



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMAR TELIDJI-LAGHOUCAT

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

THESE DE DOCTORAT DE SCIENCES

Spécialité : Génie électrique

Présentée et soutenue publiquement

Le:28 /04 / 2019

Présentée par :

**SELMANE NACEUR**

**THEME**

**ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES  
DES NANO COMPOSITES ZnO/ Si –Si POREUX ELABOREES  
PAR ELECTRODEPOSITION**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr.LIDJICI Hamza	President	Prof	UAT Laghouat
Mr.CHEKNANE Ali	Rapporteur	Prof	UAL Laghouat
Mr. HAMDADOU Nasreddine	Examinateur	Prof	ENP. Oran
Mr. DAOUDI Bahmed	Examinateur	Prof	Univ Ghardaia
Mr. ZOUKEL Abdelhalim	Examinateur	MCA	UAL Laghouat
Mr. AILLERIE Michel	Invité	Prof	LMOPS-Metz France



اللهم علمني ماينفعني وأنفعني  
بما علمتني وزدني علما

ومن يتهيب صعود الجبال يعش أبد الدهر بين الحفر

Je dédie ce modeste travail:

- ✚ *A ma mère « Tallia »*
- ✚ *A la mémoire de mon père « Lhadj Laid »*
- ✚ *A la mémoire de ma mère « Djemaa »*
- ✚ *A la mémoire de mon professeur « Saidane  
abdelkader »*
- ✚ *A mes enfants : Raed saleh , Haithem abdelbari*
- ✚ *A ma femme*
- ✚ *A mes frères et sœurs*
- ✚ *A mes collègues et tous qui m'ont transmis  
leurs*

*connaissances de près ou de loin.*



Je remercie en premier lieu Allah tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté, la patience pour réaliser ce travail dans

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des semiconducteurs et matériaux fonctionnels (LSMF) de la Faculté de technologie à l'université de Laghouat dirigé par Monsieur le professeur Cheknane Ali, du Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS), Supélec, Université de Lorraine-Metz France, dirigé par Aillerie Michel, du laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine-Metz France, dirigé par Maloufi Nabila et du la division des couches minces du centre de recherche des semiconducteurs pour l'énergétique (CRTSE) dirigé par Mr Gabouze Nourddine.

Le présent travail a été établi sous la direction de Monsieur **Cheknane Ali** professeur à l'université de laghouat, qui m'a fait l'honneur de diriger ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, mes vifs remerciements pour son aide, ses conseils précieux, ses sacrifices et de sa disponibilité qui m'ont permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour la confiance qu'il m'a prodiguée durant la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur **M.Gabouze Nourddine** Directeur du centre de recherche des semiconducteurs pour l'énergétique (CRTSE) pour son aide.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **M.Lidjici Hamza** Professeur à professeur à l'université de laghouat pour m'avoir honoré avec sa présence et accepter de présider le jury de soutenance de cette these.

Mes vifs remerciements vont également aux membres de jury Messieurs :

**M. Hamdadou Nasr-Eddine** professeur à l'école national polytechnique d'oran,

**M .Daoudi Bahmed** professeur à l'université de Ghardaia, **M.Zoukel abdelhalim** Maître de Conférences à l'université de laghouat,

Je les remercie chaleureusement pour leur présence et pour avoir accepté d'examiner le présent travail.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à **M.Aillerie Michel**, professeur des Universités de Lorraine-Metz, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils,

Je remercie aussi tous les enseignants et les responsables du département du Génie Electrique de l'université de laghouat pour leurs aides et leurs encouragements.

Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche je tiens à les remercier vivement.

Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

## **TABLE DES MATIERES**

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I	
I-1 Rappels sur l'interface électrolyte/semi-conducteur.....	6
I-1-1 Les semi-conducteurs .....	6
I-1-2 Bandes d'énergie dans un semi-conducteur.....	6
I. 1.3 L'électrolyte.....	8
I.1.4 Niveaux d'énergie dans l'électrolyte.....	9
I.2 Interface silicium-électrolyte.....	10
I.3. Le Silicium poreux:.....	12
I.3.1. Le silicium nano-poreux.....	12
I.3.2 Le silicium macroporeux.....	13
I.3.3 Le silicium méso-poreux.....	13
I.4-Récapitulatif.....	14
I.5. Caractéristique des couches poreuses.....	15
I.5.1. L'épaisseur.....	15
I.5.2 La porosité.....	16
I.5.3- La surface spécifique.....	17
I.5.4- La cristallinité.....	18
I.5.5- La morphologie.....	18
I.6 Influence des paramètres expérimentaux.....	19
I.6.1 Nature de substrat silicium.....	19
I.6.2 Densité de courant.....	19
I.6.3 Temps d'anodisation.....	23
I.6.4 Composition de l'électrolyte :.....	23
I.6.5 Cellules d'électrolyse.....	24
I.6.6 Potentiel.....	24
I.6.7 Eclairage éventuel.....	24
I.6.8 Autres paramètres.....	25
I-7 Propriétés du silicium poreux.....	26
I-7-1 Propriétés chimiques.....	26
I-7-2 Propriétés physiques.....	27
1.8 Propriétés optiques des couches poreuses.....	28
1.8.1 L'absorption.....	28
1.8.2 La photoluminescence.....	30

I.9	Modèle du confinement quantique.....	32
I.10	Modèle du Si amorphe.....	32
I.11.	Modèle des hydrures de surface.....	33
I.12	Modèle des siloxanes (Si6O3H6).....	33
I.13.	Modèle des défauts.....	34
I.14.	Modèle des états d'interface.....	34
I.15.	Formation du silicium poreux.....	34
I.16	Mécanismes de formation du silicium poreux.....	37
	Bibliographie.....	39
<b>CHAPITRE II</b>		
II.1	introduction.....	45
II.2	L'oxyde de zinc : propriétés et applications.....	45
II.3	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc.....	46
II.4	Propriétés structurales.....	46
II.5	Propriétés électriques.....	48
II.6	Propriétés optiques et luminescence.....	48
II-7.	Synthèse de l'oxyde de zinc en solution.....	50
II-8.	Dépôt électrochimique:.....	49
II.8.1-	Méthode de préparation de ZnO nanostructuré.....	49
II-8-2.	Conditions expérimentales.....	49
II.9	Autres conditions d'élaborations des nano composites ZnO.....	53
II.10	Préparation de ZnO nanostructuré par électrodépôt.....	54
II.10-2.	Nanotiges de ZnO.....	54
II.10.3.	Croissance de nanocolonnes de ZnO à partir des membranes « template ».....	54
II.11	Synthèses chimiques en solution.....	55
II.12.	Synthèses électrochimiques.....	57
	BIBLIOGRAPHIE.....	59
<b>CHAPITRE III</b>		
III .1	Techniques électrochimiques.....	65
III .1 .1	cellule d'anodisation simple.....	65
III.1.2	Dispositifs de mesures électrochimiques.....	66
III.2	Mesures électrochimique.....	67
III.2 .1	La voltampérométrie cyclique.....	67
III.2 .2	Chronopotentiométrie.....	68
III.2 .3	Chronoampérométrie.....	68
III.3-	Techniques de caractérisation des couches minces.....	69
III.3.1-	Diffraction de rayons X.....	69
III.3.2	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	71

III.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible.....	73
III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	73
a. Principe de la spectroscopie infrarouge vibrationnelle.....	73
b. Mesures infrarouges en transmission.....	74
III.4.Mesure des propriétés électriques.....	75
III.4.1 La mesure 4 points.....	76
III.4.2 : La mesure par effet Hall.....	78
III.4.3 Mesure des propriétés optiques.....	79
III.4.4 Transmission et réflexion.....	80
III.4.5 : Mesure du gap optique.....	81
BIBLIOGRAPHIE.....	83
CHAPITRE IV	
PARTIE I : Procédure expérimentale.....	85
IV. 1. Principe de formation du silicium poreux : .....	85
IV.2. Préparation du Silicium poreux.....	85
IV.2. Préparation des échantillons.....	85
IV.3. Conditions électrochimiques : .....	86
IV.3.1 Préparation de la cellule d'anodisation : .....	86
IV.3.2 Système de mesure.....	89
IV.3.3 Description de la cellule d'électrolyse : .....	89
IV. 4 Formation de la couche poreuse : .....	90
IV. 4. 1. Condition d'anodisation : .....	91
IV.4.2 Formation et de silicium macro poreux.....	91
IV.4. 3 Formation du silicium mésoporeux.....	92
IV.4.4 Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	93
IV .5 Formation et caractérisation de silicium nanoporeux.....	94
IV .5.1 Conditions de formation.....	94
IV.5.2 Préparation du substrat de silicium.....	95
IV.6 Caractéristique du silicium nanoporeux.....	96
IV.6 .1 Caractérisation par spectrophotométrie.....	96
IV.6 .2 Caractéristique spectroscopique infrarouge (FT-IR).....	97
IV.6. 3 Microscope Electronique à Balayage.....	98
IV.7 Dépôt des couches de ZnO.....	99
IV.7.1 Préparation des Solutions.....	99
IV.7.2 Voltamètre cyclique des couches ZnO/ Si poreux.....	100
IV .8 Résultats et discussion.....	101
IV.8.1 Structure et morphologie des échantillons de ZnO.....	101
IV.8.2 Caractérisation Spectroscopie des couches de ZnO /Si.....	104

IV.8. 3 Spectroscopie des couches ZnO : Silicium massif.....	107
IV.8. 4 La caractérisation par microscope électronique (MEB).....	109
IV.8. 5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	110
IV .9 : Propriétés électriques:.....	113
IV .9.1 : Montage des quatre pointes.....	114
BIBLIOGRAPHIE.....	117
CHAPITRE V	
V.1. Le silicium comme matériau de base pour le photovoltaïque.....	119
V.2. silicium à hétérojonction.....	120
V.2.1 Définition de l'hétérojonction.....	120
V.2. 2. Les différents types d'hétérojonctions.....	121
V.2.3. Fonctionnement physique d'une hétérojonction.....	122
V. 3. Les deux semi-conducteurs de base.....	123
V.3.1. Le silicium cristallin.....	123
V.3.2. Le silicium amorphe.....	124
V.4. Présentation du logiciel de simulation AFORS-HET.....	125
V.5. Etapes de simulations.....	126
V.6. Présentation de la cellule solaire simulée.....	130
V.7. Structure de la cellule solaire à hétérojonction et détails de simulation.....	131
V.8. Le rôle de la couche tampon (i-a-Si: H) et la couche BSF (p+-a-Si: H).....	132
V.9 Inclusion de la Couche ZnO dans la structure.....	134
V.10. Optimisation des paramètres des couches constituant la cellule solaire.....	139
V.10.1 Influence de l'épaisseur la couche de l'émetteur et de ZnO (OTC).....	139
V.10.2 Effet de la concentration du dopage de la couche émettrice n-a-si.....	142
V.10.3 Influence du travail de sortie de la couche OTC(ZnO).....	153
V.10.4 Rendement quantique de la cellule solaire.....	145
V.11. Les paramètres optimaux de la cellule solaire HET.....	147
BIBLIOGRAPHIE.....	148
Conclusion Generale :.....	152
Annexe	
Resumée6	

## LISTE DES FIGURES

Fig.I.1 : Diagramme de bandes d'un métal, d'un semiconducteur et d'un isolant.....	7
Fig. I.2 Diagramme de bandes pour le silicium de type n et p.....	8
Fig.I.3: Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte.....	10
Fig. I.4: Descriptions des potentiels d'énergie présents lors d'une immersion d'un semi-conducteur de type n dans une solution électrolytique.....	10
Fig.I.5 : Différents états de charge possibles dans un semi-conducteur plongé dans un électrolyte, cas du type n et du type p.....	12
Fig. I.6: Représentation de la structure du silicium nanoporeux (des cristallites et des pores ~ 1 à 6 nm).....	13
Fig I.7: Représentation de la structure du silicium macroporeux (des pores ~ 0,1 à 1 µm).....	13
Fig. I.8 : Silicium méso-poreux obtenue pour une forte densité de courant d'anodisation.....	14
(50 mA/cm <sup>2</sup> ) .....	14
Fig.I.9 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps.....	15
d'anodisation, dans le cas du silicium de type p (a) et pour un substrat de type p+ (b).....	15
Fig. I.10 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant appliquée pour le type p (a) et le type p+ (b) .....	17
Fig. I.11 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes 1µm et 10µm de la couche poreuse type p (1 .cm) `a 35% en HF .....	17
Fig .I.12 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon.....	18
Fig.I.13: Influence de la densité de courant sur la taille des pores .....	21
-a- faible densité de courant : gravure au fond des pores,.....	21
-b- forte densité de courant : élargissement des pores.....	21
Fig.I.14: Régimes de gravures : électro polissage ou silicium poreux.....	22
Fig. I.15 Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constante : a) avec une forte [HF] : gravure anisotrope au fond des pores, b) avec une faible [HF] : gravure isotrope des pores.....	24
Fig.I.16 : schéma descriptif d'une cellule d'électrolyse.....	24
Fig I.17 Spectre FTIR en transmission de la couche de silicium microporeux.....	27
Fig.I.18 : Variation de la transmission en fonction de l'énergie mesurée à température ambiante pour des membranes de Sip ayant la même épaisseur 40µm et différentes porosités. Les membranes sont obtenues `a partir d'un substrat dop'e p (1 .cm) .....	29
Fig.I.19 : Variation de la transmission en fonction de l'énergie pour deux membranes de Sip ayant la même porosité'e (72%) et la même épaisseur (40µm) mais obtenues `a partir de deux substrats différents : un substrat dop'e p (1 .cm) et un autre dop'e p+ (0.01 .cm).....	30
Fig. I.20 – Spectres de luminescence d'un échantillon de Sip type p (10 – 15cm).....	31
porosité initiale 70%, ayant séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures .....	31

Fig. I.21 : Les modèles principaux proposés pour expliquer l'origine de la PL du Sip : a)confinement quantique, b) Si amorphe hydrogéné, c) les hydrures de surfaces, d) les défauts , e) les siloxanes, f) les états d'interfaces.....	32
Fig. I.22: Schéma d'un dispositif servant pour la formation du silicium poreux.....	35
Fig.I.23 : Représentation schématique de la caractéristique courant-tension I(V) pour un substrat de type p .....	36
Fig.I.24 : Représentation schématique de la caractéristique courant-tension I(V) pour un sustrat de type n .....	36
Fig. I.25: Attaque de la liaison Si-H par des ions F- .....	37
Fig.I.26. Libération de l'hydrogène suite à une deuxième attaque par les ions F-.....	37
Fig.I.27 : Attaque des liaisons Si-Si par les ions de la solution de HF conduisant à l'arrachage d'un atome de Si.....	38
Fig. I.28 : Formation de la molécule de H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> suite à l'interaction de la molécule SiF <sub>4</sub> avec le HF.....	38
Fig.II 1. Structure cristalline de l'oxyde de Zinc.....	47
Fig II.2 : Photographie M.E.B. de nanotubes de ZnO creux.....	56
Fig.II .3 : Photo MEB de nanoparticules de ZnO en présence d'une concentration de SDS égale à 6 mM.....	57
Fig.II.4 : Images MEB de films de ZnO déposé pendant 20 minutes en présence d'une concentration de 600 µM en SDS .....	58
Fig.II.5 : a) Photographie MEB d'un film électrodéposé de ZnO/EY à - 0,7 V/ECS,.....	60
b) Photographie MEB d'un film électrodéposé de ZnO/EY à 1,1 V/ECS .....	60
Fig.II .6 : (1) Photographies M.E.B. de films électrodéposés de ZnO pur (a), ZnO/Coumarine 343 (b) et ZnO/EY (c), (2) Diagrammes de diffraction des rayons X des films ci-dessus .....	61
Fig III.1 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de taches de silicium poreux.....	71
Fig.III.2: Schéma du système utilisé pour les différents types d'électrodépôt.....	71
Fig.III-3 représentation d'un voltamogramme.....	72
Fig.III.4 principe de la loi de Bragg.....	75
Fig.III.5-. Trajet des rayons X et fentes du diffractomètre.....	76
Fig.III.6: MEB ZEISS Supra 40. (LEM3)-Université de Lorraine & Saulcy.....	77
Fig III.7 Spectroscopie UV-VIS-IR « Lamda 900 de Perkin Elmer » ; (LMOPS)-.....	78
Université de Lorraine & Supélec.....	78
Fig.III.8: Schéma des mesures FTIR en transmission.....	80
Fig. III.9: Expérience de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes...82	
Fig.III .10 : Mesure de la résistivité par la méthode des pointes alignées :.....	83
a) schéma descriptif de la méthode 4 points b) resistivimetre.....	83
Fig.III.11 : Schéma descriptif de l'effet Hall.....	84
Fig. III .12 Schéma De Mesure de la technique de Van der Pauw.....	84

