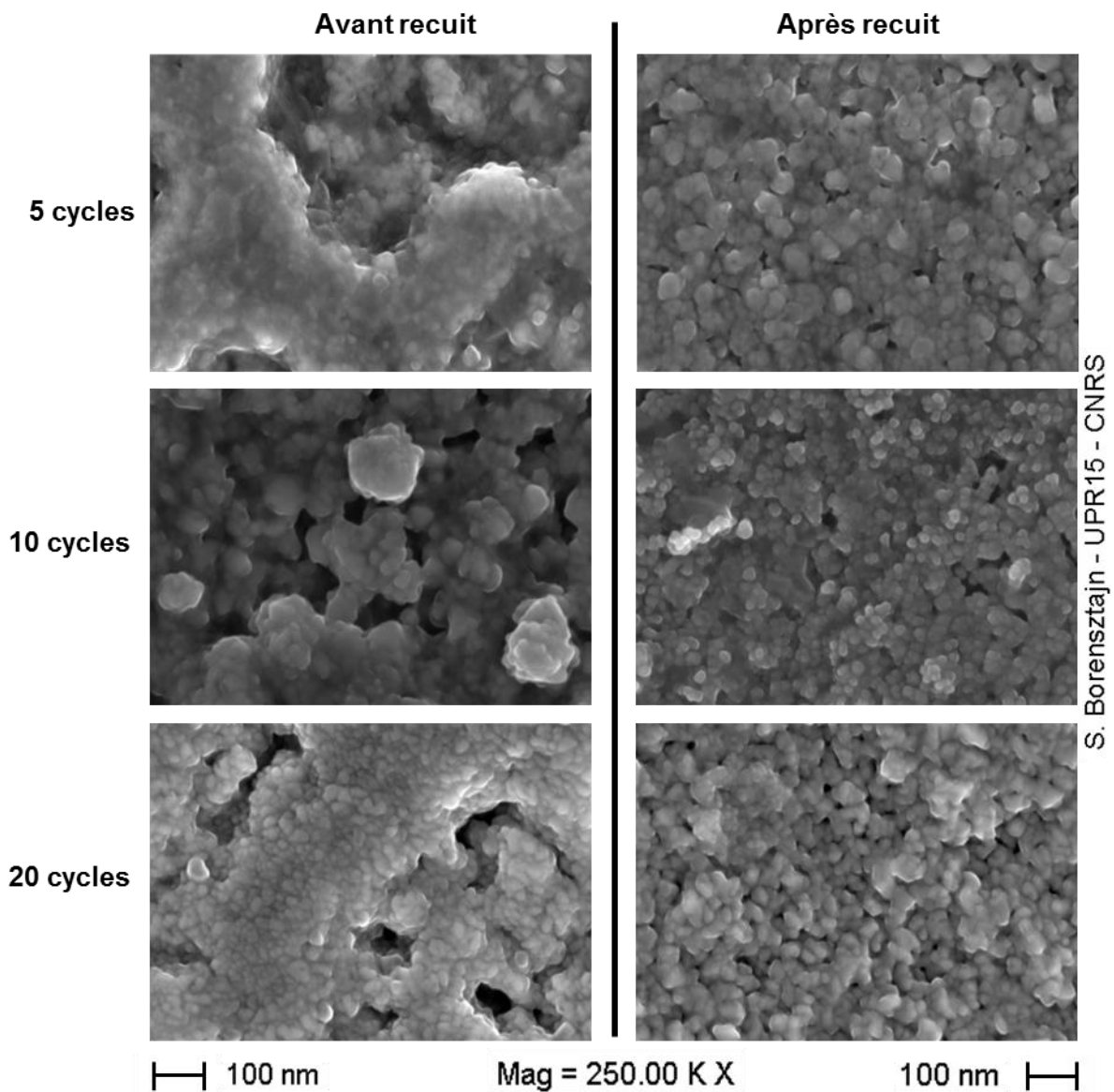


Figure 45 : Photos prise par Microscope électronique à Balayage (MEB) de 3 échantillons : 5, 10 et 20 cycles.

Avant le recuit, on observe que l'organisation de la surface est désordonnée et sous formes d'amas de matière. La surface apparaît comme assez poreuse. Après le recuit à 300°C, on observe la formation de grains bien répartie et mieux ordonnée. La porosité est toujours présente mais sous la forme de pores plus petits.

Le MEB nous a permis de mesurer les épaisseurs de ces dépôts en faisant une fissure à l'aide d'un cutter.

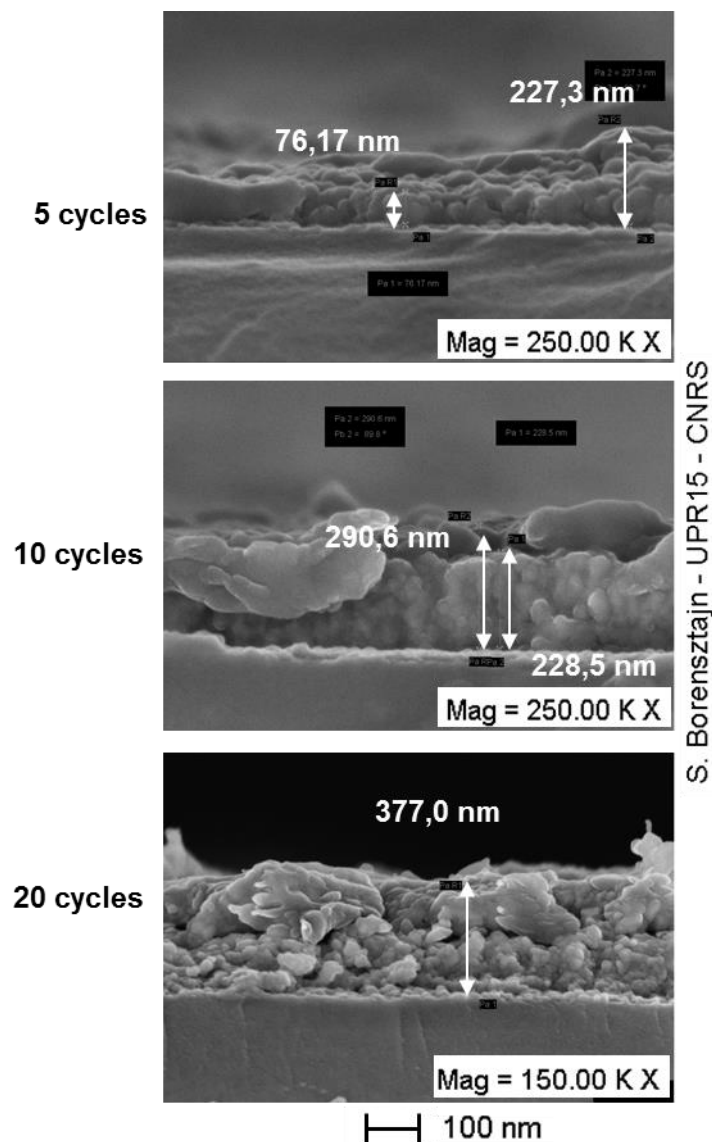


Figure 46 : Mesures des épaisseurs par MEB.

Nous observons que les épaisseurs, augmentant avec le nombre de cycles, ne sont pas uniformes pour chaque dépôt. Le dépôt de 5 cycles montre des épaisseurs variant de 76 nm à 227 nm. Pour 10 cycles, les épaisseurs sont plus homogènes et l'épaisseur varie de 228 nm à

environ 290,6 nm. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 20 cycles d'injection, et montrent que la surface est bien homogène avec une épaisseur de 377 nm. Des mesures au profilomètre ont confirmé les mesures effectuées au MEB. Le réacteur avec tuyère concentre les réactifs produits sur l'axe du réacteur et conduit à des dépôts plus épais au centre du substrat (ce qui explique ces valeurs variables d'épaisseur). Par contre, le nombre de cycles influe beaucoup sur l'épaisseur des dépôts. Lorsque le nombre de cycle augmente, l'homogénéité du dépôt est effective sur toute son épaisseur.

2.5.1.5 Propriétés optiques

Nous avons caractérisé les échantillons par spectroscopie UV-Visible en mesurant la transmittance des dépôts. Les mesures de transmittance peuvent nous assurer de la nature du film déposé. Cette mesure nous permet en effet d'avoir accès au gap optique du matériau, qui, pour le ZnO, doit approcher 3,3eV[49].

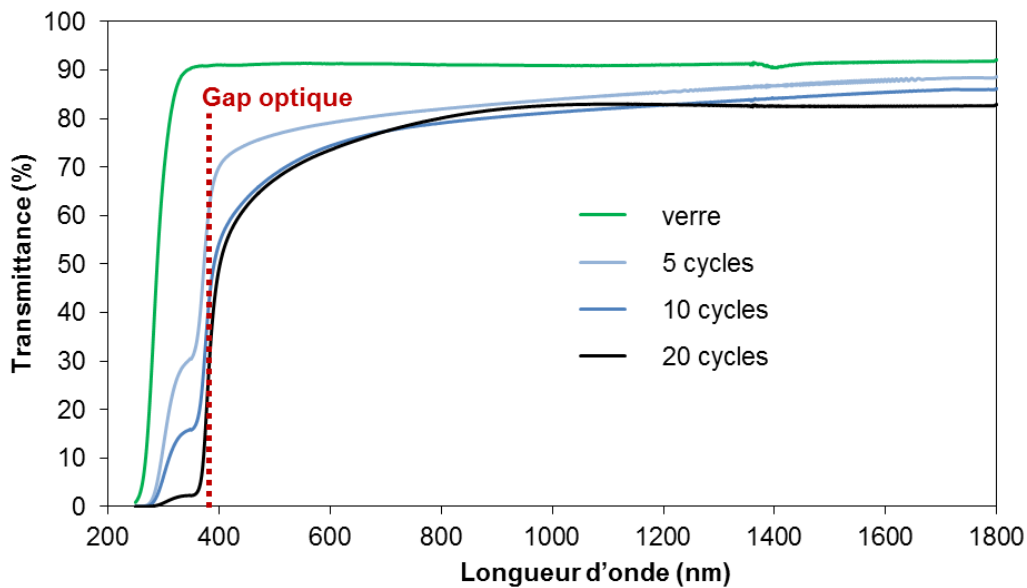


Figure 47 : Influence du nombre de cycles sur la transmittance.

La figure 47 nous montre les courbes de transmittance de trois échantillons réalisés à 5, 10 et 20 cycles. Dans chaque cas on voit que le matériau laisse passer entre 75 et 88 % de la lumière (de 380 nm à 1800 nm), tandis qu'il l'absorbe pour les longueurs d'ondes plus courtes dont l'énergie est supérieure à E_g l'énergie du gap.

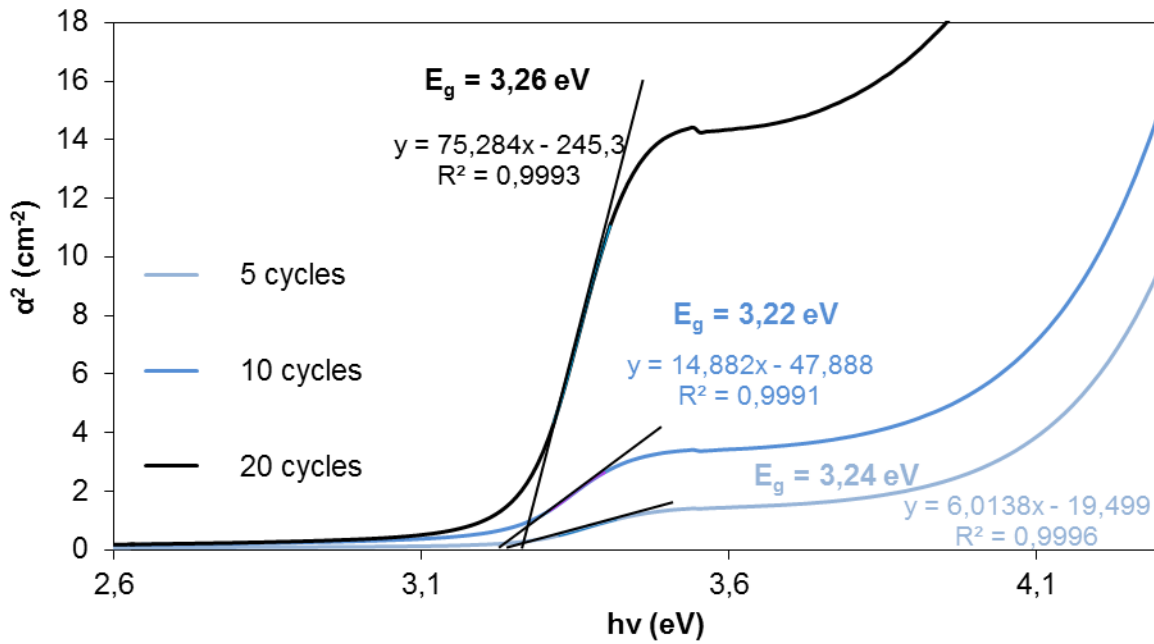


Figure 48 : Valeurs des énergies de gap pour 5, 10 et 20 cycles.

La figure 48 nous montre que, pour les échantillons étudiés, l'énergie du gap mesurée est comprise entre 3,22 et 3,26 eV, ce qui est un peu inférieur à la valeur standard, 3,3 eV [49]. Malgré leur aspect un peu poudreux, les échantillons réalisés par le réacteur plasma basse puissance avec tuyère présentent une bonne transparence et un gap élevé. Par contre, d'après les courbes bleue claire (5 cycles), bleue (10 cycles) et noire (20 cycles), le dépôt est de moins en moins transparent lorsque l'on augmente le nombre de cycles. Ceci est logique puisque ce paramètre influe sur l'épaisseur des dépôts.

2.5.1.6 Propriétés électriques

Bien que nous ayons réalisé des dépôts de ZnO non dopé, nous avons quand même vérifié si ces dépôts présentaient un léger dopage intrinsèque de type *N*. Pour cela nous avons mesuré la résistivité des échantillons à l'aide d'un résistivimètre à 4 pointes.

Les résistivités mesurées sur les dépôts de ZnO intrinsèque varient de 745 à 1286 $\Omega \cdot \text{cm}$. Nos dépôts de ZnO intrinsèque sont donc particulièrement isolants. À ce stade de l'étude les conditions utilisées ne sont pas encore optimisées. L'étude du dopage des dépôts sera développée plus tard.

2.5.2 Dépôts de ZnO avec le réacteur sans tuyère

Nous avons montré que l'utilisation du réacteur à tuyère entraîne la formation de dépôts non uniformes en épaisseur et de géométrie circulaire. Nous avons fait le choix d'enlever la tuyère afin d'essayer d'améliorer l'homogénéité des épaisseurs.

Lors de l'utilisation du réacteur simple tube, nous avons employé de nouveaux substrats de verre borosilicaté d'épaisseur 2 mm et de diamètre 2 cm. Ces substrats permettent de travailler à des puissances plus élevées car ils tiennent mieux à la chaleur (température maximale d'utilisation à courte durée : 500°C). Cependant, nous avons gardé la puissance utilisée pour le réacteur avec tuyère afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les deux réacteurs. Les autres conditions expérimentales sont restées inchangées.

2.5.2.1 Caractéristiques des dépôts obtenus

La figure 49 montre deux dépôts : un obtenu après 10 cycles et l'autre après 20 cycles, tous les deux à partir d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 0,01 mol/L.

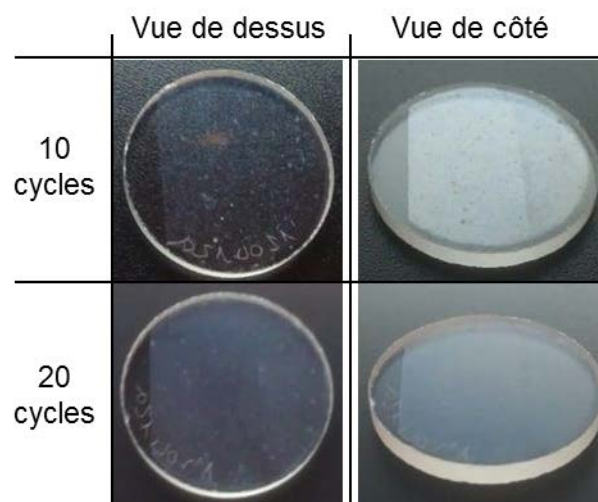


Figure 49 : Photos d'échantillons à 10 cycles et 20 cycles.

Le dépôt à 10 cycles est transparent mais nous observons toujours quelques grains blancs (vue de dessus). Celui à 20 cycles est moins transparent, avec présence de petits grains également. Les dépôts sont donc vraiment uniformes sur toute la surface du substrat mais présentent un aspect plus granuleux que ceux réalisés dans le réacteur à tuyère. Cela se confirme lorsque l'on regarde les dépôts de côté car aucune frange d'interférence n'est observée. Le dépôt à 20 cycles reflète moins la lumière que celui à 10 cycles.

Cette morphologie homogène mais granuleuse apparaît donc en l'absence de la tuyère. Le flux de précurseurs circule dans le réacteur en traversant une plus grande section. Le jet de matière est moins concentré et plus diffus ce qui a pour effet de rendre le dépôt plus homogène mais aussi plus granuleux.

2.5.2.2 Composition chimique

Les dépôts présentés sur la figure 49 ont été caractérisés eux aussi par spectroscopie IR. Comme le substrat utilisé n'est pas le même que celui employé auparavant, on observe des bandes différentes qui sont caractéristiques du verre borosilicaté (figure 50).

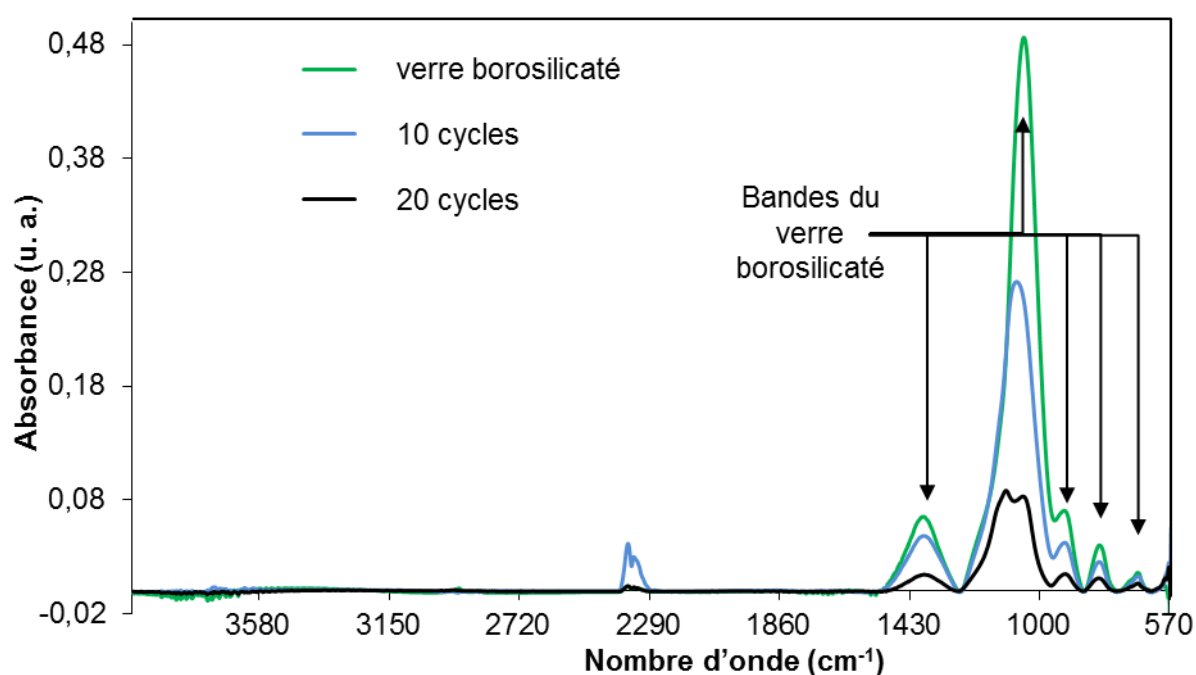


Figure 50 : Spectres IR-ATR sur verre borosilicaté (dépôts obtenus dans le réacteur sans tuyère).

On constate que la bande des nitrates n'est plus présente et sûrement dissimulée par le signal du substrat de verre borosilicaté. Cependant nous n'observons pas la bande de l'eau. L'absence de tuyère fait que les précurseurs ne sont plus accélérés vers le substrat et donc restent plus longtemps dans le plasma avant d'atteindre le substrat. Un plus grand temps de séjour dans le plasma améliore la formation de l'oxyde de Zinc.

Les flux des espèces se répartissent sur une section plus grande conduisant à des vitesses plus faibles et des temps plus longs. Les précurseurs nitrés en circulation dans le réacteur sans

tuyère sont en contact plus longtemps avec les espèces oxydantes. La conversion des nitrates en oxyde est donc meilleure.

2.5.2.3 Structure cristalline

Les dépôts de ZnO présentent la même structure cristalline que ceux réalisés avec tuyère. En caractérisant par DRX (incidence rasante) un échantillon réalisé après 10 cycles à partir d'une solution nitrée à 0,01 mol/L, nous avons constaté que le diffractogramme était similaire en proportion d'intensité de pics à celui obtenu sur un dépôt élaboré dans le réacteur à tuyère (20 cycles). Il faut préciser que l'échantillon réalisé après 20 cycles semble plus cristallin car les pics sont plus fins. Ceci est sûrement dû au fait qu'il soit resté plus longtemps en contact avec les espèces du plasma permettant une meilleure cristallisation du ZnO.

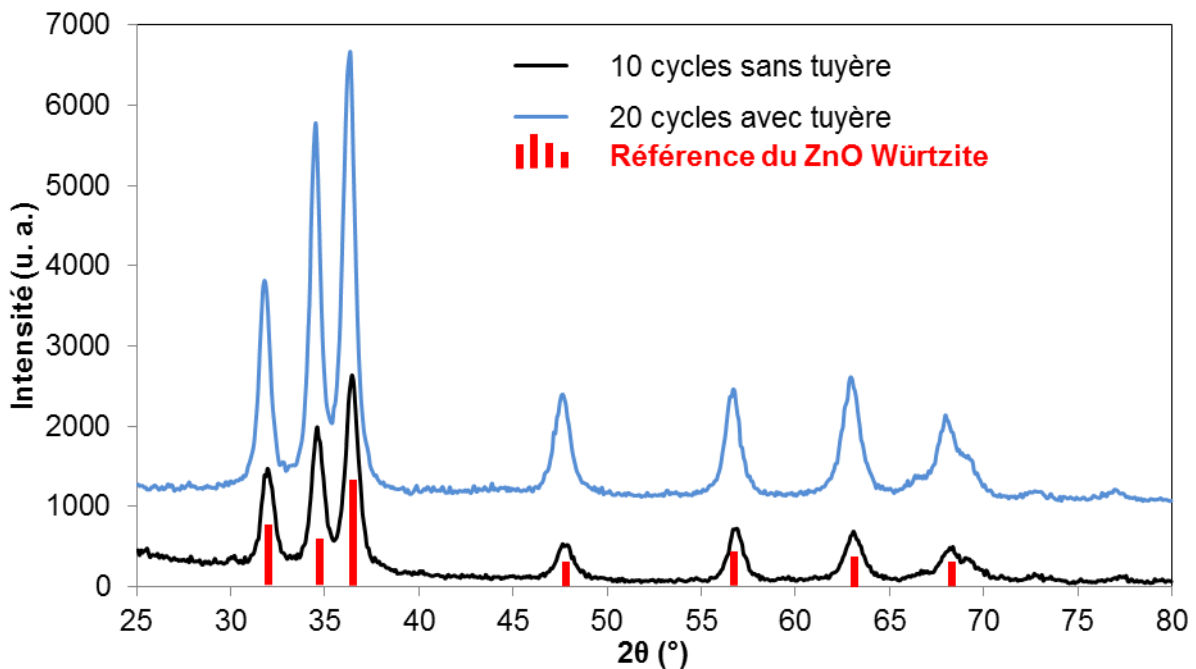


Figure 51 : Comparaison de diffractogrammes de dépôts réalisés avec et sans tuyère.

2.5.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des dépôts élaborés dans le réacteur sans tuyère ont été également contrôlées et comparées aux autres échantillons.

D'après la figure 52 qui caractérise la transparence du dépôt de ZnO, l'échantillon (10 cycles, solution à 0,01 mol/L) transmet 75% à 87% de la lumière et présente un gap de 3,22 eV.

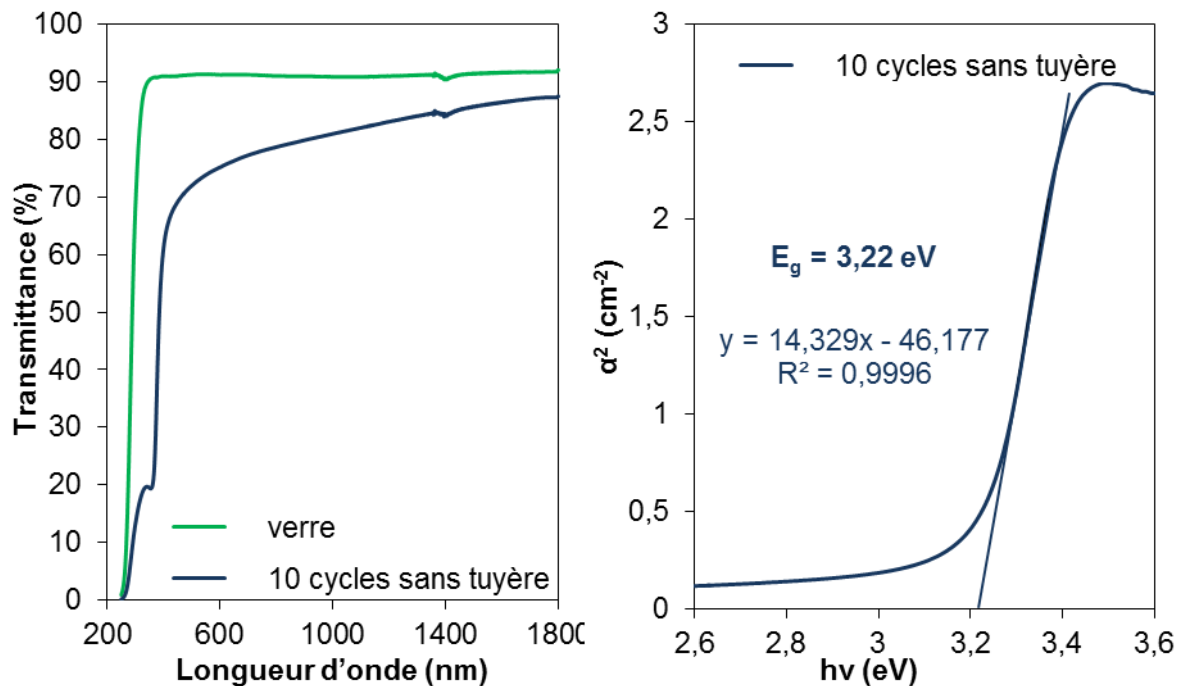


Figure 52 : Courbes de transmission et détermination de l'énergie du gap.

Il semblerait que les dépôts réalisés après 10 cycles d'injection possèdent une énergie de gap de 3,23 eV quel que soit le type de réacteur (avec ou sans tuyère).

2.5.2.5 Propriétés électriques

Les mesures de résistivité nous informent que les dépôts sont toujours isolants. Cependant les valeurs de résistivités sont légèrement plus faibles que celles mesurées sur des dépôts élaborés dans le réacteur à tuyère. Elles sont de l'ordre de 1279 $\Omega \cdot \text{cm}$. Comme les dépôts paraissent bien uniforme au niveau de la surface, on peut penser que leur structure est mieux configurée pour que les électrons puissent circuler sans recombinaison de paires électron – trou.

2.5.3 Conclusion sur la géométrie du réacteur

Durant cette pré-étude, nous avons réalisé des dépôts de couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopé avec deux types de réacteurs plasmas : dans un premier temps, le réacteur équipé d'une tuyère permettant de concentrer la matière à déposer, ensuite le réacteur simple tube sans tuyère pour étudier et comparer les résultats obtenus.

Différentes caractérisation du solide ont été menées sur les dépôts de ZnO élaborés dans les deux réacteurs (IRTF, MEB, DRX, transmittance, résistivité). Les résultats montrent que les deux réacteurs permettent bien de synthétiser des couches de ZnO cristallines dont l'épaisseur peut être homogène et inférieure à 1 μm . Les résultats obtenus à partir des courbes de

transmittance et de résistivité prouvent que les dépôts de ZnO intrinsèque présentent bien des propriétés photovoltaïques requises avec une bonne transparence et faiblement isolant.

Nous avons observé que l'utilisation du réacteur sans tuyère permettait d'obtenir des dépôts plus homogènes et mieux oxydés. Cette observation confirme qu'il est possible de travailler sans tuyère et de simplifier la géométrie du procédé afin d'optimiser la qualité physicochimique des dépôts. Ceci présente un grand intérêt scientifique et économique pour le développement d'un réacteur plasma basse puissance sur un pré-pilote.

2.6 Optimisation du système d'injection

Nous avons vu précédemment que la géométrie du réacteur avait un effet important sur l'homogénéité des échantillons réalisés. Au cours de ces premières investigations, nous avons également porté notre attention sur le système d'injection des précurseurs localisés en amont du réacteur. Nous avons progressivement modifié et optimisé son fonctionnement afin d'améliorer l'efficacité du procédé et la qualité des couches.

2.6.1 Système d'injection initial

À l'origine, le système d'injection, schématisé sur la figure 53, était constitué d'un compartiment cylindrique en acier inoxydable, positionné à l'horizontal, à trois ouvertures. La première dirigée vers le haut est connectée à l'électrovanne et permet le transfert de matière du système d'injection au réacteur sous vide. Les deux autres, aux faces parallèles du cylindre, sont raccordées à l'arrivée des gaz et au ballon contenant la solution de précurseurs.

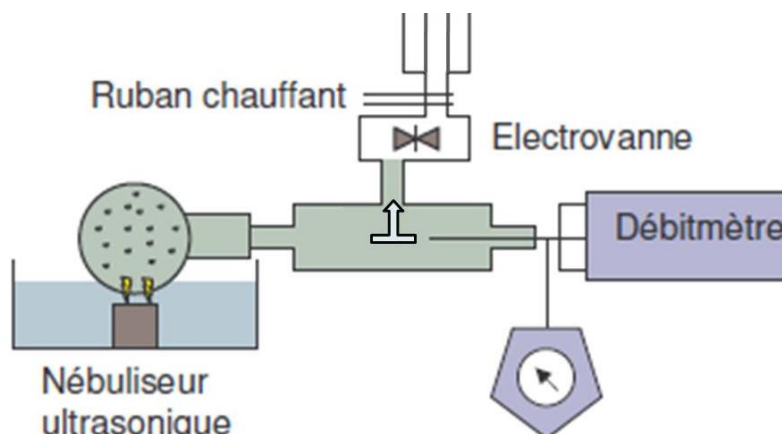


Figure 53 : Schéma du système d'injection initial.

Avant toute injection, le nébulisat de précurseurs est généré et reste localisé dans le ballon. A la première ouverture de l'électrovanne, le distributeur des gaz plasmagènes est ouvert et commence à remplir le compartiment. La différence de pression entre le système d'injection ($\sim 10^5$ Pa) et le réacteur ($\sim 10^2$ Pa) crée une dépression dans le système d'injection qui a pour effet d'aspirer les gouttelettes du ballon vers le compartiment et ensuite dans le réacteur. Avant chaque dépôt réalisé, les temps d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne sont fixés afin de garder la même fréquence d'aspiration des précurseurs durant les cycles d'injection.

La figure 54 montre une photo MEB d'un échantillon de i-ZnO réalisé après 20 cycles de dépôt à 2 phases (phase d'injection : 1 min ; phase de post-traitement : 1 min 30) avec le réacteur sans tuyère. Les temps d'ouverture et de fermeture étaient fixés respectivement à 0,7 s et 3 s ce qui correspond à 16 pulses d'injection de précurseurs durant la phase d'injection.

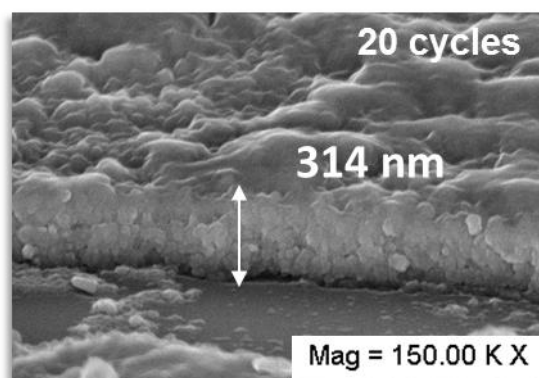


Figure 54 : Photo MEB d'un dépôt de ZnO obtenu dans le réacteur LPPR équipé du système d'injection initial.

Nous observons que la morphologie de la couche est granuleuse. Cependant l'épaisseur semble homogène sur toute la surface du dépôt. Cela confirme bien l'efficacité du réacteur sans tuyère pour réaliser des couches d'épaisseur homogène. Ici l'épaisseur mesurée est de 314 nm. Sachant que ce dépôt a été réalisé au bout de 20 cycles de déposition de 2 min 30, nous pouvons déterminer le taux de croissance moyen du ZnO en calculant le rapport de l'épaisseur de la couche obtenue sur le temps total pris pour les cycles de déposition. Avec le système d'injection initial, la vitesse moyenne de croissance du ZnO est de $0,10 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Néanmoins après un grand nombre d'essais, il est important de procéder au nettoyage du réacteur et du système d'injection. Il s'est avéré qu'après chaque dépôt réalisé avec le système d'injection initial, nous observions un certain volume de solution aqueuse contenu dans le compartiment cylindrique. Cela indiquait que ce système d'injection possédait un mauvais rendement de transfert de matière dû à la géométrie du compartiment.

Dans cette configuration, lors de l'injection, les gouttelettes de solution et les gaz se mélangent dans le compartiment et sont aspirés dans le réacteur. Cependant, comme l'injection se fait de façon pulsée, à chaque fermeture de l'électrovanne, une partie du nébulisat de précurseurs aspiré du ballon s'accumule dans le compartiment et reste stockée sans pouvoir être réutilisée. De plus l'arrivée des gaz dans le compartiment contraindrait l'écoulement du nébulisat qui, dans cette configuration, dépend principalement de l'aspiration. Nous avons donc réfléchi à améliorer le système d'injection et tenter d'augmenter la fréquence d'injection.

2.6.2 Système d'injection amélioré

L'amélioration du système d'injection initial a consisté à trouver le moyen d'introduire les gaz directement dans le ballon contenant la solution aqueuse. Pour cela un tuyau en acier d'une longueur d'environ 26,5 cm a été relié à l'entrée des gaz venant du distributeur, traversant le compartiment et permettant de positionner l'arrivée des gaz dans le ballon.

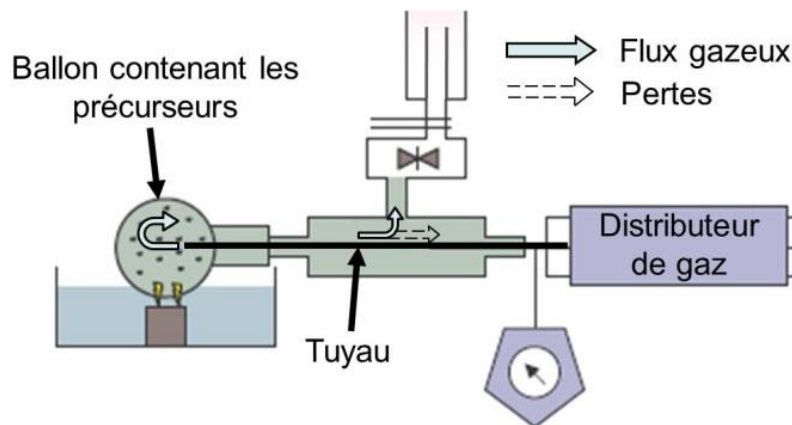


Figure 55 : Schéma du système d'injection amélioré.

La figure 55 schématise l'amélioration du système d'injection. L'intérêt de placer l'arrivée des gaz directement dans le ballon est que le flux gazeux peut jouer le rôle de gaz vecteur pour les microgouttelettes. Lors de l'injection, le mélange gazeux entraîne avec lui les fines

gouttelettes ce qui réduit les pertes de matières dans le compartiment. Lors du nettoyage du réacteur, nous observons toujours un volume de solution résiduel mais de plus faible volume.

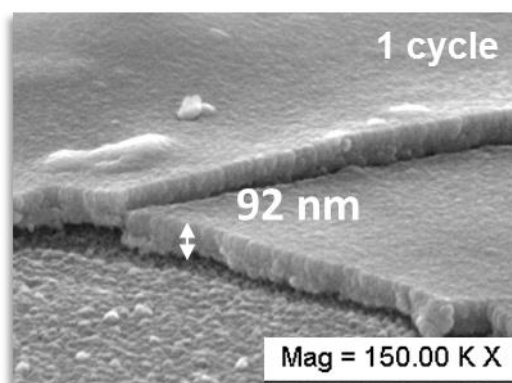


Figure 56 : Photo MEB d'un dépôt de ZnO obtenu dans le réacteur LPPR équipé du système d'injection amélioré.

La figure 56 montre une image MEB d'une couche réalisée après un seul cycle de déposition de 2 min 30, avec le système d'injection amélioré. Les temps d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne ont été diminués respectivement à 0,2 s et 2 s afin d'augmenter la fréquence d'injection (27 pulses d'injection durant la phase d'injection d'1 min). L'épaisseur mesurée est de 92 nm après un cycle de déposition de 150 s ce qui donne une vitesse moyenne de croissance de $0,61 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Bien qu'il y ait encore de faibles pertes de matières dans le compartiment, l'amélioration du système d'injection et les courts temps d'ouverture/fermeture de l'électrovanne nous ont permis d'atteindre une vitesse de dépôt du réacteur LPPR six fois plus élevée.

2.6.3 Système d'injection cloisonné

Dans le but de réduire encore les pertes de matières dans le compartiment, nous avons réfléchi à une nouvelle modification du système d'injection amélioré. Nous avons supposé que les pertes seraient dues à une aspiration partielle du flux gazeux véhiculant les gouttelettes lors de l'injection. Afin de guider le flux vers le réacteur, nous avons rajouté une cloison en aluminium, trouée de sorte à pouvoir laisser passer le tuyau d'arrivée des gaz, comme schématisé sur la figure 57. De cette manière, le mélange gazeux avec les gouttelettes suit plus aisément le chemin vers le réacteur et les gouttes ne sont pas retenues dans la deuxième moitié du compartiment.

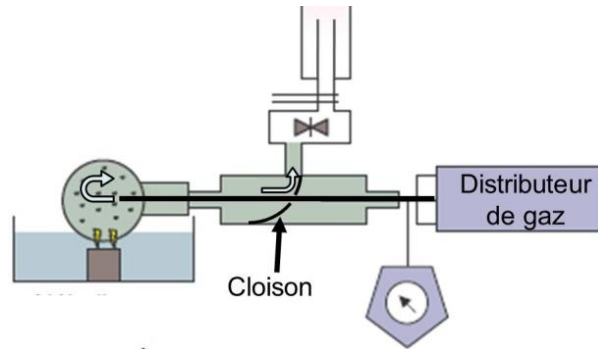


Figure 57 : Schéma du système d'injection cloisonné.

La figure 58 montre des clichés de deux dépôts réalisés avec le système d'injection cloisonné, après 20 cycles de déposition de 50 s (sans phase de post-traitement), en gardant la même fréquence d'injection que précédemment $27 \text{ pulses} \cdot \text{min}^{-1}$.

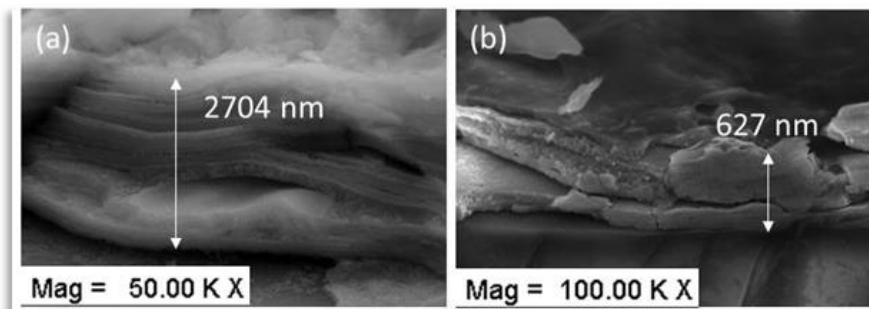


Figure 58 : Photos MEB de dépôts de ZnO obtenus dans le réacteur LPPR équipé du système d'injection cloisonné.

Nous pouvons observer que les dépôts sont constitués d'un empilement de couches représentant les cycles de déposition. Cependant les deux échantillons réalisés sous les mêmes conditions ne présentent pas les mêmes épaisseurs. Le dépôt sur le cliché (a) est environ quatre fois plus épais (épaisseur (a) = 2704 nm) que celui sur le cliché (b) (épaisseur (b) = 627 nm). L'ajout de la cloison nous a permis d'atteindre des taux de croissance considérablement élevés de $0,63$ à $2,7 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant cette différence d'épaisseur indique que ce système d'injection n'est pas stable dans son fonctionnement. Il sera difficile d'estimer l'épaisseur de nos échantillons et de faire des études comparatives pertinentes.

Cette modification a permis de montrer que la géométrie du système d'injection avait une influence sur la morphologie, l'épaisseur et donc la vitesse de dépôt. Lorsque l'acheminement des précurseurs et des gaz plasmagènes dans le réacteur est optimisé, la vitesse de croissance

du ZnO augmente. Cependant nous observons toujours des pertes de matière dans le compartiment.

2.6.4 Système d'injection optimisé à haut rendement

À partir de toutes les observations nous avons finalement pensé à un nouveau système d'injection, à l'échelle laboratoire, se rapprochant du modèle optimal décrit ci-dessus : le système d'injection optimisé à haut rendement.

Le système d'injection est présenté sur la figure 59. Il est simplement constitué d'un ballon bicol en verre, confectionné spécialement pour nous par le service verrerie de l'École Normale Supérieure. Le design du système fait en sorte que le ballon contenant la solution de précurseurs joue aussi le rôle du compartiment permettant le transfert de matière dans le réacteur plasma. Un col est utilisé pour l'arrivée dans le ballon des gaz prêts à transporter l'aérosol de précurseurs dans le réacteur via le second col connecté à l'électrovanne. De plus la géométrie du second col permet de récupérer les précurseurs bloqués par la fermeture de l'électrovanne. Les gouttelettes redescendent dans le ballon et sont donc recyclées pour la prochaine injection.