Fig.III.13: Schéma de la sphère intégratrice utilisée pour mesurer la transmittance totale et diffuse (en plaçant l'échantillon en position 1) et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position 2) des couches de ZnO.....	85
Fig. IV 2 : Système d'acquisition électrochimique.....	92
Fig IV. 3 (a,b): Photo d'une cellule d'anodisation simple.....	93
Fig IV.4 :Schéma de formation de silicium poreux par anodisation électrochimique.....	93
Fig IV.5: Potentiostat utilisé avec le système de mesure électrochimique.....	94
Fig. IV.7.b : Silicium méso poreux obtenu sur Si faiblement dopé densité de courant 20mA/cm.....	97
Fig. IV.8 : Photo MEB d'un Silicium Meso Poreux type n a) densité de courant 100mA/cm <sup>2</sup> résistivité 0.015-0.1Ω cm b) densité de courant 70 mA/ cm <sup>2</sup> , résistivité 0.05-1Ω cm.....	99
Fig. IV .9 photo MEB d'un Silicium Meso Poreux type p, a) densité de courant 100mA/cm <sup>2</sup> résistivité 0.015-0.1Ω cm , b) densité de courant 70 mA/ cm <sup>2</sup> , résistivité 0.05-1Ω cm.....	99
Fig IV.10 spectre de réfraction du silicium nanoporeux.....	102
Fig .IV.11 Spectre d'absorbance du silicium nano poreux.....	103
Fig.IV .12 Images MEB de la couche de silicium poreux pour différentes dimensions (a,b,c) .	104
Fig. IV. 13. Schéma descriptif de la cellule d'anodisation.....	105
Fig. IV.14 Voltammogrammes cycliques mesurés sur ZnO / PS à 0,005 M de ZnCl <sub>2</sub> + 0,1 M KCl, T = 650 C, vitesse de balayage = 20 mV / S.....	107
Fig.IV.15 Images MEB de la couche de silicium poreux pour différentes dimensions (a,b)108	
Fig.IV.16. Images MEB de ZnO déposées sur PS à partir de 0,005 M de ZnCl <sub>2</sub> + 0,1 M KCl à 650 C pour E = -1,3 V / SCE (a, b,c,d).....	109
Fig. IV.17. Diagrammes de diffraction des rayons X de films de ZnO préparés sur des substrats de PS à un potentiel E = -1,3 V / SCE pendant 10 min.....	110
Fig. IV.18: Spectre de réfraction de la couche ZnO sur un substrat de si poreux.....	111
Gauss Fit b) Fonction Gaussienne (Fit cumulé).....	111
Fig . IV .19 spectres de réfraction des couches ZnO /Si dans différents temps d'anodisation112	
Fig. IV.20. Spectres de réfraction de ZnO /Si.....	113
Fig. IV.21 : Spectres de réfraction de ZnO /Si massif.....	115
Fig . IV.22 (a ,b) images MEB du couches de ZnO electrodeposés sur des substrats de silicium massif.....	116
Fig IV .23. Spectres FTIR de ZnO nano déposé composites sur silicium poreux: (a) absorbance, (b) transmittance.....	117
Fig. IV.24 Spectroscopie de couches de ZnO / PS.....	119
Fig .IV.25: Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes.....	120
Fig.IV .26 : Mesure de la résistivité par la méthode des pointes alignées :.....	121
Fig.V.1 : Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype :.....	128
Fig. V.2 : Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype :.....	129
(a)avant contact,(b) après contact .....	129

Fig. V.3: Diagrammes schématiques montrant les différents types d'hétérojonction.....	130
Fig.V.4: Réseaux (a) périodique dans le silicium cristallin et (b) aléatoire dans le silicium amorphe . Hydrogène silicium.....	133
Fig.V.5: Fenêtre principale de l'interface graphique du logiciel de simulation.....	135
Fig.V.6: Fenêtre correspondante à la définition de la structure.....	136
Fig.V.7: Introduction des différents paramètres de la cellule.....	137
Fig.V.8 : Calcul des conditions thermodynamiques de la cellule.....	138
Fig V.9: Mode de calcul et illumination de la cellule.....	139
Fig. V.10 : Structure de la cellule à hétéro- jonction à base de silicium.....	140
Fig V.11. Caractéristique J(V) pour la cellule solaire HIT sans et avec les couches i-a-si: H buffer et P +-a-si: H BSF.....	140
Fig .V.12. Diagramme de bande correspondant pour la cellule solaire HIT avec et sans i-a-si: H tampon et p+-a-si: H BSF couches.....	140
Fig.V.13: Effet de l'inclusion successive de différentes couches sur des diagrammes de bande simulés. Par celles montrant les valeurs d'énergie en fonction de l' épaisseur: (a): a-Si:H/i-c-Si/p, (b) :a-Si:H/n a-Si:H/i-c-Si/p, (c) : a-Si:H/n-a-Si:H/i-c-Si/p Al/BSF/Al, (d) : ZnO/a-Si:H/n a-Si:H/i-c-Si/p.....	140
Fig .V.14 : Caractéristiques J (V) de la cellule solaire HIT avec et sans couche OTC(ZnO)	140
Fig.V.15 : Les propriétés électriques changent avec la distance à travers la cellule solaire HIT. Les graphiques montrent: a) la densité de courant, b) la concentration en porteurs de charge et c) la génération et la recombinaison.....	140
Fig.V.16: Diagrammes du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour les cellules solaires sans/ avec la couche de ZnO.....	140
Fig.V.17 : L'effet de l'épaisseur de la couche émettrice sur les performances de cellule solaire.....	141
Fig.V.18 : L'effet de l'épaisseur de la couche TCO (ZnO) sur les performances de cellule solaire ( $V_{co}$ , $J_{cc}$ , FF et $\eta$ ).....	142
Fig.V.19 Effet de la concentration de dopage de n-a-si: H sur les performances de cellule solaire ( $V_{co}$ , $J_{cc}$ , FF et $\eta$ ).....	143
Fig.V.20: .Effet de la fonction de travail de l'OTC sur les paramètres des cellules solaires HIT $V_{CO}$ , $J_{cc}$ , FF et $\eta$ .....	144
Fig V.21. Diagrammes de bande d'énergie simulés pour la cellule solaire HIT utilisant deux fonctions de travail TCO différentes: 4,0 et 4,4 eV.....	145
Fig.V.22. Caractéristiques QE de la cellule solaire HIT en fonction de la couche de TCO..... épaisseur et b) fonction de travail.....	146
Fig.V.23 : Caractéristique J(V) pour la cellule solaire HIT simulée avec des paramètres optimisés.....	147

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : types de silicium poreux et leurs caractéristiques structurales	14
Tableau II.1 propriétés physiques de l'oxyde de Zinc sous la forme wurtzite	43
Tableau II. 2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO	44
Tableau II.3 principaux résultats de trois échantillons de ZnO	45
Tableau II.4 : Les principaux résultats cités par les travaux antérieurs	45
Tableau II. 5 Principaux paramètres expérimentas d'élaboration des nanocomposites Zno	49
Tableau II.6 : principaux paramètres expérimentaux d'élaboration des nano composites ZnO	50
Tableau II. Résumé des conditions d'élaboration des nanocomposites de ZnO des quelques travaux antérieurs	58
Tableau IV.1 Conditions expérimentales de préparation du SiP	96
Tableau IV.2 les principales conditions d'élaboration des nano composites ZnO /Si	100
Tableau IV. 3 : condition d'elaboration de ZnO sur silicium massif	108
Tableau IV.4: Plaquettes de silicium caractérisées	115
Tableau IV .5 Valeurs des résistance carré mesurés pour cinq échantillons	116
Tableau. IV .6 Valeurs de la résistance carrée mesurés pour deux échantillons de ZnO /Si élaborés pendant 10 min et 15 min	116
Tableau V. 1 : Les paramètres de la simulation	132
Tableau.V.2. Performance de la cellule solaire HIT avec et sans i-a-si: tampon H et p +-a-si: H BSF couches	134
Tableau.V.3 : les paramètres expérimentaux de la couche OTC (ZnO)	135
Tableau V.4 : Performance de la cellule solaire avec et sans ZnO	137
Tableau V.5 Valeurs des paramètres optimisés des couches n-a-Si (Emetteur) et OTC (ZnO)	147
Tableau.V.6 : Performance de la cellule solaire HET extraire	147

# Introduction Générale

## Introduction Générale.....

L'étude du silicium poreux a connu un regain d'intérêt spectaculaire depuis la découverte, en 1990, de la possibilité pour ce matériau d'émettre efficacement de la lumière visible à température ambiante, cette découverte a relancé l'ensemble des recherches sur ce matériau pourtant connu depuis plus de 60ans. Contrairement au silicium massif, qui est un matériau à gap indirect et qui a une faible valeur de gap (1.12eV), par conséquent, il ne présente qu'une faible émission de photons dans le domaine de l'infrarouge.

La propriété de luminescence confère au silicium poreux des applications potentielles qui peuvent contribuer au développement de la technologie optoélectronique et photovoltaïque à base de silicium.

Pour réaliser des dispositifs d'électroluminescence ou de conversion avec des propriétés désirées à savoir, l'efficacité et la stabilité, le matériau à base de silicium poreux se trouve heurté à des problèmes spécifiques : la grande surface interne du silicium poreux le rend très réactif et des changements chimiques altèrent la surface au contact de l'air. De plus, le silicium poreux présente une très faible conductivité électrique, ce qui conduit à des rendements d'émission relativement faibles (de l'ordre de 0.1%).

Une solution consiste à réaliser un contact solide avec le silicium poreux, en imprégnant la structure poreuse avec un matériau conducteur et transparent afin de permettre un contact électrique avec la totalité du volume poreux.

Récemment, plusieurs travaux ont été consacrés au dépôt de différents métaux dans la couche poreuse et une attention particulière a été portée à l'amélioration de la profondeur de pénétration du métal dans le silicium poreux. Les méthodes physiques, telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique, ont montré un blocage des particules à l'entrée des pores. Les méthodes de dépôt en phase liquide (l'électrodéposition et l'immersion chimique), semblent être les méthodes les plus efficaces qui permettent l'injection de charges à travers toute l'épaisseur de la couche poreuse. De plus, elles ont l'avantage du moindre coût et de simplicité. Des métaux tels que Ni, Er, Zn, In, Au, Fe, ont été déposés par voie électrochimique dans le Silicium poreux, Cependant, peu de travaux ont été consacrés au dépôt des oxydes tels que ZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>....

Ces dernières années, les nanostructures de semi-conducteur ont attiré beaucoup d'intérêt, il y a également un intérêt significatif pour l'oxyde de Zinc ZnO, comme candidat potentiel pour l'optoélectronique dans la région spectral ultraviolet et le bleu,

## **Introduction Générale.....**

Comparé à d'autre semi-conducteur de large gap, ZnO a une plus grande énergie de liaison d'excitation (60meV) à température ambiante.

Comme il peut être employée comme modules pour une nouvelle génération des dispositifs dans les différents domaines tels que les cellules solaire, la détection de gaz, l'émission de champ et le piézoélectrique.

Ce travail de thèse a été réalisé dans différents laboratoires : laboratoire des semi conducteurs et matériaux fonctionnels (LSCMF) de la Faculté de technologie à l'université de Laghouat, et au centre de recherche de technologie des semi conducteurs pour l'énergétique(CRTSE) à Alger ,Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS), Supelec, Université de Lorraine-Metz France, et laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine-Metz France

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres :

La première chapitre est consacré au silicium poreux (SiP). Nous exposerons une étude bibliographique sur la fabrication du SiP par la méthode électrochimique, en décrivant les mécanismes et les paramètres qui gèrent le phénomène de formation des pores, les caractéristiques et les propriétés des couches poreuses et enfin ses différentes applications potentielles et les procédés expérimentaux utilisés pour obtenir différents types de SiP : le nanoporeux et le méso poreux, macro poreux.

Le deuxième chapitre est consacré aux descriptions des propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc, où une recherche bibliographique touchant les principales propriétés de l'oxyde de zinc a été apportée.une partie est entièrement consacré à la technique de croissance et d'élaboration et aux différentes techniques de caractérisations structurales et physiques de l'oxide de Zinc. Nous y décrierons la technique de synthèse "électrodéposition". Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales.

Le troisième chapitre est décrive les conditions expérimentales et techniques utilisées la l'électrodéposition (voltampérometrie, chronopotentiometrie, chronoamprometrie) et les techniques de caractérisation (détraction des rayons X, exploitation des rayons X) caractérisation morphologique(microscope électronique à balayage(MEB) spectroscopie ultraviolet(UV- Visible) spectroscopie de photoluminescence (PL) transmittance et absorbance ( FTIR ) et les modes de vibrations

## **Introduction Générale.....**

Quatrième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO /Si et Si poreux nous nous intéresserons à l'élaboration et la formation du silicium poreux et le synthèse d'oxyde de zinc sur substrat de silicium poreux par la voie électro chimique. Les résultats de leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques ont été présentés et interprétés.

En fin le cinquième chapitre qui contient la partie de simulation et l'application de ces couches dans le domaine photovoltaïque , nous avons intéressés par l'étude de l'influence de différentes couches constituant une cellule solaire ( couche émettrice absorbante , couche OTC) nous avons intéresser par l' inclusion de la couche ZnO dans les cellules solaire à hétérojonction à base de silicium utilisant le logiciel Afors –Hit tout en essayons d'améliorer les propriétés optiques et électriques et les performances de notre structure tels ( le rendement quantiques, I(V) ,rendement, facteur de forme... les différentes phénomènes de génération et recombinaison dans la cellule solaire.

# **Chapitre I**

## **LE SILICIUM POREUX**

La découverte du silicium poreux en 1956 par Uhler est fortuite [1]. Lors d'une étude d'électropolissage dans une solution d'acide fluorhydrique, il observa en effet l'apparition d'une couche brunâtre au lieu d'observer un polissage du silicium. Il attribua initialement cela à la formation d'un oxyde. Cette observation a été par la suite confirmée par d'autres chercheurs, et en 1957 une analyse plus approfondie de cette couche par Fuller et Ditzenberger a permis d'observer la structure poreuse du silicium [2].

Ce matériau fut tout d'abord étudié dans les années 70 et 80 pour ses propriétés d'isolant électrique, la largeur de la bande interdite (ou band gap) augmentant avec la porosité, et pour sa capacité à bloquer les impuretés (gettering) [3], [4]. Cependant, le nombre de publications reste encore faible. En 1978, le silicium poreux intègre le monde industriel pour la première fois pour la formation de caissons d'isolation [5], [6].

La découverte de ses propriétés électroluminescentes en 1984 [7] relance l'engouement pour le silicium poreux dans la communauté scientifique. En 1990, Canham puis Lehman et Gosele découvrent les propriétés de photoluminescence à température ambiante du silicium poreux. Cela va contribuer à multiplier les recherches relatives à ce matériau. L'origine de cette photoluminescence, en relation avec les propriétés de confinement quantique dues à la taille des cristallites, reste encore aujourd'hui controversée et source de nombreuses publications. Grâce à ces recherches, la première diode électroluminescente basée sur du silicium poreux est fabriquée en 1996 [8], [9].