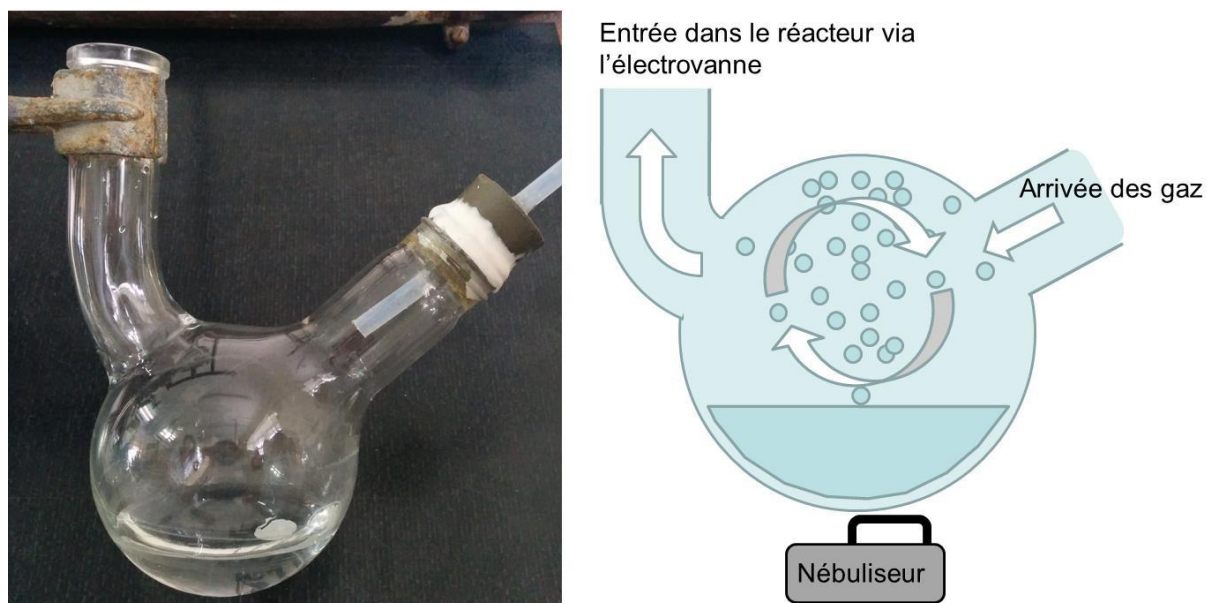


Figure 59 : Photo et schéma du système d'injection optimisé à haut rendement.

Afin de contrôler l'efficacité de ce nouveau système, nous avons réalisé différents échantillons. Nous avons augmenté la fréquence d'injection en fixant les temps d'ouverture/fermeture de l'électrovanne à 0,2/1 s, soit 50 pulses.min⁻¹. Nous avons utilisé des

substrats de Molybdène masqués par des languettes de verre afin de créer des marches comme présentées sur la figure 60. Ces marches nous ont permis de mesurer les épaisseurs des couches au profilomètre. Cette technique de mesure est assez sensible aux vibrations ce qui peut interférer sur les résultats. Ainsi l'erreur sur la mesure au profilomètre doit être légèrement plus élevée que celle au MEB. Cependant, avec les épaisseurs mesurées au profilomètre nous avons calculé une vitesse moyenne de croissance du ZnO comprise entre 0,5 et 0,7 nm.s⁻¹. Nous assumons donc que ce système d'injection est stable avec une vitesse de dépôt constante.

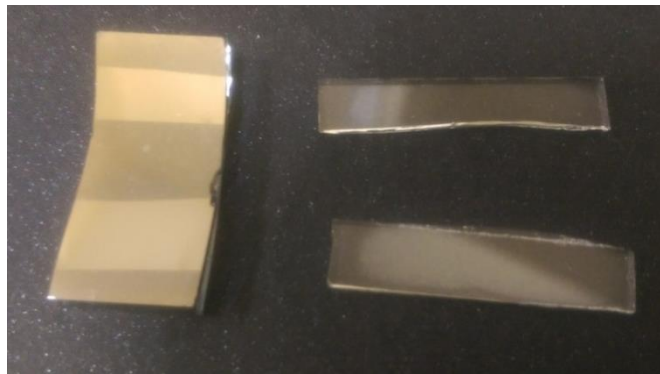


Figure 60 : Échantillon sur Mo/Verre masqué par des languettes de verre.

Ce système a permis une réduction drastique des pertes de matières tout en simplifiant l'étape forcément nécessaire du nettoyage. Cette configuration a été retenue jusqu'aux dernières expériences de ce projet.

2.7 Conclusion du chapitre II

Le développement d'un procédé nécessite d'avoir un retour d'expérience sur les investigations passées. Il faut un esprit critique et ne pas hésiter à remettre en question le procédé dans le but de l'améliorer. Dans ce chapitre, nous avons présenté la technologie du procédé plasma basse puissance et ses différentes modifications techniques. Les différentes techniques de caractérisation des couches retenues pour l'étude ont également été présentées.

Les premiers pas montrent la faisabilité du dépôt de ZnO en couches minces via le réacteur LPPR, développé initialement pour la réalisation de dépôts épais (BT). Pour vérifier la qualité des dépôts il était nécessaire d'utiliser différentes méthodes pour caractériser les couches

déposées dans le réacteur plasma. Nous avons détaillé dans ce chapitre les techniques retenues pour la caractérisation de nos couches :

- ∞ La spectroscopie infrarouge (IR) afin de réaliser une analyse des groupements chimiques de nos couches et repérer facilement les traces résiduelles d'eau et de nitrates,
- ∞ La spectroscopie UV-Vis afin de contrôler la transparence des couches obtenues
- ∞ La diffraction des rayons X (DRX) dans le but de déterminer la structure cristalline de nos dépôts,
- ∞ La mesure 4 pointes pour mesurer la résistivité électrique des couches minces,
- ∞ La microscopie électronique à balayage (MEB) utilisé pour étudier la morphologie, l'épaisseur et observer une susceptible porosité des couches
- ∞ Le profilomètre afin de mesurer les épaisseurs sans contrainte d'appareillage.

À partir de cela nous avons lancé l'optimisation du réacteur plasma au niveau de sa géométrie, ainsi que celle du système d'injection. Pour réaliser des couches minces homogènes, transparentes et cristallines de ZnO, nous avons étudié deux types de réacteurs, avec et sans tuyère. Il s'est avéré que la tuyère avait un effet concentrateur pour nos échantillons et c'est pourquoi nous nous en sommes dispensée par la suite pour la réalisation des couches. Nous avons également étudié et modifié le système d'injection. Plusieurs modifications nous ont amenés à améliorer la vitesse de dépôt du procédé en atteignant une vitesse de dépôt supérieure à 0,6 nm/s. De plus ces améliorations nous ont permis de réduire les pertes de matières et donc d'augmenter le rendement transfert de matière en confectionnant un système d'injection à très haut rendement.

Les travaux exposés dans la suite de cette thèse consistent en l'étude du réacteur au niveau physique et chimique. L'exploitation de tous les moyens présentés nous a permis d'optimiser le procédé dans le but d'obtenir des dépôts de ZnO de qualité requise (dopé et non dopé) pour l'application en couche fenêtre des cellules solaires de type CIGS.

**CHAPITRE III – CHIMIE ET
HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR :
DIAGNOSTIQUE ET MODÉLISATION**

3.1 Introduction

Le procédé LPPR est constitué d'un injecteur qui gère l'entrée de la matière et d'un réacteur qui, en plus d'assurer la formation des espèces oxydantes, remplit également le rôle de chambre de dépôt. Le couple injecteur-réacteur schématisé sur la figure 61 rassemble l'ensemble des paramètres qui vont influencer sur l'hydrodynamique (rectangle pointillé bleu) et / ou la chimie (rectangle pointillé rouge) de la décharge plasma.

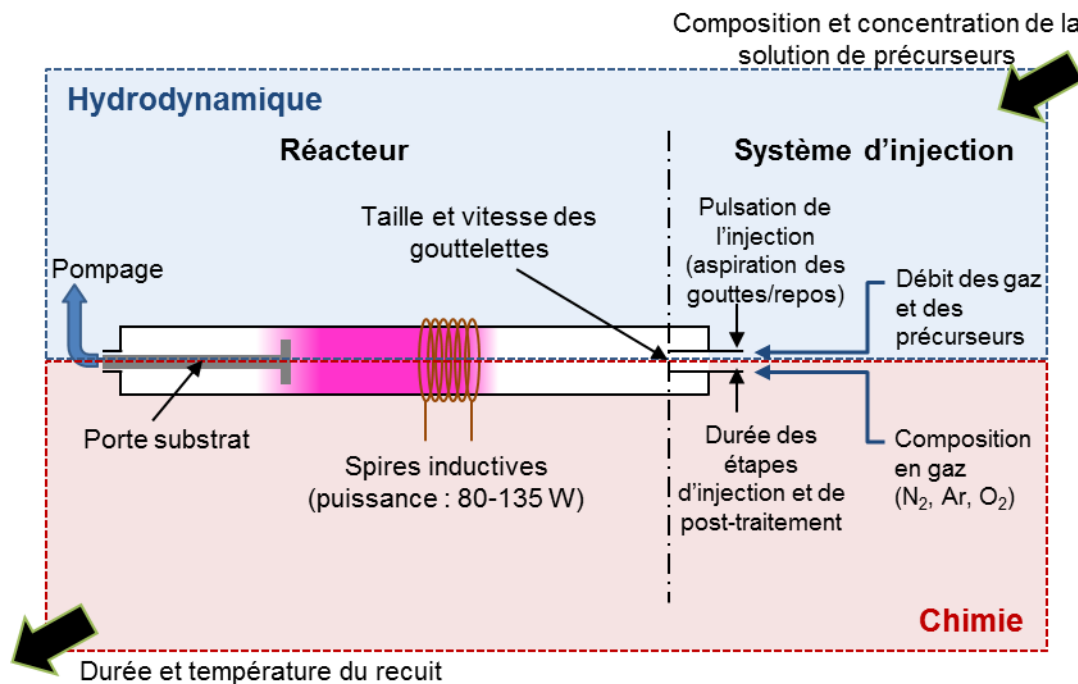


Figure 61 : Schéma du procédé rassemblant les paramètres de contrôle qui influent sur l'hydrodynamique et la chimie de la décharge plasma

Nous avons également indiqué sur la figure 61 les paramètres qui interviennent dans l'élaboration des couches d'oxyde :

- ∞ Composition et concentration de la solution de précurseurs à l'entrée du procédé :
Ce paramètre va bien entendu déterminer la composition et influencer la masse d'oxyde déposée par unité de temps. Il va ainsi conditionner la vitesse de dépôt et le rendement matière. Il s'agit de déterminer la concentration optimale pour laquelle un bon compromis rendement matière/vitesse de dépôt peut être obtenu.
- ∞ Durée et température du recuit / sortie de réacteur :
Le recuit à haute température est réalisé dans un four tubulaire sous air afin d'éliminer les traces de nitrates et l'eau résiduelle présentes dans la couche après le post

traitement. Le recuit participe également à la cristallisation et à la micro/nano-structuration des oxydes déposés dans le LPPR. Ce point a été démontré lors de la réalisation des couches dans des travaux antérieurs réalisés au laboratoire.

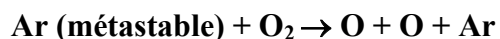
Une meilleure maîtrise des paramètres à l'origine des propriétés réactives du plasma et de l'écoulement du nébulisat permet d'optimiser le fonctionnement du réacteur et d'améliorer ainsi la qualité du dépôt. C'est ce que nous nous proposons de développer dans ce chapitre à l'aide de mesure in situ, de modèles et de la simulation de l'écoulement.

3.1.1 La chimie du plasma

La chimie du plasma dépend de la nature des gaz introduits dans le réacteur et des conditions de puissance / pression appliquées. Les paramètres qui favorisent les propriétés oxydantes de la décharge sont les suivants :

- ∞ Composition en gaz / piloté par les débitmètres massiques au niveau de l'injecteur:

Le mélange gazeux qui va alimenter la décharge plasma est composé d'argon, d'azote, et d'oxygène. L'argon est un intermédiaire important dans la dissociation de l'oxygène moléculaire en O comme nous pouvons le voir dans le jeu réactionnel suivant :



L'oxygène atomique O participera de façon essentielle à l'oxydation des nitrates. Sa concentration dans la décharge dépend de la proportion Ar/O₂/N₂ introduite et du temps pendant lequel le plasma est allumé. Il faut également noter qu'une pression élevée favorise les collisions et les interactions entre espèces pour produire ces radicaux.

- ∞ Durée des étapes d'injection et de post traitement : pilotage par l'électrovanne au niveau de l'injecteur :

L'injection de la solution aqueuse nitrée dans le réacteur se vaporise, et la composition du plasma à une pression fixée conduit à des réactions comme par exemple [109]:



Les radicaux OH[°], tout comme les O, vont participer aux processus d'oxydation des précurseurs. Leur concentration va dépendre de la quantité d'eau introduite dans la

décharge en fonction du temps. Le temps pendant lequel les espèces O et OH° sont actives pour oxyder les nitrates est fixé par les durées de l'injection et du post traitement.

- ∞ Puissance délivrée aux gaz plasmagènes : pilotage par les spires qui entourent le réacteur:

La puissance fournie aux gaz dépend de la tension et du courant qui circule au niveau des spires reliées au générateur. La puissance a fait l'objet d'un étalonnage par mesure calorimétrique à partir d'une solution aqueuse ayant une conductivité électrique proche du plasma [101]. Lorsque la solution s'écoule au niveau des spires, la puissance fournie par les spires a été estimée pour différentes valeurs de U et I à partir de la formule suivante :

$$Puissance(solution) = ([Masse (solution) \times Cp (solution)] \times \Delta Température) / temps.$$

Nous connaissons et contrôlons ainsi la puissance réelle transmise aux gaz plasma. Une puissance importante entraîne une concentration élevée en O et OH° puisque leur formation dépend de la présence des électrons ou d'espèces réactives produites dans la décharge (Ar métastable, Ar ($^3P_{0,2}$)...).

3.1.2 L'hydrodynamique dans le réacteur

L'hydrodynamique de la décharge plasma est à la fois influencée par l'injecteur et par les caractéristiques géométriques du réacteur. Les paramètres qui nous intéressent ici sont détaillés ci-dessous :

- ∞ Débits des gaz et des précurseurs contrôlés par les débitmètres massiques au niveau de l'injecteur:

Ces débits conditionnent les vitesses des fluides dès la sortie de l'injecteur et en particulier le temps de séjour des gouttelettes de précurseurs dans le réacteur.

- ∞ Mode d'injection des réactifs avec l'électrovanne :

Ce paramètre est à l'origine de gradients de pression dans le réacteur qui vont influencer sur les vitesses des gaz / gouttelettes et sur les processus d'évaporation de la solution aqueuse. Les variations de pression sont imposées par les temps d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne.

∞ Taille et vitesse des gouttelettes :

Dans notre cas le nébuliseur produit des gouttelettes qui ont un diamètre moyen de 5 μm . La vitesse des gouttelettes dans le réacteur dépend de leur entraînement par les gaz porteurs et leur diamètre dépend des phénomènes de coalescence qui se produisent entre la zone de nébulisation et l'entrée du réacteur.

∞ Diamètre de la tuyère convergente :

La vitesse des gaz et des gouttelettes en aval de la tuyère augmente avec la réduction du diamètre de sortie de la tuyère convergente. Un diamètre réduit de la tuyère entraîne également la formation d'un jet de matière concentré sur l'axe et conduira à un dépôt également concentré au centre du substrat.

∞ Distance tuyère-substrat :

Une distance importante favorise le recouvrement total du substrat et l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée. Par contre, on limite l'épaisseur de la couche déposée par mm^2/min . Ce paramètre joue également sur le temps de séjour des gouttelettes car plus la distance est grande et plus ce temps est long. Enfin, cette distance ne doit pas être trop courte car un phénomène d'abrasion de la couche pourrait apparaître du fait des fortes vitesses de la matière en sortie de la tuyère. Ce paramètre, tout comme le précédent d'ailleurs, n'a pas été considéré dans ce travail de thèse car l'emploi de la tuyère s'est vite révélé inutile pour le dépôt de ZnO.

∞ Puissance délivrée au gaz :

L'échauffement des gaz modifie légèrement leur viscosité et leur vitesse. La puissance est également source d'échauffement du substrat qui est relié à la masse. Les températures du substrat et des parois du réacteur augmentent au cours du temps de dépôt. L'évacuation de la puissance plasma à ce niveau doit être considérée et surveillée afin d'éviter la destruction de la surface thermosensible sur laquelle on réalise le dépôt comme c'est le cas pour les cellules CIGS.

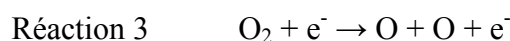
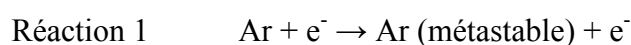
3.2 Étude de la chimie oxydante du plasma

Il est important d'étudier le plasma afin de comprendre comment la chimie oxydante transforme les composés nitrés en oxyde. Dans un premier temps, nous allons lister les

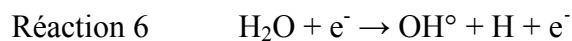
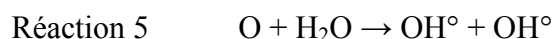
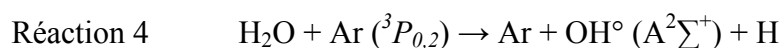
réactions susceptibles de se produire au cours du dépôt, puis identifier les espèces responsables de l'oxydation.

3.2.1 Réactions chimiques théoriquement actives dans la décharge plasma

Les dépôts ont été réalisés sous un plasma composé d'un mélange gazeux d'azote, d'argon et d'oxygène. D'après les travaux précédents menés sur ce procédé, la présence d'azote améliore la réactivité du plasma. Bien que l'argon soit un gaz inerte, sous la décharge plasma il devient une réserve d'énergie dissociative. Voici les principales réactions se produisant entre les gaz plasmagènes [110] :

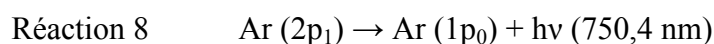
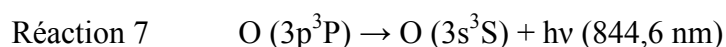


De plus, lorsque l'on injecte la solution de nitrates, des molécules d'eau passent à l'état vapeur entraînant les réactions suivantes [109] :



Il est important de noter que les espèces O et OH[°] sont très oxydantes. Il est donc impératif pour oxyder les nitrates de favoriser leur production. Cependant l'apparition d'une espèce peut entraîner la disparition d'une autre. Par exemple, dans la réaction 5, les OH[°] peuvent se former au détriment des oxygènes atomiques O. Un des points à remarquer enfin est que les réactions 4 et 6 de décomposition de l'eau forme des OH[°] oxydants et des H réducteurs. Les hydrogènes pourraient permettre d'éviter l'oxydation de l'aluminium pour effectuer le dopage des couches dans le but d'augmenter leur conductivité électrique.

La couleur du plasma dépend de la composition des gaz plasmagène. Cette luminosité est due à la désexcitation de certaines espèces qui émettent des photons de différentes énergies (donc à de longueurs d'onde différentes) caractéristiques de chaque espèce. C'est pourquoi un plasma d'argon seul présente une couleur violette et un plasma d'azote une couleur pourpre. Les réactions de désexcitation suivantes conduisent à un rayonnement dans le visible :



3.2.2 Spectroscopie d'émission et caractérisation du plasma

Comme nous venons de le décrire, le plasma est un milieu complexe dans lequel vont opérer des réactions d'excitation ou de dissociation. Chaque rayonnement émis est caractéristique d'une espèce et de son état énergétique (figure 62). Il est ainsi possible, grâce à la spectroscopie d'émission, d'identifier les espèces présentes dans notre réacteur en fonction des conditions expérimentales retenues. Une fibre optique est placée proche de la paroi extérieure du réacteur en verre au niveau de la zone à étudier. Le rayonnement est ainsi collecté puis analysé par le couple CCD / spectroscope. Selon la plage de longueur d'onde de travail et la résolution souhaitée, nous pouvons sélectionner le réseau qui décomposera le mieux la lumière du plasma. Le spectroscope employé est équipé de 3 réseaux respectivement à 150, 1200 et 2400 traits / mm. Plus le nombre de traits est élevé et plus le spectre d'émission sera résolu. Par contre le réseau à 2400 traits/mm très résolutif ne permet pas de travailler à des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm. Nous avons ainsi les spectres d'émission des raies détectées avec leur intensité relative représentatives de la composition chimique dans les différentes zones du réacteur LPPR.

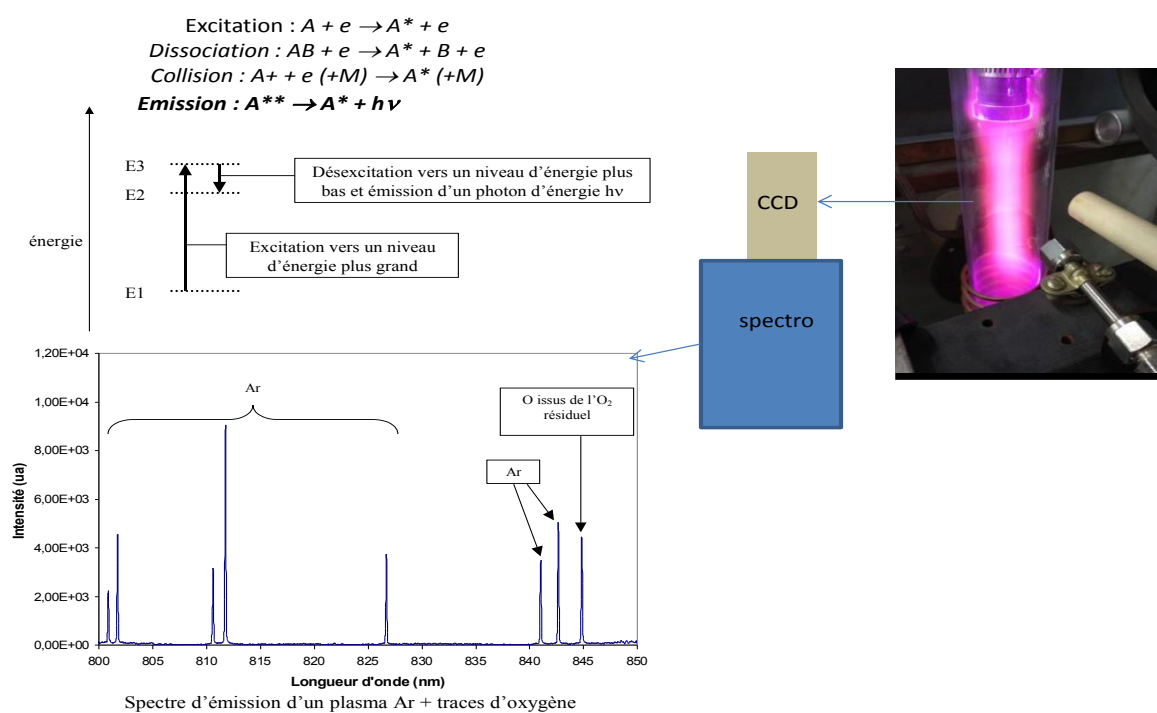


Figure 62: Principe de la spectroscopie d'émission optique et exemple de spectre obtenu sur un plasma d'argon présentant des traces d'air

Les plasmas en dépression même faible sont en général caractérisés par différentes températures qui sont listés ci-dessous :

- ∞ température du gaz (caractérise l'énergie de rotation T_r , de translation T_t et de vibration T_v des liaisons chimiques des molécules du gaz)
- ∞ température d'excitation T_{ex} (caractérise l'énergie des particules excités dans le plasma),
- ∞ température d'ionisation T_i ,
- ∞ température de dissociation T_d ,
- ∞ température électronique T_e (caractérise l'énergie des électrons).

L'écart à l'équilibre thermodynamique est d'autant plus important que la pression diminue. Cet écart se traduit par une grande différence de ses températures. Lorsque la température électronique est élevée, alors que celle du gaz reste faible, le plasma reste très réactif et évite l'échauffement du dépôt qui peut être préjudiciable.

Nous avons mené une importante série de mesure afin d'étudier la réactivité du plasma. Nous avons pu identifier les espèces neutres, oxydantes ou réductrices présentes lors du dépôt de ZnO et nous avons ainsi estimé les températures des électrons et du gaz.

3.2.3 Mesures spectroscopiques – Comparaison des réacteurs avec et sans tuyère

Pour identifier les espèces réactives présentes dans le plasma, nous avons couplé le spectromètre d'émission optique avec le réacteur à l'aide d'une fibre optique. Cette technique non intrusive permet d'étudier les différentes espèces formées dans le plasma. Nous avons fait une étude sur chaque type de réacteur, afin de voir s'il était possible de générer la même chimie en présence et en absence de tuyère. Dans les deux cas étudiés, la puissance plasma était fixée à 170 W et les valeurs de pressions mesurées en sortie du réacteur étaient les mêmes. Pour chaque réacteur, nous avons simulé la phase de dépôt en appliquant les débits des gaz maximum et en employant à la place des précurseurs aqueux de l'eau.

La figure 63 montre deux photos de la décharge illustrant la luminosité qu'elle dégage. Cette lumière regroupe donc toutes les longueurs d'ondes des différentes espèces présentes dans le plasma qui émettent dans le visible et dans l'UV. On connaît certaines longueurs d'onde correspondant aux raies les plus intenses des espèces intéressantes :

- Ar excité : 750 nm / 842,46 nm ou 852,14 nm
- O atomique : 777,19 nm ou 844,62 nm
- H atomique : 656,28 nm
- OH° : 306-312 nm

Nous avons donc travaillé avec les réseaux à 1200 et 2400 traits / mm de façon à détecter ces différentes raies pour valider la formation ou non des espèces listées ci-dessus.



Figure 63 : Décharge plasma dans le réacteur avec tuyère.

Le principe de l'étude est d'effectuer les mesures en différents points de chaque réacteur (tuyère ou non), injectant la solution nitrée et en enregistrant l'intensité de toutes les espèces émises afin de remonter aux profils de concentration tout au long du réacteur. Une mesure correspond à plusieurs acquisitions de spectre d'une durée de 0,15 secondes toutes les 0,3 secondes afin d'observer l'évolution d'une espèce durant la phase d'injection.

Avec ou sans tuyère, les mesures ont été faites sur huit points comme représentés sur la figure 64. Le zéro se trouve au milieu des 6 spires du solénoïde entourant le réacteur.

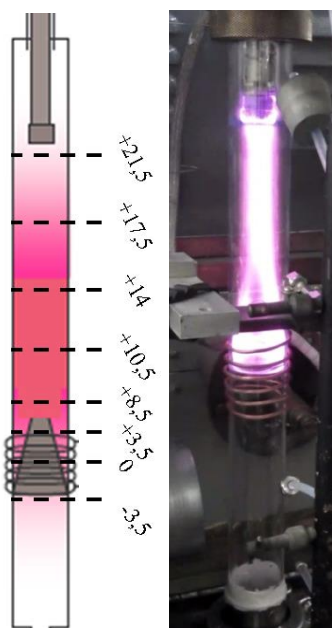


Figure 64 : Les différents points de mesure (en cm) pour la spectroscopie d'émission optique.

Il est tout d'abord important de préciser que l'évolution moyenne des différentes raies observées en fonction du temps lors des cycles d'injection gaz / solution est la même quel que soit le point considéré. Seules les intensités relatives des raies évoluent légèrement. Les intensités des raies sont plus importantes au niveau des spires et de moins en moins intenses au fur et à mesure que l'on s'éloigne des spires. Ce comportement est observé que le réacteur soit équipé d'une tuyère convergente ou non. Les figures 65 et 66 présentent des exemples de spectres d'émission des espèces Ar / O (fenêtre spectrale vers 850 nm), OH° et H obtenus en fonction du temps au point +10,5 dans le réacteur sans tuyère. Ces spectres indiquent que le plasma est bien constitué majoritairement des quatre espèces Ar, O, H et OH°. La spectroscopie prouve donc que les deux espèces oxydantes O et OH° sont présentes à l'état excité dans les deux types de réacteur pendant l'injection des nitrates. La présence des H souligne également le fait que les radicaux OH° peuvent être produits par la réaction 4 (à partir de l'Ar) et la réaction 6 (impact électronique direct). Nous verrons plus tard si ces H ont un effet sur les couches de ZnO dopé Al pour l'obtention d'une bonne conductivité électrique.

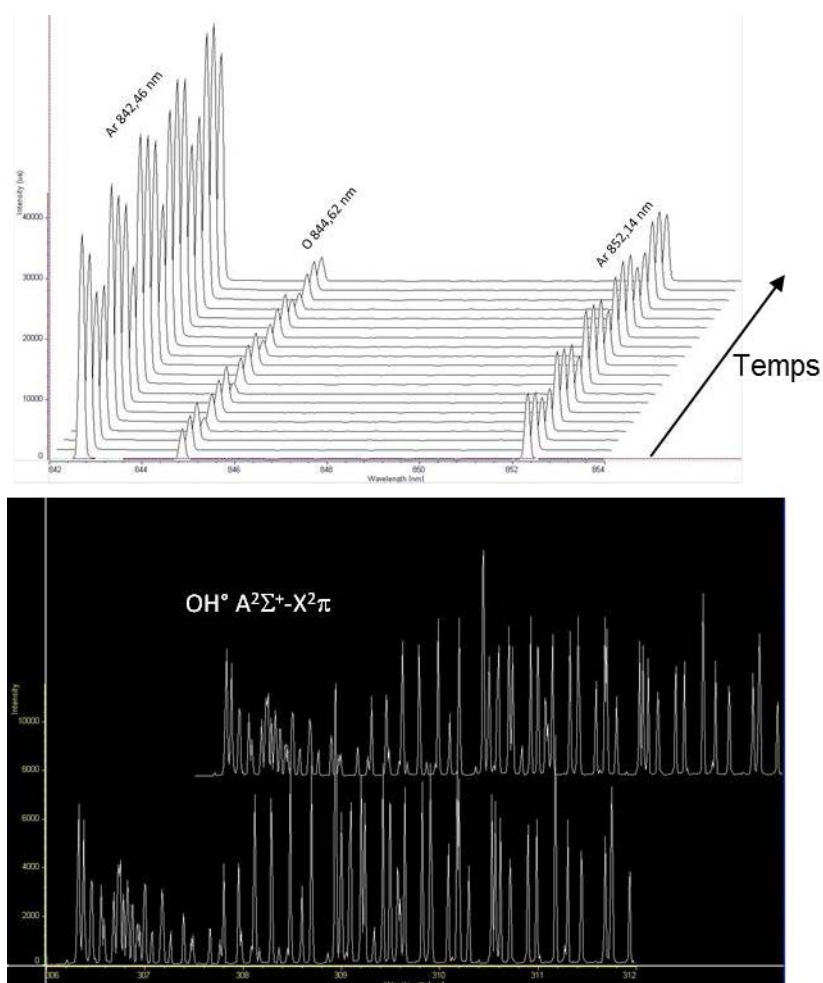


Figure 65 : Spectres d’émission des espèces Ar, O et OH° obtenus en fonction du temps lors de l’injection pulsée de la solution de précurseurs

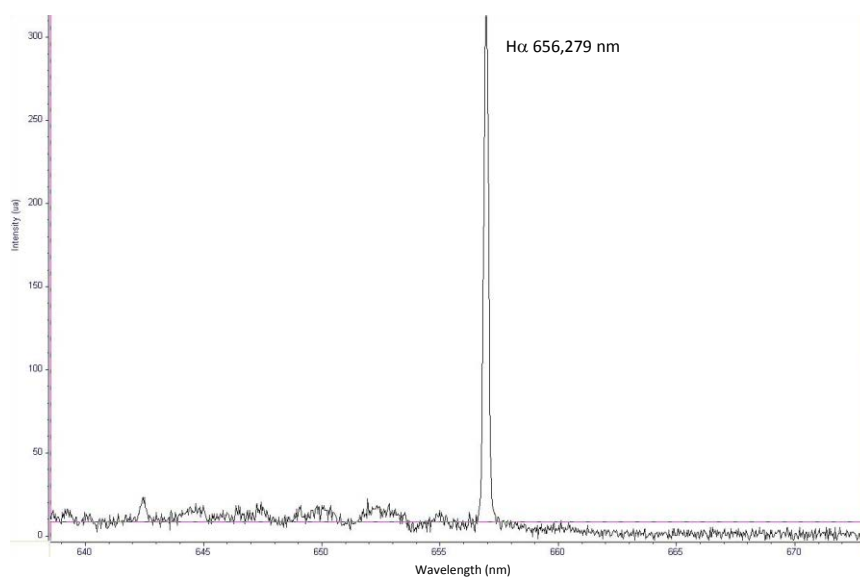


Figure 66 : Spectre d’émission de l’espèce H provenant de la décomposition de l’eau obtenu.

L'ouverture et la fermeture de l'électrovanne entraîne une évolution des intensités qui est bien visible sur la figure 65. En effet la vanne régule l'entrée des gaz et de la solution dans le réacteur. Lorsque cette dernière s'ouvre, une quantité importante de matière pénètre dans l'enceinte et augmente la pression. En fonction des réactions de formation ou de consommation des espèces qui sont susceptibles de se dérouler, le couple flux de matière / pression augmente ou diminue les intensités émises.

Afin de mieux caractériser le comportement chimique du réacteur, nous avons tracé l'évolution des principales raies en fonction du temps. Les figures 67 et 68 montrent respectivement l'évolution de chaque espèce au point +10,5 du réacteur avec tuyère et dans celui sans tuyère. Les 0, 6^{ème} et 12^{ème} acquisitions correspondent à l'ouverture de l'électrovanne qui permet d'introduire dans le réacteur plasma les gaz et l'eau. Les lignes pointillées délimitent bien les périodes d'ouverture toutes les 3 secondes. L'ouverture de l'électrovanne dure 0,7 secondes donc la fermeture correspond aux 2^{ème}, 8^{ème} et 14^{ème} acquisitions. Lorsque l'on compare les deux figures, on constate bien que les variations d'intensités de chaque espèce sont très proches. On peut donc penser que les deux réacteurs sont chimiquement similaires.

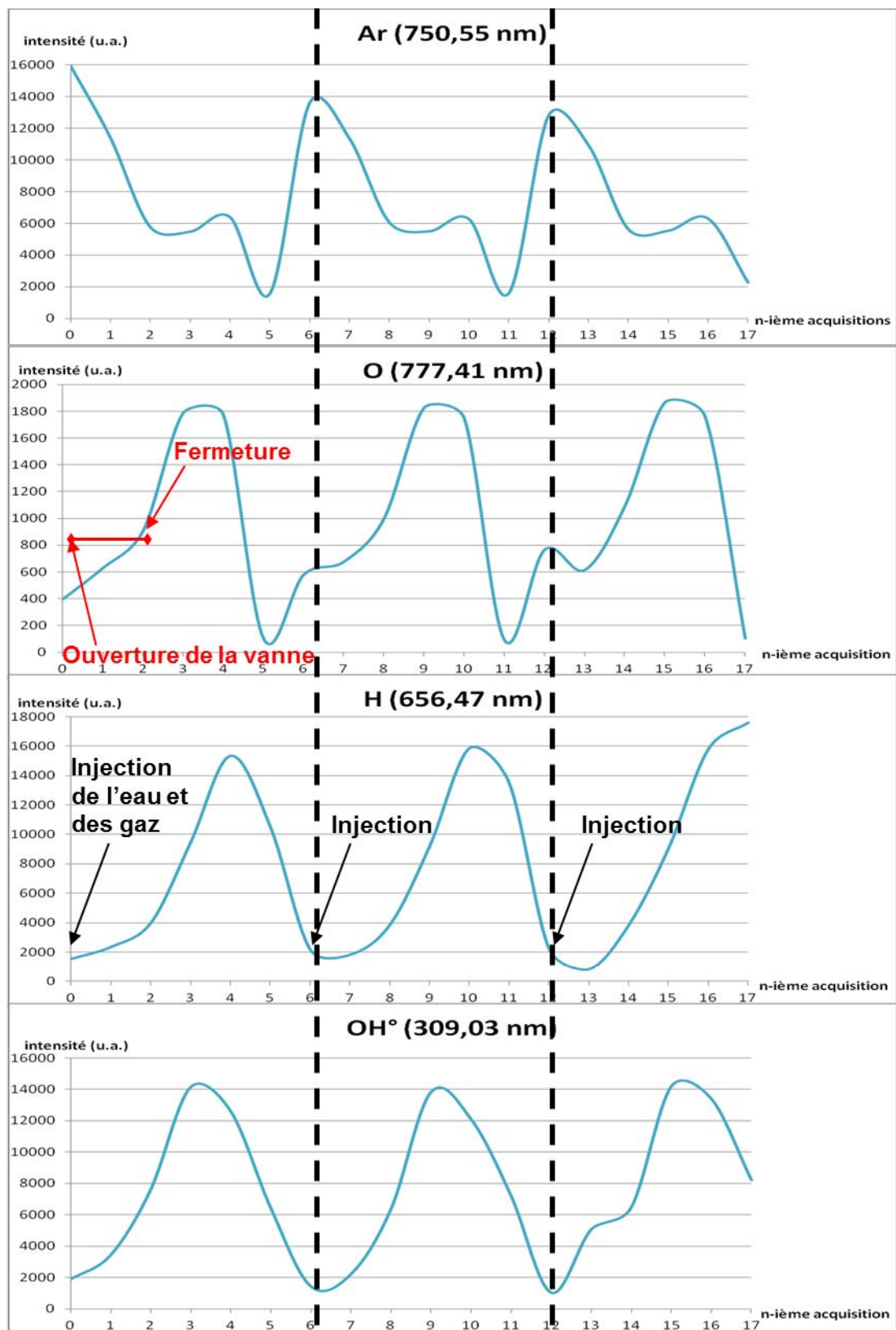


Figure 67 : Variation du signal d'émission de l'Ar, O, H et OH° en fonction du temps dans le réacteur à tuyère (injection Ar + H₂O).

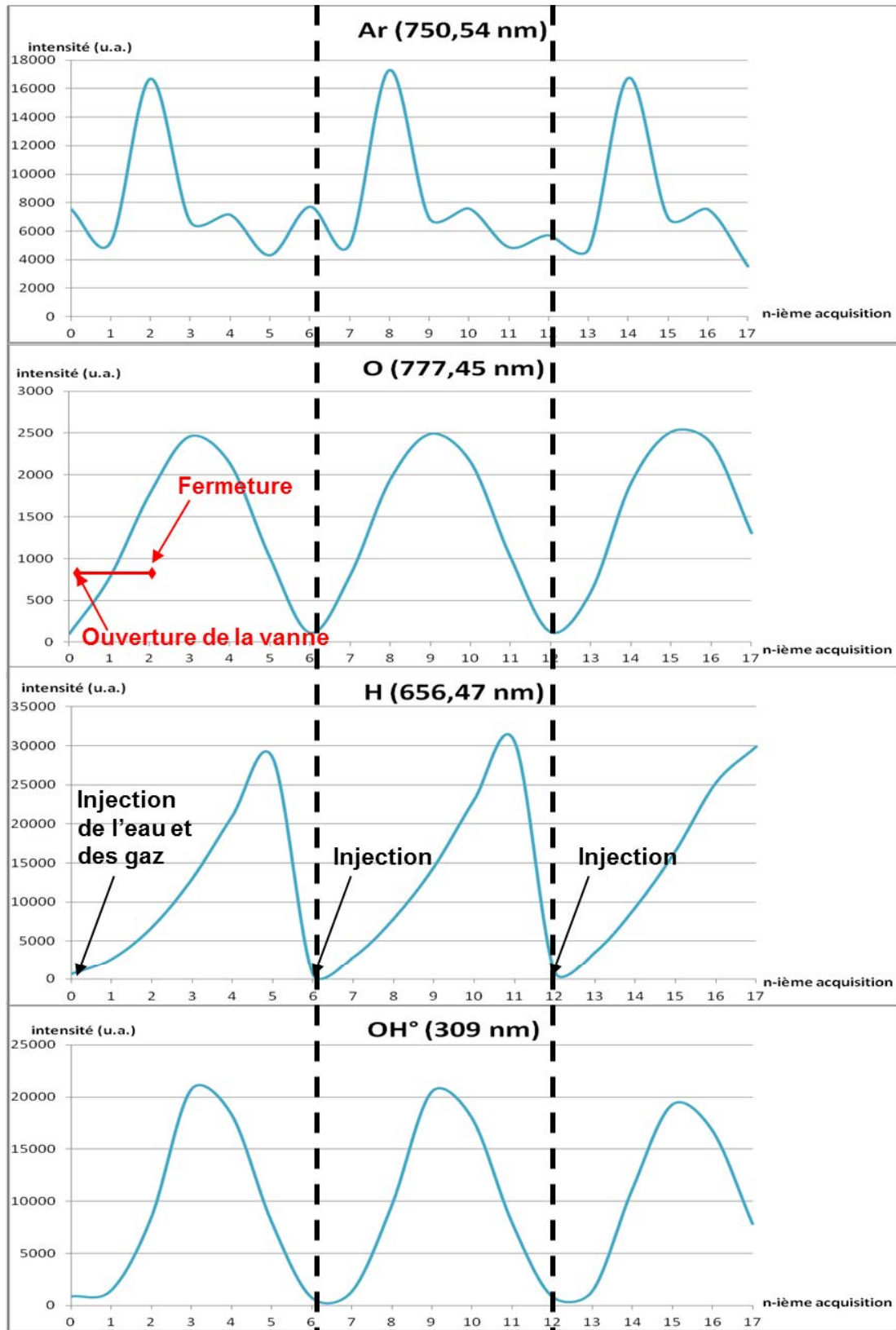


Figure 68 : Variation du signal d'émission de l'Ar, O, H et OH° en fonction du temps dans le réacteur sans tuyère (injection Ar + H₂O).

Il est toujours intéressant de regarder dans un plasma l'évolution de l'intensité relative des raies des différentes espèces. L'intensité d'une raie dépend de la concentration en espèces excitées et de la réactivité de la décharge. Si les conditions de puissance et de pression sont identiques, on peut faire l'hypothèse qu'une augmentation de l'intensité provient du fait que l'espèce réactive (par exemple Ar^*) est plus concentrée.

Pour chaque réacteur, à l'ouverture de l'électrovanne, on observe que la raie de l'Ar est intense par rapport aux autres espèces ce qui correspondrait à la formation d'Ar métastable par la réaction 1. Mais après la fermeture de l'électrovanne, l'intensité stagne un peu puis diminue. Cette diminution traduit l'effet des réactions 2 et 4, où respectivement l'argon métastable et l'argon excité sont consommés par la molécule d'oxygène et la molécule d'eau afin de former des O atomiques mais surtout des radicaux OH° . Dans le même temps on observe l'augmentation des intensités de O, OH° et H qui traduit une augmentation de la concentration de ces espèces dans le réacteur.

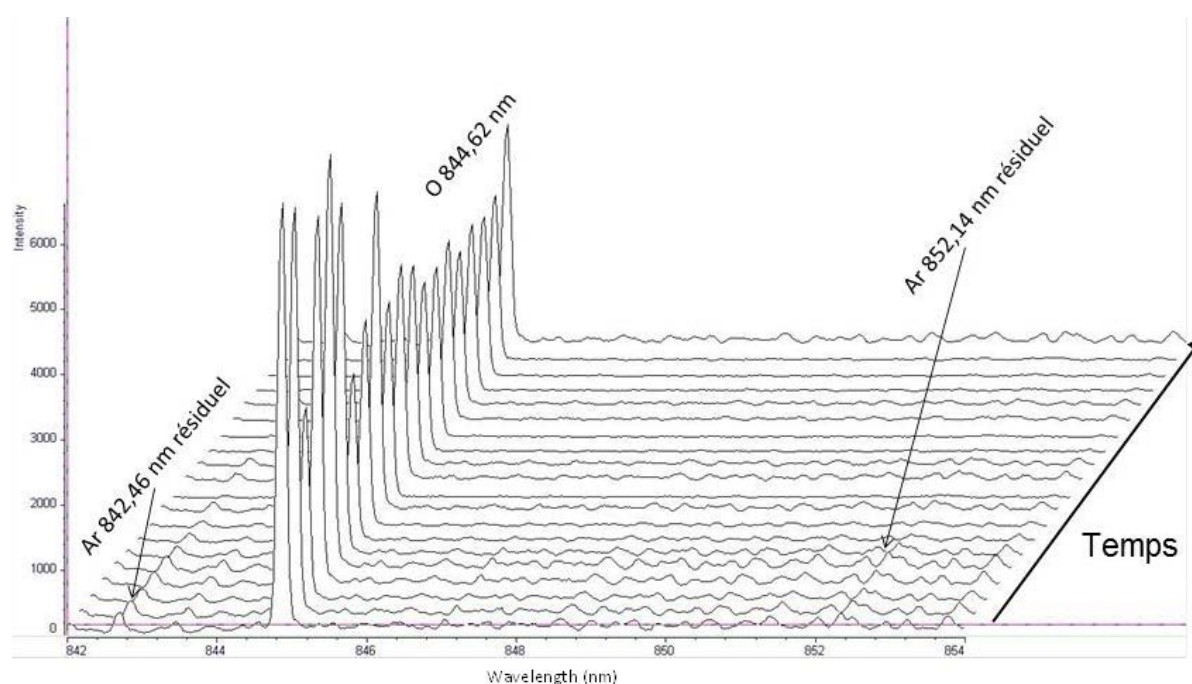


Figure 69 : Spectres d'émission de l'espèce O obtenus en absence d'Ar en fonction du temps lors de l'injection pulsée de la solution de précurseurs

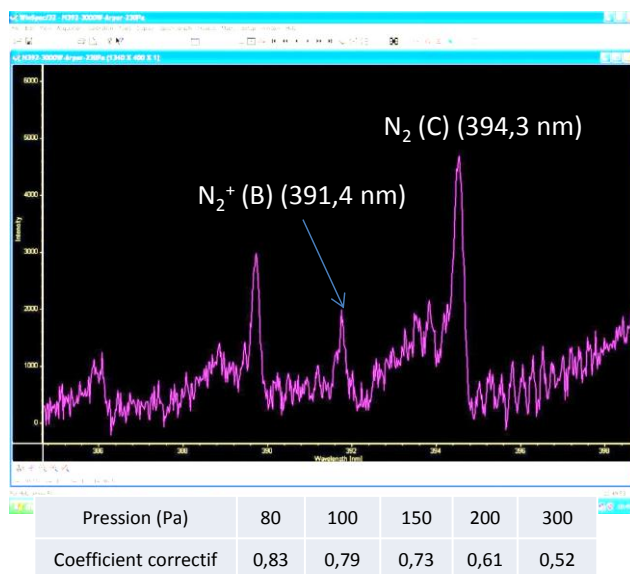
Nous avons coupé le flux d'argon pendant les acquisitions afin de contrôler son influence sur la formation des deux espèces oxydantes O et OH° . Nous pouvons voir par exemple sur la figure 69 que la raie de l'oxygène atomique est toujours présente après la coupure de l'argon. Il en est de même pour les bandes rotationnelles de OH° ce qui signifie que la décomposition

de l'eau est bien active en absence de l'argon. L'argon ne paraît donc pas être indispensable pour la formation des espèces oxydantes nécessaires à la formation de ZnO. Toutefois, les intensités mesurées diminuent en absence d'argon ce qui confirme que le pouvoir oxydant du plasma augmente avec la présence d'Ar.

Nous avons enfin réalisé un dernier test en coupant tous les gaz et en créant une entrée d'air au niveau de l'aspiration de la solution par l'électrovanne (débit non contrôlé mais pression dans le réacteur équivalente). Nous avons pu détecter la présence des raies d'oxygène atomique (provenant de l'O₂ de l'air) et les bandes rotationnelles de OH° (décomposition de l'eau). Là encore les intensités des raies mesurées sont plus faibles ce qui signifie que le plasma d'azote est beaucoup moins réactif qu'une décharge d'argon. Même si théoriquement il est possible de former les espèces oxydante dans un plasma d'air, il est préférable de travailler avec de l'argon pour avoir des dépôts mieux oxydés et stables. On retient donc que la tuyère ne présente pas un avantage pour effectuer nos dépôts de ZnO. Il est en revanche très avantageux d'utiliser l'argon pour oxyder les nitrates.

3.2.4 Estimation des températures électroniques T_e et du gaz T_{rot}

Comme évoqué plus haut, la spectroscopie d'émission peut être employée pour faire une estimation de la température électronique T_e (\approx énergie des électrons) dans les réacteurs de dépôts de ZnO (avec et sans tuyère).



$$\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)} + \text{coefficient correctif} + \text{abaque}$$

$$R_I = \frac{I(391,4 \text{ \AA})}{I(394,3 \text{ \AA})}$$

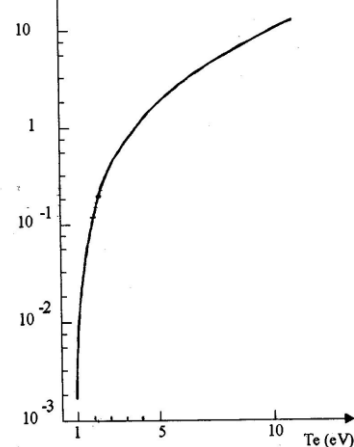


Figure 70 : Méthode de Ricard permettant de déterminer la température électronique à partir de deux raies de l'azote, d'un coefficient correctif et d'un abaque

Pour cela il suffit d'employer la méthode de Ricard décrite sur la figure 70 qui permet, à partir d'un abaque, d'un coefficient correctif et d'un rapport de deux raies d'émission de l'azote, de calculer cette température. La T_e a été estimée dans les deux types de réacteurs entre 2 et 2,5 eV à partir d'un plasma d'argon (2000 ml / min STP), avec une puissance comprise entre 80 et à 320 W et une pression stabilisée à 300 Pa. Cette valeur est similaire à la T_e mesurée sur l'autre réacteur laboratoire et le pré pilote microonde à la même pression et avec un ratio débit de gaz / puissance identique. L'énergie des électrons est donc tout à fait comparable dans les différents réacteurs à tuyère ou non, vertical ou horizontal, que la puissance soit transférée par un courant radiofréquence ou par microondes.

Nous avons poursuivi l'étude de température du plasma par la mesure de la température rotationnelle T_{rot} des OH° . La détermination de T_{rot} prend en compte une double population [111] :

- OH° issus de l'excitation par impact électronique direct,
- OH° provenant de l'action des métastables de l'argon sur l'eau.

Cette double population va permettre de déterminer deux valeurs de température de rotation : une première valeur caractéristique de la température du plasma et une seconde caractéristique de l'action des métastables.

Pour le calcul de la température de rotation, on part de l'expression suivante de l'intensité I_{nm} d'une raie de transition $n \rightarrow m$:

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot N_0 \cdot e^{-E_n/k.T} \quad (\text{Eq. 1 rotation})$$

Avec A_{nm} : la probabilité de transition $n \rightarrow m$

h : la constante de Planck ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ J. s)

ν_{nm} : le nombre d'onde auquel se produit la transition (cm^{-1})

N_0 : une constante

E_n : l'énergie de l'état n (cm^{-1})

k : la constante de Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : la température de rotation (K).

En traçant la courbe $\log(I_{nm}) - \log(A_{nm})$ en fonction de E_n , il est possible d'obtenir une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température de rotation T_{rot} des OH° .

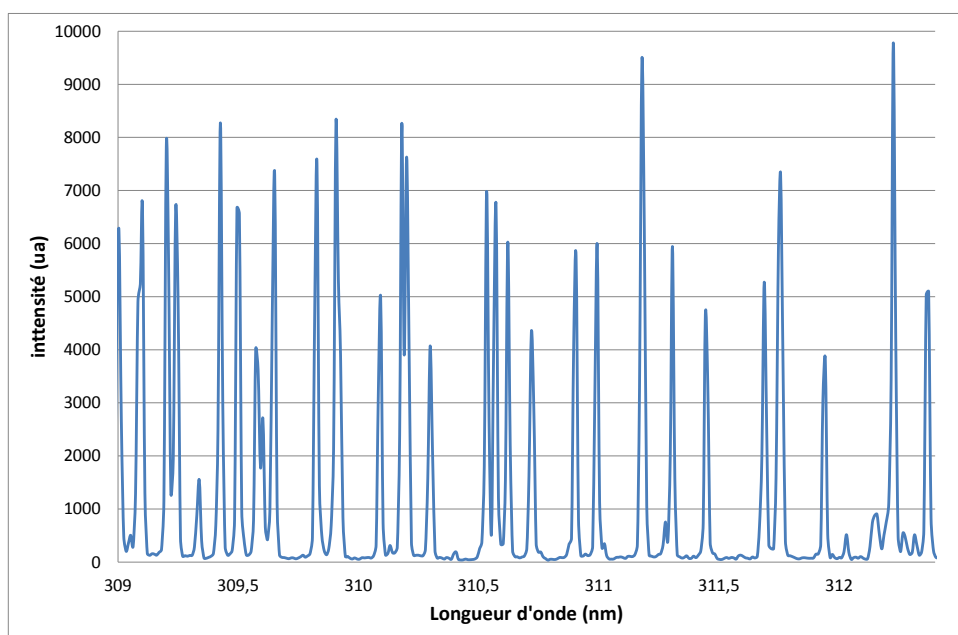


Figure 71 : Bandes rotationnelles de OH° employée pour l'estimation de la température du gaz.

Certaines raies de la branche Q₂ de la transition ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) située entre 308 et 322 nm ont été retenues. La figure 71 présente un exemple de spectre affiné et utilisé pour estimer la température de rotation à partir du calcul présenté précédemment. Afin d'avoir une bonne résolution spectrale, nous avons utilisé le réseau à 2400 traits. min⁻¹. Ce spectre provient de l'étude exposée précédemment (flux de gaz maximum et puissance plasma calée à 170 W). Les intensités ont été obtenues par intégration des pics sous Origin et on estime que l'erreur est inférieure à 5 %.

Le tableau 6 regroupe les données spectroscopiques des raies retenues pour calculer T_{rot} des OH° :

- ∞ Les valeurs du nombre de rotation K de 1 à 5 correspondent aux raies caractéristiques des OH° issus de l'excitation par impact électronique direct qui vont nous permettre de déterminer la température du gaz dans le plasma.
- ∞ Les valeurs du nombre de rotation K de 6 à 13 correspondent aux raies des OH° issus de l'action des métastables de l'argon sur la dissociation de l'eau qui vont nous permettre de déterminer la température des métastables.

	K	ν (cm ⁻¹)	λ (nm)	A	$E(^2\Sigma)$
Température du gaz	1	32348.15	309.14	5.30	32474.30
	2	32354.55	309.08	11.00	32541.98
	3	32354.55	309.08	18.20	32643.45
	4	32349.29	309.13	26.10	32778.49
	5	32338.86	309.23	34.40	32947.05
Action des métastables de Ar	6	32323.96	309.37	42.60	33148.73
	7	32304.83	309.55	51.00	33383.26
	8	32281.74	309.77	59.30	33650.38
	9	32254.86	310.03	67.70	33949.67
	10	32224.23	310.33	76.00	34280.64
	11	32189.94	310.66	84.20	34642.92
	12	32151.97	311.02	92.50	35035.86
	13	32110.35	311.43	100.70	35459.02
	14	32065.05	311.87	108.90	35911.59
	15	32016.08	312.34	117.10	36393.24

Tableau 6 : Données spectroscopiques des raies utilisées dans le calcul de la température rotationnelle de OH° [111].

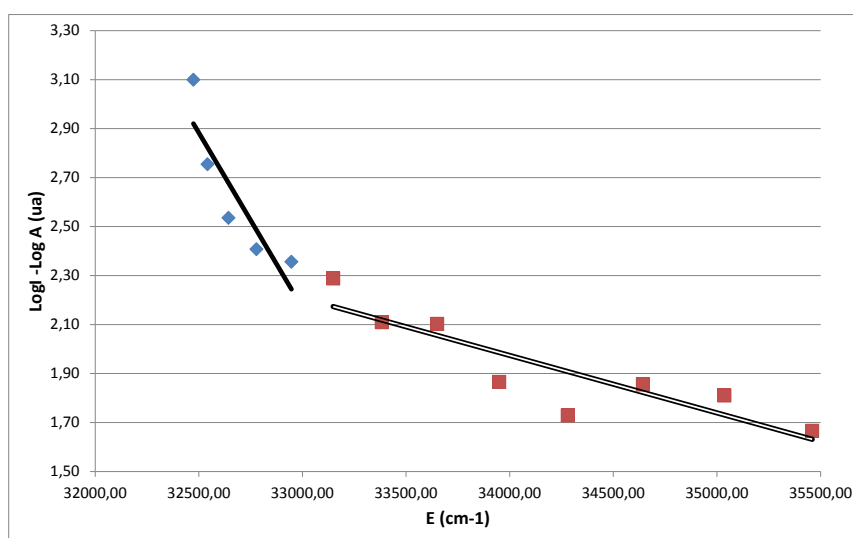


Figure 72 : Log (I) – log (A) en fonction de l'énergie – droites utilisées pour déterminer les valeurs de la température de rotation (puissance plasma = 170 W)

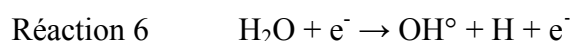
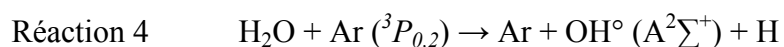
À partir des intensités et des données spectroscopiques des bandes rotationnelles de OH°, nous avons obtenu le tracé représenté sur la figure 72. La double population des OH° a pour conséquence de présenter une courbe composée de deux pentes [112], [113]. La pente de la droite de régression sur les points bleus, correspondant à l'impact électronique directe, et celle sur les points rouges, à l'action des métastables permet d'estimer la température rotationnelle. Les deux valeurs de température calculées à partir des pentes des deux droites sont

respectivement de l'ordre de 440 K pour le gaz et 2650 K pour les métastables. À titre de comparaison Rousseau et Fourmond avait estimé les deux températures de rotation à $350 \text{ K} \pm 35 \text{ K}$ et $2200 \text{ K} \pm 220 \text{ K}$ dans des conditions équivalentes mais pour un réacteur à tuyère convergente [101], [102]. Cette différence d'une centaine de degrés peut être induite par la différence de géométrie entre les deux réacteurs. Le transfert d'énergie entre les spires et le gaz circulant dans le tube simple est probablement meilleur. La forte demande d'utilisation du spectromètre dans le laboratoire ne nous a pas permis de conserver plus longtemps le matériel pour aller plus loin dans les investigations. Néanmoins, il serait extrêmement intéressant de relancer une étude comparative entre les deux géométries de réacteur. Le point remarquable est que la température du gaz seule ne permet pas d'assurer la chimie oxydante nécessaire à la transformation des nitrates. Par contre la température du gaz d'environ $170 \text{ }^\circ\text{C}$ est à contrôler de façon sérieuse car elle va inévitablement engendrer un échauffement du substrat. La cellule CIGS, est en particulier la couche de CdS, est thermosensible et il est absolument obligatoire que la température soit inférieure à 200°C .

3.2.5 Conclusion

Nous avons démontré que les O et OH° étaient bien produits dans le réacteur plasma lors de l'injection de la solution aqueuse employée pour le dépôt de ZnO.

Les évolutions des intensités des différentes espèces Ar, O et OH° sont similaires dans les deux réacteurs (avec ou sans tuyère). Nous pouvons donc faire l'hypothèse que ces deux réacteurs sont « chimiquement » semblables. La spectroscopie a mis en évidence les mécanismes réactionnels qui se déroulent dans le réacteur plasma. Nous sommes sûr à présent que les radicaux OH° sont formés à partir des deux réactions suivantes :



L'emploi d'argon favorise la réactivité de la décharge et assure une bonne formation des espèces oxydantes O et OH° . Il serait intéressant à l'avenir de contrôler si la réaction 5, à savoir $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ$ se déroule également dans le réacteur. Cette dernière produit une espèce oxydante (OH°) en consommant une autre (O). il s'agit donc de savoir s'il est souhaitable de favoriser la formation de O ou de OH° .

La température électronique estimée à partir de la spectroscopie est du même ordre que celle relevée sur les réacteurs du même type, à l'échelle laboratoire ou pré pilote. En revanche la température du gaz calculée à partir des bandes rotationnelles de OH° est a priori plus élevée

dans un tube simple comparativement à un réacteur équipé d'une tuyère. Ceci pourrait signifier que le transfert d'énergie entre les spires et le gaz est meilleur en absence de tuyère. Là encore ce point mériterait d'être étudié plus en détail dans le futur. Le diagnostic en ligne par spectroscopie d'émission optique nous a beaucoup éclairés. Le réacteur simple tube est chimiquement et thermiquement approprié au dépôt de ZnO à partir des nitrates en solution mais il faut contrôler précisément l'échauffement du substrat par le gaz plasma. Il faudra également s'assurer que la décharge oxydante permet le dopage du ZnO sans formation d' Al_2O_3 préjudiciable pour la couche fenêtre. Il s'agit à présent d'analyser l'hydrodynamique du réacteur afin de valider les conditions de fonctionnement du couple réacteur + injecteur.

3.3 Étude de l'hydrodynamique du réacteur plasma : diagnostic et modélisation

3.3.1 Mesure de la vitesse des gouttes

L'hydrodynamique du procédé était connue au laboratoire dans le cas du réacteur horizontal à tuyère mais pas dans le cas du réacteur vertical avec ou sans tuyère. La première étape pour comprendre le mode de croissance des couches a donc été de caractériser la forme sous laquelle les précurseurs liquides arrivent sur le substrat.

Ces études de simulations du procédé se basent sur des données expérimentales (variation de la pression, de la température...) et des calculs théoriques (mécanique des fluides, changement d'état, vitesse des gouttes...). Cependant la partie théorique, dont dépendent grandement les résultats de la simulation, est le calcul de la vitesse des gouttes assimilée à celle des gaz entrants dans le réacteur. C'est pourquoi nous avons dans un premier temps cherché à mesurer la vitesse des gouttes injectées dans le réacteur plasma à l'aide de techniques lasers décrites ci-dessous.

3.3.1.1 Principe de la vélocimétrie laser

La vélocimétrie laser (ou anémométrie laser Doppler (LDA)) est une méthode optique, permettant de déterminer des vitesses d'écoulement et leurs fluctuations, fondée sur la mesure du décalage en fréquence de faisceaux laser éclairant des particules très fines entraînées par un fluide (gazeux ou liquide)[114]. Ainsi, en mesurant la vitesse de ces particules, jouant le rôle de traceurs, la vitesse du fluide peut être déterminée lorsque les particules sont de faible diamètre.

Nous avons commencé à étudier la vitesse des particules injectées à partir de la LDA, mais l'appareillage a présenté plusieurs dysfonctionnements entraînant une panne. Pour pouvoir continuer ces investigations, nous nous sommes procurés une installation PIV. Tout comme la LDA, la vélocimétrie par images de particules ou PIV (Particle Image Velocimetry)[115] permet également de déterminer le champ de vitesse d'un fluide ou de particules circulantes. Cette technique optique a l'avantage de ne pas être intrusive et peut être employée dans notre cas puisque les parois du réacteur sont transparentes.

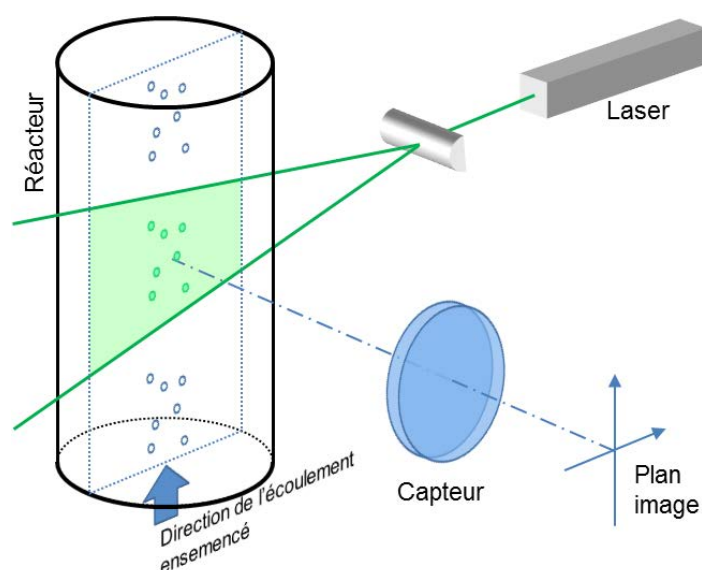


Figure 73 : Schéma du montage de PIV.

Le principe du montage PIV (figure 73) est d'illuminer, par un rayonnement laser, l'écoulement du fluide étudié transportant des particules. Ainsi, lorsque les particules traversent cette zone, elles diffusent la lumière qui peut être récupérée par un capteur (généralement une caméra CCD).

Un logiciel de traitement d'images permet, grâce à l'intercorrélation de deux images consécutives, de déterminer le déplacement des particules situées dans cette zone. La cartographie des vitesses instantanées de chaque particule éclairée visualise les champs de vitesse du fluide dans le plan éclairé par le laser.

3.3.1.2 Vitesse des gouttes dans le réacteur vertical avec tuyère

La métrologie laser Doppler a donc été utilisée en premier sur le réacteur vertical équipé d'une tuyère afin de déterminer la vitesse, le diamètre et la concentration des particules.

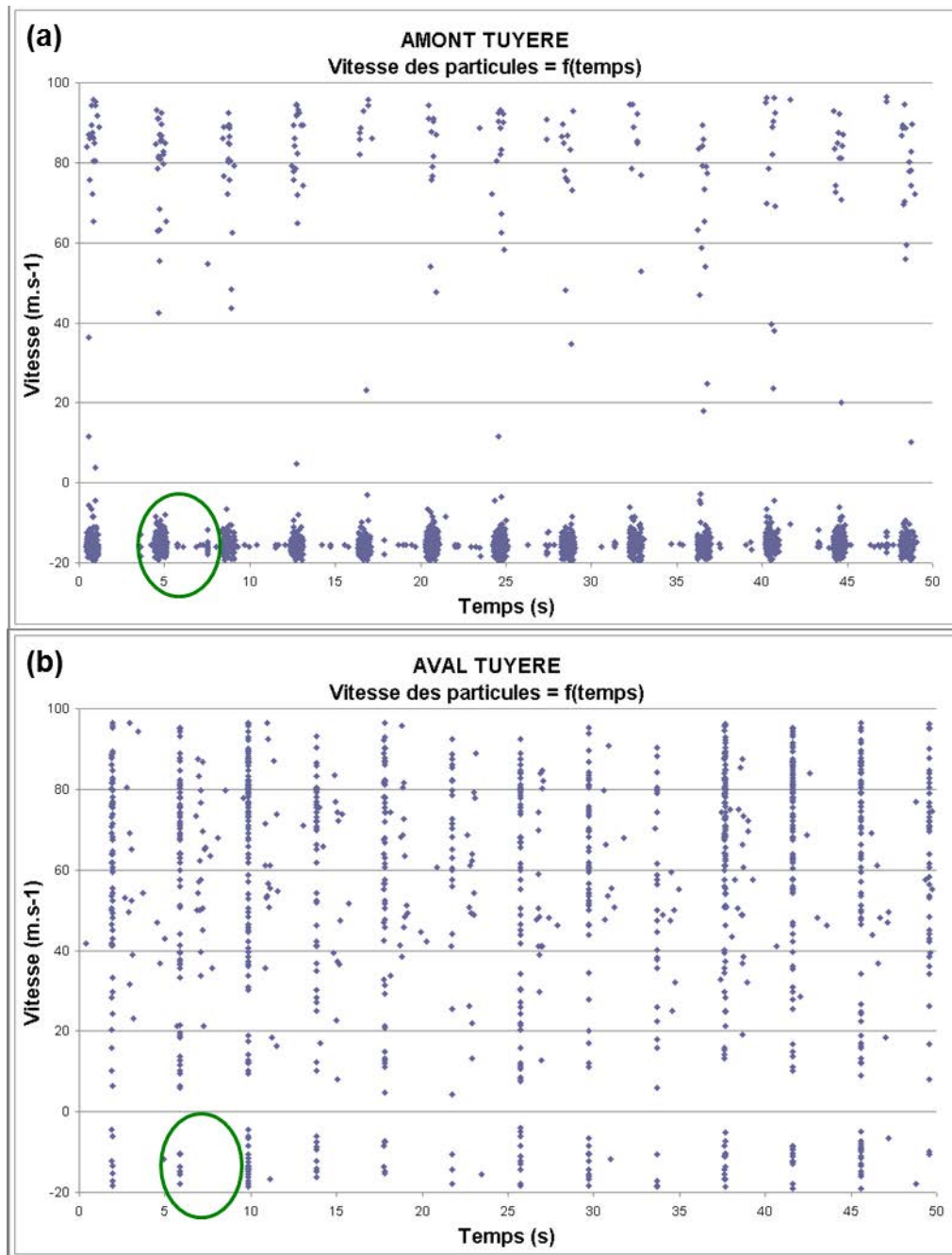


Figure 74 : Vitesse des particules en fonction du temps en amont de la tuyère (a) et en aval de la tuyère (b)

La figure 74 représente l'évolution de la vitesse des particules en fonction du temps en amont (a) et en aval (b) de la tuyère. Chaque point correspond à une gouttelette et on distingue bien les pulses d'injection de l'électrovanne. Les gouttelettes dans les cercles verts possèdent une vitesse négative qui traduit la recirculation des gaz transportant les particules. On note une forte recirculation en amont de la tuyère. Une partie des gouttelettes s'évapore en amont de la tuyère ce qui correspond à une perte de matière. En aval de la tuyère la

recirculation est moins importante et l'on détecte plus de particules avec des vitesses élevées. La tuyère concentre bien les gouttelettes et, en plus, les accélère. L'histogramme des vitesses des gouttelettes qui traversent la tuyère vers le substrat est représenté sur la figure 75.

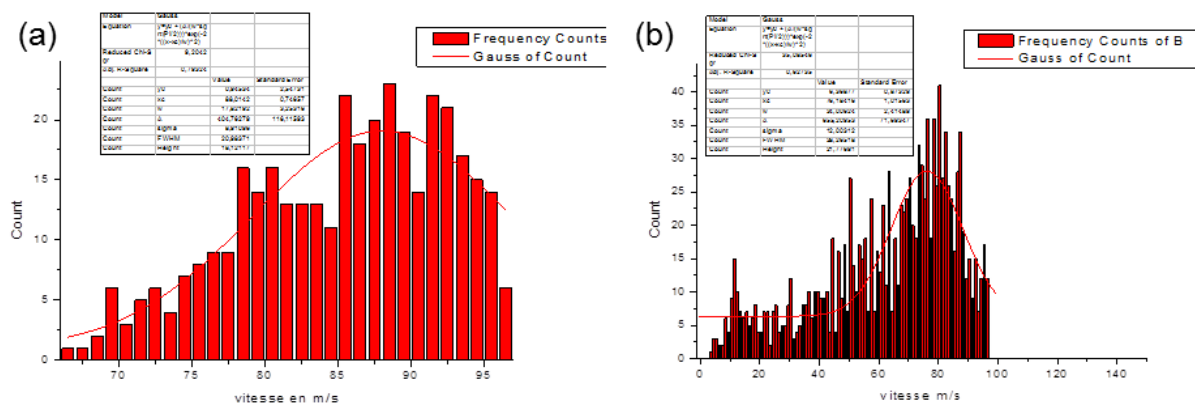


Figure 75 : Histogramme des vitesses des gouttelettes en amont (a) et en aval (b) de la tuyère.

Le logiciel Origin (figure 75a) a estimé à 88 m.s^{-1} la vitesse moyenne des gouttelettes en amont de la tuyère avec une vitesse maximale de 110 m.s^{-1} . En aval de la tuyère (figure 75b), la vitesse moyenne des gouttelettes est de 76 m.s^{-1} et leur vitesse maximale est de 150 m.s^{-1} . Les gouttelettes ralentissent à l'approche de la tuyère du fait des turbulences puis accélèrent en aval.

Nous avons également cherché à mesurer le diamètre des gouttelettes en sortie de l'électrovanne en utilisant la vélocimétrie laser doppler en mode granulomètre mais nous avons obtenus des résultats aberrants du fait du mauvais fonctionnement de l'appareillage.

3.3.1.3 Vitesse des gouttes dans le réacteur vertical sans tuyère

Suite aux dysfonctionnements du dispositif pour la LDA, nous avons continué les mesures de vitesse des gouttes dans le réacteur sans tuyère par vélocimétrie par image de particules.

Le fluide étudié est un mélange gazeux d'argon et d'oxygène transportant des gouttelettes d'eau. La figure 76 montre une image prise par la caméra CCD sur laquelle on peut repérer les parois du réacteur et les gouttelettes par des points blancs, dont certains ont été entourés sur l'image.

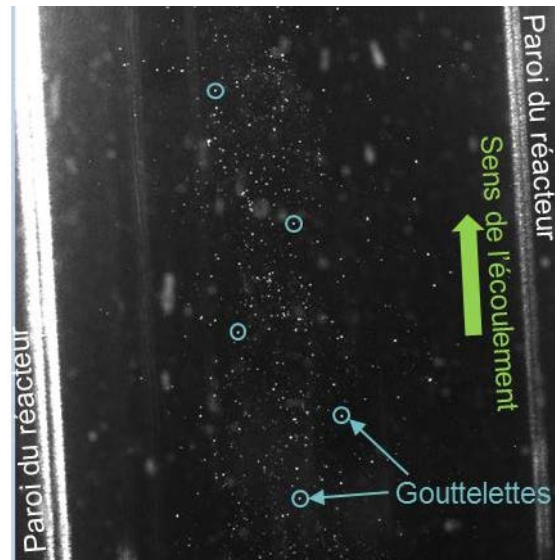


Figure 76 : Image des gouttelettes en écoulement obtenue par le montage PIV.

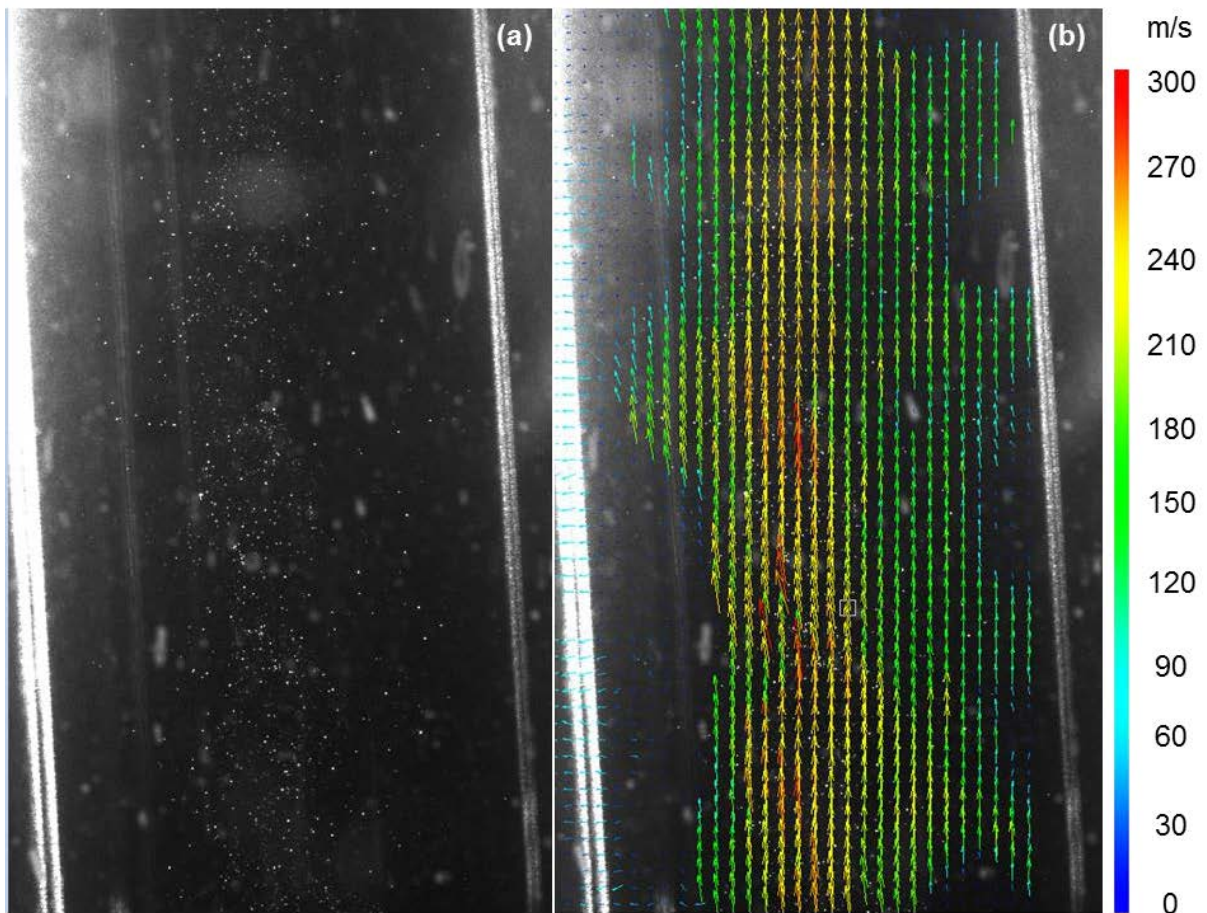


Figure 77 : Photo de l'injection (a) sélectionnée pour le traitement d'image, (b) avec la cartographie des vitesses instantanées des gouttes.

La sélection des clichés est cruciales pour le traitement d'image. À partir du cliché de la figure 77a nous sommes en mesure d'établir la cartographie des vecteurs vitesse des gouttes (figure 77b).

Nous observons que la dispersion des gouttelettes n'est pas parfaitement homogène et nous confirmons que l'écoulement se fait principalement sur l'axe du réacteur. Le code couleur des vecteurs vitesse nous indique que les vitesses instantanées mesurées sont comprises entre 120 et 300 m/s. Dans cette plage de vitesse, les gouttelettes entrant dans notre réacteur plasma s'approchent de la vitesse du son dans l'air dans les conditions normales de température et de pression (340 m/s).

Nous observons deux zones de vitesses : une correspondant à la zone proche des parois du réacteur et une seconde correspondant à la zone axiale du réacteur. La zone axiale montre bien des vitesses élevées homogènes dont la moyenne est d'environ 220 m/s. Et lorsque l'on se rapproche des parois, nous observons une baisse brutale des vitesses.

Les deux zones latérales permettent de remonter aux épaisseurs des couches limites dans lesquelles l'écoulement est de type laminaire avec des profils de vitesse du gaz paraboliques. Dans la zone axiale, l'écoulement turbulent du gaz égalise ses vitesses de sorte que les gouttelettes ont des vitesses proches de l'ordre de 200 m/s (figure 78).

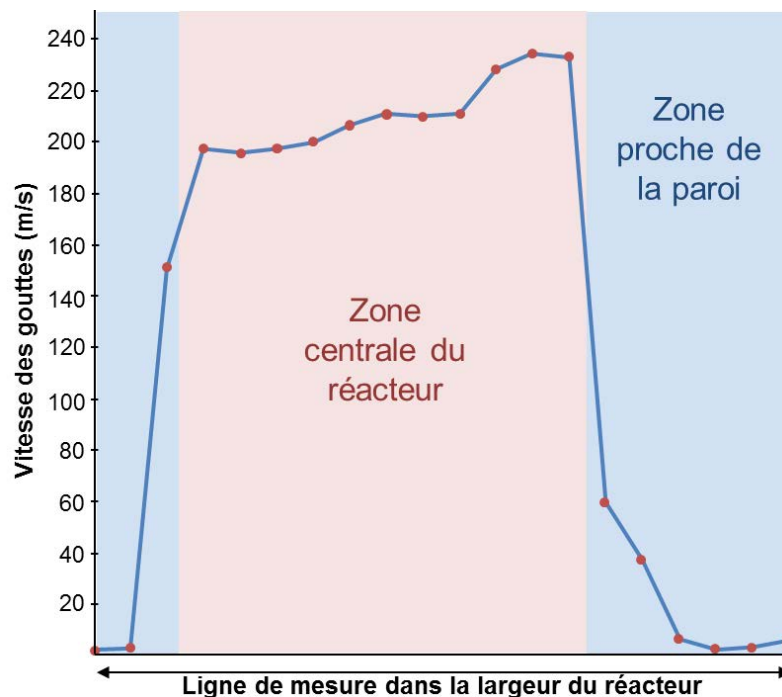


Figure 78 : Vitesses mesurées des gouttelettes le long d'une ligne de mesure dans la largeur du réacteur.

Ces mesures nous permettent d'accéder au profil des vitesses axiales des gouttelettes dans le réacteur.

Ces premières investigations par vélocimétrie laser montrent qu'une investigation plus poussée de l'hydrodynamique était effectivement nécessaire pour l'amélioration des connaissances du procédé. La partie suivante présente les travaux réalisés sur la modélisation du procédé de dépôt en ne considérant que le réacteur simple tube. Cette étude nous a permis de mieux comprendre la dynamique des flux et gouttelettes au sein du réacteur et de disposer de données pour entreprendre la modélisation de l'écoulement.

3.2.1.1 Conclusion

L'obtention de valeurs de diamètre des gouttelettes auraient été un bonus. Nous avons tenté d'obtenir des diamètres à partir de la PIV en mode ombroscopique mais l'encombrement autour du réacteur ne nous a pas permis d'installer correctement l'appareillage. La seule donnée que nous connaissons est le diamètre moyen, de 5 μm , des gouttelettes formées à l'initial par le piézoélectrique du nébuliseur. Comme le nébulisat est confiné dans le système d'injection, il y a probablement des phénomènes de coalescence. De plus, le nébulisat traverse l'électrovanne qui possède un volume plus réduit que le système d'injection. De cette manière, les gouttes ont tendance à fusionner entre elles créant ainsi de plus grosses gouttes. Nous discuterons de ce point plus tard.

3.3.2 Calculs du diamètre des gouttelettes à l'aide des données théoriques

L'objectif de ces calculs est de rappeler les processus qui agissent sur les diamètres des gouttelettes entrant dans le réacteur et le plasma. Pour se faire nous nous sommes intéressés à la variation de la vitesse des gouttes, de leur température et de leur diamètre tout au long de l'axe du réacteur.

Selon les conditions expérimentales, les gouttes impactent le substrat à l'état liquide, sous forme de gel ou à l'état solide. Si les particules sont solides, elles peuvent endommager la couche sur laquelle elles se déposent par abrasion au moment de l'impact.

Il est donc important de prendre en compte les processus à l'origine de la perte de diamètre. À partir d'une solution de précurseurs concentrée à $C_{initial} = 0,01 \text{ mol/L} = 10 \text{ mol/m}^3$, nous supposons qu'une goutte entrant dans le réacteur possède un diamètre initiale de 5 μm soit un volume $V_{initial} = \frac{\pi}{6} \times (5 \times 10^{-6})^3 = 6,545 \times 10^{-17} \text{ m}^3$. Lorsque la goutte atteint la

limite de solubilité des précurseurs, il n'y a plus d'évaporation de l'eau de la goutte et il y a la formation d'un précipité. La concentration limite C_{limite} est donc la solubilité $s = 1843 \text{ g/L}$ du nitrate de zinc hexahydraté, soit :

$$C_{limite} = \frac{s \times 10^3}{M_{\text{Nitrate de Zn}}} = \frac{1843 \times 10^3}{189,36} = \mathbf{9733 \text{ mol/m}^3}$$

À cette concentration limite, le volume de la goutte V_{limite} est alors :

$$V_{limite} = \frac{C_{initiale} \times V_{initial}}{C_{limite}} = \frac{10 \times 6,545 \times 10^{-17}}{9733} = \mathbf{6,724 \times 10^{-20} \text{ m}^3}$$

Soit le diamètre limite $D_{g\ limite}$:

$$D_{g\ limite} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times V_{limite}} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times 6,724 \times 10^{-20}} = 5,045 \times 10^{-7} \text{ m} = \mathbf{504,5 \text{ nm}}$$

Cependant en dépassant la solubilité du nitrate de zinc dans le cas d'un gel, il commence à précipiter et l'eau continue à s'évaporer jusqu'à ce que la goutte devienne solide.

Pour ce cas, sachant que la masse volumique du nitrate de zinc $\rho_{\text{Nitrate de Zn}} = 2,07 \times 10^6 \text{ g/m}^3$, le diamètre de la goutte à l'état solide D_{solide} est :

$$\begin{aligned} D_{solide} &= \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{C_{initiale} \times V_{initial} \times M_{\text{Nitrate de Zn}}}{\rho_{\text{Nitrate de Zn}}}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{10 \times 6,545 \times 10^{-17} \times 189,36}{2,07 \times 10^6}} = 4,853 \times 10^{-7} \text{ m} = \mathbf{485,3 \text{ nm}} \end{aligned}$$

Grâce à l'utilisation du code SCILAB, prenant en compte ces conditions limites ($D_{g\ limite}$, D_{solide}) et des équations différentielles appropriées, l'évolution de la taille des gouttelettes peut être modélisée tout au long de l'axe central du réacteur. Les équations différentielles à utiliser dépendent des propriétés du réacteur, des gaz plasmagènes et des précurseurs. De plus les propriétés des gaz contrôlent les propriétés des gouttelettes, et imposent l'évaporation de l'eau de façon continue durant le temps de séjour dans le réacteur. Afin d'obtenir les champs de température des gaz, de pression et de vitesse, nécessaires à la simulation SCILAB, nous avons utilisé COMSOL Multiphysics 3.5a.

Les modèles de COMSOL ont besoin d'informations complémentaires telles que la température du substrat, de la paroi et les évolutions de pression d'entrée et de sortie. Ces données sont déterminées par l'expérience.

La température du substrat a été mesurée à différentes puissances et compositions de gaz. La variation de pression de gaz en sortie de réacteur a été obtenue par l'intermédiaire d'un enregistrement vidéo de la jauge de pression numérique.

3.3.3 Mesures expérimentales dans le réacteur plasma

Les conditions de travail retenues pour la construction des deux simulations sont une puissance de 125 W, des débits des gaz au maximum (Ar/N₂/O₂: 3165 cm³/min), une pulsation de l'électrovanne fixée ($t_{\text{on}} = 0,2 \text{ s} / t_{\text{off}} = 1,5 \text{ s}$) et un temps de cycle d'injection sans post-traitement de 8 s.