Cependant une oxydation rapide du silicium poreux, due à sa surface active développée très importante, a été observée. Ainsi un décalage vers le bleu (blue shift) ou le rouge (red shift) de la photoluminescence est rapidement observé [10], [11]. L'intérêt pour le silicium poreux s'est maintenu grâce à une diversification importante des domaines de recherches. Ainsi il est maintenant utilisé ou étudié pour réaliser des vias en microélectronique [12], des substrats pour des composants RF [13], [14], des capteurs de gaz [15], des cristaux photoniques 3D [16], des membranes biologiques [17],

### **I-1 Rappels sur l'interface électrolyte/semi-conducteur**

Lorsqu'un électrolyte et un semi-conducteur sont mis en contact, il se produit un changement au niveau des propriétés de l'interface. Ces modifications conduisent à un équilibre thermodynamique. Pour la compréhension de cet équilibre à l'interface, il est nécessaire de faire un rappel sur les caractéristiques générales des deux phases.

**I-1-1 Les semi-conducteurs**

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) et celle des isolants. Elle change en modifiant certains paramètres physiques comme la température ou en introduisant au sein de ces corps des impuretés ou en effectuant une irradiation. Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau périodique (comme le silicium) mais aussi des composés III-V ou II-VI.

**I-1-2 Bandes d'énergie dans un semi-conducteur**

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristaux composés d'atomes très proches les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises, celles-ci étant séparées les unes des autres par des bandes interdites.

Le diagramme de bandes est défini par:

**-La bande de valence (BV) :** dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valence du solide)

**-La bande de conduction (BC) :** qui se situe au-dessus de la bande de valence dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique

**-La bande interdite (BI) :** qui sépare les deux bandes, elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap), elle est habituellement de l'ordre de quelques électron-volts (dans le cas du silicium elle vaut  $\sim 1.12\text{eV}$ )

Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction.

Pour les isolants, le gap est très grand et la conduction est quasiment impossible (Figure I-1).

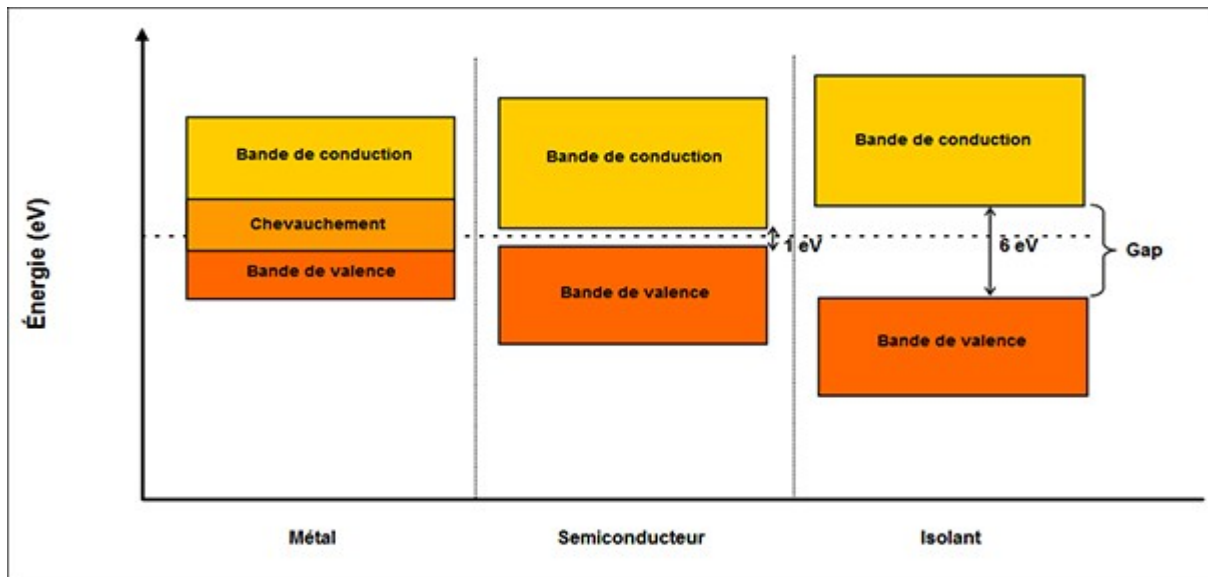


Fig.I.1 : Diagramme de bandes d'un métal, d'un semiconducteur et d'un isolant

La distribution des électrons au sein d'un solide est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac : c'est la probabilité qu'un niveau d'énergie soit occupé par un électron

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}}$$

k : Constante de Boltzmann

T : Température

$E_F$  : Niveau de Fermi :le dernier niveau occupé par les électrons, dans le cadre d'un semi-conducteur intrinsèque, on peut définir le niveau de Fermi intrinsèque  $E_{Fi}$ , qui correspond à la moyenne arithmétique du maximum de la bande de valence  $E_V$  et du minimum de la bande de conduction  $E_C$ . Dans le cas d'un semi-conducteur dopé, on peut considérer que les concentrations des accepteurs  $N_A$  et donneurs  $N_D$  sont égales respectivement aux concentrations de trous p et d'électrons n. Le niveau de Fermi peut alors être exprimé à partir de la concentration des porteurs de charges :

$$E_F = E_C - kT \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right) \quad E_F = E_C - kT \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right)$$

Pour les types N

$$E_F = E_V + kT \ln \left( \frac{N_V}{N_A} \right) \quad E_F = E_V + kT \ln \left( \frac{N_V}{N_A} \right)$$

Pour les types P

Où  $N_C$  et  $N_V$  sont les densités équivalentes d'état respectivement dans la bande de conduction et de valence,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température en Kelvin. Les deux relations précédentes sont obtenues à la température ambiante

Ainsi le niveau de Fermi est inférieur à  $E_{Fi}$  dans le cas de semi-conducteurs de type p et supérieur dans le cas de type n. presque au milieu

$$E_{Fi} = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{KT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V}$$

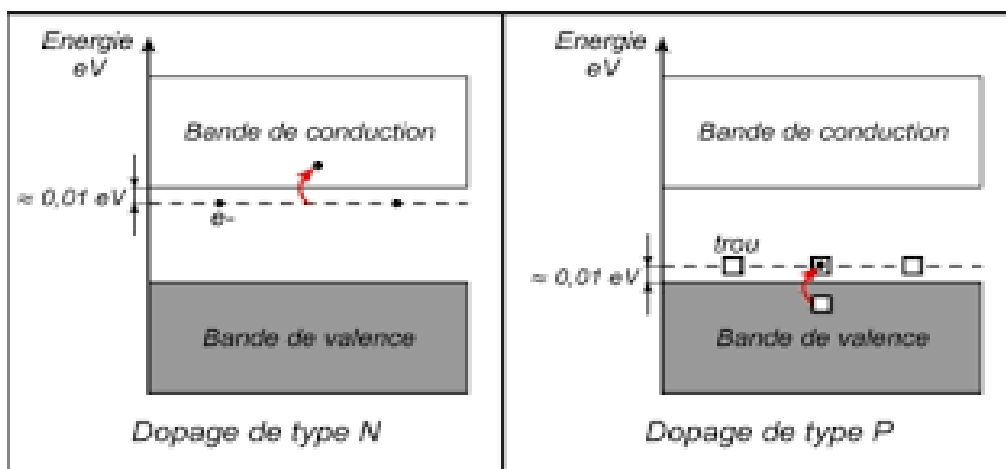


Fig. I .2 Diagramme de bandes pour le silicium de type n et p

### I. 1.3 L'électrolyte

Le semi-conducteur a été décrit par des niveaux d'énergie. La solution électrolytique est décrite par son potentiel redox. Un couple redox peut être représenté par un niveau énergétique ; il y a équivalence entre l'échelle des potentiels redox et l'échelle d'énergie (à un changement de signe près).

### I.1.4 Niveaux d'énergie dans l'électrolyte

Gerischer [8] est le premier à avoir introduit la notion de niveaux d'énergie dans un électrolyte. Les états électroniques dans un électrolyte contenant un couple redox sont définis de la façon suivante : Les espèces oxydées constituent des états électroniques vacants pour lesquels on attribue un niveau d'énergie élevé indiquant que les électrons sont facilement captés et les espèces réduites constituent des états électroniques occupés avec un niveau d'énergie bas indiquant que les électrons sont facilement cédés. En fait, ces niveaux d'énergie, à partir

desquels peuvent s'effectuer des échanges, subissent des fluctuations dans le temps; ce qui a amené à les considérer comme des distributions statistiques. Ils sont donc répartis sur deux courbes gaussiennes (Figure I.3). Ces courbes sont centrées sur deux niveaux  $E_{ox}$  et  $E_{red}$ , considérés comme les maximums des distributions statistiques gaussiennes. Ils représentent les énergies les plus probables pour les états vacants et les états occupés.

A l'équilibre,  $E_{redox}$  est assimilé à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales.

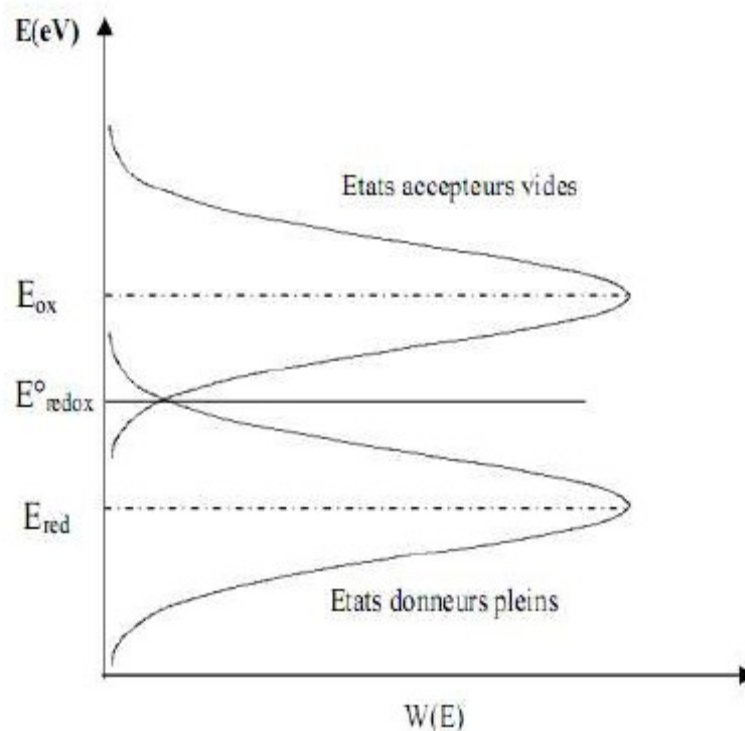


Fig.I.3: Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte

## I.2 Interface silicium-électrolyte

Lorsqu'on réalise un contact entre un semi-conducteur et un électrolyte, il se produit un transfert de charges jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi et qui se traduit par l'égalisation de  $E_F$  et  $E_{redox}$ .

Afin de définir le comportement d'un semi-conducteur lors de son immersion dans un électrolyte, et plus spécialement au niveau de l'interface, trois paramètres du semi-conducteur sont importants : la largeur de la bande interdite  $E_g$ , la position du niveau de Fermi  $E_F$  et son affinité électronique  $\chi$ . Les valeurs de ces paramètres pour le silicium sont de 1.11 et 1.39 eV respectivement pour  $E_g$  et  $E_F$  [19], [20], à une température de 300°K. (Figure I .4)

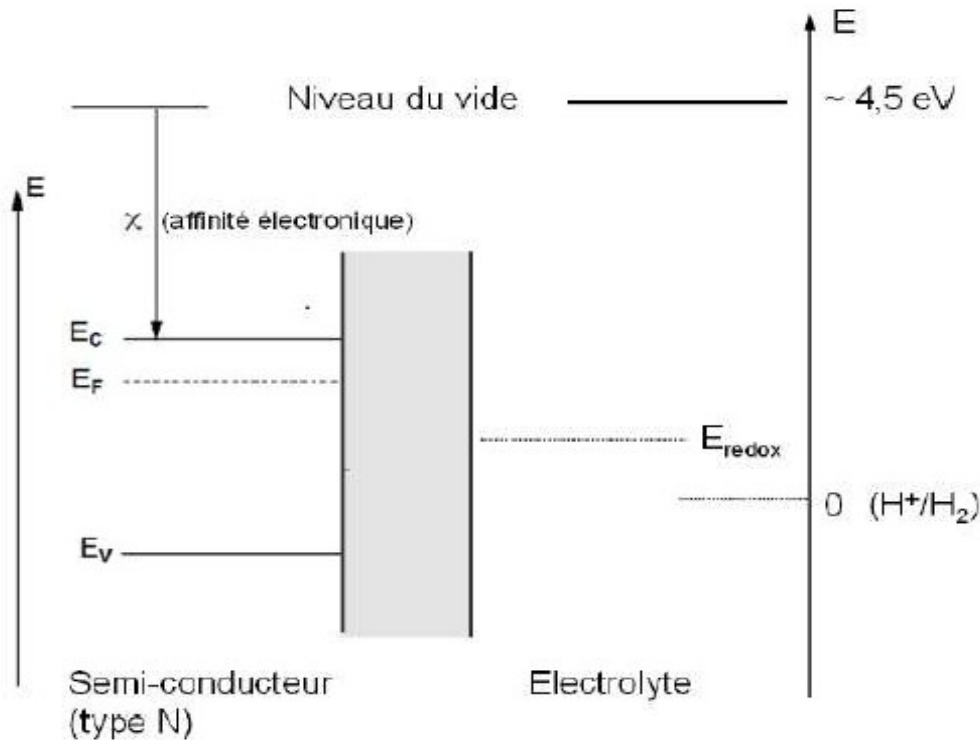


Fig. I .4: Descriptions des potentiels d'énergie présents lors d'une immersion d'un semi-conducteur de type n dans une solution électrolytique

L'équilibre d'un couple d'espèce dans une réaction d'oxydo-réduction s'établit à un potentiel appelé  $V_{\text{REDOX}}$  ( $V_{\text{REDOX}} = -E_{\text{REDOX}} = V_{\text{REDOX}}/q$ ). Ce potentiel est souvent calibré par rapport à une sonde au calomel saturée en chlorure de potassium, correspondant au couple redox  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_2$ . Il est situé à  $0.248\text{V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les différents niveaux d'énergie correspondant à l'électrolyte et au silicium pour une plaquette de type n sont illustrés Figure I.4

Lorsque la plaquette de silicium est plongée dans une solution d'acide fluorhydrique, une différence de potentiel d'énergie est observée entre le niveau de Fermi  $E_f$  de la plaquette et l'énergie correspondante de la réaction d'oxydoréduction  $E_{\text{REDOX}}$  de la solution d'acide.

Lors du rééquilibrage des potentiels d'énergie, un échange de charge entre le silicium et l'électrolyte est observé à l'interface entre ces deux milieux et une Zone de Charge d'Espace

(ZCE) est formée (Figure I.5). L'épaisseur de la ZCE varie entre quelques nanomètres, dans les cas d'accumulation et d'inversion, à quelques micromètres, dans le cas de déplétion. De la même manière, une couche d'accumulation de charge, appelée couche de Helmholtz, est observée dans l'électrolyte. La présence de zones désertées dans le semi-conducteur va conditionner le passage du courant, et donc la morphologie finale du silicium poreux.

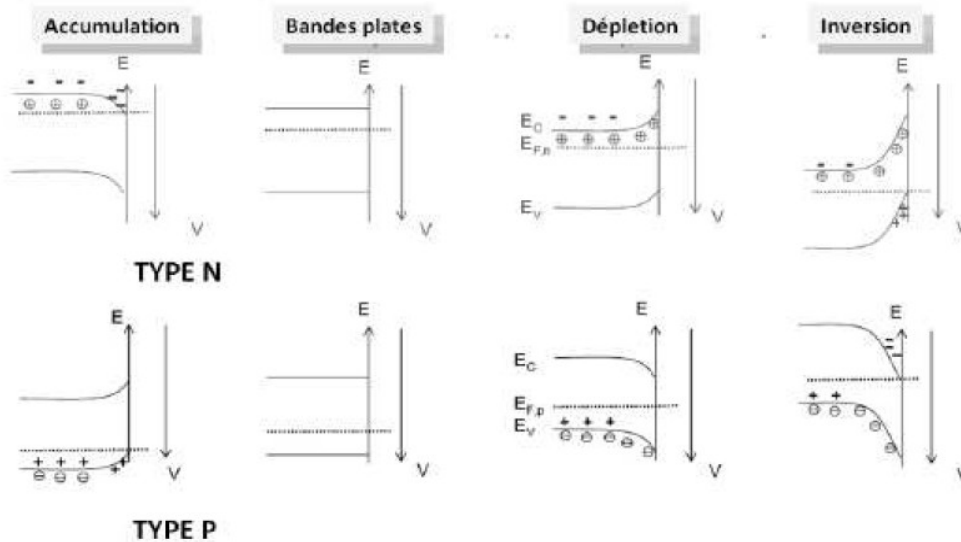


Fig.I.5 : Différents états de charge possibles dans un semi-conducteur plongé dans un électrolyte, cas du type n et du type p.

### I.3. Le Silicium poreux:

Par définition, le silicium poreux est un matériau constitué d'un mélange de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur du silicium entre les pores peut varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. On définit la porosité du matériau en pourcentage volumique de vide. De par sa nature, le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif.

Le silicium poreux se présente comme une structure spongieuse alternant cristallites (matériau silicium) et pores (vide). On distingue des morphologies différentes suivant le type (n ou p) et le niveau de dopage du substrat silicium initial.

#### II.3.1. Le silicium nano-poreux

Le silicium nanoporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p faiblement dopé.

Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé [21] pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure. Dans ce cas l'interface entre la face avant du silicium et la solution électrolytique est du type contact Schottky polarisé en direct.

La gravure a lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 6 nm [22].

Les couches de nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de même taille (Figure I.6).

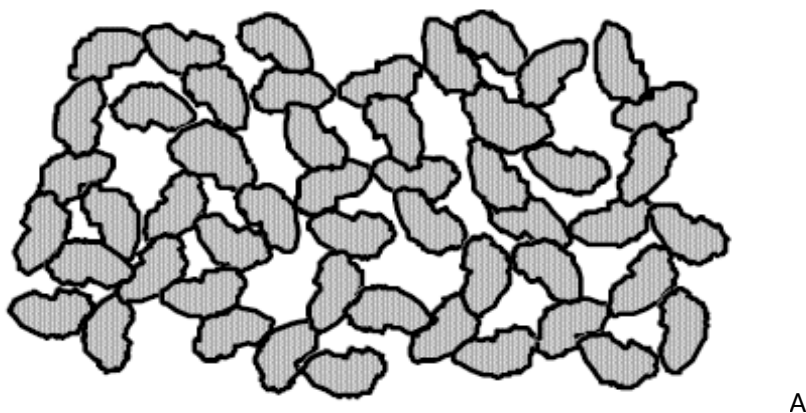


Fig. I.6: Représentation de la structure du silicium nanoporeux (des cristallites et des pores ~ 1 à 6 nm)

### I.3.2 Le silicium macroporeux

Le silicium macroporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité. Dans ce cas, lors de l'application de la tension d'anodisation, il se forme un contact de type Schottky polarisé en inverse à l'interface du silicium et de la solution de HF et la densité de courant est faible [23].

En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir de concavités et d'irrégularités de la surface en suivant les lignes de courant qui sont perpendiculaires à la surface. La taille des pores est comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ . La structure finale est de type colonnaire associée à des branches (Figure I.7).



Fig I.7: Représentation de la structure du silicium macroporeux (des pores ~ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ )

### I.3.3 Le silicium méso-poreux

Le silicium méso-poreux (Fig I.8) est obtenu soit à partir de silicium de type p fortement dopé ( $p^+$ ), soit à partir de silicium de type n fortement dopé ( $n^+$ ).

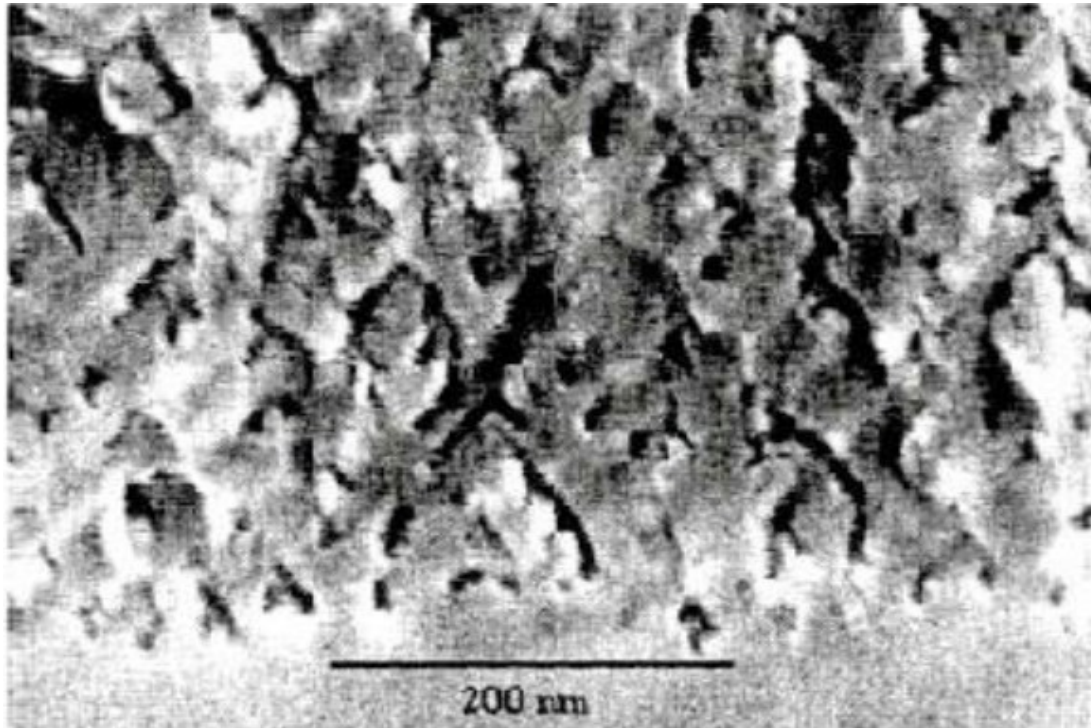


Fig. I.8 : Silicium méso-poreux obtenue pour une forte densité de courant d'anodisation ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) (D'après [24])

Les pores, perpendiculaires à la surface du substrat, présentent un diamètre compris entre 10 et 100 nm.

### I.4-Récapitulatif

Le tableau suivant résume les différents types de silicium poreux et leurs caractéristiques structurales

Type de morphologie	Substrat silicium	Cristallites	Pores	Surface spécifique
Macro-poreux	N sous obscurité	0.1-1mm	> 50 nm	10-100 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Nano-poreux	N sous éclaircissement	1-5 nm	< 2 nm	300-800 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Nano-poreux	P	1-5 nm	< 2 nm	300-800 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Méso-poreux	P+	10-100 nm	2-50 nm	100-300 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Méso-poreux	N+	10-100 nm	2-50 nm	100-300 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>

Tableau I.1 : types de silicium poreux et leurs caractéristiques structurales [24]

### I.5. Caractéristique des couches poreuses

Nous allons maintenant parler des caractéristiques microscopiques et macroscopiques telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores des couches poreuses obtenues par voie électrochimique. En effet, nous pouvons regrouper ces caractéristiques en trois familles: une première famille qui comprend celles qui dépendent surtout de la densité de courant et de la concentration d'acide fluorhydrique comme la porosité et l'épaisseur des couches ; une deuxième famille qui dépend du dopage du substrat de silicium utilisé dans la réaction, comme la taille des pores et la surface spécifique, et une troisième (par exemple la cristallinité) qui est indépendante des conditions de formation de la couche poreuse.

#### I.5.1. L'épaisseur

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation et il est donc a priori simple et efficace. Comme on peut le voir à la figure I.9, l'épaisseur de la couche augmente linéairement avec le temps d'anodisation dans le cas des couches réalisées avec des substrats de type p (figure I.9. a) et de type p<sup>+</sup> (figure I.9. b).

La détermination de l'épaisseur des échantillons est faite directement à l'aide d'un profilomètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité

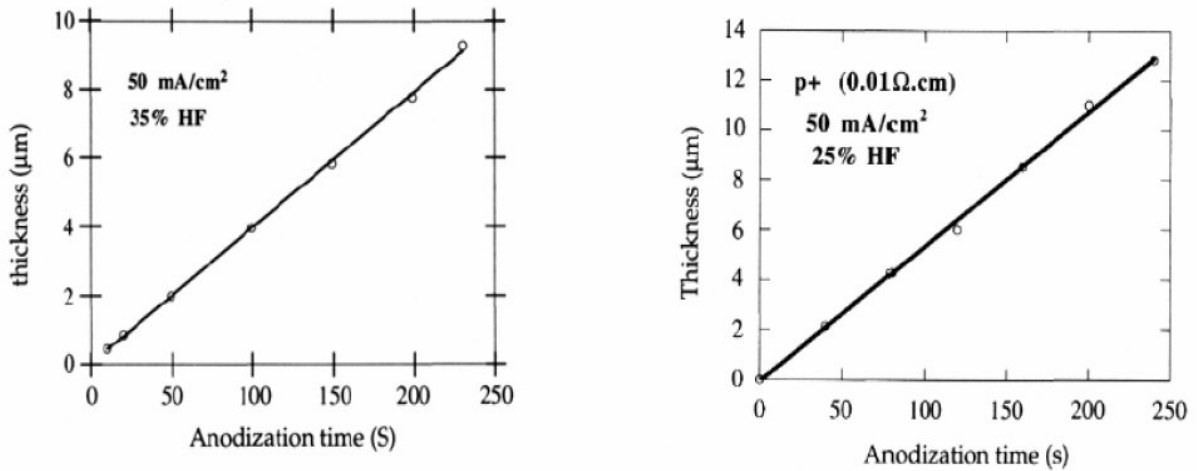


Fig.I.9 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p (a) et pour un substrat de type p+ (b). [25]

### I.5.2 La porosité

La porosité P est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux:

$$P = \frac{\rho_{si} - \rho_{sp}}{\rho_{si}}$$

Où  $\rho_{si}$  et  $\rho_{sp}$  sont respectivement la densité de silicium et de silicium poreux.

Elle dépend du couple courant d'anodisation - concentration d'acide fluorhydrique (HF). Pour une concentration d'acide donnée, la porosité varie proportionnellement au courant d'attaque, tandis que pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. La Figure I.10 montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p ( $\rho = 1 \Omega.cm$ ) et de type p+ ( $\rho = 0.01 \Omega.cm$ ).

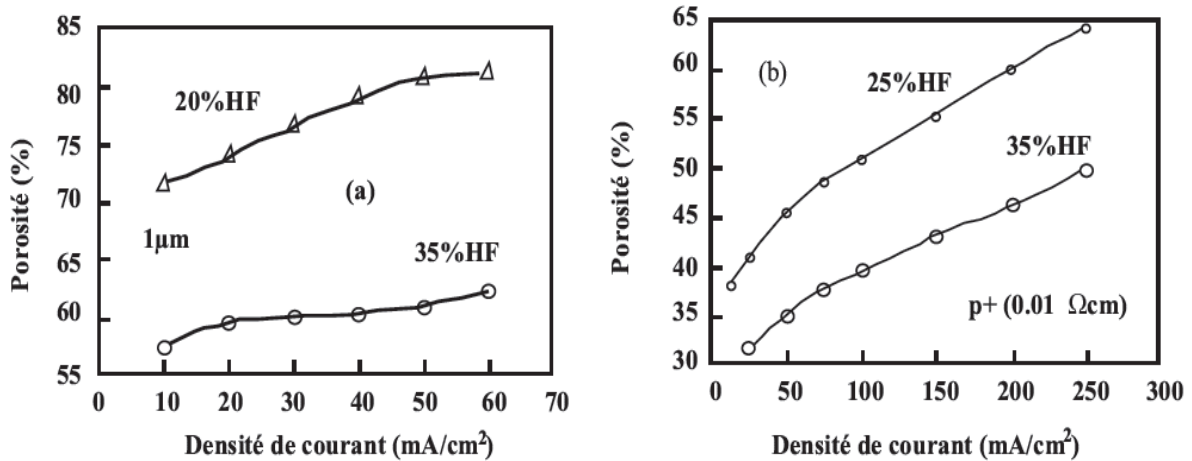


Fig. I.10 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant appliquée pour le type p (a) et le type p<sup>+</sup> (b) [25].

Toujours dans le cadre de ses travaux concernant la caractérisation structurale du Sip, Halimaoui [25] a prouvé que la porosité est d'autant plus grande que la couche poreuse est épaisse. Cet effet est montré sur la Figure I.11. La couche la plus épaisse de Sip demeure dans l'acide plus longtemps, d'où une dissolution chimique plus importante du Si que dans le cas d'une couche fine, ainsi la couche plus épaisse présente-t-elle une porosité plus élevée. La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons : deux échantillons ayant la même porosité peuvent en effet montrer des morphologies complètement différentes.

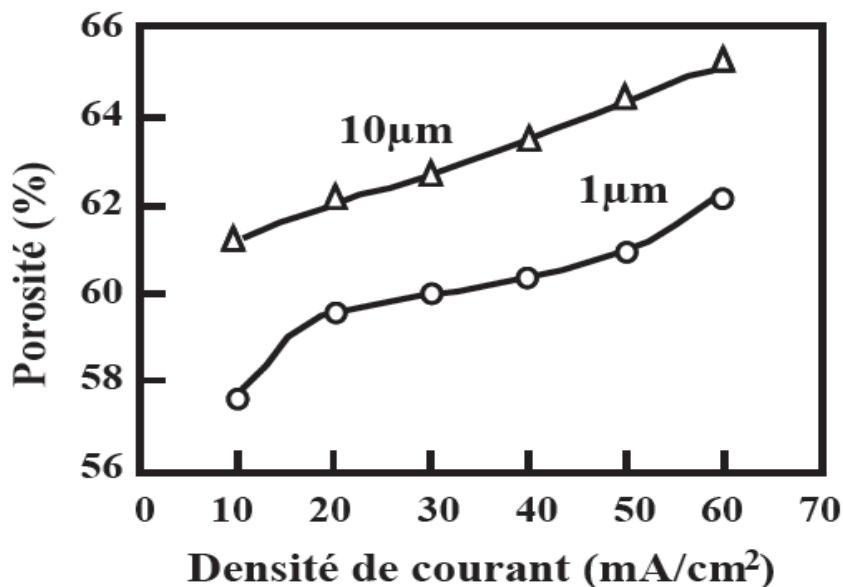


Fig. I.11 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes 1 μm et 10 μm de la couche poreuse type p (1 cm) à 35% en HF [25].