Dans le même temps nous avons relevé l'évolution de la température du substrat à l'aide d'un thermocouple. Il a été constaté durant cette étude que la composition des gaz plasmagènes (Ar/O₂/N₂ ou Ar/O₂) modifie très légèrement la température du substrat quelle que soit la puissance appliquée.

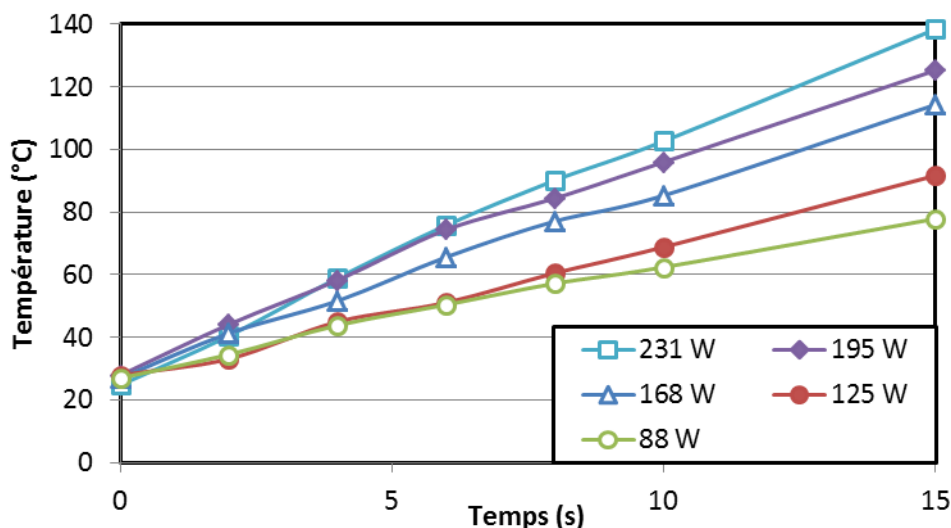


Figure 79 : Variation de la température du substrat mesurée en fonction du temps d'exposition au plasma, à différentes valeurs de puissances.

La figure 79 présente les évolutions de température pour les gaz Ar/O₂/N₂. Pour chaque puissance appliquée, nous observons que la température du substrat augmente linéairement avec le temps pendant la formation de la couche. Cette évolution est liée au transfert d'énergie des gaz plasmagènes sur le substrat et les parois du réacteur. En revanche le gain de température du substrat en 15 s est de 60°C à 88 W et de 120°C à 231 W.

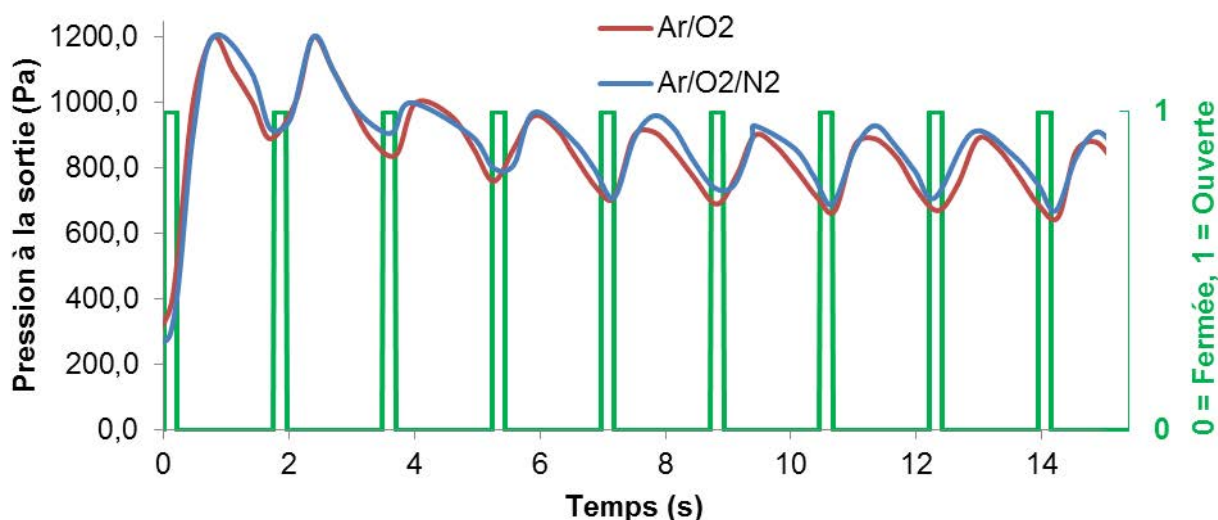


Figure 80 : Variation de la pression en sortie de réacteur en fonction du temps, lors d'une injection, avec deux compositions de gaz (bleu et rouge), et la pulsation de l'électrovanne (vert).

La figure 80 présente l'évolution de la pression à la sortie $P_{\text{sortie}}(t)$ du réacteur en fonction du temps pour deux compositions des gaz plasmagènes avec la pulsation de l'électrovanne. L'augmentation initiale de la pression est due à l'entrée subite des gaz dans le réacteur qui se déplacent avec une très grande vitesse de 200 m/s. cette vitesse élevée est induite par la grande différence de pression de part et d'autre de l'électrovanne. La pression diminue ensuite lorsque l'électrovanne est fermée. Cependant, une autre injection de gaz empêche que cela se prolonge et la pression augmente à nouveau chaque 1,5 s pour une durée de 0,2 s et cela jusqu'à ce que l'on arrête l'injection. La figure 80 nous montre bien qu'il y a peu de différences selon la composition de gaz utilisée. Pour la suite de l'étude nous avons donc choisi d'utiliser les données du mélange Ar/O₂/N₂. Il faut noter que la différence de pression entre l'entrée et la sortie est de 100 Pa. Nous définissons donc $P_{\text{entrée}}(t) = P_{\text{sortie}}(t) + 100$.

3.3.4 Modélisation COMSOL – Écoulement du fluide

3.3.4.1 Conditions limites

Un modèle 2D axisymétrique du réacteur a été introduit dans COMSOL Multiphysics 3.5a, afin de modéliser en fonction du temps (régime transitoire) les transferts d'énergie et l'écoulement du fluide. La zone d'intérêt est l'axe du réacteur, entre l'électrovanne et le substrat. Les équations que nous avons utilisées sous COMSOL sont :

- Le transfert d'énergie par conduction, convection :

$$\nabla \cdot \left(-k \nabla T + \frac{MnP}{RT} C_p T u \right) = \emptyset$$

Avec k : la conductivité thermique $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : la température en K

Mn : la masse molaire moyenne du mélange en kg.mol^{-1}

P : la pression en Pa

R : la constante des gaz parfaits

C_p : la capacité calorifique du mélange en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

u : la vitesse en m.s^{-1}

\emptyset : un terme de chaleur en W.m^{-3} qui est égal à 0 car faible dans notre cas

- Et l'équation de Navier-Stokes pour l'hydrodynamique des fluides :

$$-\nabla \cdot [\eta(\nabla u + (\nabla u)^T)] + \rho(u \cdot \nabla)u + \nabla P = F$$

Avec η : la viscosité dynamique en Pa.s

ρ : la masse volumique en kg.m^{-3}

P : la pression en Pa

F : une force qui peut être la gravité mais considéré égale à 0 dans notre cas.

La vitesse des gaz u a été définie grâce à la loi des gaz parfait et dépend de la pression à l'entrée du réacteur :

$$u(P_{\text{entrée}}) = \frac{n}{3600} \frac{RT}{S P_{\text{entrée}}}$$

Avec $\frac{n}{3600}$: le débit molaire du flux gazeux en mol/s

S : la section de passage en m^2

Pour modéliser l'injection pulsée, nous avons dû créer une fonction $v_{\text{entrée}}(t)$ qui dépend de cette vitesse u et de la pulsation de l'électrovanne représentée sur la figure 80 :

$$V_{\text{entrée}}(t) = u(P_{\text{entrée}}) \times \text{pulsation}(t)$$

La résolution des équations différentielles sous COMSOL en régime transitoire nécessitent donc des données de température, de pression et de vitesse de gaz. Il est également nécessaire de tenir compte des propriétés physiques des gaz qui vont dépendre de la température et de la pression (viscosité, masse volumique, capacité calorifique...). Les équations qualifiant ces propriétés physiques des gaz ont été obtenues à partir d'études de cas réalisées sous le logiciel HYSYS puis incorporées mathématiquement dans COMSOL.

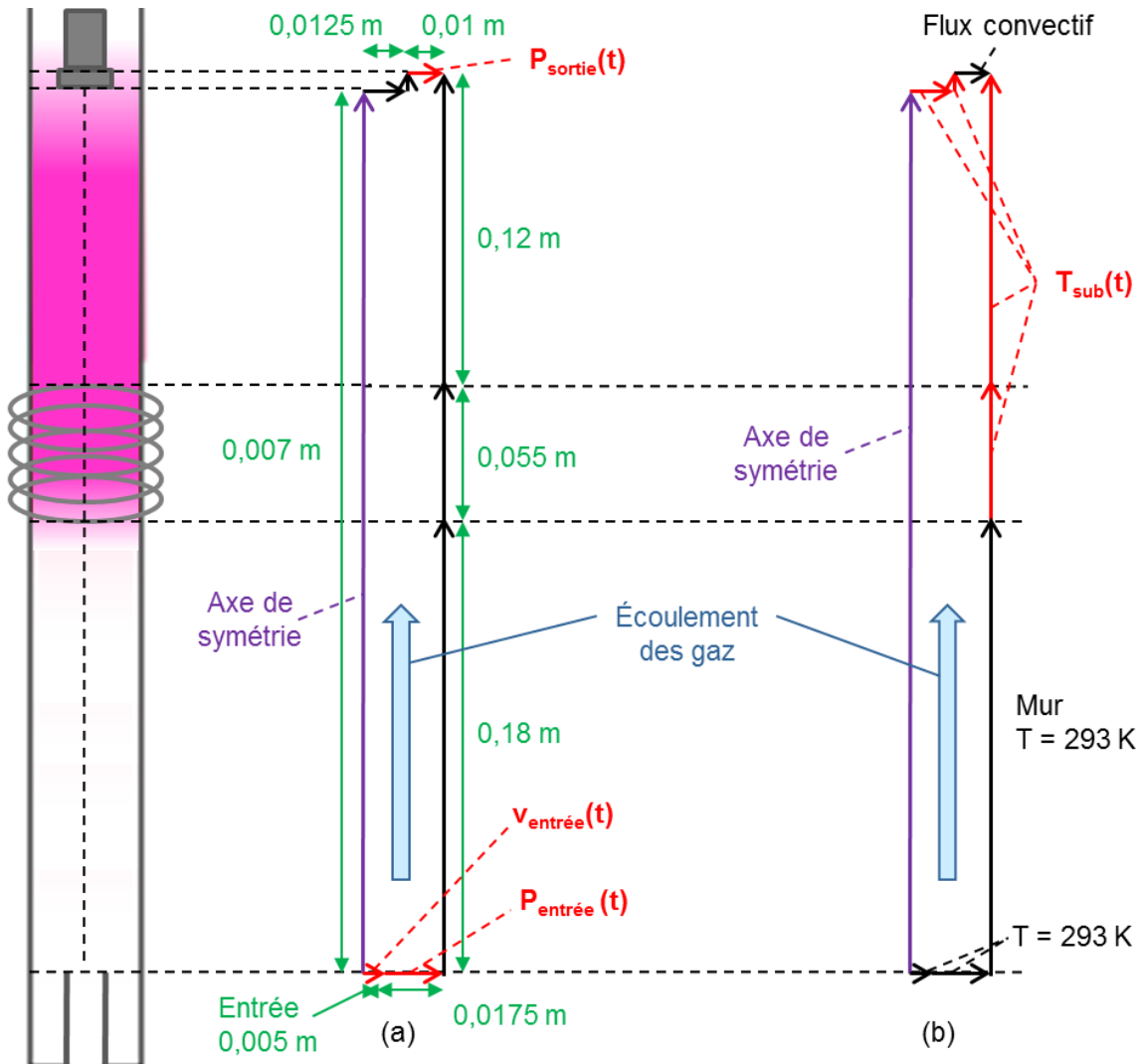


Figure 81 : Schémas du réacteur avec les dimensions du réacteur et les conditions limites concernant (a) Navier-Stokes et (b) Conduction/convection

segment	Conduction et convection	Navier-Stokes
Sortie	Flux convectif	$P_{\text{sortie}}(t)$
Substrat	$T_{\text{sub}}(t)$	Mur
Axe central	Symétrie axiale	Symétrie axiale
Paroi + spires	$T_{\text{sub}}(t)$	Mur
Entrée	293 K	$v_{\text{entrée}}(t)$ $P_{\text{entrée}}(t)$
Paroi au-dessus des spires	T_{sub}	Mur
Paroi en dessous des spires	293 K	Mur

Tableau 7 : Conditions limites du réacteur retenues pour les modèles conduction et convection et Navier-Stokes.

La figure 81 montre les dimensions du réacteur modélisé sous COMSOL, ainsi que les différentes conditions limites, pour les modèles de transfert par *conduction*, *convection* et de l'hydrodynamique des fluides (*Navier-Stokes*), fixées sur les différents segments composant le réacteur. Le tableau 7 résume ces conditions aux limites du réacteur.

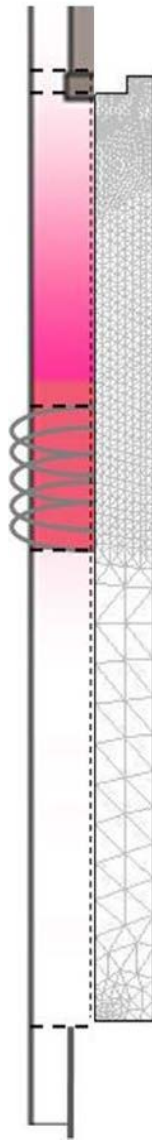


Figure 82: Maillage de calculs du réacteur plasma.

Pour que les modèles puissent converger, le maillage des calculs doit être plus ou moins resserré dans certaines zones du réacteur (figure 82). L'augmentation du nombre de maille améliore la précision du calcul. L'engrènement augmente dans la moitié supérieure du réacteur (entre 0,18 m et 0,354 m) car dans cette zone l'énergie est apportée par la bobine (entre 0,18 m et 0,235 m) qui augmente les gradients de température.

3.3.4.2 Résultats

Les résultats des champs de vitesses, de températures et de pressions sont représentés respectivement sur les Figures 83, 84 et 85. COMSOL permet d'obtenir des vidéos de 15 s pendant lesquelles nous pouvons observer l'évolution temporelle des champs de vitesse, température et pression des gaz due à l'effet de la pulsation de l'électrovanne (ouverture : 0,2 s, fermeture : 1,5 s). Nous n'avons représenté ici que des captures d'écran à 0,1 s (durant l'ouverture de la vanne) et 0,7 s (durant la fermeture de la vanne) afin de comparer la situation avec l'électrovanne ouverte et lorsqu'elle est fermée.

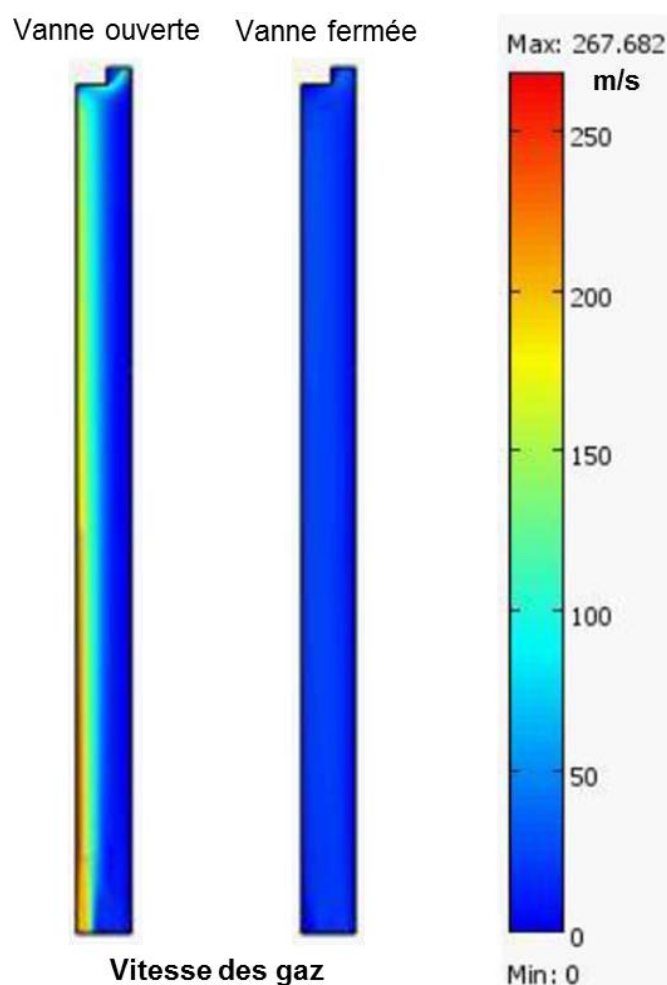


Figure 83 : Champs de vitesses à vanne ouverte (0,1 s) et à vanne fermée (0,7 s).

À l'ouverture de la vanne, la différence de pression entre le système d'injection et le réacteur fait en sorte que la vitesse d'entrée des gaz atteint une valeur de 250 m/s ce qui est tout à fait comparable à la vitesse des gouttelettes mesurée expérimentalement. Le champ de vitesses au long de l'axe central du réacteur montre bien la dynamique des gouttelettes lors de l'injection.

Elle est d'autant mieux représentée lorsque la vanne est fermée où aucune goutte ne circule dans le réacteur.

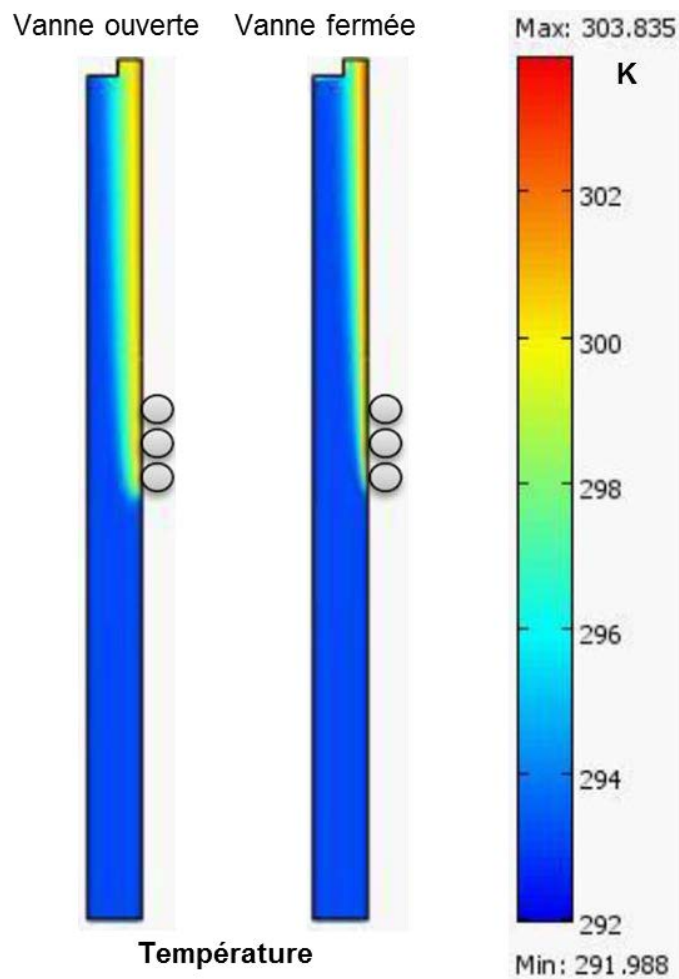


Figure 84 : Champs de températures à vanne ouverte (0,1 s) et à vanne fermée (0,7 s).

Lorsque l'électrovanne s'ouvre, l'effet des gaz froids entrants à de grandes vitesses fait en sorte que la température sur l'axe central du réacteur reste froide bien que la décharge plasma soit allumée. De plus, comme la pulsation est soudaine et de courte durée, l'échauffement des spires (puissance 125 W) ne permet pas d'augmenter la température du gaz sur l'axe du réacteur.

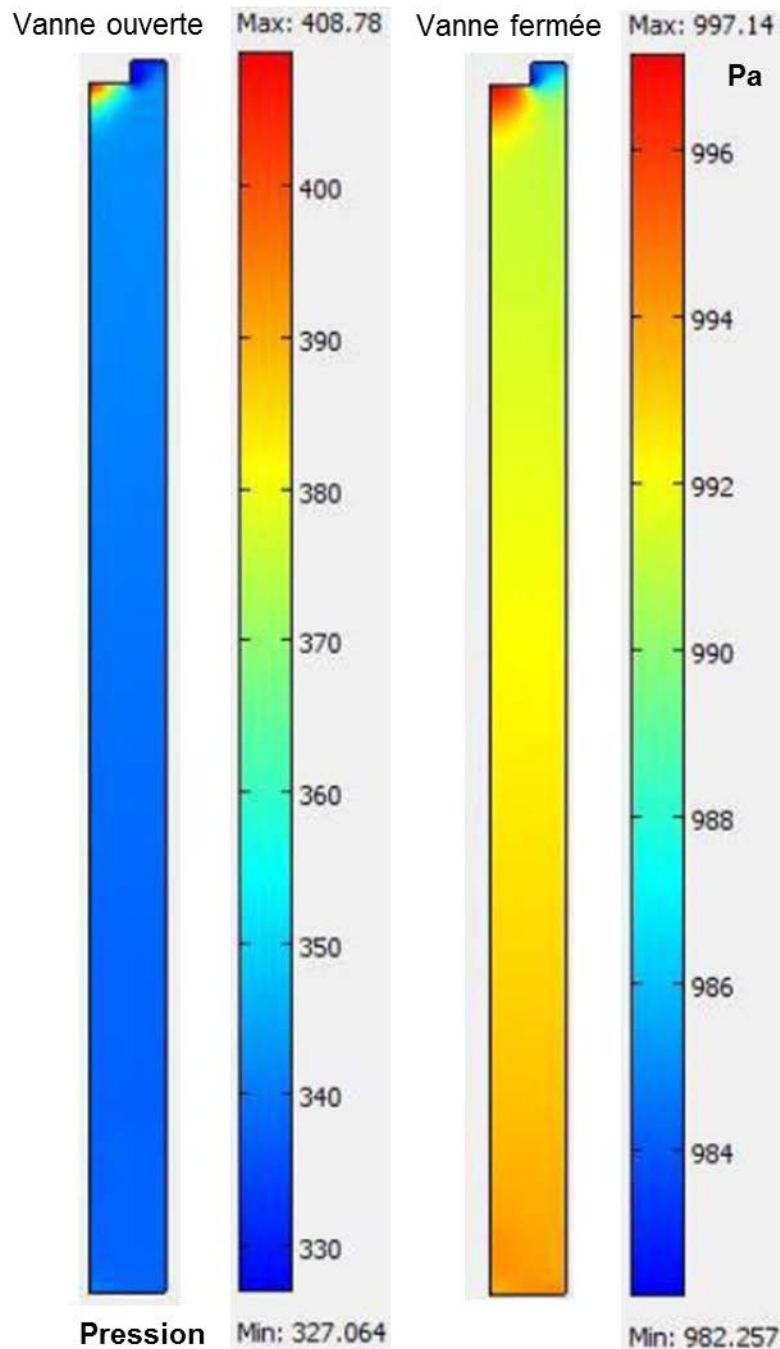


Figure 85 : Champs de pressions à vanne ouverte (0,1 s) et à vanne fermée (0,7 s).

La pression dépend du nombre de molécules de gaz dans le réacteur. Lorsque l'électrovanne se referme, les molécules ralentissent et occupent l'ensemble du volume du réacteur. De plus l'aspiration de la pompe vers le haut crée un gradient et la pression est légèrement plus faible dans la partie haute du réacteur.

Au final, nous avons sélectionné les valeurs de vitesse, température et pression temporelle qui définissent le comportement de la ligne de gaz localisée au centre du réacteur. Ces valeurs ont

ensuite été introduites dans le code SCILAB pour modéliser le transfert et le devenir des gouttelettes de précurseurs introduites dans le réacteur et circulant au centre du réacteur.

3.3.5 Simulation SCILAB – Caractéristiques des gouttelettes dans le réacteur

3.3.5.1 Algorithme de calculs

L'algorithme de la figure 86 est celui que nous avons retenu dans SCILAB. Il permet la simulation à une dimension sur l'axe du réacteur pour évaluer la vitesse, la température et le diamètre d'une gouttelette en écoulement sur la ligne centrale. Les résultats sont reportés sur un graphique à deux dimensions.

Ce modèle suppose que:

- Le mouvement des gouttelettes est contrôlé uniquement par la traînée aérodynamique et néglige les forces gravitationnelles.
- Aucune interaction gouttelettes-gouttelettes (une seule goutte compte) c'est à dire pas d'agglomération ou des forces intermoléculaires durant le temps de séjour dans le réacteur.
- Les gouttelettes sont sphériques: la petite taille permet à la tension de surface d'être dominante.
- Seule l'eau s'évapore de la goutte, jusqu'à ce que les nitrates soient purs.
- La gouttelette circule le long de la ligne centrale du réacteur dont les caractéristiques vitesse, pression et température, calculées sous COMSOL, changent et dépendent du temps.

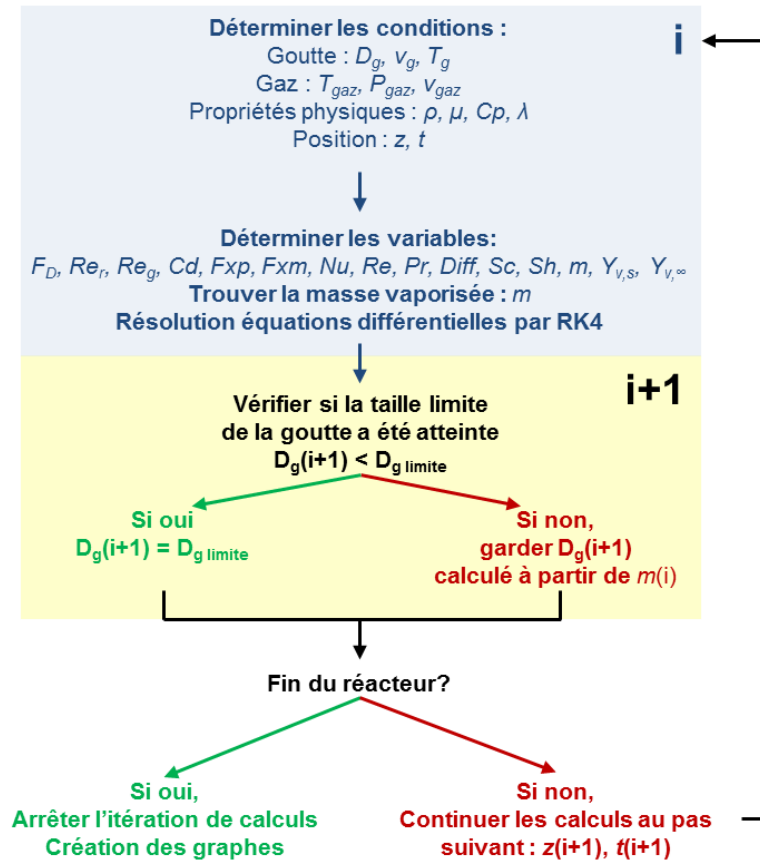


Figure 86 : Algorithme sous SCILAB pour les propriétés de la goutte.

Dès l'injection d'une goutte dans le réacteur, le modèle recalcule ses propriétés à chaque longueur δz parcouru sur la ligne centrale. Les changements au cours du temps des propriétés d'une goutte sont évalués en utilisant les valeurs vitesse/température à l'itération i pour déterminer l'itération suivante $i+1$, tel que présenté dans la figure 87.

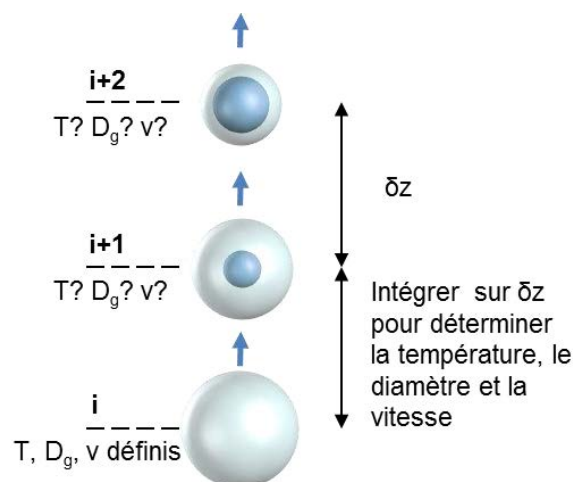


Figure 87: Calculs des propriétés d'une microgouttelette sur δz . Une itération du code est complétée pour chaque longueur δz .

La vitesse des gouttelettes et la température ont été évaluées à l'aide de la méthode d'itération Runge-Kutta du quatrième ordre (RK4). RK4 n'est peut-être pas la méthode la plus précise mais elle a l'avantage qu'il suffit de réduire δz pour que la précision puisse être augmentée. RK4 calcule quatre valeurs d'une équation différentielle par pas de temps, $t(\delta z)$ pour rapprocher les valeurs de i à l'itération suivante, $i + 1$. Un pas de temps est le temps pris pour la goutte pour parcourir δz . L'équation (1) permet d'évaluer la propriété suivante $x_{d(i+1)}$, de l'actuel, $x_{d(i)}$, où x_d peut être V_{gas} ou T_{gas} . L'équation (2) accumule ces valeurs en fonction de leur pondération. La fonction différentielle, $f(x_d)$, représente la vitesse dans l'équation (3) et la température dans l'équation (4).

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = f(x_d, t) \\ k_2 = f\left(x_d + \frac{k_1}{2}, t + \frac{t(\delta z)}{2}\right) \\ k_3 = f\left(x_d + \frac{k_2}{2}, t + \frac{t(\delta z)}{2}\right) \\ k_4 = f(x_d + k_3, t + t(\delta z)) \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$x_{d(i+1)} = x_{d(i)} + t(\delta z) \left(\frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} \right) \quad (2)$$

Équation de mouvement de la goutte

La vitesse des gouttelettes est initialement égale à la vitesse du gaz. Elle varie ensuite selon le bilan de force exprimé par l'équation (3) qui est valable pour un diamètre de gouttelettes de moins d'un millimètre. En intégrant cette équation, la vitesse de la gouttelette peut être déterminée à un temps défini.

$$\frac{dv_d}{dt} = F_D(v(z) - v_d) + g_x \frac{(\rho_d - \rho)}{\rho_d} + F_{xp} + F_{xm} \quad (3)$$

Avec v_d : la vitesse de la goutte

t : le temps

$F_D(v(z)-v_d)$: la force de traînée

$v(z)$: la vitesse des gaz

$g_x(\rho_d-\rho)/\rho_d$: la force gravitationnelle

ρ et ρ_d : respectivement la masse volumique des gaz et de la goutte

F_{xp} : la force de gradient de pression

F_{xm} : la force dite de la masse ajoutée

Équation du transfert de matière gaz-goutte

La diminution du diamètre des gouttes dans le réacteur est due au transfert d'énergie issu du plasma et de la pression de vapeur saturante de l'eau qui dépend de la température et de la pression à un point donné du réacteur. La variation de la température en fonction du temps conduit à l'équation suivante :

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{S_d \frac{Nu \lambda_d}{D_d} (T_\infty - T_d) - L_v \dot{m}}{V_d \rho_d C_{p_d}} \quad (4)$$

Avec V_d : le volume de la goutte

ρ_d : sa masse volumique

C_{p_d} : sa capacité calorifique

T_d : la température moyenne

t : le temps

S_d : la surface de la goutte

Nu : le nombre de Nusselt

λ_d : la conductivité thermique de la goutte

D_d : son diamètre

T_∞ : la température des gaz

L_v : l'enthalpie de vaporisation du liquide

\dot{m} : la masse d'eau évaporée de la goutte

La taille de la goutte est déterminée à partir de son volume initial qui diminue car l'eau s'évapore. Si aucune limite est mise en place, le code pourrait soustraire un certain volume d'eau trop important du volume de la goutte ce qui conduirait à un volume final inférieur à ce qui était prévu, voire négatif. Ainsi, des conditions sont mises en place pour déterminer si la taille limite de la goutte a été atteinte :

$$\infty \text{ Nouveau diamètre calculé } D_g \leq D_{g \text{ limite}} = D_{solide}$$

$$\infty \text{ Différence de volume dans la goutte due à l'évaporation } \geq \text{volume de la goutte entière}$$

Lorsque l'une de ces conditions est valide, la taille limite de la goutte est atteinte et par conséquent le diamètre des gouttelettes est fixé sur le diamètre de la goutte à l'état solide $D_{g \text{ limite}}$ et ne sera plus recalculée à partir du volume de la gouttelette. Cela traduit le fait qu'à partir de cette condition la goutte sera à l'état solide jusqu'à l'impact sur le substrat.

3.3.5.2 Résultats et discussion

Nous avons donc réalisé différentes études de cas en utilisant les données temporelles calculées par COMSOL dans la situation où une goutte entre dans le réacteur 0,1 s après l'ouverture de la vanne. Nous avons pris en compte le fait que les gouttes doivent être plus grosses que la valeur de 5 μm environ du fait des phénomènes de coalescence apparaissant au

niveau du système d'injection. Nous avons donc fait tourner la simulation à partir de trois valeurs de diamètre initial de goutte (20, 30 et 40 μm).

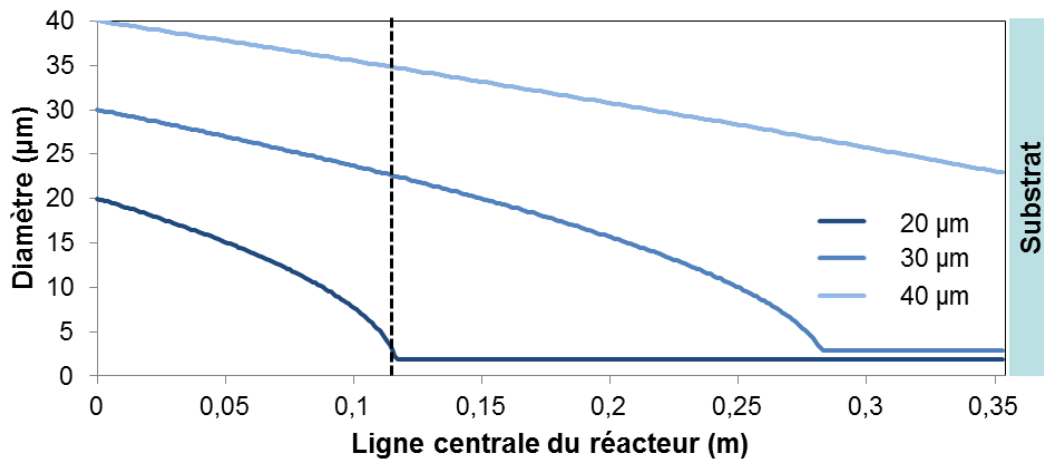


Figure 88 : Évolution du diamètre d'une goutte à différentes tailles initiales parcourant l'axe central du réacteur.

La figure 88 présente les résultats d'évolution du diamètre d'une goutte à différentes tailles initiales. Par exemple, l'eau d'une gouttelette de 20 μm de diamètre initial entrant dans le réacteur, est entièrement vaporisée lorsqu'elle a parcouru 0,118 m sur l'axe du réacteur. Dans ces conditions, la gouttelette passe à l'état solide avant d'atteindre la décharge plasma. Pour éviter la formation d'un solide avant l'impact sur le substrat, le diamètre initial devrait être environ le double de cette valeur et donc comprise entre 35 et 40 μm pour notre réacteur de 0,33 m.

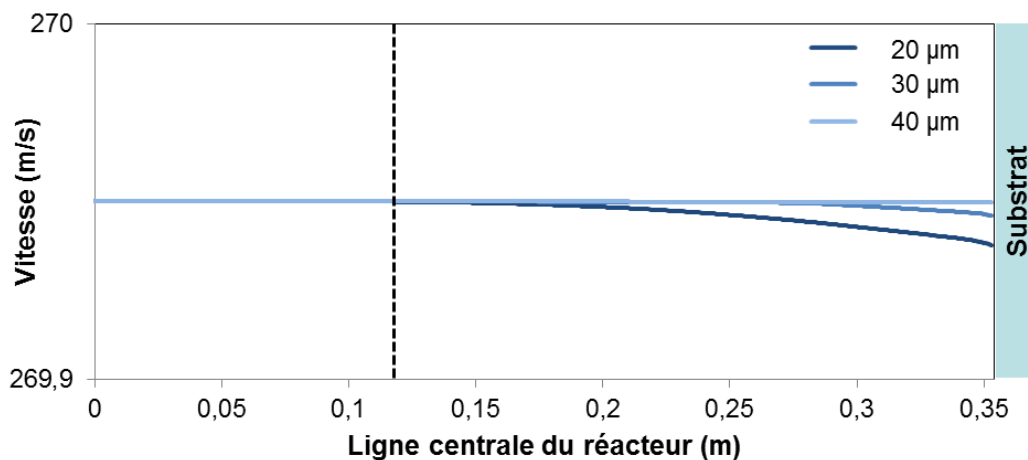


Figure 89: Évolution de la vitesse d'une goutte à différentes tailles initiales parcourant l'axe du réacteur.

La figure 89 présente l'évolution de la vitesse de la gouttelette avec la distance parcourue sur l'axe du réacteur. La vitesse de la gouttelette est sensiblement constante quel que soit le diamètre initial, même si l'on observe qu'à proximité du substrat, à 0,345 m, les vitesses ont tendance à diminuer. Ceci est dû à l'augmentation de pression provoquée par l'impact du flux gazeux sur le substrat.

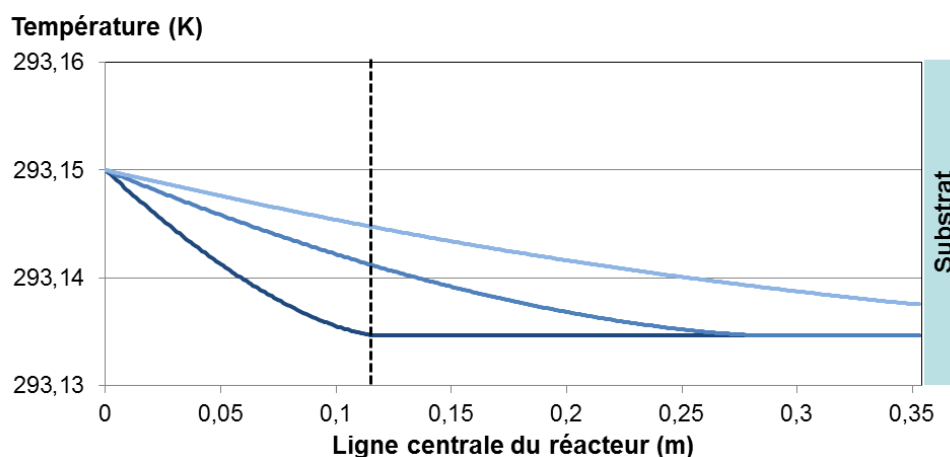


Figure 90 : Évolution de la température d'une goutte à différentes tailles initiales parcourant l'axe central du réacteur.

Concernant enfin la température de la goutte, nous pouvons voir sur la figure 90 que sa variation est négligeable quel que soit le diamètre initial considéré.

3.3.5.3 Conclusion

La modélisation et simulation du réacteur nous a permis d'avancer dans la compréhension du fonctionnement du réacteur. Dans nos conditions optimisées de fonctionnement, une gouttelette avec un diamètre initial de 20 μm devient un précurseur solide après avoir parcouru 11,8 cm dans le réacteur. Si l'on souhaite que le précurseur soit au moins sous forme de gel sur le substrat, le diamètre initial doit être aux alentours de 40 μm . Dans la réalité les gouttelettes présentent probablement des diamètres de cet ordre, car nous n'avons pas observé de phénomène d'abrasion dû à l'impact des gouttes solides. Néanmoins il faudrait absolument confirmer expérimentalement les diamètres des gouttes à l'entrée du réacteur. Nous avons pu également vérifier que la vitesse et la température de la goutte restent proches de celle du gaz. Cette modélisation est bien entendue adaptable pour effectuer des prévisions de fonctionnement optimum si nous prévoyons son transfert de technologie sur le nouveau pré-pilote du laboratoire par exemple.

3.4 Conclusion du chapitre III

La simplicité de la configuration et du fonctionnement du procédé plasma basse puissance repose sur la complexité de sa chimie et de son hydrodynamique. Ce chapitre présente les différentes études réalisées dans le but d'éclaircir la « boîte noire » sur les mécanismes chimique et hydrodynamique du réacteur.

La spectroscopie d'émission optique nous a permis d'observer que la géométrie du réacteur, avec ou sans tuyère, influe peu sur sa chimie et sa thermodynamique. L'activité des O et OH° est essentielle dans l'« oxydation » des précurseurs, et leur formation et l'efficacité de la décharge plasma sont assurées par la présence de l'argon. Les températures électronique et rotationnelle sont du même ordre de grandeur quel que soit la géométrie du réacteur. Pourtant une meilleure efficacité de transfert d'énergie des spires au gaz circulant dans le réacteur sans tuyère est tout de même constatée. C'est pourquoi la température calculée de 170°C doit être contrôlée dans l'objectif de réaliser des cellules PV thermosensible au-delà de 200°C.

L'étude de l'écoulement du mélange de gaz et de gouttes s'appuie sur la modélisation et simulation du réacteur. La vélocimétrie laser nous a permis de mesurer des vitesses moyennes de gouttes d'environ 220 m/s et d'observer via les champs de vitesse l'écoulement du fluide. À partir des hypothèses faites pour la simulation, nous proposons, dans la figure 91, un mécanisme réactionnel qui schématiserait les différentes étapes que suivent les gouttes au sein du réacteur lors de l'injection des gaz et précurseurs dans la décharge plasma.