### I.5.3- La surface spécifique

La surface spécifique est l'une des propriétés les importantes du silicium poreux. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche poreuse. Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface spécifique importante. Elle est mesurée par adsorption de gaz. Elle diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de 900 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour une porosité de 50% à environ 100 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> pour une porosité de 95%. (voir figure I.12, où ils ont présenté les valeurs de la surface spécifique mesurée sur deux échantillons ayant la même épaisseur (1 μm) et une porosité de départ différente : 51% et 65% .Les valeurs indiquées avec un triangle sont des valeurs de la littérature [26,27] porosité est obtenue avec un processus de dissolution chimique

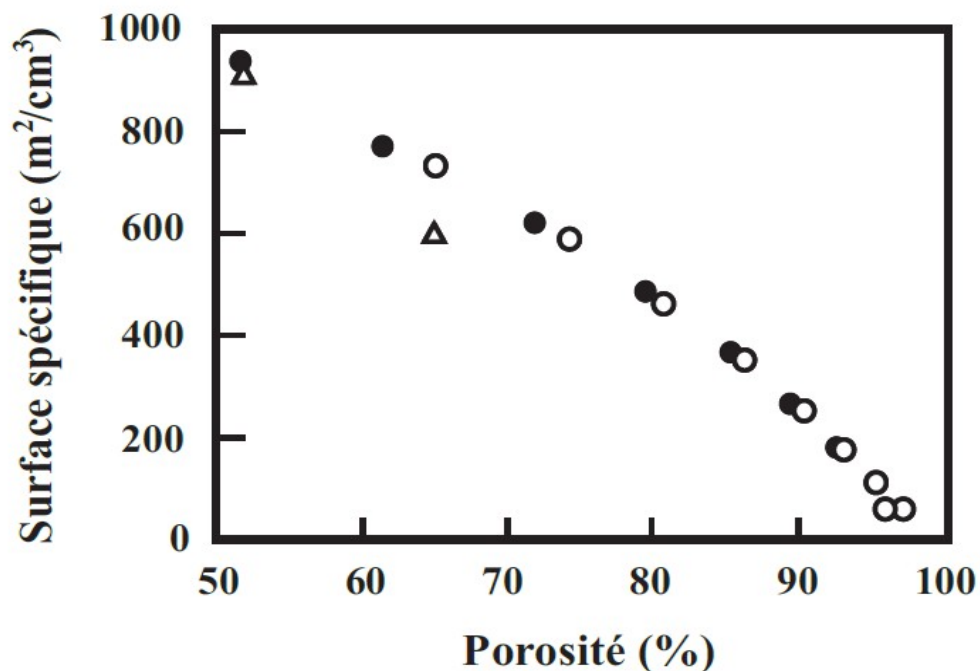


Figure I.12 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon [25].

### I.5.4- La cristallinité

L'orientation et la cristallinité du substrat peuvent modifier la morphologie de la couche poreuse. Bien que la forme monocristalline du silicium soit la plus largement utilisée, on peut former du silicium poreux à partir du silicium amorphe, micro ou polycristallin. Ces couches présentent souvent des propriétés semblables à celles obtenues sur monocristallin mais ont un comportement différent lors de l'anodisation [28]. Pour le silicium de type n, l'orientation cristallographique influe sur la morphologie de la couche. Son effet est plus relatif pour le

substrat de type p.

### **I.5.5- La morphologie**

La morphologie (la taille et la forme des pores) du Sip est assez complexe et variée à cause du nombre élevé de paramètres entrant en jeu dans la nature du substrat et la fabrication. Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse.

On peut parler essentiellement de trois familles différentes du Sip, définies en fonction du diamètre moyen "  $L$  " des trous : le macroporeux ( $L > 50$  nm) fabriqué à partir de substrats faiblement dopés n, le mésoporeux ( $3 < L < 50$  nm) obtenu soit avec des substrats fortement dopés p (appelés  $p^+$ ) ou fortement dopés n (appelés  $n^+$ ) et le nanoporeux ( $L < 2$  nm) obtenu avec des substrats de silicium faiblement dopés p. On précise que cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse

## **I.6 Influence des paramètres expérimentaux**

### **I.6.1 Nature de substrat silicium**

Comme nous l'avons vu précédemment, la nature de substrat (n, p,  $n^+$ ,  $p^+$ ) détermine le type de silicium poreux : nano, méso ou macro-poreux.

Le silicium poreux conserve un caractère monocristallin [29]. Cependant, son paramètre de maille s'avère légèrement supérieur à celui du substrat silicium, la différence augmentant avec la porosité. Par exemple, Bomchil et al. [30] Évaluent la différence de paramètre de maille entre le silicium poreux et le substrat à  $\Delta a/a = 10^{-3}$  pour une porosité de 72 % sur un substrat  $p^+$ .

L'orientation cristallographique du substrat détermine également la direction de propagation des pores au sein du silicium poreux. Chuang et al. [31] Puis Smith et cols [32] relatent une propagation préférentielle des pores selon la direction cristallographique  $\langle 100 \rangle$ .

Pour un substrat d'orientation (100), les pores se propagent donc perpendiculairement à la surface, le long des lignes de courants, délimitant ainsi une structure colonnaire.

Pour un substrat (100), deux directions  $\langle 100 \rangle$  sont équivalentes : les pores ne suivront plus les lignes de courant mais présenteront une structure en zig-zag.

Pour un substrat (111), trois directions  $\langle 100 \rangle$  sont équivalentes : les pores se propagent alors perpendiculairement à la surface, suivant approximativement la direction  $\langle 111 \rangle$ . En fin, il a été récemment rapporté que la vitesse de croissance des pores suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  est supérieure à celle relative à la direction  $\langle 111 \rangle$  [33]

### **I.6.2 Densité de courant**

Lorsque l'on se reporte à la caractéristique courant-tension du système silicium-électrolyte, il apparaît que la densité de courant s'avère être un paramètre critique pour l'obtention de silicium poreux. En effet, pour une densité de courant supérieure au seuil  $J_{ps}$ , l'anodisation électrochimique du silicium est supplantée par son électro polissage.

Pour les fortes densités de courant, le processus limitant la gravure du silicium est la diffusion des ions fluor  $F^-$  régie par le champ électrique local. Au niveau d'un défaut de surface, le champ électrique est maximal d'où une forte densité de courant entraînant l'électropolissage. Pour les faibles densités de courant, le processus limitant la gravure du silicium est la diffusion des trous vers l'interface silicium-électrolyte où les ions  $F^-$  sont prépondérants. Le fond d'une aspérité concentre les trous d'où la formation d'un pore. Le processus s'auto-alimente alors, l'anodisation se déroulant préférentiellement au fond du pore du fait de la passivation des parois de ce dernier.

Par ailleurs, pour une concentration en acide fluorhydrique donnée, lorsque la densité de courant augmente, la porosité augmente.

Modélisons l'interface silicium-électrolyte par un contact Schottky en série avec une résistance d'interface. Une zone de déplétion se forme autour de chaque pore, entre l'électrolyte et le substrat silicium (Figure I.13). La largeur de cette zone de charge d'espace dépend de la résistivité du substrat.

Pour une faible densité de courant, les trous s'accumulent au fond des pores, là où la largeur de la zone déplétée est minimale et permet le passage du courant. La gravure s'effectue alors préférentiellement selon une seule direction.

Pour une forte densité de courant, la chute de potentiel à travers la résistance d'interface augmente, diminuant alors la largeur de la zone déplétée et permettant ainsi le passage du courant sur une plus grande surface. La gravure est donc favorisée, entraînant une augmentation de la porosité.

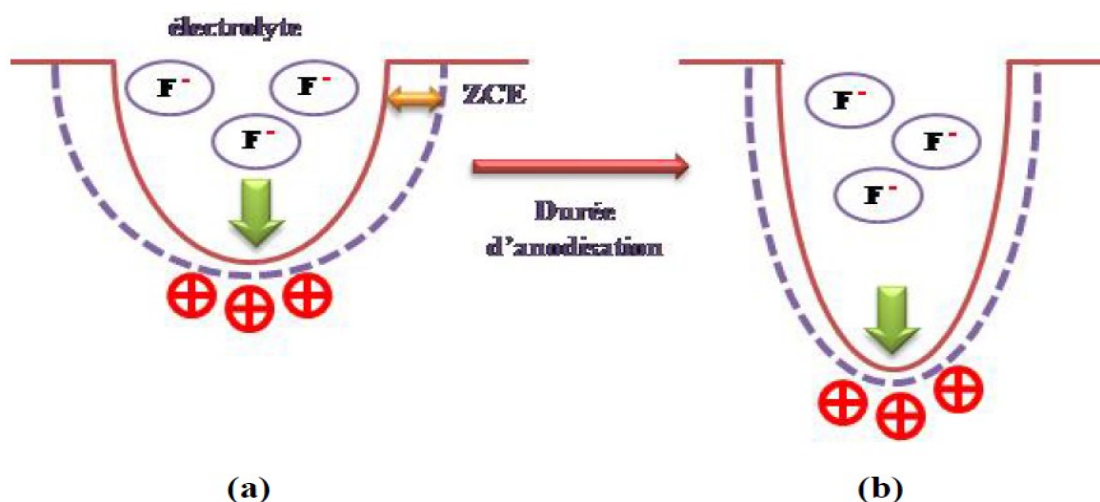


Fig.I.13: Influence de la densité de courant sur la taille des pores (d'après [34]) :  
 -a- faible densité de courant : gravure au fond des pores,  
 -b- forte densité de courant : élargissement des pores

Durant l'anodisation, la dissolution du silicium se déroule préférentiellement à l'interface entre le silicium poreux et le substrat silicium. En modifiant la densité de courant au cours du processus, on peut donc réaliser une superposition de couches de porosité différente. La transition entre deux porosités sera soit brutale (variation brutale de la densité de courant), soit progressive (variation progressive de la densité de courant).

L'anodisation se produit ensuite principalement au fond des pores, les parois de ces derniers étant passivées par les bulles d'hydrogène. La formation du silicium poreux dépend donc principalement de la densité de courant et à la concentration en (HF) dans l'électrolyte. Comme l'illustre la figure I.14, un équilibre doit être trouvé entre la densité de courant, i.e, la quantité de trous, et la concentration en (HF) de l'électrolyte, i.e, le nombre d'ions fluor, pour former le silicium poreux.

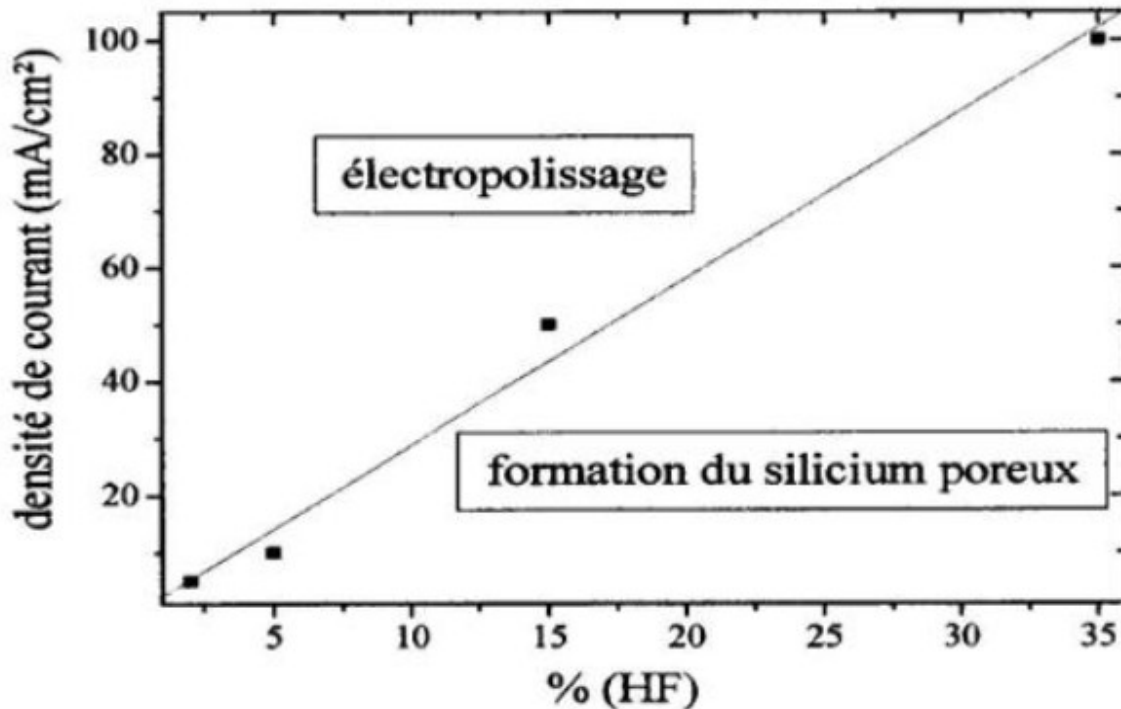


Fig.I.14: Régimes de gravures : électro polissage ou silicium poreux

On retiendra qu'une concentration en HF d'au moins 5% est nécessaire pour assurer l'anodisation du silicium.

Enfin, pour une concentration de HF donnée, lorsque la densité de courant croît la porosité de la couche augmente. À l'interface silicium/électrolyte, la structure peut être représentée par un contact Schottky en série avec la résistance d'interface. Il existe, autour de chaque pore, une zone de déplétion plus ou moins importante en fonction du dopage du substrat. Pour des faibles densités de courant, les trous s'accumulent au fond des pores où la largeur de la zone de déplétion est minimale. Lorsque la densité de courant croît, la chute de potentiel à travers la résistance d'interface augmente ainsi que la surface du pore, suffisamment polarisée en direct pour permettre le passage du courant. Il en résulte une surface de gravure dans les pores plus importante et de ce fait une augmentation de la porosité moyenne de la couche (Figure. I.14).

### I.6.3 Temps d'anodisation

Le temps d'anodisation influe sur l'épaisseur de la couche poreuse. Cette dernière augmente linéairement avec le temps d'anodisation. En effet, l'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation.

### I.6.4 Composition de l'électrolyte :

L'acide fluorhydrique composant l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 48% maximum. Le silicium étant un matériau hydrophobe, le HF « pur » ne pénètre pas dans les pores initiés. Ainsi l'adjonction d'un agent mouillant est indispensable pour favoriser la pénétration de l'électrolyte dans le réseau de pores. L'éthanol est le plus couramment utilisé car il mouille parfaitement la surface du silicium.

Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion de HF augmente dans l'électrolyte. Pour une faible concentration en HF, la quantité d'ions fluor participant à la gravure est limitée et induit ainsi une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement (Figure I.15.a). Tandis que pour une concentration en HF forte, la gravure est rapide, ce qui favorise une croissance anisotrope des pores par une gravure au fond des pores. En terme de porosité, la couche constituée de pores filiformes est moins poreuse que celle ayant des pores « arrondis » (Figure I.15.b.).