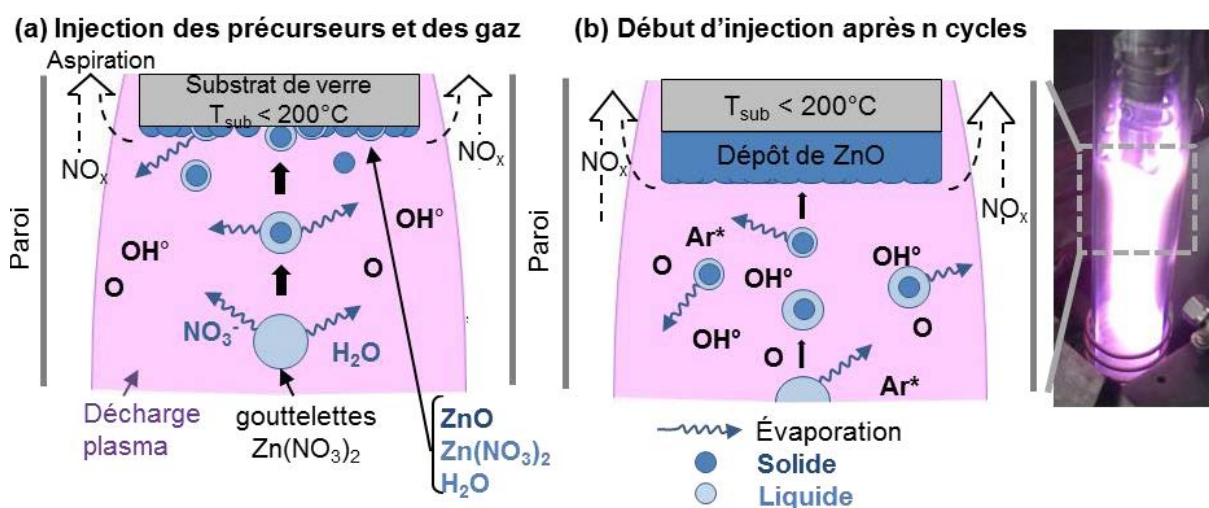


Figure 91 : Schéma du mécanisme réactionnel du procédé plasma basse puissance (a) lors de la 1^{ère} et (b) de la n^{ième} injection des précurseurs et des gaz.

L'intérêt de cette étude est de comprendre comment les gouttes évoluent dans le réacteur plasma. L'état physique des gouttes lors de l'impact sur le substrat influencerait sur la qualité et l'homogénéité des dépôts. L'état de gel serait préférable afin d'éviter l'éclaboussure du liquide et l'abrasion du solide. La simulation nous a montré que l'injection de gouttes d'environ 40 μ m de diamètre, dans les conditions expérimentales retenues, permettrait de se rapprocher de l'état de gel. Les gouttelettes ont probablement ce genre de tailles car nous n'avons pas relevé de trace d'abrasion au cours de l'élaboration des couches. Pour maîtriser la taille des gouttes, un nouveau système de nébulisation plus sophistiqué doit être mis en place avec lequel il serait possible de contrôler la taille des gouttes en variant la fréquence appliquée à la solution. Il faudrait également valider la taille des gouttes injectées dans le réacteur pour voir dans quelle mesure ces dernières s'agglomèrent pour former de plus grandes particules liquides.

Ces observations et conclusions sur la chimie du plasma et l'hydrodynamique du réacteur vont nous permettre d'interpréter les résultats des caractérisations des dépôts de ZnO réalisés par le procédé plasma basse puissance lors d'une étude paramétrique, ainsi que les rendements de cellules CIGS finalisées avec nos couches.

**CHAPITRE IV – ÉLABORATION DE COUCHES
MINCES DE ZNO NON DOPÉ ET DOPÉ &
RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE
CELLULES SOLAIRES**

4.1 Introduction

Les précédents chapitres ont démontré qu'il était possible d'obtenir des couches minces de i-ZnO à partir de l'injection d'une solution aqueuse dans le réacteur plasma basse puissance. Il s'agissait ensuite de pousser encore plus loin les investigations concernant l'élaboration, en particulier, de couches dopées. Cette partie de la thèse présente les différents résultats des différentes études qui nous ont permis d'optimiser et comprendre certains aspects sombres du procédé plasma basse puissance.

La question sur la faisabilité de l'oxyde de zinc intrinsèque ne se pose plus, mais pour approfondir les recherches des études paramétriques ont été réalisées afin d'améliorer la qualité des couches réalisées.

La réalisation de couches minces de ZnO dopé par le réacteur LPPR a suscité différentes investigations montrant, malgré la simplicité et flexibilité du réacteur, la complexité du fonctionnement.

Dans le but de valider la qualité de nos couches, nous avons élaboré des cellules photovoltaïques avec une couche fenêtre réalisée par le procédé LPPR. La caractérisation de ces cellules et l'étude des performances de conversion nous ont permis de vérifier l'efficacité du procédé.

Afin d'anticiper l'évolution industrielle de notre procédé plasma, des tests de dépôts de ZnO ont été réalisés avec le pré-pilote. Nous avons donc rapporté les résultats de ces tous premiers tests.

Finalement une étude économique sur le coût de fabrication des couches fenêtres par le procédé plasma basse puissance a été entreprise afin de démontrer l'intérêt du réacteur sur le marché de production des panneaux solaires photovoltaïques.

4.2 Étude paramétrique

L'élaboration de couches minces dépend des conditions expérimentales appliquées. Dans le procédé plasma basse puissance, plusieurs paramètres influent sur la qualité des dépôts obtenus tels que la concentration des solutions aqueuses de précurseurs, la température du substrat, la composition des gaz plasmagène, ainsi que la puissance appliquée au réacteur pour générer le plasma. Nous nous proposons d'examiner l'influence de ces différents paramètres.

4.2.1 Effet de la concentration en précurseurs

Dans le chapitre II, nous nous sommes basés sur les travaux de Nikravech et al [106] qui ont réalisé des couches minces de ZnO avec une technique semblable au procédé plasma basse puissance et ont travaillé avec des solutions aqueuses de nitrates de zinc concentrées à 0,01 mol/L et 0,1 mol/L. Afin d'observer l'effet de la concentration de nitrates de zinc sur les dépôts réalisés par le réacteur LPPR équipé du système d'injection optimisé à haut rendement, trois échantillons ont été réalisés après 10 cycles d'injection de trois solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ concentrées respectivement 0,1, 0,05 et 0,01 mol/L.

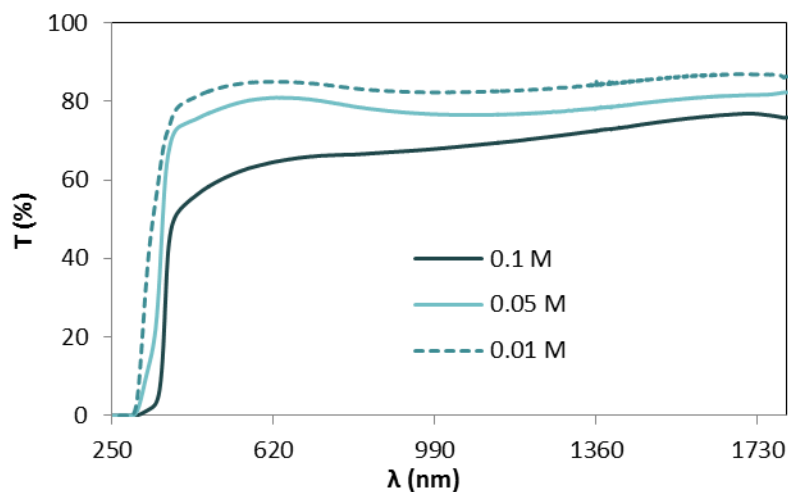


Figure 92 : Transmittance de films de ZnO déposées à partir différente solution de nitrate concentré (0,1, 0,05 et 0,01 M).

La transparence a été vérifiée par des mesures de transmittance dans la plage de longueurs d'onde de 250-1800 nm (figure 92). Le film déposé à partir de la solution 0,01 M est le plus transparent avec une moyenne de 84% de la lumière transmise dans la gamme du visible (400-800 nm). Les échantillons obtenus à partir de la solution 0,05 M et 0,1 M conduisent en moyenne à des transmittances de 79 % et 63 %. Ainsi, lorsque la concentration des solutions augmente le dépôt obtenu a son épaisseur qui augmente. Ceci se traduit par une diffusion de la lumière dans la couche ce qui augmente la perte de transmission. En conséquence, nous avons préparé nos solutions de précurseurs à une concentration de 0,01 mol/L pour les tests suivants.

4.2.2 Étude sur la température du substrat

Le plasma est un état de la matière assez complexe. Il est assez difficile de déterminer la température du plasma en régime transitoire. Nous avons donc réalisé une étude sur la température du substrat T_{substrat} afin d'observer l'effet thermique du plasma.

Nous avons mesuré la température du substrat de verre, à l'aide d'un thermocouple, après différents temps d'injection (correspondant au temps d'exposition au plasma de 0 s à 10 min). Le plasma a été généré à une puissance effective de 135 W. Cette étude a été réalisée pour différents cas d'injection: injection des gaz seuls, injection d'eau + gaz et injection de précurseur aqueux (nitrate de zinc à 0.01 mol/L) + gaz. La figure 93 montre les tendances moyennes de trois expérimentations obtenues pour chaque cas d'injection.

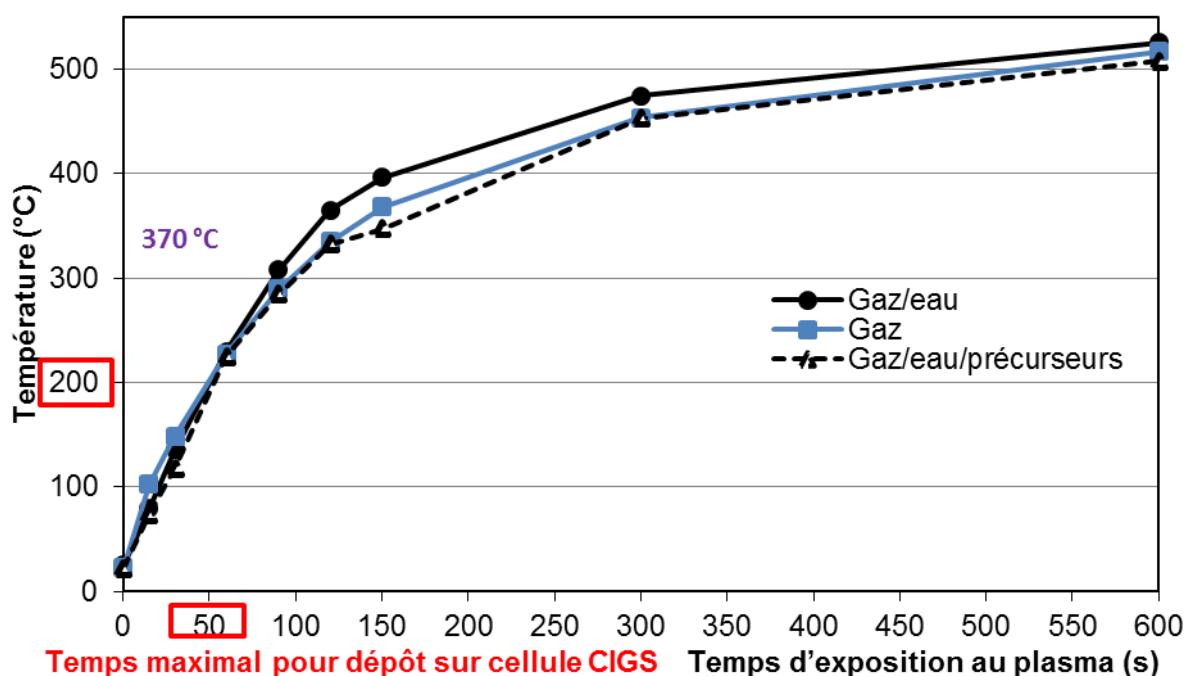


Figure 93 : Variation de la température du substrat de verre en fonction du temps d'injection (temps d'exposition au plasma).

Nous observons qu'au bout de 600 s (10 min), quelle que soit la composition du plasma, le substrat atteint une température qui se stabilise à un peu plus de 500 °C. Nous observons dans un premier temps une augmentation rapide de la température durant environ 1 min d'exposition au plasma puis une évolution moins forte présentant un palier au-delà de 500°C. Nous observons que durant la première minute les courbes représentant l'injection des gaz seuls (courbe bleue), l'injection des gaz et de l'eau (courbe noire), et l'injection des gaz et des nitrates (courbe pointillée) sont très similaires. Au-delà de cette 1^{ère} minute, nous observons

une différenciation nette où les températures enregistrées lors de l'injection des gaz et de l'eau (courbe noire) sont plus élevées que celles enregistrées pour les injections des gaz seuls et des nitrates (courbes bleue et pointillée). Les courbes rose et verte sont assez similaires mais nous observons quand même que les valeurs de température de la courbe rose sont plus élevées que celles de la courbe verte.

Cette différence de température entre la courbe noire (gaz/eau) et la courbe bleue (gaz seuls) traduirait que le couplage du plasma serait plus efficace lorsqu'il y a de la vapeur d'eau dans le réacteur et augmenterait la température du substrat. La courbe pointillée (gaz/eau/nitrates) est plus faible que la courbe bleue alors qu'elle devrait être la même. Cependant, bien que les nitrates soient en faible concentration par rapport à l'eau, leur présence enclencherait la formation du ZnO. En effet la formation demande de l'énergie, ce qui entraîne une diminution de la température au niveau du substrat.

Dans l'optique de réaliser des cellules photovoltaïques de type CIGS, en utilisant des substrats de verre/Mo/CIGS/CdS, il est important de connaître la température au sein du réacteur plasma, et surtout la température du substrat T_{substrat} . L'utilisation de ce type de substrat nous limite en température car la surface de dépôt correspondant à la fine couche de CdS (épaisseur : 50 nm) se dégrade au-delà de 180 – 200 °C. Afin de travailler dans les meilleures conditions et d'être à une bonne température de travail, la courbe verte nous permet de déterminer le temps d'injection (ou d'exposition au plasma) à ne pas dépasser, soit **50 s**. Cela correspondrait donc à la durée maximale d'un cycle d'injection.

Lors des premiers dépôts réalisés durant ces recherches, nous avons travaillé avec un temps de cycle de 150 s (2 min 30). La figure 93 nous permet donc d'évaluer la température à laquelle nous travaillions et qui était de 370°C ce qui était bien au-delà de la limite de température fixée.

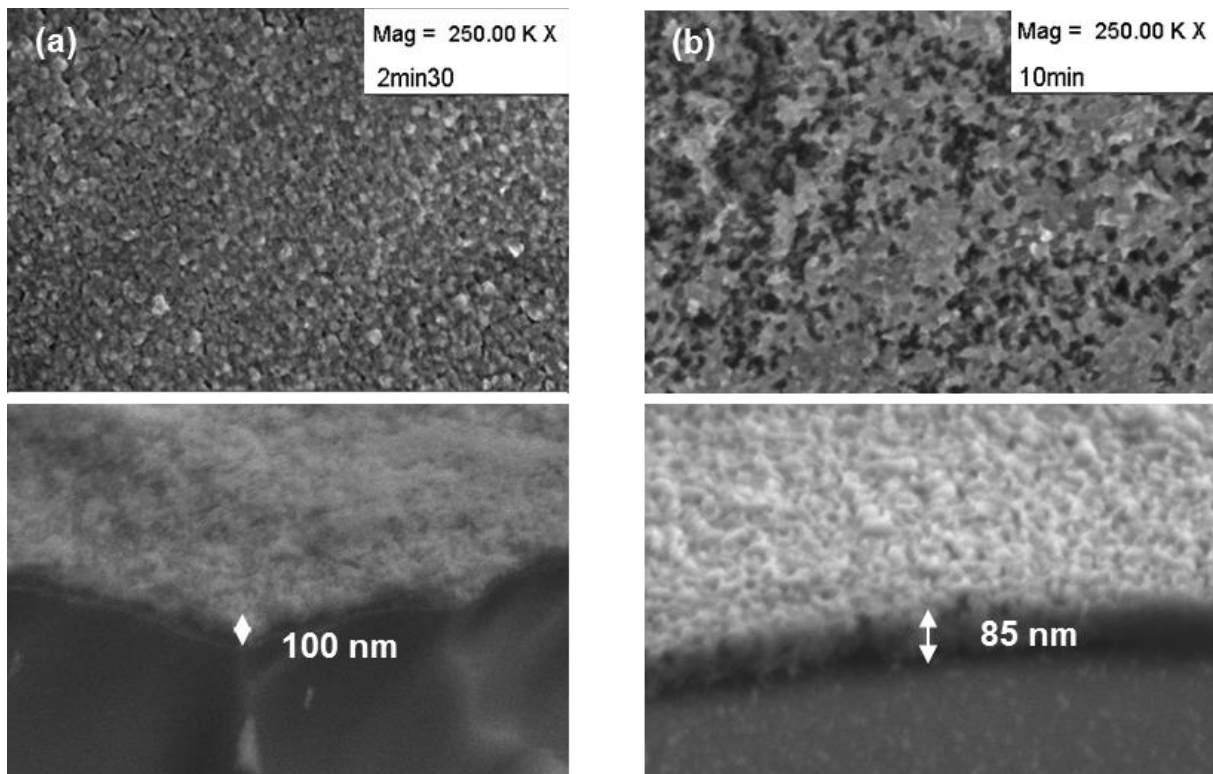


Figure 94 : Images MEB de dépôts de ZnO réalisés (a) après 2 min 30 et (b) 10 min.

La figure 94 montre des images MEB d'un échantillon de ZnO réalisé au bout de 2 min 30 d'injection (figure 94a) et d'un autre réalisé au bout de 10 min (figure 94b). Le dépôt de 2 min 30 présente une surface homogène en petits grains ainsi qu'une épaisseur de 100 nm, tandis que celui de 10 min montre une surface poreuse avec une épaisseur de 85 nm. Après 10 min d'injection, le dépôt est censé être beaucoup plus épais qu'après 2 min 30. Cependant l'explication de cette faible épaisseur à 10 min d'injection viendrait du fait que la réalisation de l'oxyde de zinc est aussi sensible à une certaine température de substrat. Au bout de 10 min d'injection, nous supposons que la température est d'environ 500°C, donc entre 370 et 500°C, le ZnO peut être considéré comme thermosensible. De plus la surface poreuse traduit bien cette sensibilité. L'impact des gouttelettes froides (sous forme de gel ou liquide) sur le substrat à haute température a un effet mécanique néfaste sur la surface du dépôt formant ainsi des pores. La structure du ZnO est fragilisée par la haute température du substrat entraînant une diminution de l'épaisseur à chaque impact.

4.2.3 Composition gaz/puissance

Ce paramètre est important puisqu'il conditionne la transformation chimique des nitrates en oxyde. Il s'agit donc de transférer, pour une composition de gaz plasmagène donnée, la

densité de puissance nécessaire en fonction du débit et de la concentration en nitrate de la solution. Ce sont donc des paramètres dépendants.

4.2.3.1 Mode opératoire

Nous avons réalisé des échantillons à trois valeurs de puissance – 125, 168 et 195 W – et à quatre compositions de gaz différentes – Ar, Ar/O₂, Ar/O₂ (50%) et Ar/H₂. Les dépôts sont tous réalisés à partir de 20 cycles d'injection de 8 s, avec une pulsation ouverture/fermeture de l'électrovanne 0,2/1 s. Nous avons analysé des substrats de Mo/verre (pour les mesures en IR, DRX) et verre (pour les mesures de transmittance, de résistivité).

Nous avons comparé les résultats des analyses IR menées sur tous les dépôts de ZnO réalisés au cours de cette étude. La figure 95 montre les spectres IR des échantillons réalisés à 125 W (figure 95a), 168 W (figure 95b) et 195 W (figure 95c).

Nous observons les bandes d'absorbance correspondant à H₂O (3600-3000 cm⁻¹), aux nitrates (1600-1200 cm⁻¹), à la liaison Mo-O (1000-700 cm⁻¹) et au ZnO (570-550 cm⁻¹). Les intensités de ces bandes diffèrent selon les conditions de puissance et de composition de gaz. Il est difficile graphiquement de bien visualiser quelles conditions sont pertinentes. Nous avons ainsi répertorié les intensités des bandes les plus intéressantes pour chaque condition dans des tableaux comparatifs afin de faciliter les interprétations.

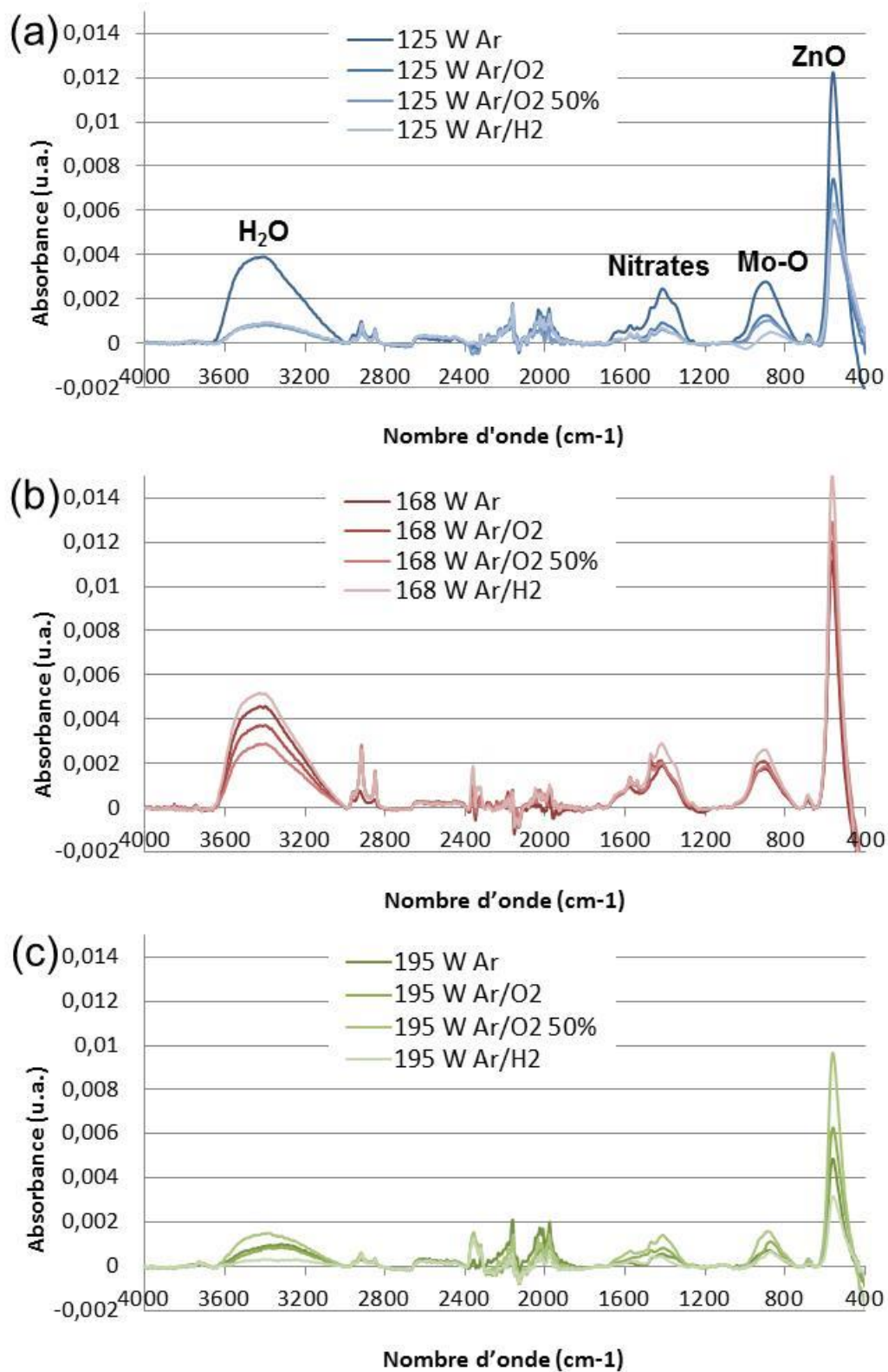


Figure 95 : Spectres IR-TF réalisés à différentes composition de gaz (Ar, Ar/O₂, Ar/O₂(50%) et Ar/H₂) à (a) 125 W, (b) 168 W et (c) 195 W.

4.2.3.2 Bande caractéristique du ZnO

À partir des spectres IR obtenus, nous avons donc pu relever la variation des intensités de chaque bande. Par exemple la figure 96 nous montre les tableaux comparatifs pour l'intensité de la bande caractéristique du ZnO et celle de la bande de la liaison Mo-O.

	I ZnO			I MoO		
	125 W	168 W	195 W	125 W	168 W	195 W
Ar	0,0122	0,0112	0,0049	0,0028	0,0018	0,0008
Ar/O2	0,0074	0,0120	0,0063	0,0013	0,0021	0,0011
Ar/O2 50%	0,0056	0,0129	0,0097	0,0010	0,0019	0,0016
Ar/H2	0,0063	0,0150	0,0032	0,0005	0,0026	0,0007

Figure 96 : Tableaux comparatifs par rapport aux intensités des bandes caractéristiques du ZnO et de la liaison Mo-O.

Nous avons coloré les cases selon leur valeur (plus la valeur est grande plus la couleur est prononcée) afin de mieux observer les nuances des résultats selon chaque condition. De cette manière, on observe que les deux tableaux sont colorés de façon similaire. A priori l'« oxydation » du Zinc et celle du Molybdène présentent la même tendance. De plus en IR, plus la bande est intense et plus la liaison atomique est présente dans le matériau. Ainsi plus la bande ZnO est élevée et plus le ZnO est présent. D'après les tableaux, la formation du ZnO est favorisée à 168 W avec un mélange de gaz Ar/H₂. Cette condition favorise l'oxydation du Mo. On peut se demander si l'oxydation du substrat est un problème ou non pour la cellule CIGS.

4.2.3.3 Nitrates/ZnO

Pour remonter aux mécanismes chimiques mis en jeu et juger de la qualité de la couche, nous ne devons pas nous baser uniquement sur l'intensité d'une liaison. Ainsi, outre la liaison ZnO qui nous intéresse, nous avons également regardé la variation de la bande des nitrates NO₃⁻. Pour se faire, nous avons réalisé le tableau comparatif du rapport des intensités (figure 97). Plus la valeur est élevée, plus il y a de traces de nitrates dans le dépôt. Nous pouvons faire

l'hypothèse que les nitrates sont soit liés aux ions Zn^{2+} ou Al^{3+} , ou avec H^+ pour former HNO_3 .

	I NO_3 / I ZnO			I ZnO		
	125 W	168 W	195 W	125 W	168 W	195 W
Ar	0,201	0,171	0,120	0,0122	0,0112	0,0049
Ar/O ₂	0,126	0,181	0,136	0,0074	0,0120	0,0063
Ar/O ₂ 50%	0,113	0,161	0,148	0,0056	0,0129	0,0097
Ar/H ₂	0,112	0,195	0,149	0,0063	0,0150	0,0032

Figure 97 : Tableau comparatif du rapport d'intensités I_{Nit}/I_{ZnO} .

Nous observons que les nuances de couleurs pour les colonnes 125 et 168 W sont assez similaires. À 195 W, entre le rapport I_{Nit}/I_{ZnO} et I_{ZnO} , on observe une différence de tendance. En travaillant à 195 W et avec un mélange d'Ar/H₂ on obtient un dépôt avec peu de ZnO mais le rapport avec les nitrates reste assez élevé en comparaison avec les échantillons réalisés à l'Ar, à l'Ar/O₂ et à l'Ar/O₂ (50%). À puissance élevée, le mélange Ar/H₂ ne permet pas de générer un plasma efficace à la formation de l'oxyde. Dans ce cas, il est probable que l'hydrogène stabilise les nitrates sous la forme HNO_3 .

Nous remarquons également qu'aux conditions Ar/H₂ – 168 W, l'intensité du ZnO et le rapport nitrates/ZnO sont les plus élevées. Les conditions optimales seraient de travailler à faible puissance, à 125 W, et soit avec un mélange Ar/H₂ ou Ar/O₂ (50%). En parallèle on peut observer que les intensités des bandes du ZnO sont réduites de moitié par rapport aux valeurs les plus élevées, ce qui reste raisonnable.

Bien que chaque échantillon soit réalisé au bout de 20 cycles de 8 s, il se peut que le rapport I_{Nit}/I_{ZnO} varie avec le nombre de cycle de façon différente selon chaque condition de dépôt. Mis à part cela il est intéressant de faire cette même comparaison en observant le rapport de l'eau sur le ZnO.

4.2.3.4 H₂O/ZnO

Le rapport de l'intensité de l'eau, I_{H_2O} (I_{eau}), sur l'intensité du ZnO nous permet de déduire qualitativement les traces d'eau dans les échantillons.

La figure 98 présente les tableaux comparatifs des rapports $I_{\text{eau}}/I_{\text{ZnO}}$ et $I_{\text{Nit}}/I_{\text{eau}}$. Nous observons que les échantillons réalisés à 168 W contiennent le plus de traces d'eau. Les dépôts réalisés à 125 et 195 W contiennent peu de traces d'eau, surtout ceux réalisés sous Ar/O₂, Ar/O₂ (50%) et Ar/H₂. L'Argon seul ne semble pas suffire pour décomposer l'eau dans le plasma. À la condition Ar/H₂ – 195 W, le rapport $I_{\text{eau}}/I_{\text{ZnO}}$ est le plus faible, tandis que le rapport $I_{\text{Nit}}/I_{\text{eau}}$ est le plus élevé et même supérieur à 1 ce qui voudrait dire qu'il y a plus de nitrates que d'eau. Cependant, comme vu précédemment, l'intensité en ZnO est très faible et le rapport $I_{\text{Nit}}/I_{\text{ZnO}}$ est moyen. C'est à la condition Ar/O₂ – 125 W que l'on observe aussi un rapport $I_{\text{eau}}/I_{\text{ZnO}}$ faible et un rapport $I_{\text{Nit}}/I_{\text{eau}}$ égale à 1. De plus le rapport $I_{\text{Nit}}/I_{\text{ZnO}}$ est parmi les plus faibles, avec une intensité de la bande du ZnO moyenne. À cette condition, l'échantillon semble présenter une composition optimale.

	$I_{\text{H}_2\text{O}} / I_{\text{ZnO}}$			$I_{\text{NO}_3} / I_{\text{H}_2\text{O}}$		
	125 W	168 W	195 W	125 W	168 W	195 W
Ar	0,319	0,412	0,209	0,630	0,415	0,574
Ar/O ₂	0,124	0,311	0,142	1,015	0,583	0,955
Ar/O ₂ 50%	0,151	0,225	0,157	0,747	0,714	0,942
Ar/H ₂	0,153	0,346	0,110	0,733	0,562	1,352

Figure 98 : Tableaux comparatifs des rapports d'intensités $I_{\text{eau}}/I_{\text{ZnO}}$ et $I_{\text{Nit}}/I_{\text{eau}}$.

5.2.1.1 Conclusion

L'étude paramétrique Puissance/Gaz en fonction de la caractérisation IR nous permet déjà de faire un tri sur les conditions expérimentales à utiliser.

L'intérêt de travailler à 195 W sera d'obtenir des échantillons avec une faible teneur en eau, décomposée sous l'effet thermique du plasma. Cependant, la haute puissance ne permet pas d'« éliminer » efficacement les traces de nitrates. De plus la formation de l'oxyde n'est pas favorisée selon certaines compositions de gaz (Ar/H₂).

À 168 W, les échantillons montrent bien la présence de ZnO avec de hautes intensité de bande quel que soit la composition de gaz plasmagènes. Cependant ce sont les échantillons qui présentent le plus de traces de nitrates et d'eau. À cette puissance, il ressort tout de même qu'il est préférable de travailler avec un mélange d'Ar/O₂ (50%) : moins de nitrates et d'eau.

C'est à 125 W que l'on obtient le moins de traces de nitrates. De plus la teneur en eau est du même ordre de grandeur qu'à 195 W. Les intensités de la bande du ZnO restent modérées, sauf en travaillant avec de l'Ar seul. Cependant à la condition Ar – 125 W, l'échantillon présente beaucoup de nitrates et d'eau. Dans l'hypothèse où l'on souhaite obtenir un dépôt de ZnO contenant le moins de nitrates et d'eau, il serait recommandé de travailler à la condition Ar/O₂ – 125 W.

Cependant ces observations peuvent être discutées car les résultats obtenus sont susceptibles de dépendre grandement de la qualité de la nébulisation. Entre chaque dépôt la solution dans le ballon ne possède pas le même volume et la position du nébuliseur n'est pas fixe ce qui modifierait la densité du nébulisat et donc la qualité du dépôt. Il faudrait pouvoir contrôler ce volume en suivant une procédure fastidieuse. Nous pourrions faire en sorte que le nébuliseur soit à une position fixe et de verser le même volume de solution pour chaque dépôt voire chaque cycle. Le mieux serait de développer un nouveau système d'injection permettant de contrôler la nébulisation et l'apport en solution automatiquement.

4.3 Étude du dopage de type *N* des couches minces de ZnO

L'étude du dopage est une partie très importante de cette thèse. Un des objectifs était la réalisation de la couche fenêtre complète par le procédé plasma basse puissance. Plusieurs procédures ont été testées afin d'arriver à l'obtention des couches conductrices de ZnO.

4.3.1 Principe du dopage à partir d'une solution aqueuse

Le principe du dopage à partir de solutions aqueuses est de préparer un mélange de nitrates de zinc et d'élément dopant. Nous avons essayé de doper le ZnO à l'aluminium Al ainsi qu'au bore B en utilisant respectivement des nitrates d'aluminium Al(NO₃)₃ sous forme de poudre soluble dans l'eau et de l'acide borique H₃BO₃ en solution aqueuse. Les solutions sont préparées de sorte que la concentration en nitrates de zinc soit de 0.01 mol/L et que le ratio fixé $\frac{\text{dopant}}{\text{dopant}+\text{Zn}}$ soit respecté. Nous faisons l'hypothèse que les proportions en Zn et dopant dans les solutions préparées sont conservées dans les dépôts réalisés.



Figure 99 : Procédure d’injection d’une solution aqueuse de nitrates de zinc et d’aluminium (ou autre élément dopant).

La figure 99 schématise la procédure d’injection d’une solution contenant à la fois le précurseur du zinc (nitrate de zinc $\text{Zn(NO}_3)_2$) et celui de l’élément dopant (pour Aluminium : $\text{Al(NO}_3)_3$; pour Bore : H_3BO_3). Nous avons réalisé des dépôts à partir d’une solution dont le ratio $\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Zn}}$ est de 0,02 soit une concentration en $\text{Al(NO}_3)_3$ de 0,0002 mol/L un taux de dopage théorique de 2 % en aluminium dans les couches.

	i-ZnO	ZnO:Al 2%
Épaisseur $\times 10^{-7}$ (cm)	50	
R $\times 10^7$ (Ω)	119	33
Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)	5950	1650

Tableau 8 : Résistances et résistivité d’un dépôt de i-ZnO et d’un dépôt de ZnO :Al 2%, après 10 cycles d’injection de 8 s, à 125 W

Le tableau 8 présente la résistivité d’un dépôt de ZnO:Al 2% réalisé à 125 W après 10 cycles d’injection de 8 s, comparée à celle d’un échantillon i-ZnO réalisé dans les mêmes conditions. Leur épaisseur est estimée à 50 nm. Nous observons que les valeurs sont particulièrement élevées avec un ordre de grandeur de $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$. Cependant une baisse de résistivité est remarquée pour le ZnO:Al par rapport au dépôt intrinsèque. La présence de l’aluminium permet de modifier les propriétés électriques du matériau mais pas de la manière escomptée.

D'ordinaire l'ordre de grandeur de la résistivité d'un film de ZnO dopé Al 2 % est de 10^{-3} Ω .cm [116]. Pour expliquer cette haute résistivité, deux suppositions ont été faites :

- ∞ Soit l'aluminium a du mal à substituer le zinc et la quantité de précurseur dopant est trop faible pour que le dopage soit activé.
- ∞ Soit l'aluminium ou le bore est bien présent dans le dépôt mais sous sa forme oxydée Al_2O_3 (alumine) ou B_2O_3 (trioxyde de bore) suite à l'action du plasma « trop » oxydant.

4.3.2 À partir de solutions aqueuses concentrées en dopant

Pour vérifier la première supposition sur la concentration en précurseurs dopants, nous avons réalisé des solutions de nitrates de zinc et d'aluminium ayant pour ratio $\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Zn}} = 0.5$ et 0.3, ainsi qu'une solution de nitrates de zinc et d'acide borique avec un ratio $\frac{\text{B}}{\text{B}+\text{Zn}} = 0.5$.

Nous avons réalisé à 125 W des dépôts sur substrat de verre au bout de 10 et 20 cycles de 50 s afin de réaliser des couches épaisses d'environ 300 et 600 nm (figure 100).

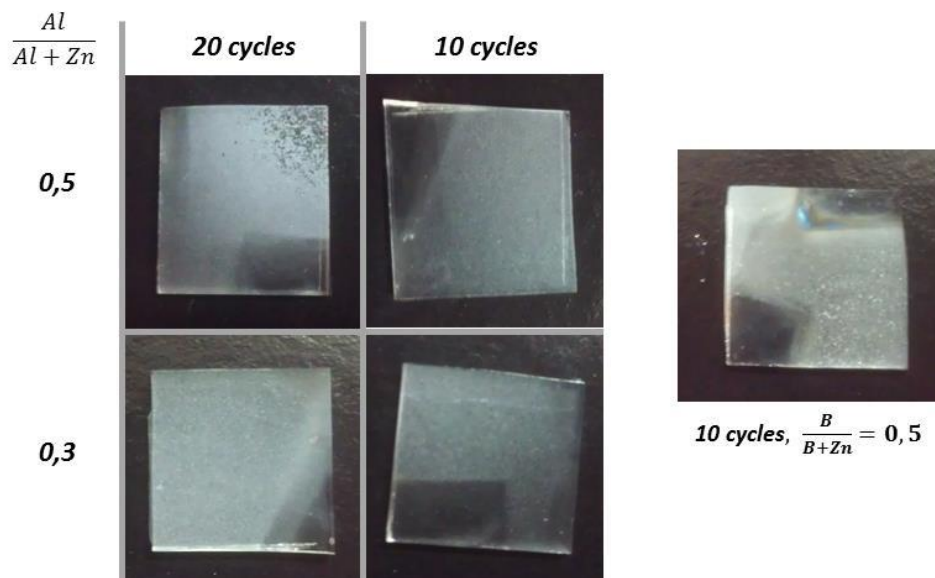


Figure 100 : Dépôts réalisés à partir de solutions aqueuses $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$

Les dépôts obtenus ne sont visiblement pas transparents. Nous observons que le fond noir n'est pas visible à travers les échantillons. L'analyse visuelle montre que les couches sont blanches et opaques. Cela est sûrement dû à la « forte » concentration des produits dopants

dans les solutions aqueuses. Le rapport élémentaire $\frac{\text{dopant}}{\text{dopant}+\text{Zn}}$ est trop élevé pour obtenir des dépôts transparents. Les matériaux déposés selon le dopant utilisé (Al ou B) devraient être un mélange de matériaux ZnO/Al₂O₃ et ZnO/B₂O₃. L'opacité des échantillons viendrait donc de l'alumine Al₂O₃ et du trioxyde de bore B₂O₃. Ces matériaux ne sont pas connus pour leur bonne transparence et sont en proportion élevée (30% et 50%) dans les dépôts réalisés, d'où leur aspect sur les photos. Nous pouvons même observer que les dépôts ont un aspect poudreux.

Atomes	20 cycles, $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.5$	20 cycles, $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.3$	10 cycles, $\frac{B}{B+Zn} = 0.5$
Zn	21,68	20,11	9,31
Si	2,81	7,04	2,4
Al	13,65	9,39	0,14
O	57,48	56,59	65,13
C	4,38	6,86	2,68
Ca			0,32
K			
B			20,02
$\frac{\text{dopant}}{\text{dopant}+\text{Zn}}$ réel	0,386	0,318	0,683

Tableau 9 : Teneurs en atomes des dépôts de ZnO dopé Al (50 %at et 30 %at) et dopé B (50 %at).

Le tableau 9 montre les pourcentages atomiques des éléments détectés par EDX. On observe que les dépôts dopés Al réalisés présentent des ratios $\frac{Al}{Al+Zn}$ plus ou moins semblables à ce qu'on attendait. L'échantillon réalisé après 20 cycles de 50 secondes, avec un ratio théorique $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.3$, possède un ratio réel de 0,318. Cependant l'échantillon avec un ratio théorique $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.5$, possède un ratio réel de 0,386, ce qui indiquerait que l'on aurait « perdu » de l'aluminium. Concernant l'échantillon dopé au bore avec un ratio $\frac{B}{B+Zn} = 0.5$, le ratio réel est plus élevé, d'une valeur de 0,683, ce qui insinuerait que l'on aurait « perdu » du zinc. On pourrait penser que cette différence de ratio serait liée aux énergies de formation des oxydes et donc présenterait une compétition de réactions : soit, à des concentrations égales en solution (0.01 mol/L dans notre cas), la formation du ZnO primerait sur celle d'Al₂O₃ et

inversement avec le dopage au bore (B_2O_3 primerait sur ZnO). Cependant leur enthalpie de formation ne suit pas cette logique :

$$\infty \text{ Al}_2\text{O}_3 \Delta fH^\circ = -1675 \text{ kJ/mol}$$

$$\infty \text{ B}_2\text{O}_3 \Delta fH^\circ = -1273 \text{ kJ/mol}$$

$$\infty \text{ ZnO } \Delta fH^\circ = -350 \text{ kJ/mol}$$

L'alumine Al_2O_3 possède l'enthalpie la plus faible, suivi du trioxyde de bore et enfin l'oxyde de zinc. Cependant le fait que l'on ait plus de bore que de zinc serait peut-être dû à la très petite taille du bore (par rapport à Al et Zn) en plus de sa faible enthalpie ce qui lui permet de substituer facilement les atomes de zinc limitant ainsi la formation du ZnO.

	20 cycles, $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.5$	20 cycles, $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.3$	10 cycles, $\frac{B}{B+Zn} = 0.5$
$\frac{dopant}{dopant+Zn}$ réel (%)	40	32	70
Épaisseur $\times 10^{-7}$ (cm)	2704	627	861
R $\times 10^7$ (Ω)	108	2,42	207
Résistivité ($\Omega.cm$)	292032	1517	178227

Tableau 10 : Résistances et résistivités des dépôts de ZnO dopé Al (50 %at et 30 %at) et dopé B (50 %at).

Le tableau 10 présente les valeurs de résistivités des échantillons. On peut observer que les dépôts dopés à un ratio $\frac{dopant}{dopant+Zn} = 0.5$ présentent des résistivités très élevées de l'ordre de $10^5 \Omega.cm$. La résistance mesurée du dépôt dopé au bore est 2 fois plus élevée que celle du dépôt dopé Al, mais la différence d'épaisseur fait en sorte que l'échantillon dopé à 40% en Aluminium (très épais) est plus résistif que l'échantillon dopé à 70% en Bore.

4.3.3 À partir de particules métalliques

Nous avons vu que les éléments étaient bien présents dans le dépôt cependant les hautes résistivités mesurées n'indiquent pas que le dopage soit activé. L'hypothèse de la présence des formes oxydées de l'aluminium ou du bore est donc la plus probable.