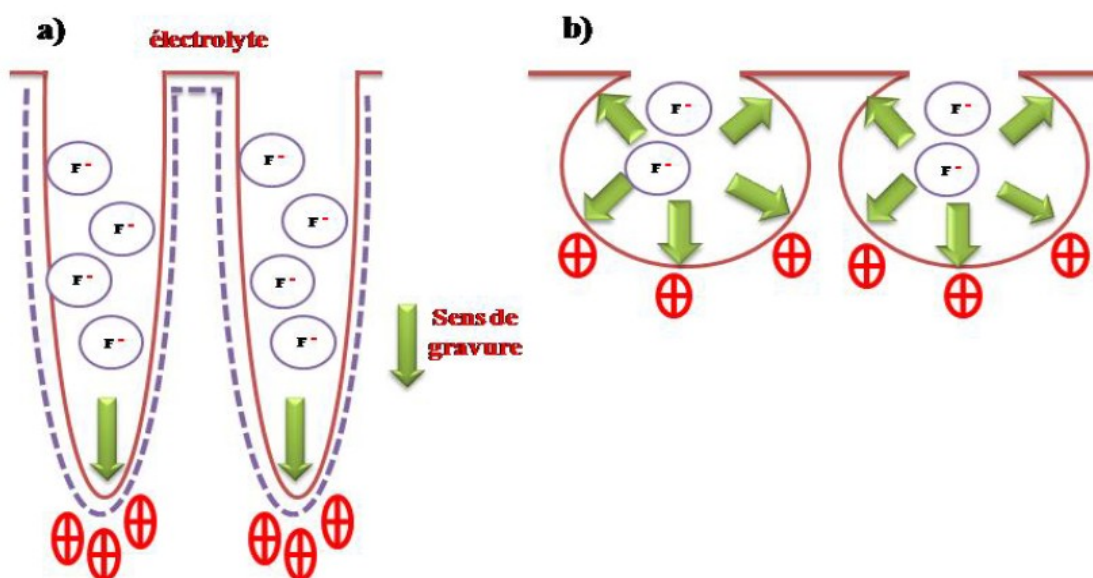


Fig. I.15 Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constante : a) avec une forte [HF] : gravure anisotrope au fond des pores, b) avec une faible [HF] : gravure isotrope des pores

### I.6.5 Cellules d'électrolyse

La cellule électrochimique utilisée est un des paramètres qui influé aussi sur la couche obtenue et la plus simple est faite en téflon). La plaque de Si forme l'anode, la cathode est en platine (Pt), matériau conducteur et résistant à l'HF. (Figure I.16)

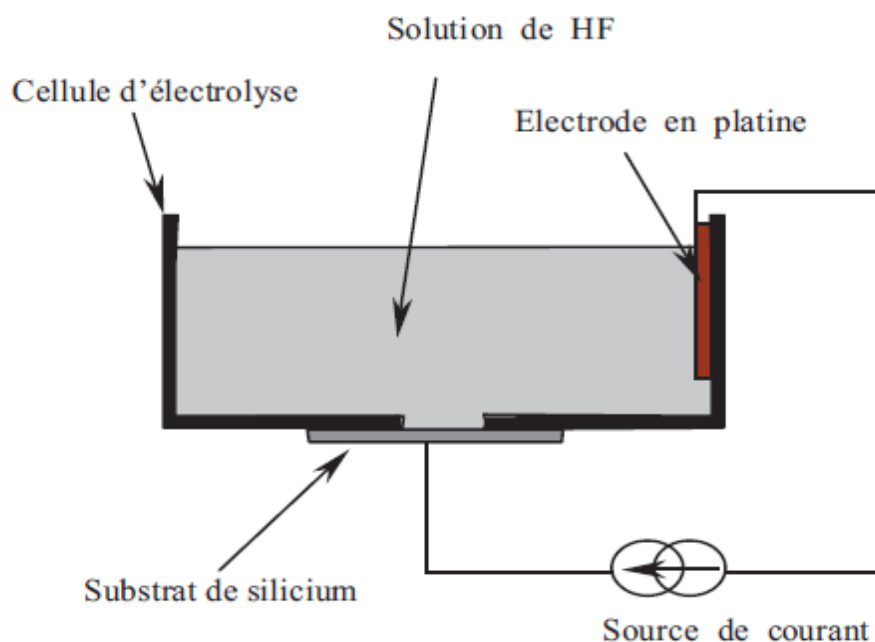


Fig.I.16 : schéma descriptif d'une cellule d'électrolyse

### I.6.6 Potentiel

La dissolution est obtenue soit en contrôlant le courant anodique ou le potentiel. Généralement, il est préférable de travailler en courant constant car il permet un meilleur contrôle de la porosité, de l'épaisseur ainsi que la reproductibilité des couches poreuses.

### I.6.7 Eclairage éventuel

La formation de silicium poreux à partir de silicium de type n faiblement dopé n'est possible que sous éclairage. En effet, la concentration en trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux. Il faut donc introduire des trous par photogénération. L'éclairage peut être fait en illuminant la face avant du substrat, du côté de l'électrolyte, ou la face arrière. [35] Dans le cas de substrats de type n fortement dégénérés ( $n^+$ ), la porosification est possible sans éclairage. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé.

En éclairant le silicium de type n faiblement dopé, le caractère anisotrope de la gravure est affecté. Une couche de faible épaisseur de silicium nanoporeux est formée en surface. Au delà de quelques centaines de nanomètres, des macropores se forment.

### I.6.8 Autres paramètres

L'orientation et la cristallinité du substrat peuvent modifier la morphologie de la couche poreuse. Bien que la forme monocristalline du silicium soit la plus largement utilisée, on peut former du silicium poreux à partir du silicium amorphe, micro ou polycristallin. Ces couches présentent souvent des propriétés semblables à celles obtenues sur monocristallin mais ont un comportement différent lors de l'anodisation [36]. Pour le silicium de type n, l'orientation cristallographique influe sur la morphologie de la couche. Son effet est plus relatif pour le substrat de type p.

L'influence d'un champ magnétique sur la porosité de la couche a également été mise en évidence [37]. Un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface du substrat de silicium pendant l'anodisation. Les auteurs ont mis en évidence l'augmentation de la porosité de la couche sans changement de la composition chimique de la surface. Ils soulignent également l'uniformité de la couche poreuse et de l'interface silicium poreux/silicium.

La température est un paramètre qui influe sur la valeur critique de la densité de courant pour laquelle la réaction évolue du mode de gravure du silicium pour l'obtention de silicium poreux au mode d'électropolissage. Cette valeur passe typiquement de 50 à 200 mA/cm<sup>2</sup> lorsque la température augmente de 17°C à 50°C.

Hormis cette limitation, pour une densité de courant donnée la température n'a que très peu d'influence sur la vitesse de croissance des couches de silicium poreux.

## I-7 Propriétés du silicium poreux

### I-7-1 Propriétés chimiques

La surface de SiP fraîchement préparé est totalement recouverte de liaisons hydrures Si-H<sub>x</sub> (x= 1, 2, 3). [38] Ces liaisons de surface peuvent être mises en évidence par spectroscopie infrarouge (FTIR) en transmission. Le spectre FTIR d'un échantillon de SiP présente les modes de vibration d'élongation  $\nu(\text{Si-H}_x)$  autour de 2100 cm<sup>-1</sup> [39] et les modes de vibration de déformation  $\delta(\text{Si-H}_x)$  entre 900 et 500 cm<sup>-1</sup>. Ces terminaisons hydrures sont métastables et sont vite oxydées à l'air et à température ambiante. [39] Une couche d'oxyde natif est ainsi formée en quelques heures. (Figure IV.I .17)

Depuis quelques années, une panoplie de réactions ont été développées afin de fonctionnaliser la surface de SiP.[40] Deux approches ont été mises en œuvre. L'une requiert l'oxydation préalable de la surface de SiP par incorporation d'oxygène dans le réseau de silicium, pour former des terminaisons silyloxy (Si-O-Si), hydroxy (Si-OH) ou alkoxy (Si-OR). Ces surfaces

subissent ensuite une réaction de condensation avec les alkoxy ou les chlorosilanes.[41] L'autre approche utilise la chimie organométallique pour former des monocouches organiques liées à la surface à travers la liaison Si-C. Dans ce cas, ce sont les terminaisons hydrures qui servent de surface de départ à travers laquelle les modifications chimiques sont réalisées. Cependant, il a été montré que les liaisons Si-Si peuvent également être réactives. La formation de liaisons Si-C à la surface de SiP est particulièrement attractive du moment qu'elle permet l'immobilisation de molécules organiques complexes d'une manière covalente et irréversible . [42].

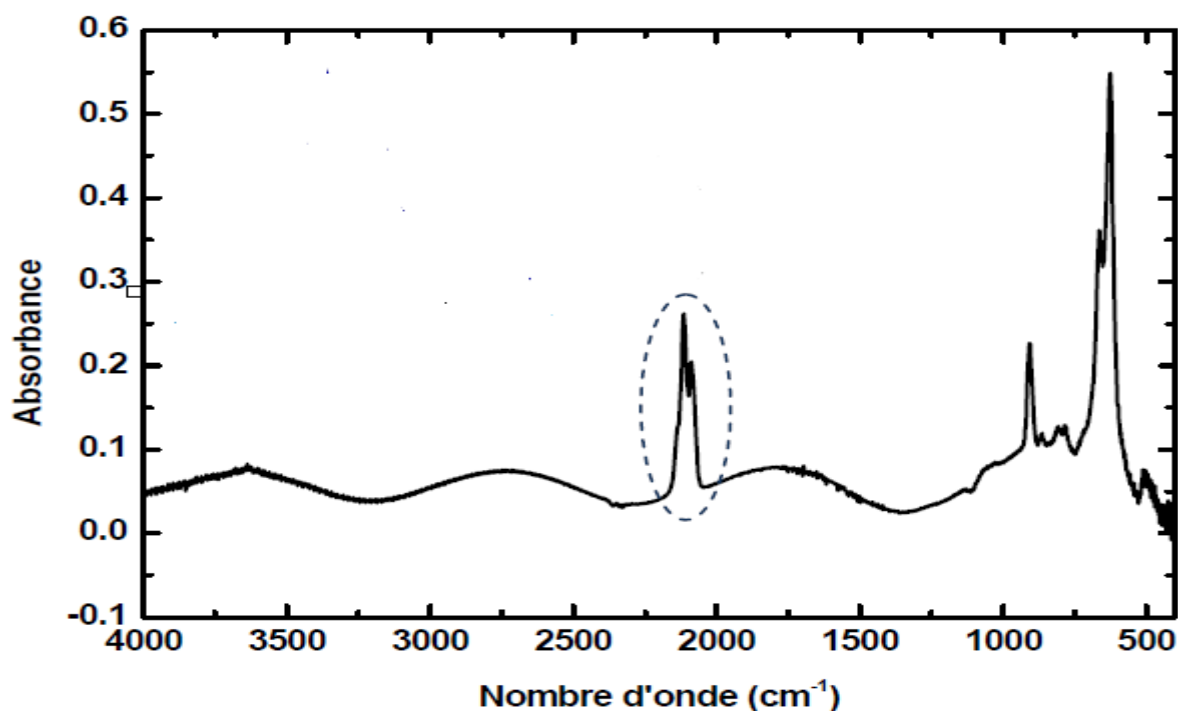


Fig I .17 Spectre FTIR en transmission de la couche de silicium microporeux[39]

### I-7-2 Propriétés physiques

La structure spongieuse et la grande surface spécifique du silicium poreux confèrent à la couche une grande résistivité électrique. La conductivité thermique de SiP décroît avec la porosité ; une couche de silicium nanoporeux est un bon isolant thermique. La microdureté de la couche poreuse décroît également avec la porosité. [43] L'indice de réfraction effectif de SiP dépend de la longueur d'onde et il est affecté par la porosité, les impuretés liées en surface et par l'indice de réfraction du matériau remplissant les pores. L'indice de SiP est un compromis entre celui du silicium massif  $n=3,5$  et celui de l'air  $n=1$ , une augmentation de la porosité se traduit par une diminution de l'indice.

La principale propriété de SiP nanoporeux est son intense luminescence émise à température ambiante. En effet, contrairement au silicium massif, le SiP émet de la lumière dans le domaine visible du spectre (550nm-780 nm) sous excitation lumineuse (photoluminescence) ou sous excitation électrique (électroluminescence). Ainsi, l'application de SiP pour l'optoélectronique devenait évidente. La photoluminescence a été découverte par Canham en 1990.[31] Il explique cette émission par un phénomène de confinement des porteurs de charges dans la structure particulière de SiP en jouant sur les conditions de formation des couches poreuses. La position du spectre de luminescence montre un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. De plus, l'émission de lumière est d'autant plus intense que la porosité est plus grande.

L'observation de l'électroluminescence en phase liquide a été faite pour la première fois lors d'une expérience d'oxydation anodique par Halimaoui [25] en 1991 après la découverte de la photoluminescence. Les caractéristiques de l'électroluminescence sont proches de celles de la photoluminescence : elle est visible à l'œil nu et elle se trouve dans la même zone spectrale.

## **1.8 Propriétés optiques des couches poreuses**

### **1.8.1 L'absorption**

L'effet de la taille des cristallites, supposée être à l'origine de la photoluminescence du SiP, est encore plus clair quand on fait l'étude de la transmission optique des membranes libres de SiP. La Figure 1.18 montre l'évolution du coefficient de transmission T en fonction de l'énergie pour trois membranes libres de silicium poreux, fabriquées à partir d'un substrat dopé p, ayant la même épaisseur (40 μm) et différentes porosités.

En premier lieu, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est déterminé à partir de l'expression suivante :

$$T = T_0 \exp[-\alpha e (1 - p)]$$

avec :  $T_0$  est la valeur du plateau vers les basses énergies, e est l'épaisseur et p est la porosité. D'autre part on remarque sur cette même figure que les spectres de transmission se déplacent vers les hautes énergies avec l'augmentation de la porosité.

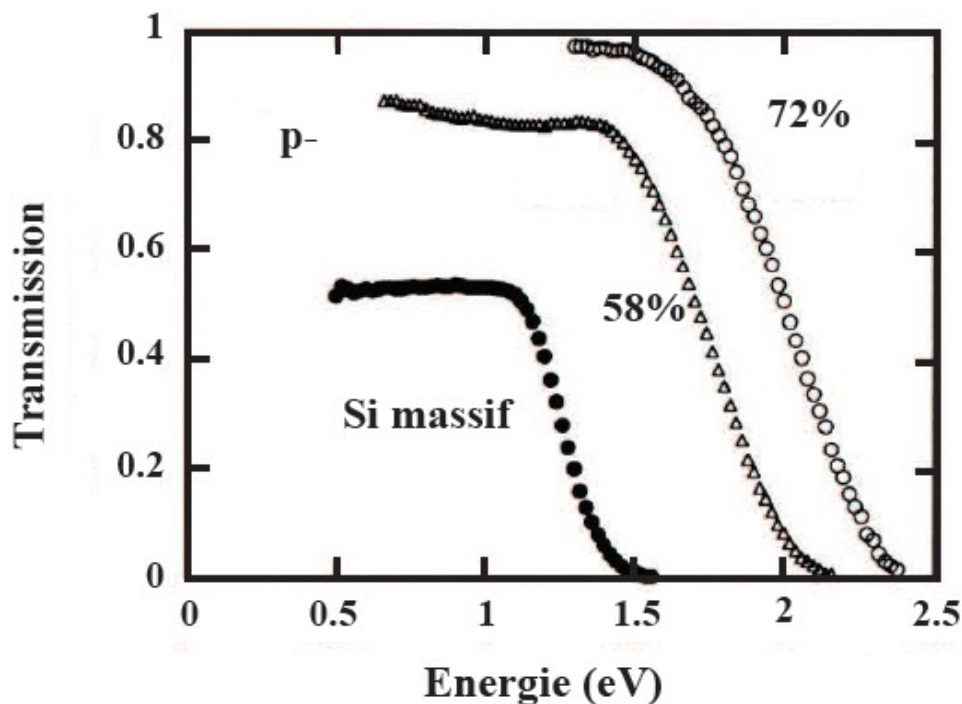


Fig.I.18 : Variation de la transmission en fonction de l'énergie mesurée à température ambiante pour des membranes de Sip ayant la même épaisseur  $40\mu\text{m}$  et différentes porosités. Les membranes sont obtenues à partir d'un substrat dopé p ( $1\text{ cm}$ ) [25].

Une explication possible pour le déplacement du seuil d'absorption est l'effet de la taille des cristallites [44], [45]. Plus la porosité augmente, plus la taille des cristallites diminue et plus le confinement est important ce qui induit un déplacement du spectre d'absorption vers les hautes énergies. Cette explication est confirmée lors de la comparaison des coefficients de transmission de deux membranes ayant la même épaisseur et la même porosité mais obtenues à partir de deux substrats différents, l'un dopé p et l'autre dopé p<sup>+</sup>. La taille moyenne d'une cristallite type p<sup>+</sup> est de 10 nm alors que celle d'une cristallite type p est de 3 nm. La Figure I.19 montre que le spectre de transmission de la membrane type p se déplace vers les hautes énergies comme il est attendu par le modèle du confinement quantique.

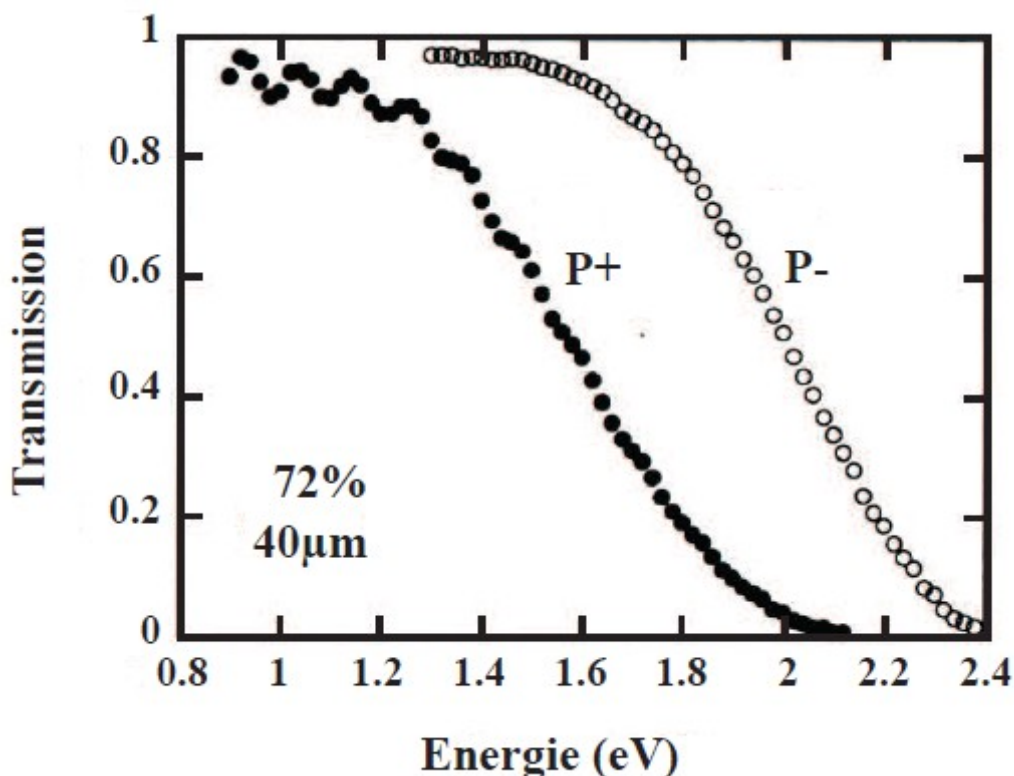


Fig.I.19 : Variation de la transmission en fonction de l'énergie pour deux membranes de Sip ayant la même porosité (72%) et la même épaisseur (40 $\mu$ m) mais obtenues à partir de deux substrats différents : un substrat dopé p (1 .cm) et un autre dopé p+ (0.01 .cm)[25].

### 1.8.2 La photoluminescence

Le Si cristallin massif a une structure de type diamant, avec un paramètre de maille de 5.43 $\text{\AA}$ . Son gap, 1.12 eV à température ambiante, est indirect d'où sa faible efficacité quantique (0.001%) ; il émet une photoluminescence (PL) infrarouge extrêmement faible.

On comprend donc bien l'intérêt de la découverte de la forte luminescence (efficacité 1 – 5%) du silicium poreux à température ambiante par Canham [31]. En réalité le Sip émet de la lumière dans 4 bandes différentes : la bande rouge, la bande bleue, la bande infrarouge et la bande ultraviolette.

- La bande rouge ou < S – band > s'étale entre 1.4 et 2.2 eV et elle est distinguée par une longue durée de vie ( $\mu$ s à ms) [46], [47]. Plusieurs modèles ont été proposés pour essayer d'expliquer l'origine de cette PL dont le modèle du confinement quantique ou encore celui des hydrures de surface. Ces modèles seront détaillés plus loin.
- La bande bleue ou « F –band » s'étale entre 1.8 et 2.8 eV et elle est caractérisée

par une courte durée de vie (ns). Des études ont montré que cette luminescence est liée à l'oxydation partielle de la surface du Si poreux [48].

- La troisième bande se trouve dans la zone infrarouge. Elle a été observée pour la première fois par Fauchet et al. [49] sur des structures recuites sous ultra vide. L'explication de cette luminescence a été attribuée à la recombinaison électron-trou sur les liaisons pendantes.

- La dernière bande se trouve dans la zone ultraviolette. Jiang et al [50] étaient les premiers à découvrir cette luminescence pendant l'étude de couches de Sip oxydées par rayonnement X, et on pense qu'elle est probablement liée à la couche d'oxyde d'effectif sur le Sip vu qu'elle n'a été observée que sur des couches oxydées [51]. La Figure 1.20 montre les spectres de photoluminescence d'un échantillon type p de porosité initiale de 70%, trempé ensuite dans une solution de HF pendant différentes durées dans le but d'augmenter sa porosité [31]. On remarque que la PL, initialement située vers 1.45 eV, se déplace vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de la photoluminescence du Sip ; on peut les classer en six modèles différents [52] (Figure I .21)

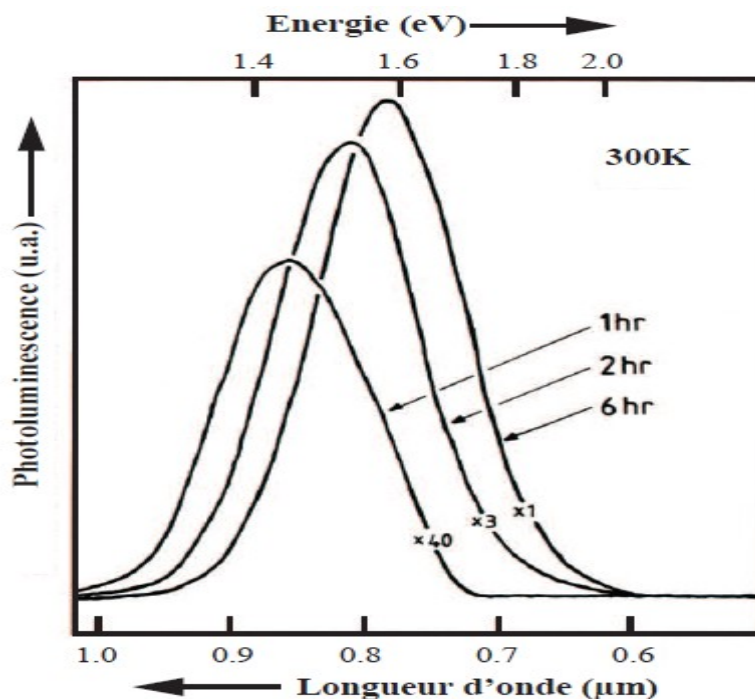


Fig. I.20 – Spectres de luminescence d'un échantillon de Sip type p (10 – 15cm) de porosité initiale 70%, ayant séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [31].

**I.9 Modèle du confinement quantique**

Le modèle du confinement quantique dans des cristallites de Si est le premier modèle proposé pour expliquer la PL intense du Sip [31]. Dans ce modèle, la luminescence prend son origine dans la recombinaison des porteurs confinés dans la partie cristalline du squelette poreux. La taille et la forme de la structure de Si sont les facteurs dominants qui déterminent la position spectrale et la largeur à mi-hauteur de la bande de PL. La passivation de la surface est considérée importante, surtout pour augmenter l'intensité de la PL. Les contraintes à l'intérieur de la nanostructure, le milieu qui l'entoure, et les propriétés électriques de l'interface entre les deux, sont supposées influencer l'émission sans en être responsables

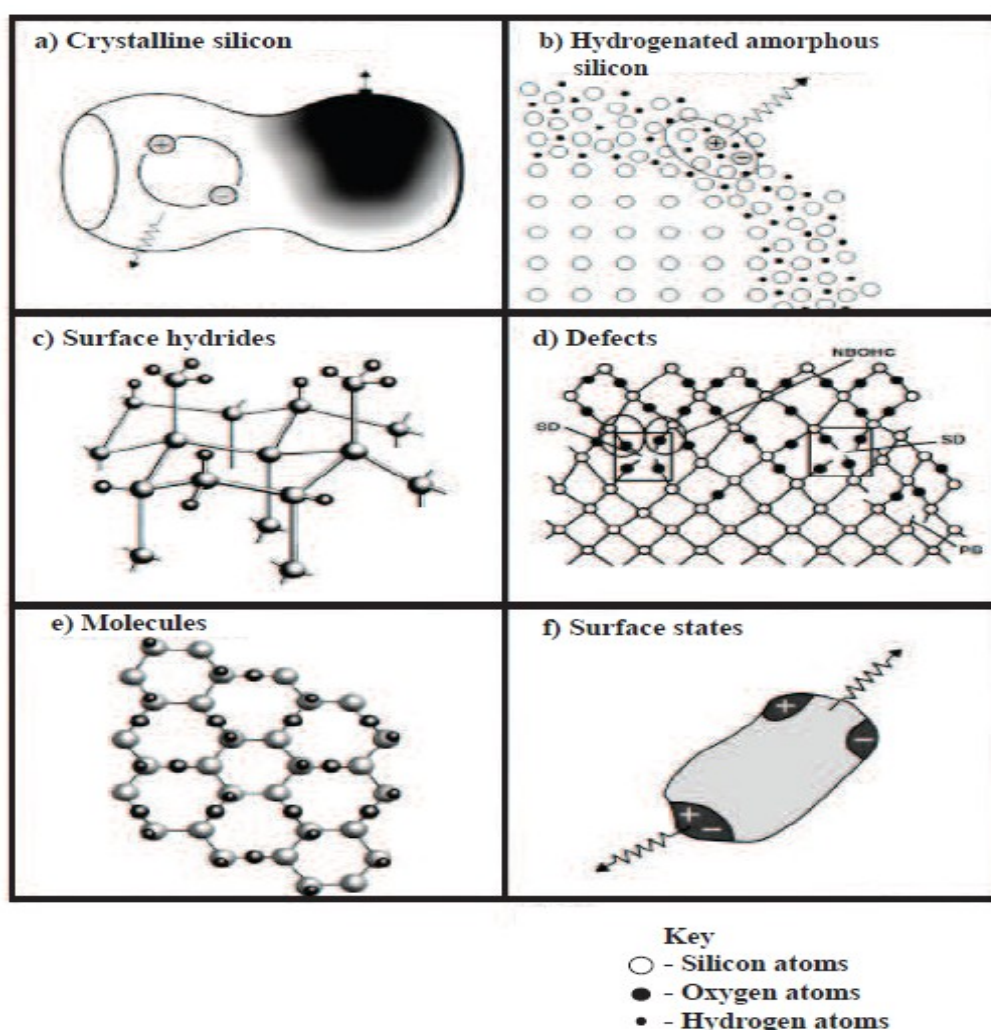


Fig. I.21 : Les modèles principaux proposés pour expliquer l'origine de la PL du Sip [52] : a) confinement quantique, b) Si amorphe hydrogéné, c) les hydrides de surfaces, d) les défauts, e) les siloxanes, f) les états d'interfaces.

### I.10 Modèle du Si amorphe

Dans ce modèle, la luminescence proviendrait d'une phase amorphe oxydée ou hydrogénée ( $a - \text{SiOH}_x$  ou  $a - \text{Si} : \text{H}$ ) créée lors de l'anodisation et connue par sa luminescence dans le visible [53]. Les chercheurs se sont donc basés sur les corrélations entre les spectres de PL (la position du maximum de bande et sa largeur à mi-hauteur) et les spectres Raman qui montrent dans certains cas la présence d'une phase amorphe dans les couches poreuses. Mais des expériences ultérieures en MET ont prouvé l'inverse. D'autre part, le rendement de luminescence des couches poreuses à température ambiante est compris entre 1 et 5%, alors qu'il est bien connu que le silicium amorphe n'émet pas au dessus de 100K. Enfin, les expériences d'excitation résonnante illustrent clairement la structure électronique et vibrationnelle du silicium cristallin et non une éventuelle nature amorphe

### I.11. Modèle des hydrures de surface

Ce modèle est apparu suite à l'observation d'une chute spectaculaire de l'intensité de la PL du Sip frais après la désorption thermique de l'hydrogène. Proposé par Prokes et al. [54], ce modèle considère que les chaînes  $\text{Si-H}_x$  sont responsables de la PL du Sip. Cependant, les études par Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR) ont montré que la majorité de l'hydrogène reste à la surface du Sip bien que la PL soit éteinte [55]. Une PL intense peut aussi être obtenue à partir d'une couche poreuse où la passivation par les hydrures est remplacé par de l'oxygène ; ceci constitue peut être la plus grande évidence que la PL du Sip n'émane pas des espèces hydrures. En plus le Si macroporeux peut avoir une surface interne bien passivée en hydrures, mais sans présence de PL visible. D'où la non fiabilité de ce modèle

### I.12 .Modèle des siloxanes ( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ )

Les molécules luminescentes siloxanes ( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ) ont des propriétés d'émission très semblables à celle du Sip, et peuvent être considérées comme l'origine de la luminescence de ce dernier [56]. Toutefois, les couches réalisées sous atmosphère neutre ne présentent aucune raie d'oxygène en spectroscopie infrarouge. Certaines couches chauffées à 1000°C, température à laquelle les composés tels que le siloxane sont détruits, luminescent également. Ce résultat ainsi que les données spectroscopiques de PL résonnante prouvent qu'un composé tel que le siloxane ne peut pas être à l'origine de la luminescence du SiP.

**I.13. Modèle des défauts**

Dans ce modèle la PL du Sip peut être due à la localisation des porteurs de charges sur les centres de défauts dans le Si cristallin ou dans la couche d'oxyde qui entoure la cristallite [57]. En effet, les porteurs de charges excités passent de la bande de valence vers la bande de conduction et entre temps ils peuvent être piégés par ces défauts qui sont situés initialement à l'intérieur du gap et sur eux les porteurs de charges peuvent se recombiner (électron-trou) radiativement ou non radiativement. Évidemment, le modèle développé autour des défauts dans une couche d'oxyde ne peut pas expliquer la PL dans une couche de Sip non oxydée.

**I.14. Modèle des états d'interface**

Les états d'interface peuvent être de plusieurs formes : des liaisons interatomiques cassées ou perturbées, un pincement dans la forme de la cristallite, un dopant... Ce modèle s'approche beaucoup du modèle du confinement quantique dans la mesure où il considère que l'absorption se fait au cœur de la cristallite et que la recombinaison radiative des porteurs de charges se fait plutôt au niveau des états localisés à sa surface ou encore à la région interracciale Si-SiO<sub>2</sub>. Le point fort de ce modèle est qu'il peut expliquer la différence d'énergie entre les pics d'absorption et la luminescence due à la relaxation des porteurs de charges aux états d'interface.

**I.15. Formation du silicium poreux**

Le silicium poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin placé comme anode dans une cellule d'électrolyse (Figure I.22) contenant une solution d'acide fluorhydrique (HF). Cette technique de dissolution est appelée également anodisation. Le substrat de silicium est disposé au fond de la cellule d'électrolyse (en Téflon pour résister à l'action corrosive du HF) de manière à ce que la solution le recouvre. Ici, le substrat joue le rôle d'une anode dans un circuit électrique dont la cathode est une électrode en platine plongée dans le bain de HF (le platine n'est pas non plus altérable par le HF). L'application d'un courant électrique entre l'anode et la cathode entraîne la formation du silicium poreux. En effet, le passage du courant provoque une dissolution non homogène et localisée en nombreux points progressant dans le silicium (i. e. l'attaque électrochimique n'est pas la même d'un point à un autre sur la surface du substrat exposée au HF). Il en résulte une couche contenant un réseau de canaux dont la morphologie et l'épaisseur dépendent de la nature du substrat (type de dopage, orientation cristallographique), des conditions et du temps d'anodisation.