Pour éviter le caractère isolant des oxydes d'aluminium ou de bore nous avons pensé utiliser un produit dopant sous forme de très petites particules métalliques mises en suspension dans une solution de nitrates de Zinc. Nous avons utilisé 1g de grenaille d'aluminium préalablement broyée au mortier et pilon afin d'obtenir une poudre plus fine. Cependant la taille des particules obtenues après broyage est inconnue. Nous avons utilisé moins de la moitié des 1 g mis dans une solution de nitrates de zinc concentrée à 0.01 mol/L. Cette solution a été mise sous agitation afin de disperser les particules. L'agitation a été stoppé et la solution décantée quelques temps afin d'obtenir une suspension des très petites particules (les plus grosses sont retombées au fond du récipient). Le surnageant a enfin été prélevé par une propipette. La solution apparaissait transparente avec un ton gris.

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons réalisé deux dépôts après 10 et 20 cycles, toujours sur substrat de verre borosilicaté (figure 101).

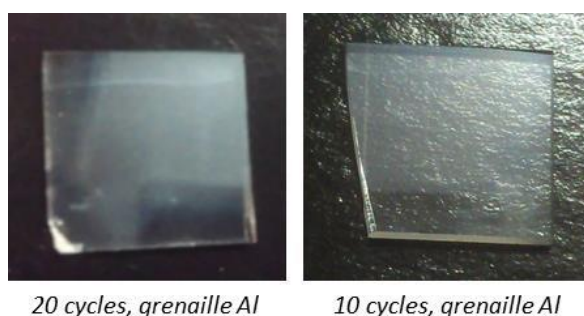


Figure 101 : Photos de dépôts de ZnO dopé à la grenaille Al.

Le dépôt réalisé au bout de 20 cycles est peu transparent par rapport à celui réalisé après 10 cycles, à travers lequel l'on peut observer les aspérités du fond noir. Leur aspect visuel semble moins granuleux que celui des dépôts dopés à partir de solutions aqueuses. Ces dépôts ont été réalisés sans connaître la teneur en aluminium dans la solution de départ. Le rapport $\frac{Al}{Al+Zn}$ est inconnu mais le fait que les échantillons soient un peu plus transparents indiquerait une faible concentration en aluminium ($\frac{Al}{Al+Zn} < 0,3$).

Atomes	20 cycles, grenaille Al
Zn	21,65
Si	16,5
Al	2,8
O	57,08
C	1,66
Ca	0,14
K	0,15
B	
$\frac{\text{dopant}}{\text{dopant}+\text{Zn}}$ réel	0,115

Tableau 11 : Teneurs en atomes du dépôt de ZnO dopé à la grenaille Al.

Le tableau 11 montre que pour le cas de l'échantillon dopé à partir de la grenaille d'aluminium, l'EDX nous a permis de déterminer le ratio réel à $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.115$. Le dopage à partir de particules métalliques en suspension dans une solution aqueuse marche. Cependant il demande beaucoup de précaution et de préparation. Il faudrait contrôler avec plus de précision la masse de poudre d'aluminium que l'on met dans la solution ainsi que la masse restante après réalisation du dépôt afin de pouvoir contrôler le taux de dopage.

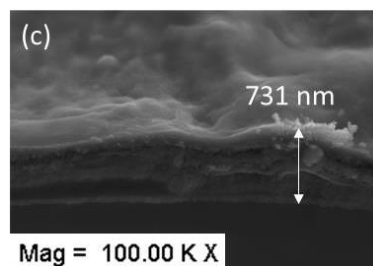


Figure 102 : Photos MEB : 20 cycles, grenaille Al

La figure 102 présente une image MEB du dépôt de ZnO dopé à la grenaille d'aluminium réalisé après 20 cycles d'injection sur laquelle est mesurée l'épaisseur de la couche.

	20 cycles, $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.5$	20 cycles, $\frac{Al}{Al+Zn} = 0.3$	20 cycles, grenaille Al	ZnO:Al 2%
$\frac{dopant}{dopant+Zn}$ réel (%)	40	32	12	2 (théorique)
Épaisseur $\times 10^{-7}$ (cm)	2704	627	731	50
R $\times 10^7$ (Ω)	108	2,42	0.18104	33
Résistivité ($\Omega.cm$)	292032	1517	132	1650

Tableau 12 : Comparaison des résistivités des dépôts de ZnO dopés fortement en aluminium, à 2 % en aluminium et à la grenaille Al.

Le tableau 12 compare les résistivités des échantillons fortement dopés avec un échantillon dopé à 2% en aluminium et un échantillon dopé à partir de la grenaille Al. Nous observons que ce dernier possède une résistivité plus faible que celle des autres échantillons. Cela nous permet de supposer que le caractère métallique est bénéfique pour l'activation du dopage et donc qu'il est important de pouvoir réduire les oxydes d'aluminium ou de bore pour obtenir des atomes de dopant métallique.

4.3.4 Effet des précurseurs

Il est possible que la difficulté à réduire l'Al présent dans les couches soit également induite par le caractère oxydant des précurseurs nitrés. Nous avons donc testé de nouveaux précurseurs : l'acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$ et le diacétate d'aluminium $AlOH(CH_3COO)_2$. Nous avons gardé le même ratio de concentration avec 0,01 M pour le Zn et une teneur en Al de 2%. Les conditions considérées pour les dépôts étaient les suivantes : une puissance de 125 W, sous Argon, 10 cycles de 8 s.

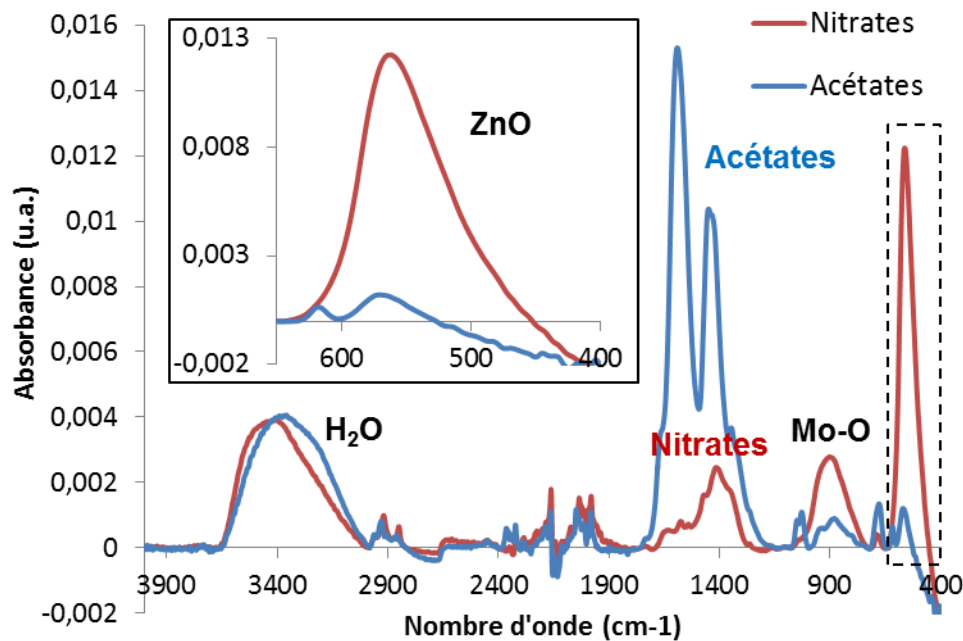


Figure 103 : Spectre IR-TF d'échantillons réalisés à partir de nitrates (tracé rouge), et à partir d'acétates (tracé bleu).

Avant de faire les mesures de résistivité, nous avons analysé l'échantillon en IR. La figure 103 montre deux spectres obtenus sur du ZnO, un réalisé avec des nitrates et un à partir des acétates. Les deux dépôts ont été élaborés dans les mêmes conditions plasmas. Nous observons dans les deux cas les bandes correspondantes aux acétates et nitrates entre 1800 et 1400 cm^{-1} . L'intensité des acétates est assez élevée par rapport à celle des nitrates. On observe toujours des traces d'eau (3400 cm^{-1}). La grande différence que l'on peut observer se trouve dans la zone qui nous intéresse : entre 650 et 400 cm^{-1} . La bande du ZnO est très intense dans l'échantillon réalisé avec les nitrates, alors que celle dans l'échantillon réalisé avec des acétates est presque inexistante.

L'utilisation des acétates ne favorise donc pas la formation de l'oxyde au sein du dépôt. Cela est sûrement dû au fait que l'ion acétate est plus gros stériquement que le groupe nitrate ou bien thermodynamiquement plus stable. Pour remédier à ce problème il serait intéressant d'augmenter la puissance afin d'augmenter l'excitation des espèces dans la décharge et donc de favoriser la transformation des acétates en oxydes.

Par conséquent, les échantillons réalisés à partir des acétates présentent de grandes résistances de l'ordre de $1,11 \times 10^9 \Omega$. En travaillant sous d'autres conditions et mode opératoires on pourrait améliorer la formation de l'oxyde à partir des acétates. Mais à l'heure actuelle, on ne peut pas affirmer que l'Al s'incorpore dans la couche de ZnO.

4.3.5 Effet du post-traitement au plasma hydrogéné

Le post-traitement au plasma H_2 consiste à utiliser l'effet réducteur de l'hydrogène au sein des couches de ZnO « dopées » et qui malgré leur teneur en Al restent trop résistives.

Le procédé plasma basse puissance a un caractère très oxydant ce qui favorise la formation de tous les oxydes possibles. On obtient donc du ZnO mais on forme également probablement des petits clusters d'alumine Al_2O_3 vu la faible concentration d'Al utilisé. Précédemment nous avons observé qu'en utilisant de la poudre d'Aluminium comme précurseur dopant, la résistivité des couches était bien diminuée. Nous nous sommes donc inspirés de ces résultats tout en faisant l'hypothèse que l' H_2 réduisait l'Aluminium des clusters d' Al_2O_3 , ce qui aurait pour effet de diminuer la résistivité.

4.3.5.1 Méthode « 2 étapes »

Le principe a été de réaliser des films de ZnO dopé Al à partir de solution de nitrates de Zinc concentrés (à 0,1 mol/L et 0,05 mol/L) et d'Aluminium, avec une teneur en Al de 2%mol par rapport à Zn+Al. Les dépôts ont été obtenus à partir de 10 cycles de 8 s d'injection de gaz et précurseurs (soit environ 50 nm d'épaisseur). Les gaz plasmagènes consistaient en un mélange d'Argon Ar et d'Oxygène O_2 (Ar : 3 L/min, O_2 : 0,1 L/min). À la fin du dépôt, nous avons procédé au post-traitement plasma Ar/ H_2 , soit 10 cycles de 8 s d'injection de gaz. Nous avons fait varier le débit d'hydrogène (20, 60 et 100% d'ouverture, respectivement 35, 105 et 175 mL/min).

Le tableau 13 montre les mesures de résistance et les valeurs de résistivité obtenues en faisant varier le débit de H_2 utilisé pour le post-traitement. La variation de la résistivité, des échantillons réalisés à partir de la solution concentrée à 0,1 M et de ceux réalisés à partir de la solution à 0,05 M, est assez aléatoire (figure 104). Malgré cela, l'échantillon réalisé à partir de la solution à 0,1 M, avec un post-traitement Ar/ H_2 (60%) possède la résistivité la plus basse à 2,6 Ω .cm.

Ce résultat permet de conclure que le post-traitement Ar/ H_2 a un effet sur la conductivité des films. Cependant cet effet semble dérisoire d'où la variation étrange en fonction du débit d'hydrogène. Le post-traitement baisse la résistivité mais pas de façon conséquente. Le problème proviendrait du fait que la méthode « 2 étapes » ne semble pas être suffisamment efficace quant à la réduction des Al. Il est possible que le post-traitement à l'hydrogène, qui

intervient après seulement l'élaboration du dépôt, ne permette pas de réduire les atomes d'Al présents plus en profondeur de l'échantillon.

%H ₂	0,1M		0,05M	
	R (Ω)	résistivité (Ω.cm)	R (Ω)	résistivité (Ω.cm)
100	3,34E+08	1670	3,01E+07	150,5
60	5,27E+05	2,635	1,09E+08	545
20	1,40E+08	700	3,21E+07	160,5

Tableau 13 : Résistivités d'échantillons réalisés à 0,1 M et 0,05 M après post-traitement Ar/ H₂ (variation du débit de H₂).

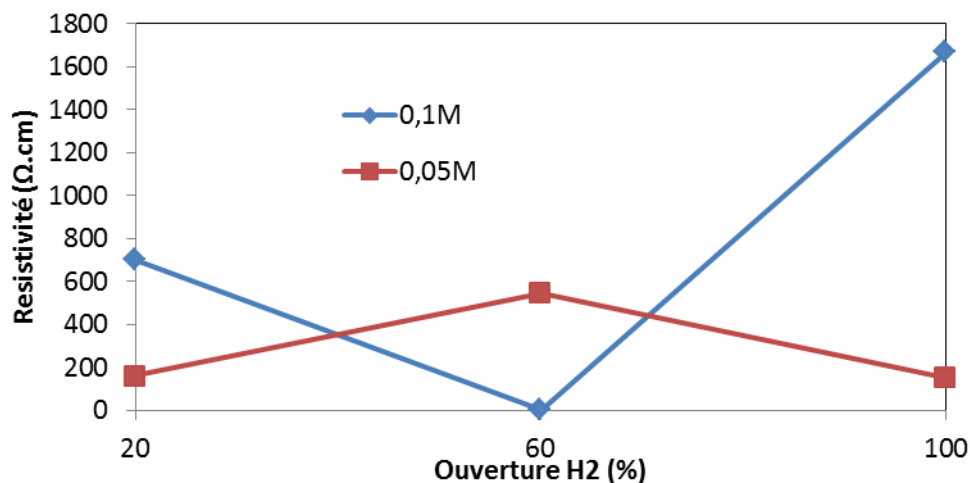


Figure 104 : Variation de la résistivité en fonction du débit en H₂ caractérisé par le pourcentage d'ouverture de la vanne.

4.3.5.2 Méthode « alternée »

Afin de contourner le problème de la méthode « 2 étapes », nous avons proposé la méthode « alternée » qui consiste à faire le post-traitement après chaque cycle d'injection de précurseurs. De cette façon, chaque fine couche réalisée durant un cycle d'injection est post-traitée, et l'effet était plus efficace vu la faible épaisseur de chaque couche.

Nous avons considéré les mêmes conditions de dépôt que précédemment (puissance, gaz,...). La solution de nitrates était concentrée en Zn à 0,01 M et la teneur en Al est toujours de 2%. Les échantillons ont été réalisés à partir de 10 cycles de **8 s d'injection de précurseurs + 8 s de post-traitement Ar/H₂**. Pour cette étude nous avons étudié la variation du débit d'Ar.

Le tableau 14 présente les résultats de résistivité d'une série A d'échantillon et d'une série B. On observe que les valeurs sont beaucoup plus élevées en comparaison avec la méthode « 2 étapes ». Cela est probablement dû à la concentration de précurseurs qui est plus faible qu'auparavant et est à l'origine de couches plus faibles en épaisseur (moins de matière à déposer). La faible épaisseur ne favorise pas la conductivité des couches car les paires électron/trou vont se recombiner plus facilement aux surfaces du dépôt.

%Ar	Série A		Série B	
	R (Ω)	résistivité (Ω .cm)	R (Ω)	résistivité (Ω .cm)
100	8,23E+08	4115	8,90E+08	4450
50	1,08E+09	5400	1,15E+08	575

Tableau 14 : Résistivités d'échantillons réalisés à 0,01 M après post-traitement Ar/H₂ (variation du débit d'Ar).

4.3.6 Recuit

Le post-traitement plasma n'a pas donné les résultats escomptés. De plus il serait possible qu'en réalisant les dépôts avec un mélange Ar/O₂, les couches soient en excès d'oxygène ce qui ne favoriserait pas le dopage du ZnO. On se propose donc de n'utiliser que l'argon comme gaz plasmagène lors des cycles d'injection de précurseurs.

En comparant avec les procédés dits « humides », ils procèdent souvent à une étape de recuit afin de « sécher » et finaliser la cristallisation des dépôts. Dans notre cas, nous injectons une solution aqueuse sous forme de gouttelettes qui interagissent avec la décharge plasma. On peut ainsi supposer que notre procédé est « pseudo-humide ». Nous avons donc mis à recuire les couches dans un four tubulaire exposé à l'air.

Nous avons réalisé 4 échantillons, à une puissance de 195 W (pour utiliser l'effet thermique du plasma durant la phase de dépôt), à partir d'une solution de nitrates concentrée à 0,01 M en Zn (Al de 2%). Nous avons fait varier le nombre de cycles d'injection (20, 15, 10 et 5 cycles). Les dépôts ont ensuite été placés dans le four à 160°C durant 2h. Les mesures de résistivité ont été faites avant et après recuit.

Le tableau 15 résume les résultats obtenus. Sur la figure 105, nous pouvons observer que pour tous les échantillons, avant et après recuit, leur résistance diminue avec l'augmentation du nombre de cycles. Cette variation est directement liée à l'épaisseur des dépôts. Plus la couche est fine, plus la résistance est grande, ce qui rejoint la conclusion sur la méthode « alternée ».

La figure 105 présente la variation au niveau des résistivités à partir de laquelle nous pouvons faire la même observation.

cycles	Avant recuit		après recuit		baisse (%)
	R (Ω)	résistivité ($\Omega.cm$)	R (Ω)	résistivité ($\Omega.cm$)	
20	3,69E+07	354,24	1,89E+07	181,44	49
15	3,94E+07	283,68	2,76E+07	198,72	30
10	1,41E+08	705	6,14E+07	307	56
5	2,57E+09	6425	1,18E+09	2950	54

Tableau 15 : Résistivités d'échantillons réalisés à différents nombres de cycles avant et après recuit à 160°C.

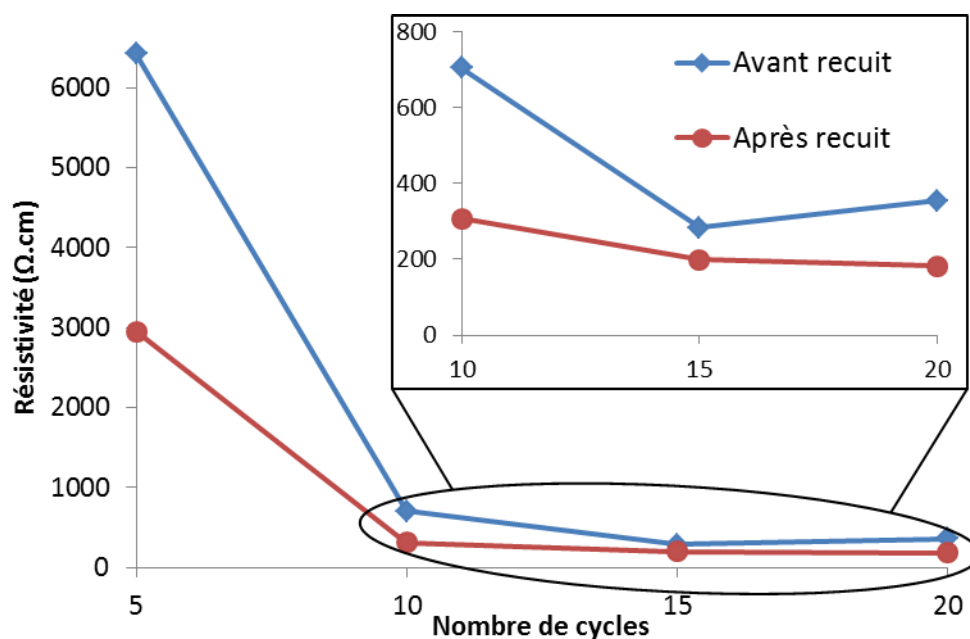


Figure 105 : Variation de la résistivité en fonction du nombre de cycle.

Nous observons aussi que la résistivité a baissé après le recuit des échantillons. Le tableau 15 rapporte aussi la baisse de la résistivité en %. On peut constater que le recuit a un effet positif sur la diminution de la résistivité. On peut dire qu'au bout de 2h, le recuit diminue la résistivité d'environ 50%. Cependant ces valeurs restent encore élevées pour une couche dopée. Une proposition serait de faire des recuits sous atmosphère inerte (N_2) ou à basse

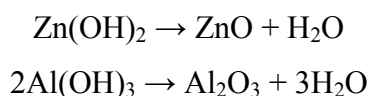
pression afin d'éviter toute ré-oxydation des éléments dopants. On pourrait également envisager de procéder à un recuit sous atmosphère H_2 .

4.3.7 À partir de nanoparticules de ZnO en suspension

Le principe de cette méthode s'inspire du principe de la pulvérisation cathodique (sputtering) dans lequel une cible solide de ZnO/Al_2O_3 , avec les proportions requises pour doper à 2%, est exposée à un plasma d'Ar (ou autres compositions de gaz). Les atomes d'Ar excités bombardent la cible pour pulvériser le ZnO/Al_2O_3 sur un substrat. Dans notre cas les « nano »-particules en suspension dans la solution vont être transportées dans les fines gouttelettes du nébulisat. Lors de l'interaction entre les gouttes et le plasma, les espèces oxydantes vont réagir avec la phase liquide de la goutte et les particules solides qui jouent le rôle de cible. De plus ces nanoparticules s'impacteront sur le substrat et finaliseront la cristallisation sur le substrat.

La synthèse des nanoparticules s'est faite par précipitation. Nous avons préparé dans une fiole jaugée de 100 mL une solution de nitrates de Zinc $Zn(NO_3)_2$ concentrée à 0,01 M et nitrates d'Aluminium $Al(NO_3)_3$ à 0,0002 M, avec 40%_{vol} de soude Na^+, OH^- 0,05 M et 60 %_{vol} d'eau. La présence des ions hydroxydes OH^- provoque la précipitation de l'hydroxyde d'Aluminium $Al(OH)_3$ et celle de l'hydroxyde de Zinc $Zn(OH)_2$. Afin d'obtenir des particules assez fines permettant une suspension homogène dans la solution, nous avons placé plusieurs fois la fiole jaugée dans un bain à ultrasons durant une dizaine de minutes.

Sous l'exposition à la décharge plasma, la formation du ZnO et d' Al_2O_3 s'est opérée par la déshydratation des fines particules de $Zn(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ en suivant les réactions suivantes :



Nous avons supposé que le dopage allait se faire comme dans la pulvérisation cathodique (sputtering).

Les résistances mesurées sont malgré cela encore trop élevées de l'ordre de $8,10-9,32 \times 10^8 \Omega$. Cette méthode serait intéressante si l'on pouvait diminuer la taille des particules dans la solution.

4.3.8 Conclusion

Le dopage du ZnO dans notre procédé semble être un verrou important. Pour comprendre d'où vient le problème, d'autres idées naissent. La figure 106 présente des alternatives

intéressantes susceptibles d'être efficace pour l'activation du dopage. La 1^{ère} méthode consiste à réaliser une première couche de ZnO intrinsèque et de la recouvrir, dans les mêmes conditions, d'une couche d'élément dopant, ou inversement. En faisant cet empilement de deux couches, un effet de diffusion de la matière pourrait s'effectuer entre ces deux couches. La 2^{ème} méthode consiste par le même principe de réaliser une couche de ZnO suivie d'une couche d'élément dopant, cependant ce qui change serait de faire plusieurs fois cette procédure afin de réaliser un empilement de couches facilitant peut-être la diffusion au sein du dépôt final.

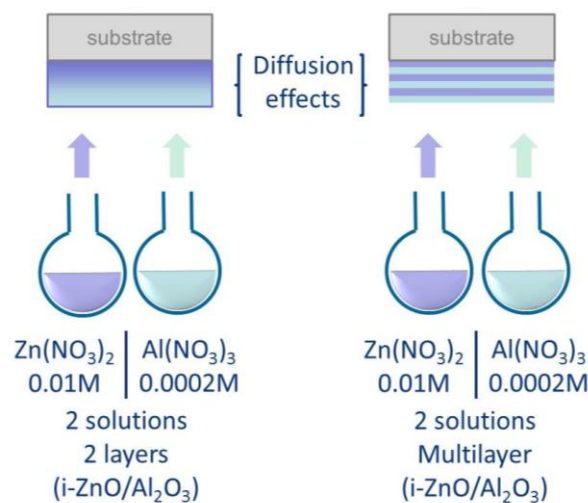


Figure 106 : méthodes alternatives de dopage du ZnO

4.4 Élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques de type CIGS

4.4.1 Validation du i-ZnO par procédé plasma basse puissance

4.4.1.1 Premiers rendements

Pour réaliser les cellules, nous avons donc décidé de travailler à des températures inférieures à 100°C, soit à une puissance de 125 W.

La pulsation de l'électrovanne a été fixée à 0,2 s en temps d'ouverture et 1,5 s pour la fermeture. La solution aqueuse de précurseurs utilisée est du nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 0,01 mol.L⁻¹. La dimension des échantillons est de 25x25 mm.

Le tableau 16 montre les échantillons recouverts de i-ZnO réalisés avant finalisation en cellule (couche de ZnO:Al + gravure) avec chacun leurs conditions de déposition et le type de porte-substrat utilisé.

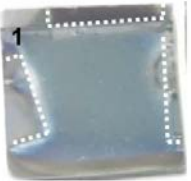
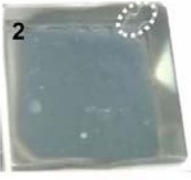


	Paramètres	Durée cycle	Nombres cycles	Porte-substrat
	<u>Puissance :</u> 125 W <u>Gaz :</u> Ar : 3000 sccm O ₂ : 110 sccm <u>Pulsation vanne :</u> Ouverture : 0,2 s Fermeture : 1,5 s	15 s	8	Languettes
		15 s	8	Scotch carbone double-face
		8 s	14	Scotch carbone double-face
		8 s	10	Scotch carbone double-face

Tableau 16 : Conditions expérimentales de déposition sur substrat CdS/CIGS/Mo/verre.

En supposant que le taux de croissance était d'au moins $0,6 \text{ nm.s}^{-1}$, le premier échantillon 1 a été réalisé au bout de 8 cycles de 15 s afin de réaliser une couche de i-ZnO d'épaisseur 70 nm. Cependant les épaisseurs des couches réalisées n'ont pas été vérifiées. L'utilisation du porte-substrat à languettes ne permet pas d'obtenir un dépôt bien homogène sur la surface du substrat. C'est pour cela que l'on obtient des zones masquées par ces languettes, marquées en pointillés blancs.

Nous avons donc utilisé du scotch carbone double-face qui garde ses propriétés adhésives durant la décharge plasma. L'intérêt de ce scotch double-face est qu'il permet de fixer le substrat à son dos et donc laisser la face à recouvrir entièrement exposée aux précurseurs. L'échantillon 2 a été réalisé dans les mêmes conditions du premier mais avec le scotch carbone. Le dépôt est mieux réparti sur la surface du substrat mais reste inhomogène sur les bords et présente quelques traces de grosses gouttes de précurseurs. Cette inhomogénéité est peut-être due à la durée du cycle de 15 s qui est trop longue, permettant au plasma d'altérer la surface du substrat. De plus les traces peuvent venir de l'impact de grosses gouttes qui ont pu se former.

À partir de ces observations et suppositions, l'échantillon 3 a été réalisé avec une durée de cycle diminuée à 8 s, mais au bout de 14 cycles afin de garder le même ordre de grandeur d'épaisseur supposée. Le dépôt est beaucoup plus homogène, bien que l'on observe encore quelques légères altérations sur les bords.

Pour l'échantillon 4, nous avons gardé la durée de cycle à 8 s mais diminué le nombre de cycles à 10. L'épaisseur de la couche de i-ZnO serait d'environ 50 nm. L'échantillon présente une bonne homogénéité à l'œil nu. Le fait de moins accumuler les cycles joue peut-être sur la qualité du dépôt.

Chaque échantillon a ensuite été recouvert d'une couche de ZnO:Al par pulvérisation cathodique à l'IRDEP pour finaliser la fenêtre avant des cellules solaires de type CIGS.

4.4.1.2 Caractérisation des cellules

La figure 107 présente les cartographies des performances PV (rendement, courant de court-circuit, tension de circuit ouvert, facteur de forme) de chaque cellule. On observe que l'échantillon 4 présente de bonnes performances photovoltaïques sûrement dues à son homogénéité. Pour un premier test, on obtient un rendement de 11% ce qui est raisonnable en comparaison avec la cellule référence qui présente un rendement de 14%.

La figure 108 montre les caractéristiques courant-tension (j-V) et la réponse spectrale de l'échantillon 4 (tracés noirs) comparées à celles de la cellule référence (tracés rouges).

D'après la figure 108a la densité de courant est bonne à -28 mA.cm^{-2} (réf : -30 mA.cm^{-2}), cependant on perd en tension de circuit ouvert avec 600 mV (réf : 700 mV) ce qui induit une baisse du facteur de forme à 62% (réf : 69%), ainsi que du rendement de conversion à 11% (réf : 14%).

Sur la figure 108b, la comparaison des réponses spectrales montre que l'on a un peu altéré la fine couche de CdS mais pas l'absorbeur CIGS. De 1050 à 1100 nm les pentes des courbes semblent les mêmes ce qui indique que le l'absorbeur possède la même valeur de gap. Le fait que la courbe noire (échantillon 4) soit en dessous de la courbe rouge (référence) supposerait que la couche déposée de i-ZnO ne soit pas si transparente que prévu.

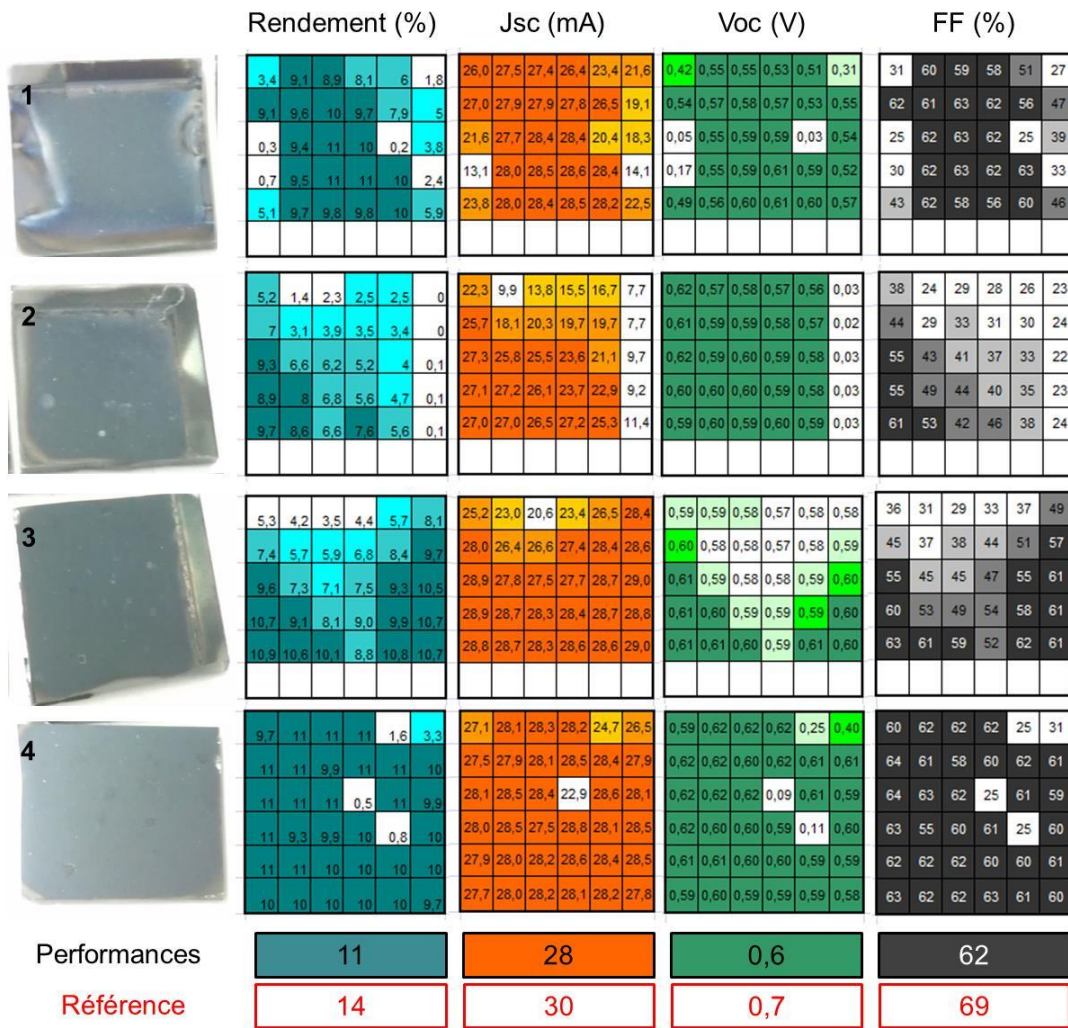


Figure 107 : Cartographie des performances photovoltaïques (rendement, courant de court-circuit Jsc, tension de circuit ouvert Voc, facteur de forme FF).

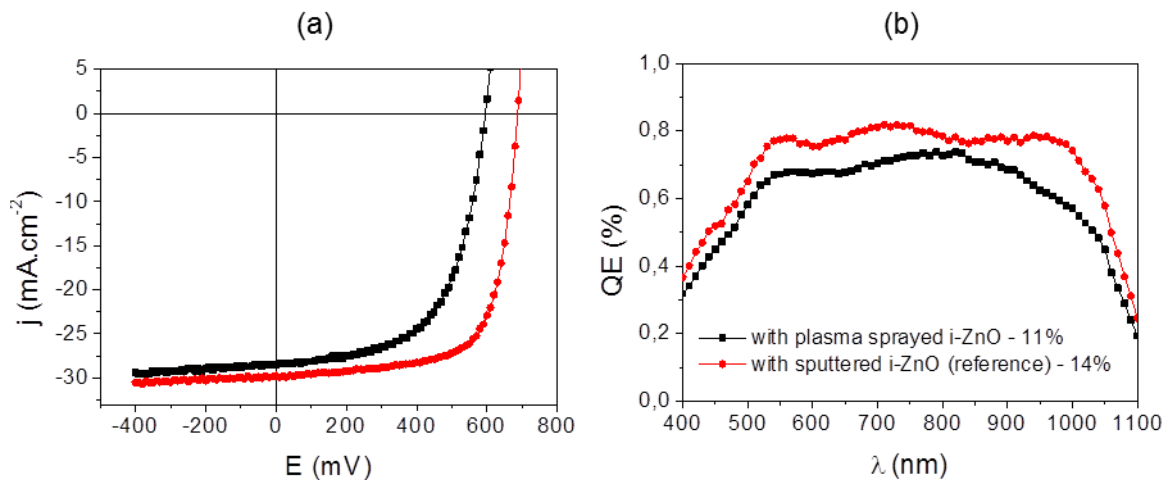


Figure 108 : Caractéristiques densité de courant-tension j-E (a) et réponse spectrale (b) de l'échantillon 4.

Pour résoudre le problème de la détérioration de la couche tampon de CdS, il serait intéressant d'augmenter l'épaisseur de cette couche afin de compenser la perte de matière et par conséquent la perte de performance. Cependant pour la suite de l'étude nous avons préféré modifier les paramètres concernant notre procédé et non ceux concernant l'élaboration de la couche tampon. La cause de cette supposée détérioration serait l'effet thermique du plasma, et donc le temps d'exposition du substrat. C'est pour cela que nous gardons la même durée de cycle d'injection à 8 s, utilisée pour l'échantillon 4, pour les prochaines études.

4.4.2 Étude sur l'épaisseur de la couche intrinsèque i-ZnO

4.4.2.1 Conditions expérimentales

Certaines conditions expérimentales pour le dépôt de i-ZnO restent les mêmes que pour les précédentes cellules : puissance à 125 W, gaz Ar/O₂, des cycles de 8 s. Nous avons modifié la pulsation de l'électrovanne : toujours 0,2 s en temps d'ouverture et 1 s en temps de fermeture afin d'augmenter la fréquence d'injection lors d'un cycle. Nous avons employé une solution de nitrate de zinc Zn(NO₃)₂ concentrée à 0,01 mol/L. Nous avons réalisé trois cellules avec notre i-ZnO en variant le nombre de cycles à 5, 10, 15. Chaque échantillon a ensuite été recouvert d'une couche de ZnO:Al sputteré pour finaliser la fenêtre avant. Un quatrième échantillon a été réalisé entièrement par les procédés utilisés à l'IRDEP jouant le rôle de cellule témoin. La dimension des échantillons est de 25x25 mm.

En supposant que le taux de croissance était d'au moins 0,6 nm.s⁻¹, les échantillons réalisés au bout de 5, 10 et 15 cycles de 8 s présentent théoriquement et respectivement des épaisseurs de i-ZnO de 25, 50 et 75 nm.

4.4.2.2 Caractérisation des cellules

La figure 109 présente les cartographies, pour chaque échantillon, du rendement photovoltaïque et montre les valeurs moyenne du rendement, du courant de court-circuit J_{sc} , de la tension de circuit ouvert V_{oc} et du facteur de forme FF.

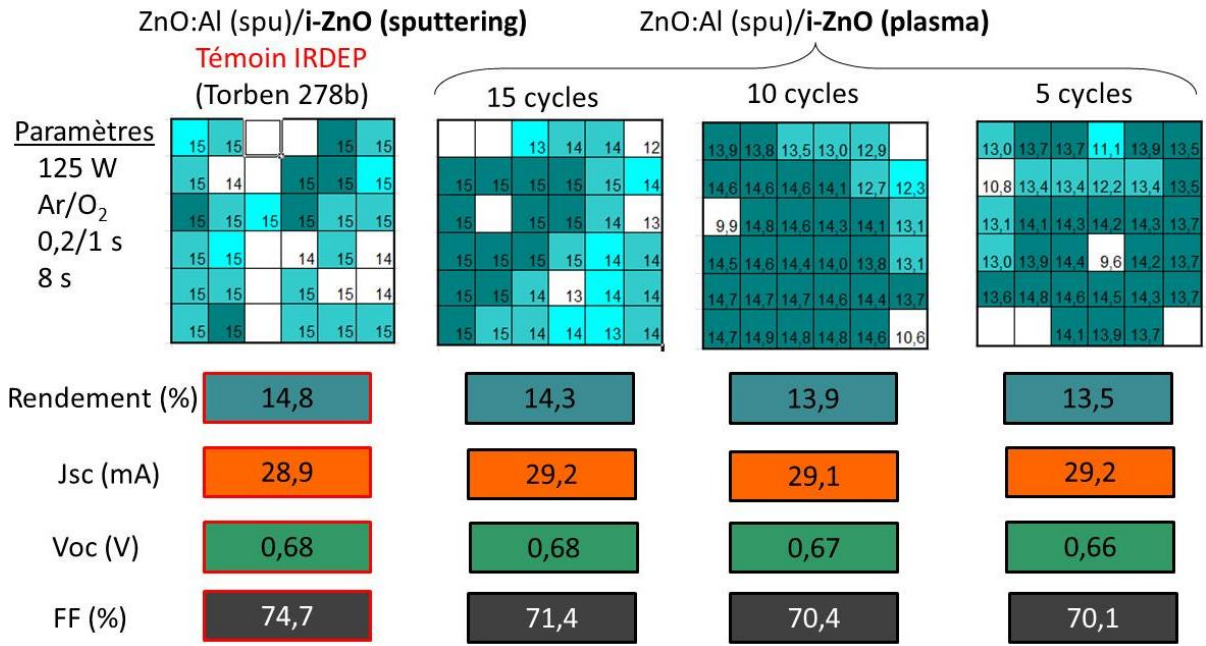


Figure 109 : Cartographie des performances photovoltaïques (rendement, courant de court-circuit Jsc, tension de circuit ouvert Voc, facteur de forme FF).

On observe que les échantillons réalisés avec un i-ZnO dans notre réacteur plasma présentent une homogénéité correcte du rendement. Cette observation nous permet d'affirmer la qualité des dépôts obtenus par notre procédé.

Les résultats de performance montrent que l'efficacité des cellules augmente avec l'épaisseur des couches. La cellule de référence (élaboré avec un i-ZnO classique pulvérisé, 80 nm) atteint un rendement moyen de 14,8%. Le rendement moyen de nos cellules varie entre 13,5 et 14,3% et augmente avec l'épaisseur.

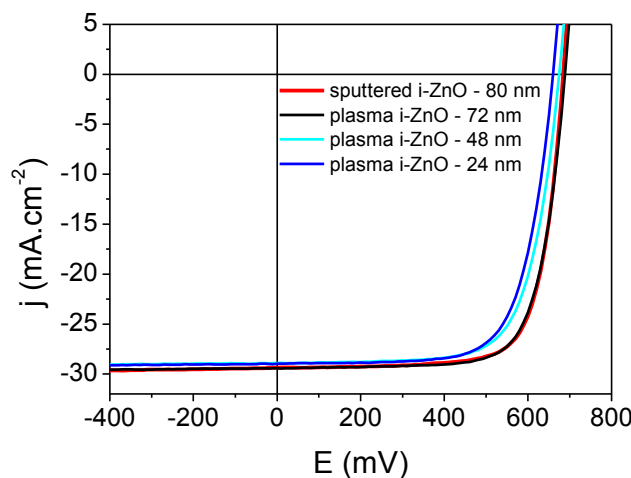


Figure 110 : Courbes I-V de cellules CIGS avec du i-ZnO par procédé plasma (courbes noire, bleu clair et bleu foncé) et du i-ZnO sputteré (courbe rouge).

À partir des courbes I-V (figure 110), il a été observé que la tension de circuit ouvert est restée la même. Cependant la densité de courant de court-circuit diminue avec l'épaisseur.

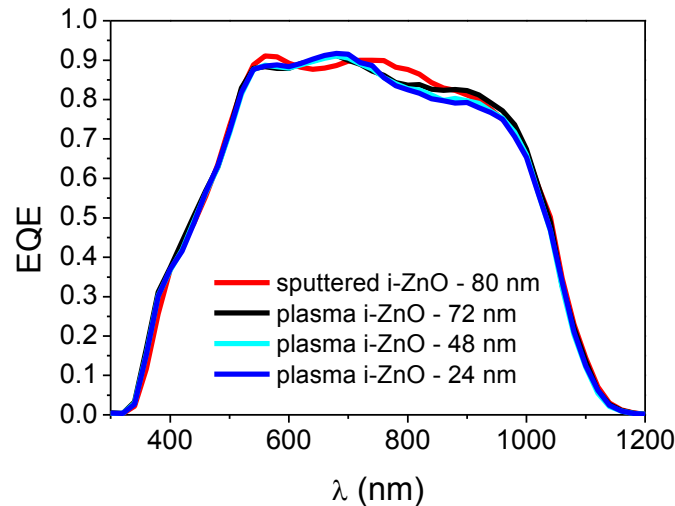


Figure 111: Réponse spectrale des cellules CIGS avec du i-ZnO par procédé plasma (courbes noire, bleu clair et bleu foncé) et du i-ZnO sputteré (courbe rouge).

La figure 111 montre les réponses spectrales de nos échantillons et de la cellule témoin. Les courbes des cellules avec un i-ZnO plasma sont assez similaires, mais nous avons observé que l'épaisseur a joué un rôle important autour des longueurs d'onde 800 et 1000 nm. En comparaison avec la courbe de la cellule témoin, cette différence pourrait être due à la faible transparence de notre i-ZnO plasma, la qualité des dépôts (nitrates résiduels, impacts de grosses gouttelettes, ...), ou encore à la détérioration de la couche tampon de CdS. Ces raisons pourraient expliquer la diminution de la performance de nos cellules solaires CIGS.

À partir de ces observations sur l'augmentation du rendement avec l'épaisseur de la couche intrinsèque, l'objectif pour la validation de la couche fenêtre i-ZnO/ZnO dopé réalisée par le réacteur LPPR est d'augmenter les épaisseurs. L'épaisseur de la couche standard de ZnO:Al est d'environ 400-450 nm. Nous avons alors déposé via le réacteur plasma des couches de ZnO:Al d'une épaisseur comprise entre 350 nm et 500 nm.

4.4.3 La couche fenêtre i-ZnO/ZnO:Al par procédé plasma basse puissance

4.4.3.1 Mode opératoire

Pour cette étude nous avons diminué la puissance de 125 W à 88 W afin de réduire l'effet thermique tout en gardant la réactivité du plasma. Les gaz plasmagènes sont toujours l'argon et le dioxygène à leur débit maximal.

Quatre cellules $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ont été réalisées sur une plaque verre/Mo/CIGS/CdS $10 \times 10 \text{ cm}^2$ fournie par l'IRDEP (figure 112). Une cellule, jouant le rôle de cellule témoin, est complétée avec une couche fenêtre standard i-ZnO/ZnO:Al (30-50 nm/400-450 nm) entièrement sputterée à l'IRDEP. Une deuxième cellule est complétée par une couche de ZnO intrinsèque réalisée par LPPR, recouverte ensuite d'une couche de ZnO:Al par sputtering à l'IRDEP. Les deux autres cellules sont recouvertes d'une couche fenêtre i-ZnO/ZnO:Al d'épaisseur différente entièrement faite par le procédé plasma basse puissance.

Les conditions pour réaliser la couche i-ZnO par LPPR sont les mêmes que celles retenues pour la cellule CIGS la plus performante dans l'étude précédente, soient 15 cycles d'injection de 8 s avec une pulsation d'électrovanne 0,2/1 s et toujours à partir d'une solution aqueuse de nitrates de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à 0,01 mol/L. L'épaisseur de cette couche dans ces conditions est de l'ordre de 75 nm.

Pour la couche de ZnO:Al par LPPR, la solution de précurseur est différente ce qui nécessite de vider le contenu du ballon d'injection, de le nettoyer, et de le remplir d'un mélange aqueux de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol/L et de nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ de concentration 0,0002 mol/L afin d'obtenir un pourcentage atomique en aluminium de 2%. Cette couche est censée avoir une épaisseur d'environ 400 nm, supposant que la vitesse de dépôt est de 0,6 nm/s, ce qui prendrait 11 min de dépôt, soit environ une quatre-vingtaine de cycles. Mais entre chaque cycle se fait un temps de refroidissement d'environ 1 min ce qui amène à finir le dépôt environ 80 min plus tard, soit au total 1h30 de dépôt. Comme l'on injecte la solution sur le substrat recouvert de la couche i-ZnO, nous pouvons faire abstraction de la contrainte de température du substrat. Du coup nous avons doublé le temps des cycles d'injection, soit 16 s, ce qui amène à faire seulement une quarantaine de cycles, donc réaliser un dépôt en 50 min. Nous avons donc réalisé une cellule avec une couche dopée faite en 40 cycles d'injection de 16 s et une autre cellule avec une couche dopée faite en 50 cycles de 16 s, qui conduisent à des épaisseurs respectives sont 384 nm et 480 nm.

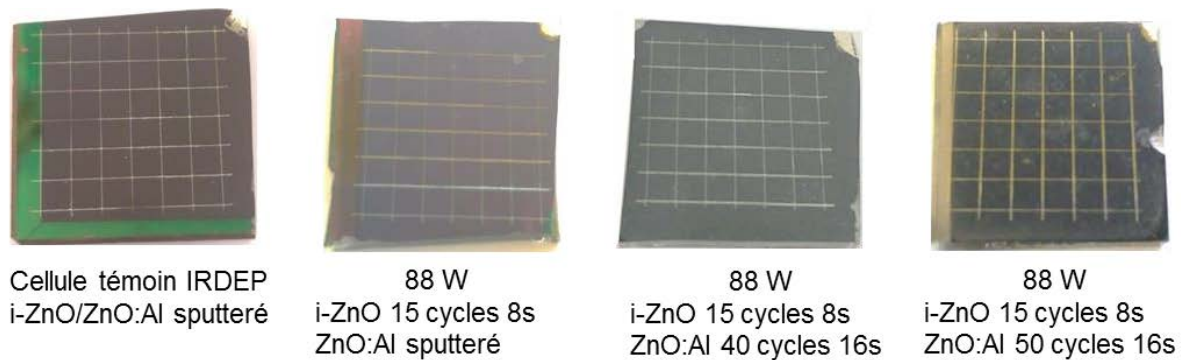


Figure 112 : Cellules réalisées pour l'étude sur la couche fenêtre entièrement par le réacteur LPPR.

Après avoir fini la couche fenêtre, nous procédons à un recuit afin d'optimiser la conductivité des couches. Le recuit est à 160°C pendant 2h dans une étuve.

4.4.3.2 Caractérisation des cellules

Nous avons donc caractérisé ces cellules et obtenu les résultats sur le rendement des cellules présentés sur la figure 113.

Nous observons que la cellule témoin (i-ZnO sputteré/ZnO :Al sputteré) présente un rendement max de 13%, tandis que la cellule i-ZnO plasma/ZnO :Al sputteré présente un rendement de 11%. L'efficacité du substrat de CIGS utilisée est moins bonne, sûrement parce qu'il était ancien. Cependant nous observons que les cellules avec une couche mince entièrement plasma ne sont pas du tout performantes au point que la cellule à 40 cycles ne présente aucun signal. Nous avons refait la mesure après le recuit mais toujours aucun signal.

Le fait que l'on n'ait aucune performance de conversion, nous amène à réfléchir sur les causes. La couche dopée ne doit pas être de bonne qualité. Malgré sa grande épaisseur et un passage sous recuit, il n'a pas suffi à obtenir une bonne conductivité. En conclusion, tant que les couches « dopées » ne présentent pas une bonne conductivité, la validation de la couche fenêtre par procédé plasma basse puissance ne pourra jamais se faire. Il faut donc approfondir sérieusement les recherches sur le dopage, ce qui pourrait lancer un nouveau projet de recherche qui serait la continuité de cette thèse. Ce serait d'ailleurs nécessaire avant de pouvoir penser à le développer industriellement. Malgré ça nous avons tout de même testé le pré-pilote afin d'observer son potentiel futur.

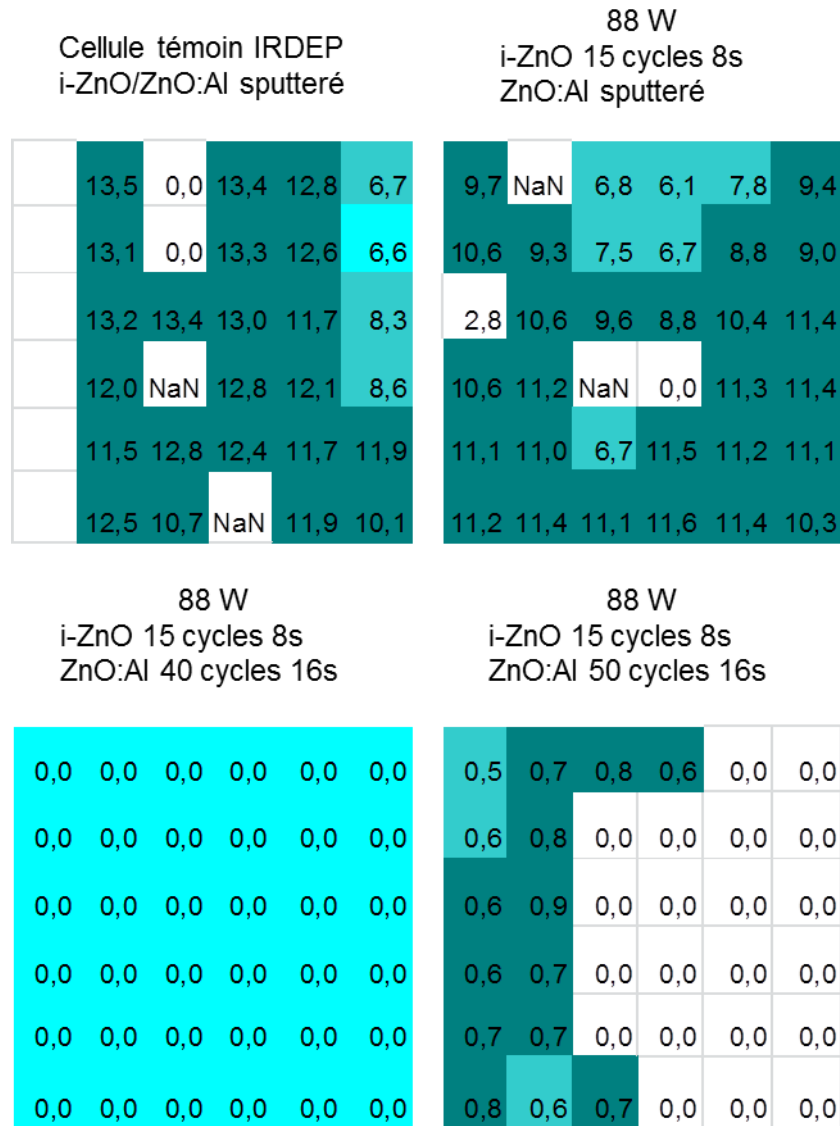


Figure 113 : Cartographie des rendements pour chaque cellule.

4.5 Premiers tests de dépôts avec le pré-pilote industriel

4.5.1 Description de la preuve de concept menée dans le pré pilote microonde

Comme nous l’avons abordé au début du chapitre II, l’équipe 2PM est équipée de trois réacteurs de type LPPR (Low Power Plasma Reactor) dont l’un est à l’échelle pré-pilote. Nous avons eu l’occasion de le tester pour l’obtention de couches de ZnO dopé. L’idée était de faire la preuve du concept qu’un dépôt rapide d’une couche mince de ZnO sur un substrat plus grand (50 mm × 50 mm) était possible dans ce pré-pilote. La figure 114 présente une photographie de l’ensemble du procédé. Une des difficultés ici concerne l’injecteur qui utilise une électrovanne couplé à une buse pneumatique. Celui-ci est tout à fait adapté à l’obtention

de couches épaisses. En effet une étude récente a montré que cette buse produit des gouttelettes présentant un diamètre moyen d'environ 100 μm comme indiqué sur la figure 115. Leur vitesse est peu élevée et de l'ordre de 1 à 5 m / s. Les gouttelettes produites par le nébuliseur du réacteur à l'échelle laboratoire et qui nous ont permis d'obtenir les couches de ZnO ont un diamètre plus petit que celles formées dans le pré-pilote mais elles vont 100 fois plus vite. Un des inconnus ici était donc le type de couches que nous allions obtenir à partir de la solution nitrée projetée dans le pilote.

Le pré-pilote peut travailler à forte puissance (12 kW), avec des débits de gaz élevés (Ar 7000 ml / min et O₂ 5000 ml / min) et à une pression d'environ 100 Pa. Nous avons fait le choix de considérer des conditions modérées pour le dépôt de ZnO :

- 1,5 kW de puissance,
- 2000 ml / min d'Ar + 500 ml / min d'O₂ pour le plasma (sauf pour le dernier dépôt que nous avons tenté de réaliser sans oxygène),
- et enfin 2000 ml / min d'Ar pour projeter les nitrates à travers la buse.

La pression résultante de ces conditions de travail était comprise entre 500 et 1000 Pa dépendant des cycles d'ouverture – fermeture de la vanne pulsée. Dans le cas de l'électrovanne, nous nous sommes inspirées des données permettant une bonne atomisation au niveau de buse selon l'expérience des utilisateurs du pré-pilote. Le temps d'ouverture était de 0,8 s et le temps de fermeture réglé à 1 s. L'injection des nitrates par la buse s'est déroulée sur 2 min puis nous avons procédé à un post traitement de 8 min pour finaliser la transformation des nitrates en oxydes. Nous avons réalisé trois dépôts sur plaques de verres à partir de solutions présentant des concentrations différentes en nitrates de Zn : 0,01 / 0,001 et 0,0001 mol / L. Dans tous les cas nous avons maintenu un dopage à 2% mol en Al.



Figure 114 : Photographie présentant le pré-pilote LPPR.

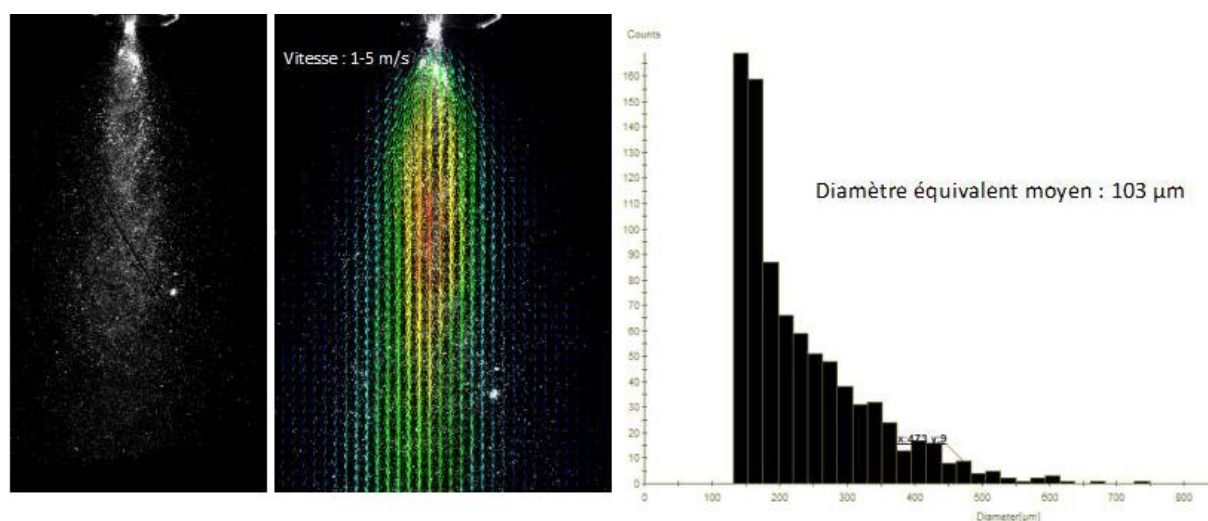


Figure 115: Exemple de cliché PIV avec champs de vitesse des gouttelettes estimés + histogramme de diamètres des gouttelettes en sortie de buse dans le pré-pilote LPPR.

4.5.2 Analyses des couches de ZnO obtenues dans le pré-pilote

La première solution étant concentrée en nitrates de zinc à 0,01 molaires, nous avons fait le choix de ne pulvériser que 1 mL dans le pré-pilote afin d'obtenir des couches les plus minces possibles. La première couche obtenue paraissait visuellement inhomogène et épaisse par endroits. La stratégie de travailler avec une concentration plus faible paraissait donc appropriée pour l'obtention de couches plus homogènes. Pour les deux essais suivants nous avons pulvérisé 3 fois 3,3 mL de solution (pulvérisation après chaque post traitement de 8 min). La couche obtenue à partir de la solution de 0,001 molaire étaient en effet plus homogène mais avec quelques amas par endroit. La dernière couche réalisée sans oxygène et à partir de la solution la moins concentrée paraissait bien homogène et transparente.

Les trois couches ont été analysées par Infra Rouge pour s'assurer du bon recouvrement des plaques de verre et de la bonne conversion des nitrates en oxydes. Elles ont ensuite été observées par MEB pour étudier la morphologie. La figure 116 compare les spectres IR obtenus avant et après recouvrement des plaques de verres par une couche de ZnO dopé.

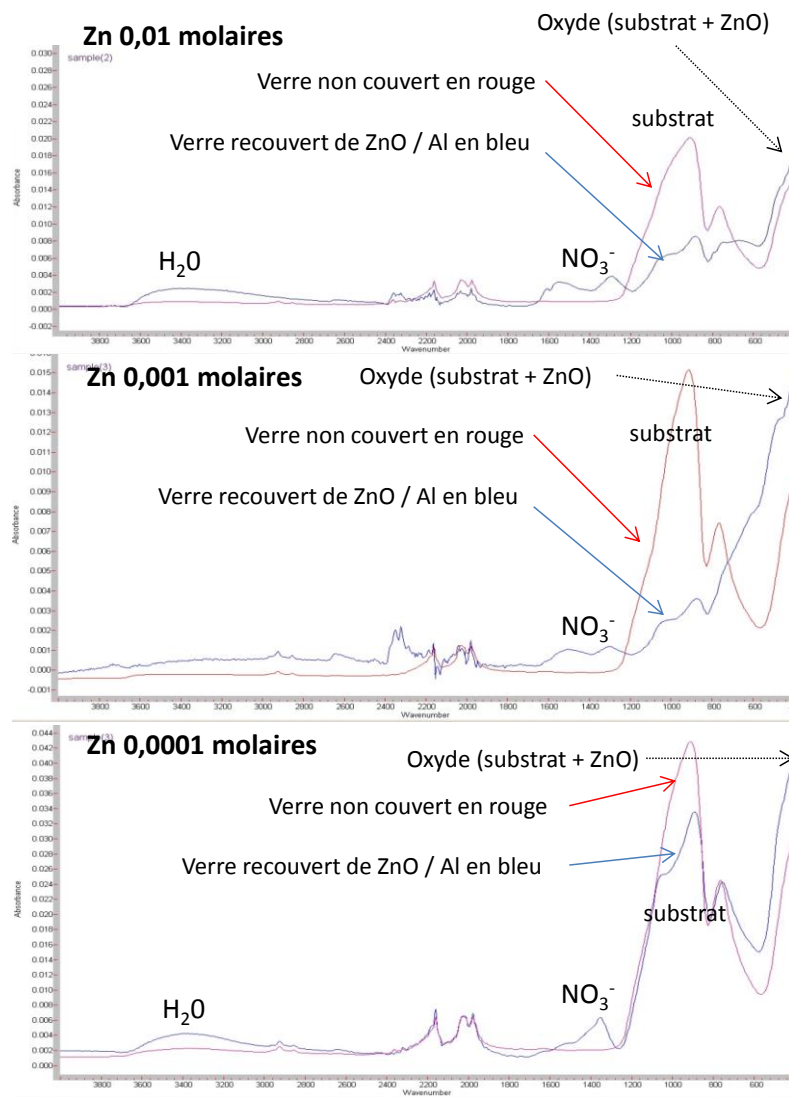


Figure 116 : Spectres IR obtenus avant et après recouvrement des substrats par du ZnO dopé à partir de solutions nitrées concentrées en Zn à 0,01, 0,001 et 0,0001 mol/L.

Les différents groupements chimiques détectés par l'IR et qui nous intéressent sont visibles sur les spectres de la figure 116. On peut voir tout d'abord que la bande caractéristique du substrat est plus faible après le dépôt ce qui signifie qu'il y a présence d'une couche mince. La bande de l'oxyde attribuée au substrat et au ZnO est quant à elle plus intense après le dépôt. Ceci s'explique par le rajout de la couche d'oxyde déposée sur le verre. La bande des nitrates est également présente dans tous les cas, qu'il y ait eu de l'oxygène dans le plasma ou non. On identifie également sur deux spectres la bande OH caractéristique de l'eau emprisonnée par les nitrates qui sont très hydrophiles. Si l'on compare les différentes intensités, on peut en déduire que la couche mince réalisée à partir de la solution à 0,001 molaires doit être la plus épaisse car l'intensité sur substrat après recouvrement est devenue

très faible. Au contraire la couche de ZnO déposée à partir de la solution la moins concentrée doit être la plus fine car la bande du substrat est la moins amoindrie après recouvrement. Quoiqu'il en soit ces premières analyses soulignent bien qu'un dépôt d'oxyde a bien été déposé sur les plaques de verres dans le pré-pilote. On note néanmoins la présence de nitrates résiduels ce qui signifie que les précurseurs projetés sur les plaques n'ont pas été convertis à 100%. Il faut rappeler que ces échantillons ont été réalisés dans le pré-pilote qui à ce stade est encore loin d'être optimisé pour le dépôt de ZnO dopé ou non.

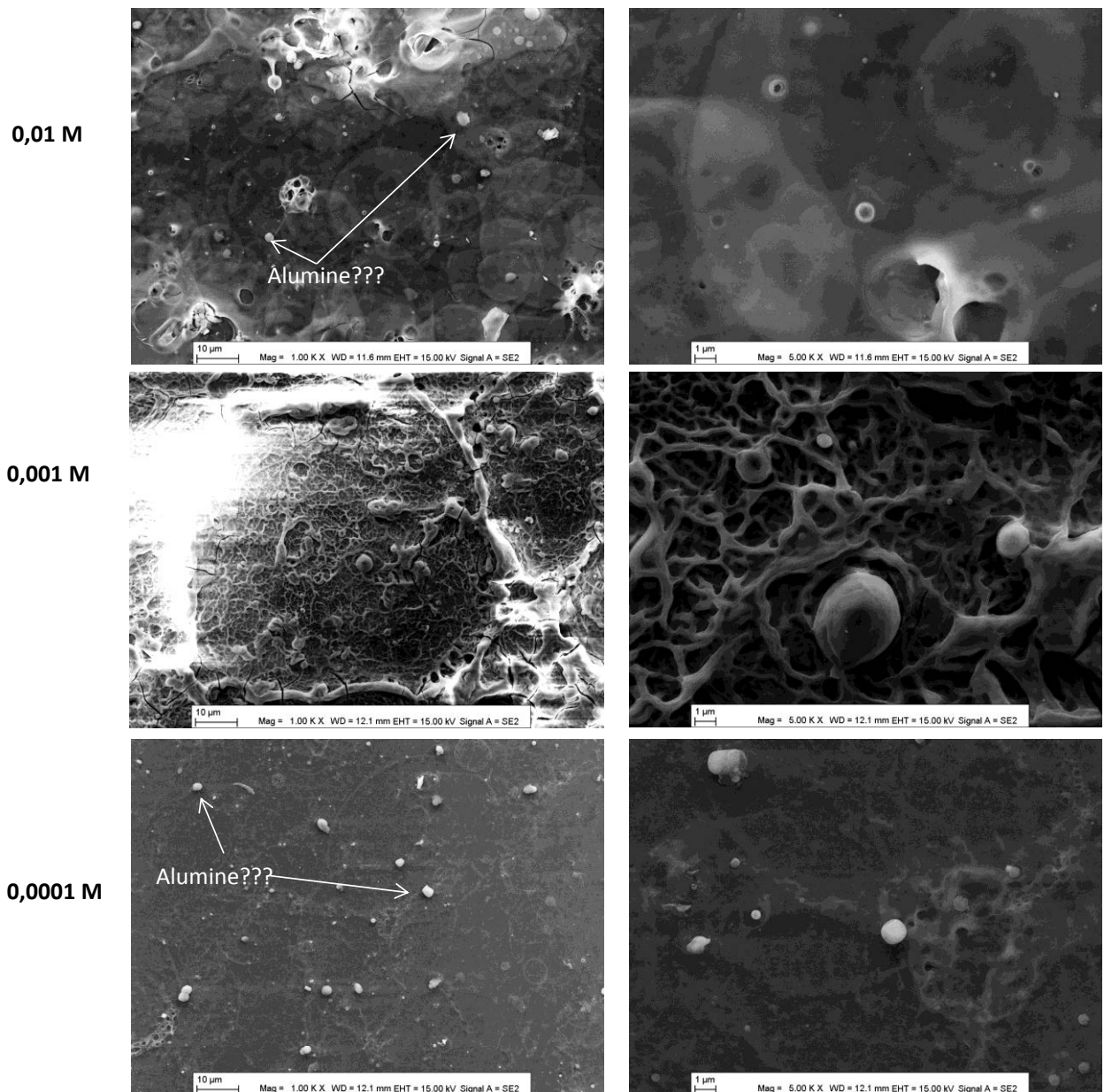


Figure 117 : Images MEB montrant la surface des trois couches de ZnO dopé dans le pré pilote (à gauche $\times 1000$ et à droite $\times 5000$)

Pour compléter nos connaissances sur ces premières couches réalisées dans le pré-pilote LPPR, nous avons observé leur morphologie au microscope électronique à balayage. La figure 117 présente la surface des trois couches obtenues à partir des différentes solutions de nitrates de Zn et Al. La couche réalisée à partir de la solution à 0,01 M présente une surface tantôt granuleuse et tantôt lisse composée de particules impactées et écrasées bien visible. Ce type de microstructure est observé dans le domaine de la projection de poudres en plasma thermique pour former des couches épaisses. Les particules à grande vitesse et fondues impactent le substrat et s'écrasent pour former des lamelles. Il est probable que dans notre cas les gouttelettes ont impacté le verre à l'état de gel ce qui est favorable à la formation de ces lamelles. On note la présence de particules blanches disséminées sur toute la surface de la couche. D'après l'opérateur du microscope, il pourrait s'agir de particules d'alumine formées en dehors de la couche principale. L'EDX non fonctionnelle au moment des analyses n'a pas permis de confirmer ces hypothèses.

La deuxième couche réalisée avec la solution intermédiaire est très différente et présente un aspect granulo-neuronale plutôt originale. Ce type de réseau homogène sur tout le verre n'a pas révélé la présence de particules d'alumine disséminées. La troisième couche obtenue à partir de la solution la moins concentrée présente quant à elle une surface bien homogène mais également recouverte de particules disséminées. Il est probable que les deux dernières couches aient été construites à partir de particules impactant le verre à l'état liquide du fait de leur concentration beaucoup plus faible. La solution la moins concentrée paraît être celle qui permet d'obtenir la couche mince de ZnO la plus homogène dans le pré-pilote. Par contre la présence de particules d'alumine disséminées tend à prouver que la chimie du pré-pilote, tout comme celle du réacteur à l'échelle laboratoire, n'est pas encore maîtrisée pour doper convenablement les couches. Il y a pour l'instant formation d'une alumine indépendante qui ne permet pas à la couche principale de ZnO d'être dopée et conductrice. Les premiers tests rapides de mesure de conductivité rejoignent d'ailleurs cette hypothèse car les couches obtenues sont encore très résistantes.

Pour finir avec les observations par MEB, les échantillons ont été inclinés afin d'estimer l'épaisseur des couches au niveau de rayures réalisés artificiellement. Les épaisseurs des deux premières sont de l'ordre de 1 à 2,5 μm (la deuxième étant plus épaisse). La troisième élaborée avec la solution la moins concentrée est, comme l'indiquait l'analyse IR, la moins épaisse (environ 400 nm) et la plus proche de l'application recherchée.

4.6 Étude du coût de fabrication des dépôts de ZnO à l'échelle laboratoire

4.6.1 Introduction

Il s'agit ici de prendre en compte tous les coûts qui interviennent dans la synthèse des dépôts par le procédé plasma basse puissance afin d'évaluer son aspect économique bien qu'il soit un prototype de laboratoire. Nous avons focalisé notre étude sur le réacteur horizontal. Les différents paramètres qui vont avoir un coût sur la synthèse sont les suivants :

- ∞ matière première (précurseurs)
- ∞ consommation d'énergie électrique + eau de refroidissement au niveau du générateur
- ∞ consommation en gaz plasmagène
- ∞ entretien courant de l'installation expérimentale (tube de verre et huile de pompe)
- ∞ Recuit thermique à 160°C pendant 2 h

4.6.2 Coût de la solution de précurseurs

Le coût des précurseurs achetés sous forme de poudre ou de solution chez divers fournisseurs tels que Sigma Aldrich ou VWR est rappelé ci-dessous :

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$, poudre : 0,054 € / g
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$, poudre : 0,094 € / g
- H_3BO_3 , solution aqueuse concentrée à 1000 mg/L: 0,057 € / mL

Pour préparer 250 ml de solution aqueuse avec une concentration de 0,01 mol/L en nitrate de zinc et un taux de dopage $\frac{\text{dopant}}{\text{dopant}+\text{Zn}} = 2 \%$, il faut 0,744 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et 0,019 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou 3,155 mL de H_3BO_3 . Il est ainsi possible de calculer le coût, d'une solution de nitrates de zinc, d'une solution dopant à l'aluminium et d'une autre dopant au bore, en € / ml :

- **Solution aqueuse Zn** : $0,744 \times 0,054 / 250 = \mathbf{0,00016 \text{ € / mL}}$
- **Solution aqueuse Zn + Al** : $(0,744 \times 0,054 + 0,019 \times 0,094) / 250 = \mathbf{0,00017 \text{ € / mL}}$
- **Solution aqueuse Zn + B** : $(0,744 \times 0,054 + 3,155 \times 0,057) / 250 = \mathbf{0,00088 \text{ € / mL}}$

D'après ces calculs, la solution au bore serait cinq fois plus chère que celle à l'aluminium. Cependant le coût des solutions est très bas, voire négligeable à l'échelle du laboratoire où la consommation du procédé est d'environ 5 mL de solution pour réaliser un dépôt après 10 cycles de 8 s sur une surface de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, soit :

- **0,0008 €** de solution pour un dépôt de i-ZnO
- **0,00085 €** pour un dépôt dopé Al
- **0,0044 €** pour un dépôt dopé B

4.6.3 Consommation du générateur en électricité et en eau

Nous avons tenu compte des différents bilans de matière et thermique réalisés au cours des dernières années sur le générateur. Dans des travaux précédents à cette thèse, les températures de l'eau de refroidissement du générateur ont été mesurées en sortie à l'aide d'un thermocouple dans les conditions suivantes :

- Gaz plasma (Ar, O₂, N₂): débits maximaux
- Tension = 2,5 kV
- Intensité = 0,55 A
- Soit une puissance fournie de 1375 W,
- Débit massique de l'eau $m_{eau} = 0,15 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$
- Capacité calorifique de l'eau $Cp_{eau} = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Les valeurs de température de l'eau obtenues sont :

Eau (générateur éteint) : $T_{eau\ 1} = 13,2 \text{ °C}$

Eau (générateur allumé) : $T_{eau\ 2} = 13,6 \text{ °C}$

Eau (générateur allumé, tension de 2,5 kV appliquée, plasma allumé) : $T_{eau\ 3} = 15,6 \text{ °C}$.

Lorsque la décharge plasma est appliquée, la température de l'eau de refroidissement augmente de $\Delta T = T_{eau\ 3} - T_{eau\ 2} = 2 \text{ °C}$. En employant cette valeur dans un calcul de calorimétrie, il est possible de déterminer la puissance dissipée dans l'eau P_{eau} lorsque la décharge plasma est allumée par le calcul suivant :

$$P_{eau} = m_{eau} \times Cp_{eau} \times \Delta T = 0,15 \times 4180 \times 2 = 1254 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \text{ soit } 1254 \text{ W}.$$

Dans ce cas-là, la puissance délivrée par le générateur est de 1375 W, donc plus de 90 % de cette puissance passe dans son eau de refroidissement, soit un rendement énergétique d'environ 10 %. Il était donc important de contrôler la puissance effective transmise au gaz et disponible pour allumer, maintenir la décharge et assurer la production des espèces oxydante qui vont transformer les nitrates en oxydes.

Dans nos conditions de fonctionnement optimisées (2,5 kV et 0,5 A), la puissance électrique fournie est égale à 1250 W et la puissance transmise à la décharge est donc égale à $2500 \times 0,5 \times 0,10 = 125$ W.

Les valeurs importantes qui vont intervenir dans le calcul des coûts sont résumées ci-dessous :

- **Puissance électrique nécessaire (avec 10 % de rendement) :**
1250 W pendant n cycles de **8 s**, soit une énergie de $n \times 2,78 \times 10^{-3}$ kW.h
1250 W pendant n cycles de **16 s**, soit une énergie de $n \times 5,56 \times 10^{-3}$ kW.h
- **Eau de refroidissement :** 0,15 kg / s soit **0,54 m³/h** et **$1,5 \times 10^{-4}$ m³/s**

4.6.4 Consommation en gaz plasmagène

Pour rappel, les débits maximaux des différents gaz plasmagènes utilisés sont résumés ci-dessous :

- Ar : 2679 mL / min ou **44,65 mL / s**
- N₂ : 117 mL / min ou **1,95 mL / s**
- O₂ : 110 mL / min ou **1,83 mL / s**

Les prix des différentes bouteilles de gaz sont rassemblés ici :

Ar : 10,5 m³ → 52,80 € soit **5,03 € / m³** ou **$5,03 \times 10^{-6}$ € / mL**

N₂ : 9,4 m³ → 25,90 € soit **2,76 € / m³** ou **$2,76 \times 10^{-6}$ € / mL**

O₂ : 10,6 m³ → 20,45 € soit **1,93 € / m³** ou **$1,93 \cdot 10^{-6}$ € / mL**

À partir de ces données nous pouvons déduire du coût pour chaque gaz selon le temps d'injection. Il suffit donc de multiplier le coût des gaz en € / mL par leur débit respectif, soit :

Ar : $5,03 \cdot 10^{-6} \times 44,65 = 2,25 \times 10^{-4}$ € / s

N₂ : $2,76 \cdot 10^{-6} \times 1,95 = 1,48 \times 10^{-6}$ € / s

O₂ : $1,93 \cdot 10^{-6} \times 1,83 = 3,54 \times 10^{-6}$ € / s

De plus dans les conditions utilisées pour l'élaboration de dépôts nous nous sommes dispensés de l'azote N₂ susceptible de favoriser la formation de NOx.

4.6.5 Entretien courant de l'installation

Pour le bon fonctionnement de l'installation, un entretien régulier est nécessaire. Après chaque dépôt réalisé des oxydes se forment aussi sur la paroi du réacteur créant ainsi d'autres

sites de nucléation lors des prochaines réalisations et donc une baisse de rendement matière sur le substrat. Il se peut que le réacteur puisse s'user sous l'effet du plasma, ainsi que lors de certaines manipulations accidentelles pouvant provoquer une casse (et donc prévoir un remplacement). Pour obtenir une baisse de pression efficace et régulière, il est aussi important d'entretenir la pompe à vide en changeant son huile.

Pour éliminer les oxydes sur la paroi, nous utilisons une grande éprouvette graduée de 2 L remplie d'une solution composée de 1/3 (≈ 600 mL) d'acide nitrique 60% et 2/3 d'eau. Nous laissons tremper le tube en verre au moins une demi-journée. La **solution de lavage** est changée deux fois par an. Sachant que 5 L de HNO_3 60 % coûtent environ 35 €, 600 mL valent 4,20 €, ce qui voudrait dire qu'en trois ans de recherche nous avons changé six fois cette solution pour un coût de 25,20 €, **soit 8,40 € / an.**

Le prix d'un tube en verre est de 22,50 €, cependant durant ces trois années de thèse nous avons su être précautionneux afin d'éviter toute casse possible d'où **le coût du changement de réacteur est resté à 0 €.**

Malgré cela nous n'avons pas pu nous dispenser de **l'entretien de la pompe.** Un filtrage de l'huile et l'ajout de 2 kg d'huile FOMBLIN par an coûtent **404 €.**

L'entretien de l'installation coûte au total $8,40 + 0 + 404 = \mathbf{412,40 \text{ € / an, soit } 0,047 \text{ € / h et } 1,306 \times 10^{-5} \text{ € / s}}$ sans problèmes majeurs. Cependant dans l'entretien annuel nous avons négligé la maintenance de certains dispositifs tels que l'électrovanne, les jauges à vide, les contrôleurs de pression et de température...

4.6.6 Cas du recuit thermique post dépôt

Le recuit thermique nous a démontré son effet sur la diminution de la résistivité de nos dépôts dopés. Nous nous intéressons à son coût afin de voir s'il a un fort impact économique sur la réalisation d'un dépôt dopé.

Le recuit se fait dans un four tubulaire dont la puissance est égale à 2,3 kW. La chauffe et le refroidissement sont de $50^\circ\text{C} / \text{h}$ et le plateau est à 160°C pendant 2 h. Il faut au four à peu près 3 h pour atteindre le plateau et on peut penser que la puissance est maximale durant cette étape. La puissance reste également maximale sur le plateau pendant 2 h et au refroidissement le four est à l'arrêt et la température chute de $50^\circ\text{C} / \text{h}$ pour atteindre 25°C .

La puissance électrique consommée par le four est donc égale à $5 \text{ h} \times 2,3 \text{ kW} = 11,5 \text{ kW.h}$. Actuellement le prix de base du kW.h TTC en France est de 0,1467 € [117] donc **un recuit coûte 1,69 €**.

4.6.7 Calcul du coût de fabrication des dépôts de ZnO dopés et non dopé

Le but étant d'élaborer une couche fenêtre à base de ZnO (i-ZnO/ZnO dopé), nous faisons un bilan sur les coûts de chaque couche selon le dopant choisi (Al ou B). Les conditions expérimentales communes pour la réalisation des dépôts sont les suivantes :

- Débit des gaz (Ar, O₂) au maximum
- Puissance électrique du générateur 1250 W

Le calcul des coûts pour la couche i-ZnO et celles dopées (Al ou B) ont été faits selon les conditions utilisées dans l'élaboration des cellules CIGS précédemment :

- ∞ Pour une couche de i-ZnO, nous avons donc pris en compte 15 cycles d'injection durant 8 s ce qui permet d'obtenir une couche épaisse d'environ 75 nm.
- ∞ Pour une couche de ZnO:Al ou de ZnO:B, nous avons pris en compte 40 cycles d'injection durant 16 s permettant l'obtention d'une épaisseur d'environ 384 nm. Le taux de dopage a été fixé à 2 %. Seules les solutions changent où, pour ZnO:Al, le dépôt se fait à partir d'un mélange de nitrates de zinc et d'aluminium, et pour ZnO:B, le dépôt se fait à partir d'un mélange de nitrates de zinc et d'acide borique.

Un recuit à 160°C pendant 2 h rentre aussi dans le calcul.

Le tableau 17 résume les données nécessaires au calcul des coûts de chaque type de dépôt et montre l'ensemble des coûts de chaque paramètre (précurseurs, énergie, eau de refroidissement, gaz, entretien, recuit) influant sur le prix de fabrication de la couche fenêtre.

	i-ZnO	ZnO:Al 2%	ZnO:B 2%
Temps d'un cycle (s)	8	16	
Nombres cycles n_{cy}	15	40	
Énergie consommée (kW.h)	$n_{cy} \times 2,78.10^{-3} =$ 0,0417	$n_{cy} \times 5,56.10^{-3} =$ 0,2224	
Eau consommée (m^3) $1,5 \times 10^{-4} m^3/s$	0,018	0,096	
Épaisseur (nm)	75	384	
Volume solution (mL)	7,5	40	
Coût en précurseurs	$0,00016 \text{ € / mL}$ 0,0012 €	$0,00017 \text{ € / mL}$ 0,0068 €	$0,00088 \text{ € / mL}$ 0,0352 €
Coût en énergie $0,1467 \text{ € / kW.h}$	0,0061 €	0,0326 €	
Coût en eau $1,76 \text{ € / m}^3$	0,0316 €	0,1689 €	
Coût du gaz Ar $2,25 \times 10^{-4} \text{ € / s}$	0,027 €	0,144 €	
Coût du gaz O₂ $3,54 \times 10^{-6} \text{ € / s}$	0,0004 €	0,0023 €	
Coût entretien $1,306 \times 10^{-5} \text{ € / s}$	0,0016 €	0,0084 €	
Recuit	-	1,69 €	
Coût sans recuit	0,0679 €	0,3630 €	0,3914 €
Coût total	0,0679 €	2,053 €	2,081 €

Tableau 17 : Ensemble des données nécessaires au calcul des coûts pour la réalisation des dépôts de i-ZnO, ZnO dopé Al et ZnO dopé B.

Nous pouvons observer clairement une grande différence de prix entre la couche de ZnO intrinsèque et les couches dopées. Les couches de ZnO:Al et ZnO:B, sans recuit, coûtent respectivement 0,3630 € et 0,3914 €, ce qui est environ cinq fois plus cher que pour une couche de i-ZnO coûtant 0,0679 €. Cela est surtout dû au fait que les couches dopées doivent être plus épaisses et donc prennent plus de temps, par conséquent consomment plus de précurseurs, d'énergie, d'eau, de gaz et demandent plus d'entretien.

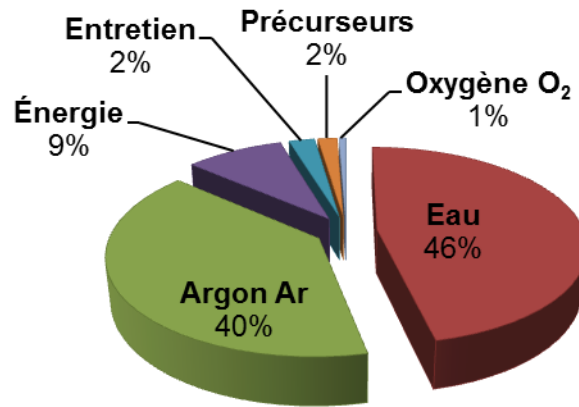


Figure 118 : Secteurs montrant la répartition des coûts qui interviennent dans l'élaboration d'un dépôt de i-ZnO.

La figure 118 rapporte la répartition des coûts en pourcentage selon le secteur de dépense concernant l'élaboration d'un dépôt de i-ZnO. Nous constatons que l'eau de refroidissement prend 46 % des dépenses, suivie par la consommation en argon avec 40 % et l'énergie utilisée pour allumer la décharge avec 9 %. L'entretien du réacteur et les consommations en solution de précurseurs et en oxygène ne représentent que 4 % du budget total.

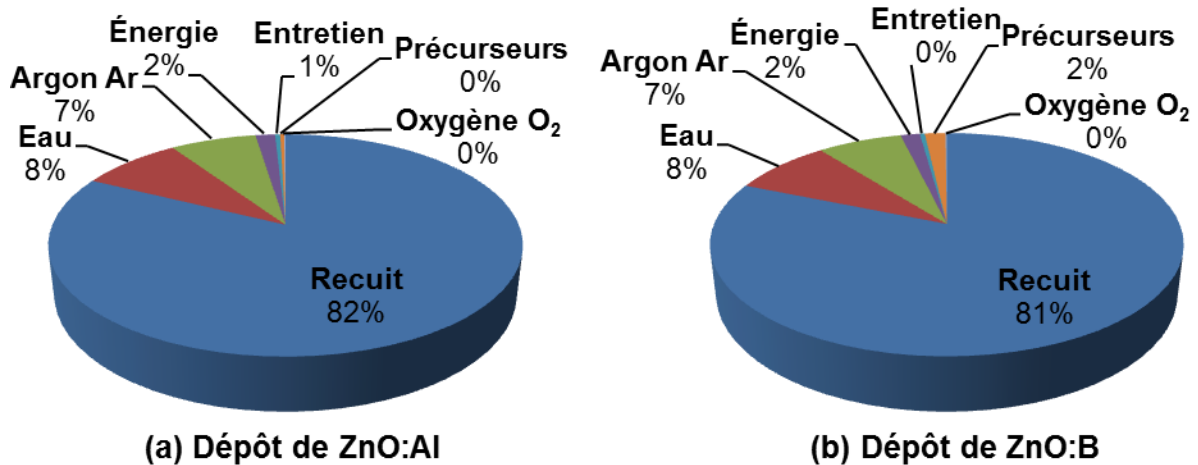


Figure 119 : Secteurs montrant la répartition des coûts qui interviennent dans l'élaboration (a) d'un dépôt de ZnO:Al et (b) d'un dépôt de ZnO:B.

La figure 120 présente cette fois-ci la répartition des coûts en pourcentage concernant les dépôts de ZnO:Al (figure 119a) et ZnO:B (figure 119b). Dans ce cas-là, le recuit est pris en compte. Nous observons donc que le recuit représente, pour chacun des dépôts, plus de 80 % des dépenses. L'ajout du recuit (1,69 €) sur les couches de ZnO:Al et ZnO:B élève leur prix

respectifs à 2,053 € et 2,081 €, ce qui ramène à obtenir des couches dopées cinq fois plus chères que celles sans recuit.

Bien que l'eau de refroidissement et la consommation en argon ne soient pas négligeables, nous constatons que le choix des précurseurs peut être un facteur de dépense. Le bore est plus onéreux que l'aluminium ce qui peut amener à faire des compromis entre l'efficacité de la future cellule solaire et son prix.

Les couches fenêtres i-ZnO/ZnO:Al et i-ZnO/ZnO:B, par procédé plasma basse puissance, coûtent respectivement $0,0679 + 2,053 = \mathbf{2,1209 \text{ €}}$ et $0,0679 + 2,081 = \mathbf{2,1489 \text{ €}}$. Ces prix correspondent aux prix de dépôts réalisés sur un substrat dont les dimensions présente une surface de $2,5 \times 2,5 = 6,25 \text{ cm}^2$. Il est alors possible de relier le coût du dépôt à la surface recouverte, soit :

- **i-ZnO/ZnO:Al : 0,3393 € / cm² (recuit compris)**
- **i-ZnO/ZnO:B : 0,3438 € / cm² (recuit compris)**

Ces prix concernent des cellules dont les dimensions suffisent pour être placées dans le même four tubulaire de puissance 2,3 kW. Il faudrait travailler avec un grand four acceptant des cellules (cm²), modules (dm²) ou panneaux (m²). De plus si la puissance de ce grand four est aussi de 2,3 kW, le temps de chauffe sera plus long à cause de la surface de l'élément chauffant et le volume du four à chauffer afin d'avoir une température de recuit homogène. Pour raccourcir ce temps de chauffe, il faudrait augmenter la puissance du four. Cependant, dans tous les cas, la facture d'électricité augmentera.

Par conséquent, il est plus judicieux de calculer le prix de nos couches fenêtres selon la surface sans prendre en compte le recuit, ce qui, au final, concerne uniquement le procédé LPPR, soit :

- **i-ZnO/ZnO:Al : 0,0689 € / cm² (sans recuit)**
- **i-ZnO/ZnO:B : 0,0734 € / cm² (sans recuit)**

À partir de ces valeurs, nous pouvons évaluer le coût de fabrication d'une couche fenêtre dopée Al réalisée par le réacteur LPPR sur un panneau photovoltaïque de 1 m² :

$$\text{€}_{\text{panneau}} = 0,0689 \times 1,6 \cdot 10^4 = 1102 \text{ €}$$

Ce prix est trop élevé pour une simple couche fenêtre, supposant qu'un panneau de 1,6 m² coûte environ 399 € [118]. Cependant le prix selon la surface est faussé par le fait de réfléchir avec la surface du substrat utilisé. Le prix potentiel doit être calculé en fonction de la section

du tube en verre à travers laquelle les gaz et gouttelettes circulent dans le réacteur. Le diamètre du tube est d'environ 7 cm, soit une section de $\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 = \pi \left(\frac{7}{2}\right)^2 = 38,48 \text{ cm}^2$. En arrondissant à 38 cm^2 , nous obtenons finalement les prix suivants :

- **i-ZnO/ZnO:Al : 0,0113 € / cm²**
- **i-ZnO/ZnO:B : 0,0120 € / cm²**

Le prix de la couche fenêtre dopé Al pour un panneau de $1,6 \text{ m}^2$ coûterait maintenant, $\text{€panneau} = 0,0113 \times 1,6 \cdot 10^4 = 180,80 \text{ €}$, ce qui correspondrait à 45 % du prix du panneau.

4.6.8 Conclusion

Le chiffrage des coûts d'élaboration de dépôts de ZnO dans le réacteur horizontal a été réalisé. Parmi les critères de dépense sélectionnés pour le calcul du coût de fabrication nous avons constaté que la consommation en eau de refroidissement et d'argon prennent une partie des dépenses, mais surtout que la nécessité d'un recuit multiplie par six ces dépenses. Nous avons vu aussi une différence au niveau du choix des précurseurs (le bore étant plus cher que l'aluminium). Cependant d'autres foyers de consommation peuvent entrer dans le calcul et augmenter la note de frais.

En simplifiant les paramètres influant sur le coût de fabrication nous avons pu estimer des prix à l'échelle d'un panneau photovoltaïque classique que l'on peut trouver sur le marché. Bien que le réacteur LPPR soit un procédé expérimental encore qu'à l'échelle du laboratoire, la valeur des prix ne sont pas représentatifs à l'échelle industrielle, mais sont encourageants pour la suite logique d'une mise en place en scale-up. Cependant les changements de dimension modifieront inéluctablement les coûts, voire les baisser car la rapidité et la basse consommation en énergie du procédé seront toujours d'actualité.

L'intérêt de ces travaux a été de développer un procédé compétitif par rapport à d'autres procédés tels que la pulvérisation cathodique. Il serait intéressant par la suite de faire une comparaison des coûts avec la pulvérisation cathodique de laboratoire utilisée pour réaliser les couches fenêtres standards pour les cellules CIGS à l'IRDEP. De cette façon nous pourrions vraiment évaluer l'intérêt économique de notre procédé plasma basse puissance.

4.7 Conclusion du chapitre IV

Ce chapitre traduit bien le côté exploratoire du sujet. En commençant par présenter les différentes études sur l'optimisation des paramètres, en passant par les différentes méthodes utilisées pour essayer d'activer le dopage, en réalisant des cellules solaires permettant

d'évaluer la qualité des couches réalisées par une étude de leur performance, en testant le pré-pilote et finalement en concluant sur une estimation du coût de production des couches fenêtre par le procédé LPPR, nous avons pu déterminer les différents verrous encore fermés de cette thèse.

L'étude paramétrique a permis de découvrir l'influence de la concentration sur la transparence des couches et donc fixer une concentration standard de 0,01 mol/L en nitrates de zinc. Nous avons pu fixer une durée limite d'exposition au plasma permettant de contrôler la température du substrat. Sans cela nous n'aurions pas pu avancer dans l'élaboration des cellules solaires. Nous avons aussi mis en avant le caractère thermosensible du ZnO qui, à haute température, semble se fragiliser. Dans cette condition, la manière dont le procédé injecte les gaz et précurseur possède un effet néfaste au point de détériorer la surface du dépôt et donc de perdre en rendement matière. Nous avons corrélé l'effet de la composition des gaz plasmagènes et la puissance permettant de générer le plasma. Du point de vue des mesures IR, nous sommes arrivés à déterminer une condition optimale pour la réalisation de dépôt de ZnO. Cependant cela ne suffit pas pour ce qui concerne la globalité car il faut prendre en compte la transparence et surtout la conductivité afin de voir si, vraiment, la présence des traces de nitrates et d'eau interfère sur ces propriétés. Il sera donc important de faire cette même étude paramétrique en fonction des mesures de transmittance et de résistivité. Ainsi que pour les mesure en DRX afin de voir les effets des gaz et de la puissance sur la cristallinité. Mais cela ne nous a pas empêché de remettre en question le système d'injection qui semble être l'une des principales causes à l'irrégularité des résultats et des performances. Il faudrait songer à investir sur un système d'injection plus sophistiqué, soit plus onéreux, mais le rapport qualité/prix du procédé n'en sera que mieux portant.

L'étude du dopage reste inachevée. La nécessité d'un recuit pour les couches « dopées » se fait ressentir mais n'est pas systématique. Découvrir ce qui se passe durant l'interaction des gouttelettes dans le plasma est la clé, ainsi que l'état physique des gouttes lors de l'impact sur le substrat.

L'élaboration de cellules solaires nous a permis de valider l'efficacité du i-ZnO réalisé par procédé LPPR. Nous avons pu obtenir des cellules atteignant des rendements de 14% ce qui est très prometteur dans le monde de la recherche dans le photovoltaïque. Cependant cela nous a confirmé le problème majeur du dopage et donc l'invalidité actuelle du procédé à réaliser des couches fenêtres entièrement par procédé plasma basse puissance.

Les tests sur le pré-pilote montrent aussi cette immaturité sur la maîtrise du procédé. Nous obtenons des couches homogènes en utilisant des solutions faiblement concentrées mais la formation de petits grains d'alumine nous rappelle le problème du dopage au sein des dépôts. Le bilan économique montre l'intérêt du procédé autre que scientifique. Nos couches fenêtres sur des cellules de dimension $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ coûtent entre 0,43 € et 0,46 € sans faire de recuit. Sinon, avec le recuit nous pouvons atteindre des coûts élevés de 2,12 € à 2,15 €. L'utilisation d'un recuit augmente le coût de fabrication, c'est pourquoi il est important de comprendre le mécanisme du dopage par notre procédé afin de pouvoir se dispenser du recuit. Et cette partie résolue, il sera important de refaire une étude de coût en faisant une comparaison plus approfondie avec les autres procédés utilisés dans les laboratoires ou en industrie afin de vérifier la compétitivité économique de notre procédé plasma basse puissance. Nous allons finalement pouvoir réfléchir aux conclusions et perspectives à entreprendre pour la suite de ce projet de recherche.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'optimiser un nouveau procédé plasma basse puissance pour l'élaboration de couches fenêtres à base de ZnO dopé et non dopé pour les cellules photovoltaïques de type CIGS. Les particularités du procédé sont l'utilisation de la technologie plasma froid et le fait de réaliser très rapidement des couches simplement à partir d'une solution aqueuse de précurseurs non toxiques. Nous avons apporté des modifications qui ont conduit à une meilleure compréhension du réacteur et à une amélioration du fonctionnement. Nous avons donc réalisé des couches minces d'oxydes de zinc, d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, cristallines, transparentes et homogènes. De plus nous avons réalisé des cellules solaires présentant des rendements très encourageant à l'échelle laboratoire.

En premier lieu l'optimisation du réacteur fut la partie la plus importante et qui a duré tout au long de ces 3 ans de travaux expérimentaux. De toutes les composantes du réacteur, c'est le système d'injection, la base du fonctionnement du réacteur, qui a connu le plus de modifications. Nous avons amélioré le rendement matière de l'injection entraînant une augmentation de la vitesse de dépôt à une moyenne de 0,6 nm/s. Nous avons minimisé les pertes de matières et par conséquent les pertes d'énergie.

L'étude de la chimie du plasma nous a permis de déterminer quelles étaient les espèces oxydantes à l'origine de la formation de l'oxyde de zinc sur le substrat. La décharge permet la dissociation du gaz dioxygène O_2 et de l'eau H_2O venant de la solution injectée, pour former des oxygènes atomiques O et des radicaux hydroxydes OH^\bullet . Ces espèces vont ensuite interagir avec le zinc Zn pour former le ZnO sur le substrat. Nous avons pu conclure que le réacteur était approprié à l'élaboration de dépôts de ZnO , que ce soit chimiquement et thermiquement, grâce à la mesure des températures électronique et du gaz dans le plasma.

L'étude de l'hydrodynamique du réacteur nous a permis de comprendre les mécanismes réactionnels dans le réacteur. Grâce à l'anémométrie laser nous avons pu déterminer la vitesse des gouttelettes entrant dans le réacteur ce qui est une part important de la compréhension du fonctionnement du procédé. Les gouttes entrent dans le réacteur, en moyenne avec une vitesse de 200 m/s et peuvent atteindre 300 m/s, ce qui se rapproche de la vitesse du son dans l'air. Connaissant cette donnée et mesurant les variations de pression et de température, nous avons pu modéliser le réacteur afin de visualiser les champs de vitesse, de pression et de température lors de l'injection dans le réacteur. À partir de ces données, nous avons pu simuler le réacteur afin de comprendre et déterminer le mécanisme réactionnel du procédé. Nous pouvons savoir

dans quel état physique sont les gouttelettes, à quel moment et quelle position elles seront dans un état physique spécifique et comment contrôler l'état physique des gouttelettes. La modélisation a montré que des gouttelettes présentant un diamètre $> 35 \mu\text{m}$ impactent le substrat à l'état liquide/gel. Par contre si elles sont plus petites, elles arrivent à coup sûr à l'état solide et peuvent induire une abrasion de la couche à cause du fait de leur vitesse importante. Durant ce travail, nous n'avons jamais pu observer de tels processus qui montrent que les gouttelettes injectées ont un diamètre aux alentours de $40 \mu\text{m}$. Néanmoins il serait intéressant de connaître la taille des gouttes entrant dans le réacteur pour confirmer ces hypothèses.

Nous avons vérifié la faisabilité des dépôts de ZnO par le réacteur LPPR. L'étude paramétrique nous a permis d'observer ce qui influe sur la qualité des dépôts tels que la concentration en nitrates de zinc, fixée à $0,01 \text{ mol/L}$, la durée limite d'exposition au plasma, estimée à 50 s , la composition des gaz plasmagènes (Ar, O_2), la puissance du générateur fournie au spires, à 1250 W dont 125 W pour générer le plasma. Cependant l'étude du dopage reste un verrou à cette thèse malgré les différentes méthodes entreprises. Seul l'effet du recuit a permis d'observer une baisse de la résistivité sur les dépôts cependant c'est un foyer de dépense important comme nous l'a montré l'étude de coûts. En parallèle, nous avons réalisé de cellules solaires qui nous ont permis de valider l'application du procédé pour l'élaboration de couches minces de i-ZnO dont les rendements de conversion sont très encourageants (14%). Malgré une tentative de couche fenêtre entièrement par le procédé plasma basse puissance, nous n'avons pas validé l'application du procédé pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopé N. Par contre les tests sur le pré-pilote nous ont montré que la faisabilité de l'oxyde de zinc par le réacteur LPPR était bien vérifiée, cependant le changement de dimension, du procédé de laboratoire en pré-pilote industriel, demande finalement un autre travail d'optimisation des paramètres. Et dans le but d'estimer la compétitivité de notre procédé à l'échelle industrielle, l'étude de coût nous a sensibilisés sur les différents foyers de consommations d'énergie, d'eau, de gaz, de précurseurs, de temps. Mis à part ces foyers de dépense, le coût de fabrication dépend principalement de la taille des échantillons. Dans la configuration actuelle, le réacteur ne semble pas rentable, mais il est encore loin d'être optimisé à 100% . C'est pourquoi il est intéressant d'optimiser encore plus ce procédé afin de se dispenser des sources d'ennuis budgétaires tels que le recuit, qui représente au final plus de 80% du coût de fabrication lorsqu'il en est nécessaire, ou la surface de dépôt, car dans les

conditions où nous sommes nous réalisons des cellules de $2,5 \times 2,5 = 6,25 \text{ cm}^2$ alors que l'on pourrait élargir la surface à 38 cm^2 (un peu moins de la section du tube en verre).

Cette étude est un point de départ dans le développement et l'optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt d'oxyde de zinc à propriétés photovoltaïques. Avec toutes ces conclusions et observations, plusieurs perspectives se présentent :

- ∞ Tout d'abord il sera important d'optimiser au maximum le système d'injection afin de maîtriser le rendement matière, la qualité de la nébulisation tout en gardant une certaine flexibilité. Il est fort probable que le problème d'irrégularité des résultats durant ces trois ans de thèse vienne du système d'injection. Il faudrait développer un dispositif qui pourrait garder un niveau de solution constant afin d'avoir la même densité et qualité de nébulisation. De plus il serait intéressant de contrôler la taille des gouttes injectées en modifiant la fréquence des ultrasons générés afin de prévenir tout processus d'abrasion. Bien-sûr faire en sorte qu'il y ait « zéro » perte de matière avec un système de recyclage afin de récupérer chaque goutte sur les parois du dispositif. Cela entraînerait sûrement une augmentation de la vitesse de dépôt.
- ∞ Après la mise en place d'un système d'injection sophistiqué, il sera possible de faire une meilleure étude paramétrique en sachant que les conditions opératoires soient réellement identiques.
- ∞ Ensuite vient la problématique du dopage. Il faudra faire de grandes investigations sur les causes de la difficulté à doper. Savoir situer l'origine du mal : se trouverait-il dans la solution aqueuse de précurseurs où des mécanismes mystérieux se produisent (complexation, forces de Van der Waals, gêne stérique, influence du pH, caractère oxydant/réducteur de certains ions,...) ? serait-ce la vitesse d'injection (temps de séjour trop court dans la décharge plasma, impact trop violent sur le substrat,...) ? serait-ce l'état physique des gouttelettes ? la composition des gaz (excès d'oxygène), la pression et/la température de travail ? dans le plasma ? la position du substrat dans le plasma (le plasma étant un milieu conducteur ferait partir à la masse les porteurs de charge du matériau,...) ? la méthode d'injection (de façon alternée en faisant jouer l'effet de diffusion,...) ?
- ∞ Aussi la modélisation et simulation seraient judicieuses d'être retravaillée afin d'appuyer les nouvelles hypothèses de mécanisme.

- ∞ Et finalement, il serait pratique d'agrandir la chambre de réaction (tube en verre) afin de pouvoir au moins faire des dépôts sur des modules photovoltaïques et ce qui permettrait de pouvoir faire plusieurs échantillons dans exactement les mêmes conditions.

Ce travail a été mené durant les 3 années de contrats et nous avons pu éclaircir certains points et atteindre certains objectifs. Cependant il est clair que ce travail annonce de futurs projets que ce soit dans le domaine du photovoltaïque (ou autres comme les batteries). Les secteurs en développement seront toujours demandeur de nouveaux procédés de dépôt rapide, peu consommateur en énergie, efficace et flexible.

*Chaque question a sa réponse, elles s'enchaînent,
Si tu ne vois pas la réponse, cela ne veut pas dire qu'il n'y en a pas,
Comme un chat noir dans la nuit, c'est une question de mise en forme,
Donc ne te fie pas qu'à ce que tu vois,
Remets-toi en question,
Car certaines certitudes ne sont que temporaires.*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] The Olympic Museum Educational and Cultural Services, *The olympic flame and the torch relay*. IOC, The Olympic Museum, Lausanne 3rd edition, 2013.
- [2] Georges-Louis Leclerc, Comte de Buffon, *Mémoires de mathématique et de physique, tirés des registres de l'Académie Royale des Sciences - Invention de miroirs ardents, pour brusler à une grande distance, imprimé en 1751*. 1747.
- [3] A. Einstein, « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt », *Annalen der Physik*, vol. 322, n° 6, p. 132-148, 1905.
- [4] « The Nobel Prize in Physics 1921. » [En ligne]. Disponible sur: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/.
- [5] BP, « BP Statistical Review of World Energy. » juin-2015.
- [6] NREL (NationalRenewable Energy Laboratory), « Best Research-Cell Efficiencies », 2015. .
- [7] Soitec, CEA-Leti, et Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, « New world record for solar cell efficiency at 46%. » 2014.
- [8] A. B. Cristóbal López, A. Martí Vega, et A. Luque López, Éd., *Next Generation of Photovoltaics*, vol. 165. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [9] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, et M. Powalla, « Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7% », *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 9, n° 1, p. 28-31, janv. 2015.
- [10] « Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6% », *Applied Physics Letters*, vol. 106, n° 21, p. 213902, mai 2015.
- [11] A. Ricaud, *Modules Photovoltaïques - Filières technologiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [12] M.-D. Gerngroß et J. Reverej, « CIS/CIGS based Thin-film solar cells », Faculty of Engineering University of Kiel, 2008.

- [13] C. Bugot, N. Schneider, M. Jubault, D. Lincot, et F. Donsanti, « Temperature effect on zinc oxysulfide-Zn(O,S) films synthesized by atomic layer deposition for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 33, n° 1, p. 01A151, janv. 2015.
- [14] S. Merdes, F. Ziem, T. Lavrenko, T. Walter, I. Lauermann, M. Klingsporn, S. Schmidt, F. Hergert, et R. Schlatmann, « Above 16% efficient sequentially grown CIG(S,Se)₂-based solar cells with atomic layer deposited Zn(O,S) buffers », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, n° 11, p. 1493-1500, nov. 2015.
- [15] S. Siebentritt, « Alternative buffers for chalcopyrite solar cells », *Solar Energy*, vol. 77, n° 6, p. 767-775, déc. 2004.
- [16] J. Posada, M. Jubault, A. Bousquet, E. Tomasella, et D. Lincot, « In-situ optical emission spectroscopy for a better control of hybrid sputtering/evaporation process for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ layers », *Thin Solid Films*, vol. 582, p. 279-283, mai 2015.
- [17] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, et M. Powalla, « New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20% », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, n° 7, p. 894-897, nov. 2011.
- [18] M. A. Contreras, M. J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, et K. Ramanathan, « Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 403-404, p. 204-211, févr. 2002.
- [19] D. Herrmann, P. Kratzert, S. Weeke, M. Zimmer, J. Djordjevic-Reiss, R. Hunger, P. Lindberg, E. Wallin, O. Lundberg, et L. Stolt, « CIGS module manufacturing with high deposition rates and efficiencies », 2014, p. 2775-2777.
- [20] K. Kushiya, « Current Status and Future Prospect of Solar Frontier K.K. », présenté à IW-CIGSTech 5, Berlin, Allemagne, 2014.
- [21] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, et M. Powalla, « Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8% », *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 219-222, mars 2014.
- [22] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, et

- A. N. Tiwari, « Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells », *Nature Materials*, vol. 12, n° 12, p. 1107-1111, nov. 2013.
- [23] A. Banerjee, C. Ghosh, et K. Chattopadhyay, « Effect of excess oxygen on the electrical properties of transparent p-type conducting CuAlO thin films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, n° 1, p. 75-83, oct. 2005.
- [24] S. Ibuki, H. Yanagi, K. Ueda, H. Kawazoe, et H. Hosono, « Preparation of n-type conductive transparent thin films of AgInO₂:Sn with delafossite-type structure by pulsed laser deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 88, n° 5, p. 3067, 2000.
- [25] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, et X. Wu, « Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄ », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, n° 6, p. 2646, 2000.
- [26] A. A. Dakhel, « Transparent conducting properties of samarium-doped CdO », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 475, n° 1-2, p. 51-54, mai 2009.
- [27] M. Zaien, N. M. Ahmed, et Z. Hassan, « Growth of cadmium oxide nanorods by vapor transport », *Chalcogenide Letters*, vol. 9, n° 3, p. 115-119, 2012.
- [28] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, et X. Wu, « Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄ », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, n° 6, p. 2646, 2000.
- [29] H. Khallaf, C.-T. Chen, L.-B. Chang, O. Lupan, A. Dutta, H. Heinrich, F. Haque, E. del Barco, et L. Chow, « Chemical bath deposition of SnO₂ and Cd₂SnO₄ thin films », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 16, p. 6069-6074, juin 2012.
- [30] R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck, J. H. Marshall, et D. H. Rapkine, « GaInO₃: A new transparent conducting oxide », *Applied Physics Letters*, vol. 64, n° 16, p. 2071, 1994.
- [31] C. E. Knapp, A. Kafizas, I. P. Parkin, et C. J. Carmalt, « The use of combinatorial aerosol-assisted chemical vapour deposition for the formation of gallium-indium-oxide thin films », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 34, p. 12644, 2011.

- [32] M. Yang, J. Feng, G. Li, et Q. Zhang, « Tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films with high transmittance in near-infrared region », *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 15, p. 3474-3477, juill. 2008.
- [33] Z. Song, Q. Fu, L. Li, L. Li, Y. An, et Y. Wang, « Ti-doped In_2O_3 transparent conductive thin films with high transmittance and low resistivity », *Optica Applicata*, vol. 40, n° 4, 2010.
- [34] D. H. O'Neil, V. L. Kuznetsov, R. M. J. Jacobs, M. O. Jones, et P. P. Edwards, « Structural, optical and electrical properties of $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ films prepared by pulsed laser deposition », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 123, n° 1, p. 152-159, sept. 2010.
- [35] N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, T. Hashimoto, et H. Kawazoe, « New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity, MgIn_2O_4 », *Applied Physics Letters*, vol. 61, n° 16, p. 1954, 1992.
- [36] K. Biswas et U. V. Varadaraju, « High temperature thermopower and electrical resistivity studies in the transparent conducting oxide Sn doped MgIn_2O_4 », *Materials Research Bulletin*, vol. 45, n° 5, p. 659-662, mai 2010.
- [37] C.-Y. Lo, C.-L. Hsu, Q.-X. Yu, H.-Y. Lee, et C.-T. Lee, « Investigation of transparent and conductive undoped $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_{5-x}$ films deposited on n-type GaN layers », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 1, p. 274, 2002.
- [38] J. . Perkins, J. . del Cueto, J. . Alleman, C. Warmsingh, B. . Keyes, L. . Gedvilas, P. . Parilla, B. To, D. . Readey, et D. . Ginley, « Combinatorial studies of Zn-Al-O and Zn-Sn-O transparent conducting oxide thin films », *Thin Solid Films*, vol. 411, n° 1, p. 152-160, mai 2002.
- [39] M. Nolan, « Defects in Cu_2O , CuAlO_2 and SrCu_2O_2 transparent conducting oxides », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 22, p. 8130-8135, sept. 2008.
- [40] G. Li, X. Zhu, H. Lei, H. Jiang, W. Song, Z. Yang, J. Dai, Y. Sun, X. Pan, et S. Dai, « Preparation and characterization of CuAlO_2 transparent thin films prepared by chemical solution deposition method », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 53, n° 3, p. 641-646, janv. 2010.
- [41] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, et M. Hirano, « Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on

- sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, n° 3, p. 1790, 2001.
- [42] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, et H. Hosono, « Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO_2 with delafossite structure », *Applied Physics Letters*, vol. 78, n° 11, p. 1583, 2001.
- [43] R. Manoj, M. Nisha, K. A. Vanaja, et M. K. Jayaraj, « Effect of oxygen intercalation on properties of sputtered CuYO_2 for potential use as p-type transparent conducting films », *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, n° 1, p. 49–53, 2008.
- [44] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, et H. Hosono, « Transparent p-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 17, p. 2701, 2000.
- [45] H. Sato, T. Minami, S. Takata, et T. Yamada, « Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 236, n° 1-2, p. 27-31, déc. 1993.
- [46] A. Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, 2007.
- [47] Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, et J. Qiu, « Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 90, n° 15, p. 153510, 2007.
- [48] *Semiconducting transparent thin films*. Bristol [England] ; Philadelphia, PA: Institute of Physics Pub, 1995.
- [49] V. Srikant et D. R. Clarke, « On the optical band gap of zinc oxide », *Journal of Applied Physics*, vol. 83, n° 10, p. 5447, 1998.
- [50] J. Song, I.-J. Park, K.-H. Yoon, W.-Y. Cho, et K.-S. Lim, « Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Method », *Journal of Korean Physical Society*, vol. 29, n° 2, p. 219-224, 1996.
- [51] E. Baur et J. Tobler, « Brennstoffketten », *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 39, n° 3, p. 169–180, 1933.
- [52] X. Chen, Q. Lin, J. Ni, D. Zhang, J. Sun, Y. Zhao, et X. Geng, « Textured surface boron-doped ZnO transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate

- substrates for Si-based thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 4, p. 1263-1267, déc. 2011.
- [53] C.-F. Yu, S.-H. Chen, S.-J. Sun, et H. Chou, « Influence of the grain boundary barrier height on the electrical properties of Gallium doped ZnO thin films », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 15, p. 6498-6502, mai 2011.
- [54] K. M. Chang, S. H. Huang, C. J. Wu, C. C. Chang, W. L. Lin, W. C. Chen, C. W. Chi, et J. W. Lin, « Transparent conductive indium-doped zinc oxide films prepared by atmospheric pressure plasma jet », *Thin Solid Films*, 2011.
- [55] Y. Lv, Y. Dai, K. Yang, Z. Zhang, W. Wei, M. Guo, et B. Huang, « Density functional investigation of structural, electronic and optical properties of Ge-doped ZnO », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, n° 20, p. 3926-3930, oct. 2011.
- [56] Y. Hagiwara, T. Nakada, et A. Kunioka, « Improved Jsc in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, n° 1-4, p. 267-271, mars 2001.
- [57] T. Kobayashi, K. Yamauchi, et T. Nakada, « Comparison of cell performance of ZnS(O,OH)/CIGS solar cells with UV-assisted MOCVD-ZnO:B and sputter-deposited ZnO:Al window layers », 2012, p. 1-6.
- [58] C.-L. Yeh, H.-R. Hsu, S.-H. Chen, et Y. Liu, « Near infrared enhancement in CIGS-based solar cells utilizing a ZnO:H window layer », *Optics Express*, vol. 20, n° S6, p. A806, nov. 2012.
- [59] J. Rousset, E. Saucedo, K. Herz, et D. Lincot, « High efficiency CIGS based solar cells with electrodeposited ZnO:Cl as transparent conducting oxide front contact », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, n° 5, p. 537-546, août 2011.
- [60] F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatot, L. Lombez, M. Paire, S. Borensztajn, C. Broussillou, P. P. Grand, S. Jaime, D. Lincot, et J. Rousset, « Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell », *Scientific Reports*, vol. 5, p. 8961, mars 2015.
- [61] J. Zhao, K.-H. Dahmen, H. O. Marcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, et C. R. Kannewurf, « Organometallic chemical vapor deposition of high Tc superconducting films using a volatile, fluorocarbon-based precursor », *Applied Physics Letters*, vol. 53, n° 18, p. 1750, 1988.

- [62] R. S. Gaikwad, G. R. Patil, B. N. Pawar, R. S. Mane, et S.-H. Han, « Liquefied petroleum gas sensing properties of sprayed nanocrystalline zinc oxide thin films », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 189, p. 339-343, janv. 2013.
- [63] S. Fay, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », 2003.
- [64] T. J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T. P. Alexander, D. R. Uhlmann, J. T. Dawley, et B. J. J. Zelinski, « Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films », *Integrated Ferroelectrics*, vol. 17, n° 1-4, p. 339-347, 1997.
- [65] X. Wang, J. Song, J. Liu, et Z. L. Wang, « Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves », *Science*, vol. 316, n° 5821, p. 102-105, avr. 2007.
- [66] Y. Qin, X. Wang, et Z. L. Wang, « Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging », *Nature*, vol. 451, n° 7180, p. 809-813, févr. 2008.
- [67] I. Ozerov, D. Nelson, A. . Bulgakov, W. Marine, et M. Sentis, « Synthesis and laser processing of ZnO nanocrystalline thin films », *Applied Surface Science*, vol. 212-213, p. 349-352, mai 2003.
- [68] C. Klingshirn, « ZnO: Material, Physics and Applications », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 6, p. 782-803, avr. 2007.
- [69] U. Rau et M. Schmidt, « Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation », *Thin Solid Films*, vol. 387, n° 1-2, p. 141-146, mai 2001.
- [70] K. Lin et P. Tsai, « Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol–gel method for solar cells », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, n° 1, p. 81-87, avr. 2007.
- [71] Z. R. Khan, M. S. Khan, M. Zulfequar, et M. S. Khan, « Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method », *Strain (ϵ)*, vol. 500, p. 2, 2011.
- [72] Y. Caglar, M. Caglar, et S. Ilican, « Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO:Al films », *Current Applied Physics*, vol. 12, n° 3, p. 963-968, mai 2012.

- [73] J. Li, J. Xu, Q. Xu, et G. Fang, « Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol–gel process », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 542, p. 151-156, nov. 2012.
- [74] H. Ishizaki, M. Imaizumi, S. Matsuda, M. Izaki, et T. Ito, « Incorporation of boron in ZnO film from an aqueous solution containing zinc nitrate and dimethylamine-borane by electrochemical reaction », *Thin Solid Films*, vol. 411, n° 1, p. 65-68, mai 2002.
- [75] J. C. Chang, J. W. Guo, T. P. Hsieh, M. R. Yang, D. W. Chiou, H. T. Cheng, C. L. Yeh, C. C. Li, et S. Y. Chu, « Effects of Substrate Temperature on the Properties of Transparent Conducting AZO Thin Films and CIGS Solar Cells », *Surface and Coatings Technology*, 2012.
- [76] A. Favier, D. Muñoz, S. Martín de Nicolás, et P.-J. Ribeyron, « Boron-doped zinc oxide layers grown by metal-organic CVD for silicon heterojunction solar cells applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n° 4, p. 1057-1061, avr. 2011.
- [77] A. Illiberi, B. Kniknie, J. van Deelen, H. L. A. H. Steijvers, D. Habets, P. J. P. M. Simons, A. C. Janssen, et E. H. A. Beckers, « Industrial high-rate (~14nm/s) deposition of low resistive and transparent ZnO_x:Al films on glass », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n° 7, p. 1955-1959, juill. 2011.
- [78] B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, et O. Yamase, « MOCVD-ZnO windows for 30cm×30cm CIGS-based modules », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, n° 1-2, p. 179-184, janv. 2003.
- [79] B. J. Lokhande, P. S. Patil, et M. D. Uplane, « Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 302, p. 59–63, 2001.
- [80] M. Kaid et A. Ashour, « Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique », *Applied surface science*, vol. 253, n° 6, p. 3029–3033, 2007.
- [81] S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, T. Koehler, C. Camus, M. Lux-Steiner, et C.-H. Fischer, « A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 7, p. 2309-2311, févr. 2009.
- [82] M. Gabás, N. Barrett, J. Ramos-Barrado, S. Gota, T. Rojas, et M. López-Escalante, « Chemical and electronic interface structure of spray pyrolysis deposited undoped and

- Al-doped ZnO thin films on a commercial Cz-Si solar cell substrate », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 8, p. 1356–1365, 2009.
- [83] A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, J. Perrenoud, C. M. Fella, Y. E. Romanyuk, et A. N. Tiwari, « Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, mars 2012.
- [84] B. Sang, A. Yamada, et M. Konagai, « Growth of boron-doped ZnO thin films by atomic layer deposition », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 49, n° 1-4, p. 19-26, déc. 1997.
- [85] Y. Yamamoto, K. Saito, K. Takahashi, et M. Konagai, « Preparation of boron-doped ZnO thin films by photo-atomic layer deposition », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, n° 1-4, p. 125-132, janv. 2001.
- [86] T. Dhakal, A. S. Nandur, R. Christian, P. Vasekar, S. Desu, C. Westgate, D. I. Koukis, D. J. Arenas, et D. B. Tanner, « Transmittance from visible to mid infra-red in AZO films grown by atomic layer deposition system », *Solar Energy*, févr. 2012.
- [87] G. Luka, T. Krajewski, L. Wachnicki, B. Witkowski, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, E. Guziewicz, et M. Godlewski, « Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition », *physica status solidi (a)*, vol. 207, n° 7, p. 1568-1571, mai 2010.
- [88] P. R. Chalker, P. A. Marshall, P. J. King, K. Dawson, S. Romani, P. A. Williams, J. Ridealgh, et M. J. Rosseinsky, « Atomic layer deposition of germanium-doped zinc oxide films with tuneable ultraviolet emission », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 25, p. 12824, 2012.
- [89] P. Genevée, F. Donsanti, G. Renou, et D. Lincot, « Study of the aluminum doping of zinc oxide films prepared by atomic layer deposition at low temperature », *Applied Surface Science*, vol. 264, p. 464-469, janv. 2013.
- [90] X. Liu, « Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 6, p. 3141, 2004.
- [91] B. Chua, S. Xu, Y. Ren, Q. Cheng, et K. Ostrikov, « High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, n° 1-2, p. 379–384, 2009.

- [92] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, et S. J. Chua, « Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 1, p. 013505, 2005.
- [93] M. E. Fragala et G. Malandrino, « Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates », *Microelectronics Journal*, vol. 40, n° 2, p. 381-384, févr. 2009.
- [94] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Sakurai, S.-W. Kim, K. Maejima, S. Fujita, et S. Fujita, « Homoepitaxial Growth of ZnO by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy », *physica status solidi (b)*, vol. 229, n° 2, p. 915–919, 2002.
- [95] Y. Ma, G. T. Du, S. R. Yang, Z. T. Li, B. J. Zhao, X. T. Yang, T. P. Yang, Y. T. Zhang, et D. L. Liu, « Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 11, p. 6268-6272, juin 2004.
- [96] T. Suntola, « Atomic layer epitaxy », *Thin Solid Films*, vol. 216, n° 1, p. 84–89, 1992.
- [97] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, et D. C. Look, « Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire », *Applied Physics Letters*, vol. 75, n° 25, p. 3947, 1999.
- [98] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, et S. Niki, « Room-temperature deposition of Al-doped ZnO films by oxygen radical-assisted pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, vol. 422, n° 1-2, p. 176-179, déc. 2002.
- [99] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tamoto, et S. Niki, « ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications », *Thin Solid Films*, vol. 431, p. 369–372, 2003.
- [100] J. Leclerc, *Techniques du Vide: Introduction*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [101] F. Rousseau, « Etude des mécanismes de formation des couches d'oxyde Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des piles à combustible SOFC: modélisation et caractérisation expérimentale », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2005.

- [102] C. Fourmond, « Synthèse d'oxydes par plasma: mise au point d'un réacteur plasma pour les tests de résistance aux CMAS : application à l'élaboration et la protection des barrières thermiques dans les turbines d'aéronefs », 2011.
- [103] S. Awamat, « Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustible type SOFC et aux barrières thermiques. », Chimie ParisTech, 2008.
- [104] National Institute of Standards and Technology, « Zinc oxide (french process) », 2011.
- [105] A. A. Mosquera, D. Horwat, A. Rashkovskiy, A. Kovalev, P. Miska, D. Wainstein, J. M. Albella, et J. L. Endrino, « Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films », *Scientific Reports*, vol. 3, avr. 2013.
- [106] M. Nikravech, « Spray Plasma Device, a New Method to Process Nanostructured Layers. Application to Deposit ZnO Thin Layers », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, n° 2, p. 1171-1178, févr. 2010.
- [107] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, et D. Dragević, « Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide », *Journal of alloys and compounds*, vol. 347, n° 1, p. 324–332, 2002.
- [108] « Fiche JCPDS 00-036-1451. » .
- [109] Y. Itikawa, « Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 34, n° 1, p. 1, 2005.
- [110] C. Li, J. H. Hsieh, et W. M. Huang, « A study on the reactive sputtering process with plasma chemistry », *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, n° 1-3, p. 372-378, août 2005.
- [111] N. Bauduin, « Depot de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dope par procede plasma cvd basse pression : caracterisation energetiques et reactionnelle de la decharge par techniques spectroscopiques et modelisation », 2001.
- [112] N. Sokabe, « Rotational Excitation of OH(A $2\Sigma^+$, $v'=0$) resulting from dissociative collision of H₂O with metastable argon atoms », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 33, n° 2, p. 473-482, août 1972.

- [113] K. Tabayashi et K. Shobatake, « Dissociative excitation of water by metastable rare gas atoms: $\text{Rg}(3P0,2)+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Rg}+\text{OH}(A\ 2\Sigma^+)+\text{H}$ ($\text{Rg}=\text{Ar},\text{Kr}$) », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, n° 2, p. 835, 1988.
- [114] A. Boutier, *Visualisations et mesures optiques en aérodynamique*. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- [115] J. P. Schon, *Mesures De Caracteristiques D'écoulement Par Imagerie Numerique*. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [116] C. Guillén et J. Herrero, « Improving conductivity and texture in ZnO:Al sputtered thin films by sequential chemical and thermal treatments », *Applied Surface Science*, vol. 282, p. 923-929, oct. 2013.
- [117] EDF, « Fiche descriptive de l'offre « Tarif Bleu » de fourniture d'électricité. » 2015.
- [118] SOLUXTEC, « DAS MODUL MULTI Serie FR60 250 - 260 Wp. » 2014.

Ce travail de thèse s'insère dans la Recherche et Développement du Photovoltaïque. L'objectif était d'étudier, développer et optimiser un nouveau procédé plasma de dépôt pour l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pour l'application de couche fenêtre dans les cellules solaires de type Cu(In,Ga)Se₂. La particularité de ce procédé est de réaliser rapidement des couches d'oxyde ($\geq 0,6$ nm/s) à partir d'une solution aqueuse de précurseurs non toxiques, interagissant, sous forme de gouttes, avec le plasma. La faisabilité du dépôt de ZnO par le réacteur plasma basse puissance (LPPR) a été vérifiée en obtenant des couches de ZnO homogènes, cristallines et transparentes grâce à l'optimisation des paramètres du réacteur. Le diagnostic du réacteur plasma et la modélisation/simulation du réacteur nous ont permis de constater que l'état physique et la taille des gouttes influent sur la qualité des couches d'oxyde. Des cellules solaires ont été réalisées permettant de valider la qualité des couches de ZnO obtenues via notre procédé plasma. Les meilleurs rendements sont d'environ 14 % ce qui est très prometteur pour les recherches futurs. L'étude du dopage de type N du ZnO a été abordé dans le but de réaliser une couche fenêtre complète par le réacteur LPPR. Cependant beaucoup d'améliorations et d'études restent à faire telles que la mise en place d'un système d'injection sophistiqué, ou encore l'investigation approfondie sur le dopage. Néanmoins une étude des coûts matières/énergie du procédé a été réalisée afin de pouvoir positionner le réacteur plasma parmi les autres techniques employées pour la réalisation de cellules CIGS.

Mots-clés : Procédé plasma basse puissance, Oxyde de zinc, Dépôt de couches minces, Dopage de type N, Couche fenêtre, Cellules photovoltaïques de type CIGS.

This work is part of the Research and Development of Photovoltaic. The aim was to study, develop and optimize a new deposition plasma process for the elaboration of zinc oxide thin layers (ZnO) as the window layer in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells of. The particularity of this process is to quickly realize oxide layers (≥ 0.6 nm/s) from an aqueous solution of non-toxic precursors, interacting in the form of droplets, with the plasma. The feasibility of the ZnO deposition by the low power plasma reactor (LPPR) was checked by obtaining homogeneous, crystalline and transparent layers of ZnO thanks to the optimization of reactor parameters. The diagnostic and modeling / simulation of the plasma reactor allowed us to see that the physical state and droplet size affect the quality of the oxide layers. Solar cells were created to validate the quality of ZnO layers obtained via our plasma process. The best obtained efficiency is about 14% which is very promising for future research. The study of doping N-type ZnO was addressed in order to achieve a complete window layer by LPPR reactor. However many improvements and studies are still needed, such as the establishment of a sophisticated injection system, or the thorough investigation on doping. Nevertheless a cost study about material/energy of the process was conducted in order to place the plasma reactor among other techniques used for the production of CIGS solar cells.

Keywords: Low power plasma reactor, Zinc oxide, Thin films deposition, N type doping, Window layer, CIGS solar cells.