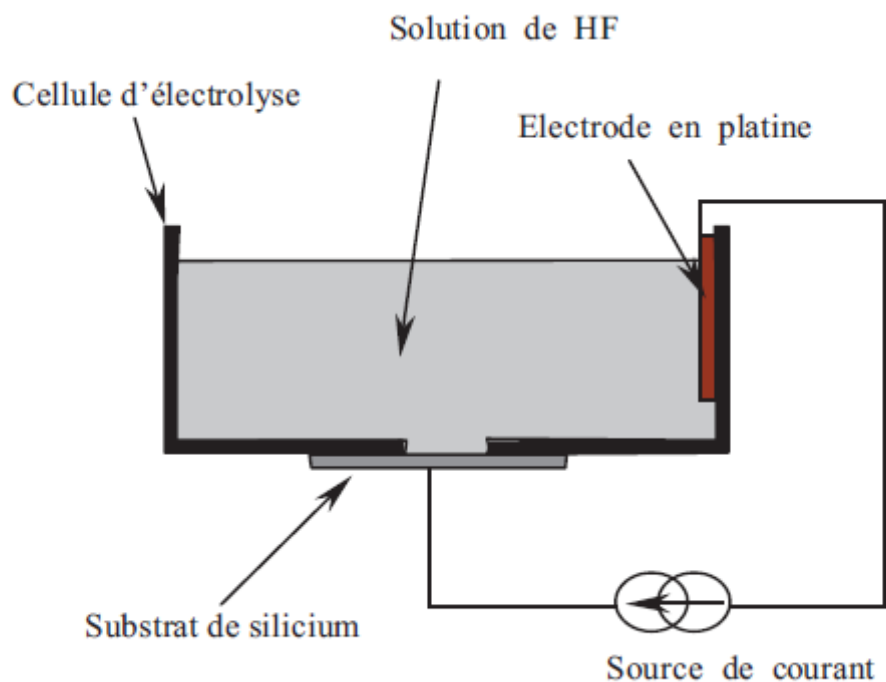


Fig. I.22: Schéma d'un dispositif servant pour la formation du silicium poreux [58]

La figure 1.23 montre la caractéristique courant-tension  $I(V)$  pour un substrat de silicium de type p. La dissolution peut être obtenue en fixant soit la tension, soit de préférence, le courant électrique car cela permet de mieux contrôler la porosité et l'épaisseur de la couche à former [59]. La courbe  $I(V)$  peut être divisée en trois zones correspondant à trois régimes de dissolution distincts. La zone (1), avec de faibles valeurs de la tension, correspond au régime de formation du silicium poreux. L'intensité du courant y varie rapidement en fonction de la tension jusqu'à une valeur critique  $I$ . La zone (2) est associée à un régime transitoire où la morphologie de la surface est le résultat d'une compétition entre l'électropolissage et la formation du silicium poreux. Pour des tensions plus élevées, c'est la zone (3) qui correspond à un régime d'électropolissage conduisant à l'obtention d'une surface lisse

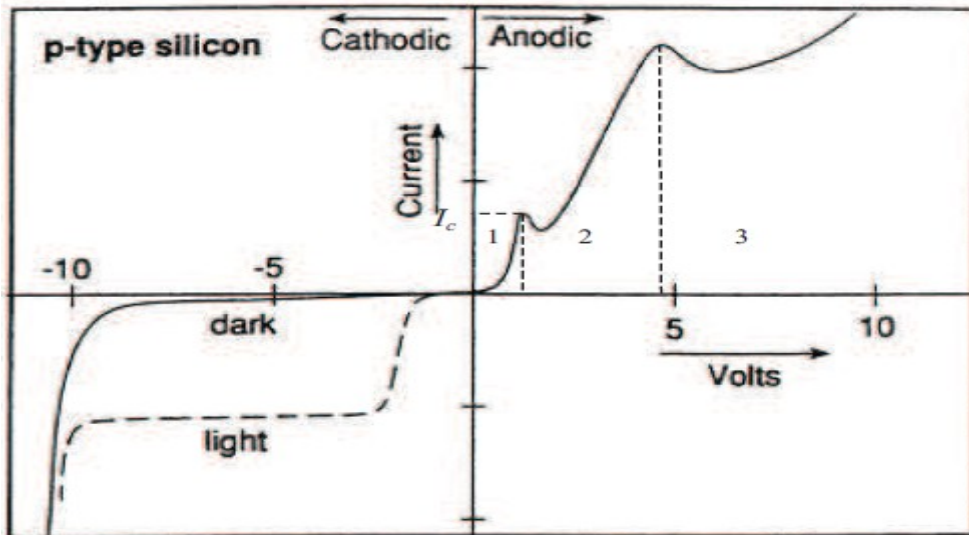


Fig.I.23 : Représentation schématique de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  pour un substrat de type p [58,59,60].

Dans le cas d'un substrat de silicium de type n, la formation du silicium poreux s'effectue sous éclaircissement car la réaction électrochimique responsable de cette opération nécessite un apport de trous. Si ces derniers sont disponibles dans le cas d'un substrat de type p étant donné qu'ils y sont majoritaires, ils sont photogénérés dans le cas d'un substrat de type n. La caractéristique courant-tension relative à la dissolution d'un substrat de type n est présentée sur la figure I.24

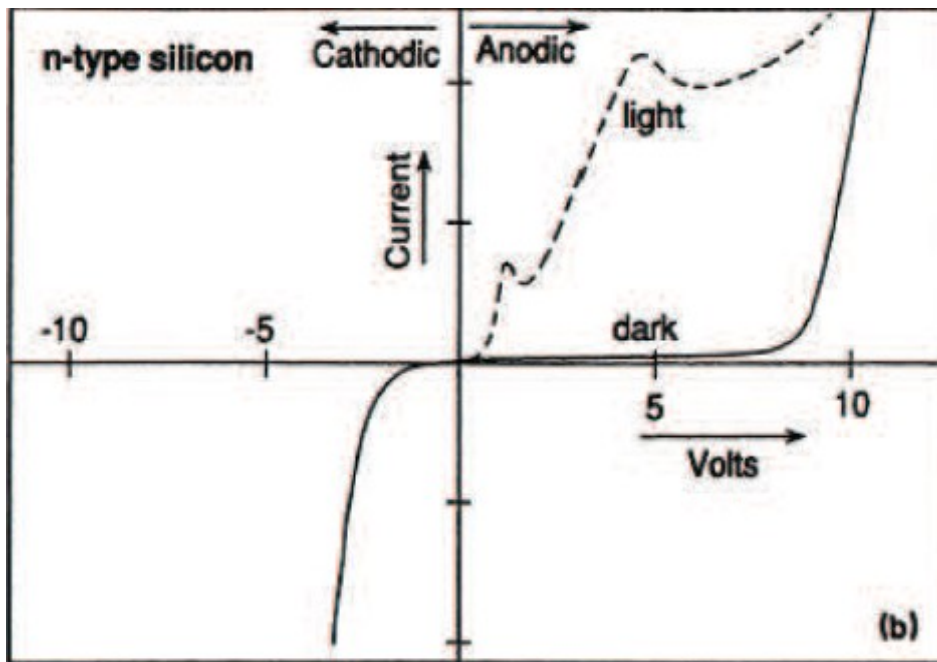


Fig.I.24 : Représentation schématique de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  pour un substrat de type n [58,60].

### I.16 Mécanismes de formation du silicium poreux

Plusieurs mécanismes chimiques ont été proposés pour expliquer la formation du silicium poreux [60]. Ils invoquent tous la nécessité de l'apport de trous pour que la réaction ait lieu. L'un des mécanismes les plus admis est celui proposé par Lehmann et Giisele [59,61]. Au préalable, les liaisons pendantes du silicium en surface sont saturées par des ions d'hydrogène  $H^+$ . Ensuite la liaison  $Si - H$  est attaquée par les ions  $F^-$  en plus de l'arrivée d'un trou (Figure 1.25).

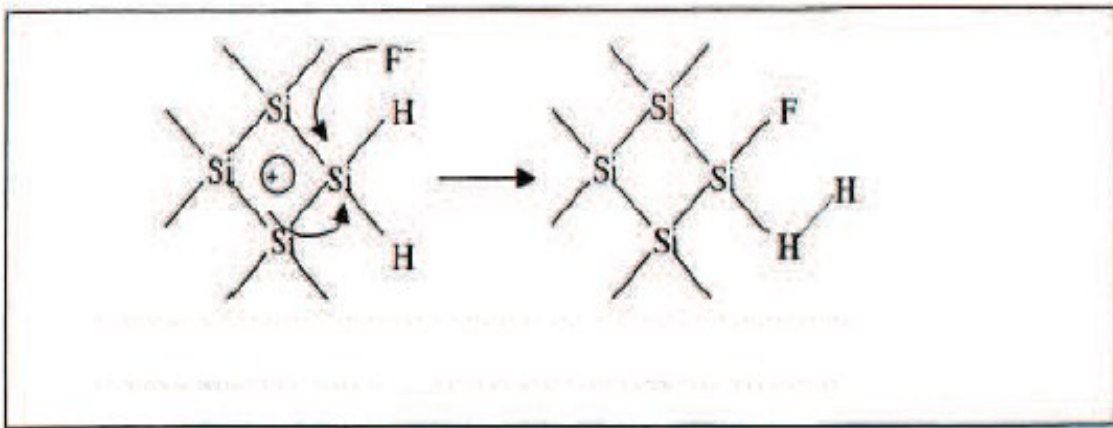


Fig. I.25: Attaque de la liaison Si-H par des ions  $F^-$  [59,61].

Une seconde attaque par les ions  $F^-$  conduit à la libération d'hydrogène et une injection d'électrons dans le substrat (Figure I.26).

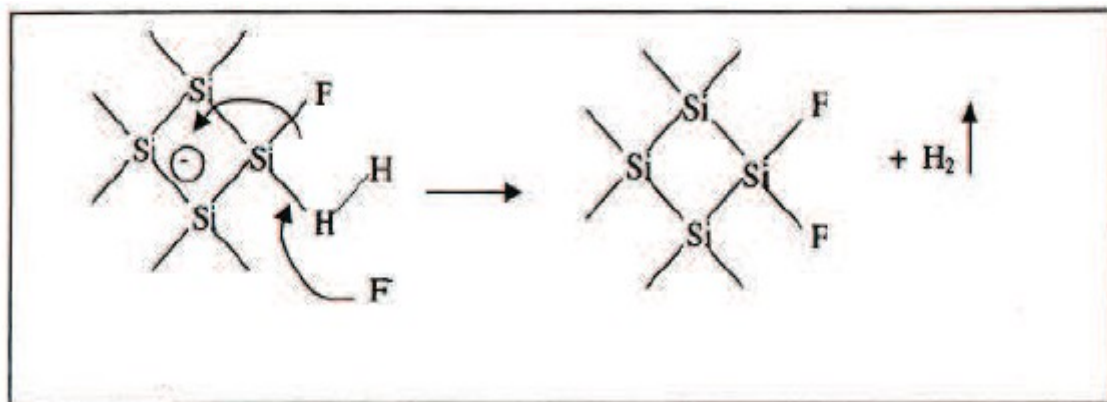


Fig.I.26. Libération de l'hydrogène suite à une deuxième attaque par les ions  $F^-$  [59,61].

Les liaisons  $Si - Si$  sont ensuite attaquées par les ions de la solution HF. Ces attaques arrachent un atome de Si qui se lie avec quatre ions  $F^-$  pour former la molécule de

tétrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$ . Les atomes de silicium de la surface résultante sont liés à des atomes d'hydrogène (Figure I.27).

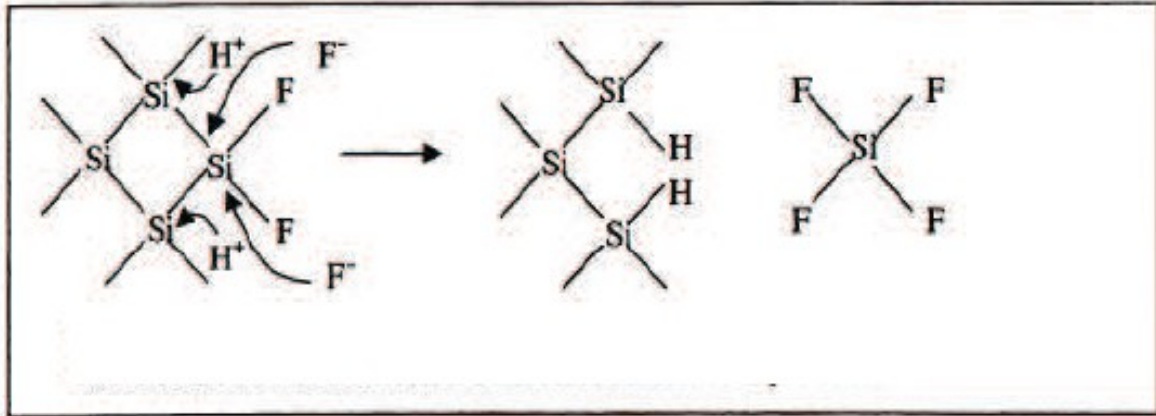


Fig.I.27 : Attaque des liaisons Si-Si par les ions de la solution de HF conduisant à l'arrachage d'un atome de Si [59,60].

La molécule  $\text{SiF}_4$  interagit avec le HF pour donner  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  qui s'ionise par la suite (Figure I.28).

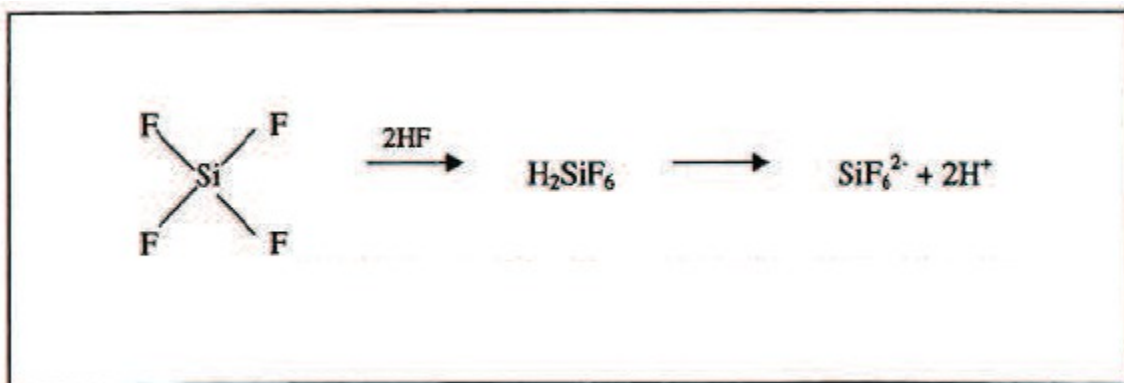


Fig. I.28 : Formation de la molécule de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  suite à l'interaction de la molécule  $\text{SiF}_4$  avec le HF [59,61].

On peut noter que ces réactions sont accompagnées d'un dégagement d'hydrogène. Des bulles de ce gaz s'accumulent à la surface du substrat limitant ainsi son contact avec la solution acide et arrêtant localement la réaction. Pour éviter ce problème, on ajoute un surfactant (généralement de l'éthanol) à l'électrolyte pour abaisser la tension surfacique favorisant ainsi le détachement des bulles.

## Bibliographie

- [1] A. Uhlir, "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon," *Bell System Technical Journal*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, Mar. 1956.
- [2] C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, "Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 5, p. 544, 1956.
- [3] V. Parkhutik, "Analysis of Publications on Porous Silicon: From Photoluminescence to Biology," *Journal of Porous Materials*, vol. 7, pp. 363–366, 2000.
- [4] M. R. Poponiak, "Method for gettering contaminants in monocrystalline silicon," 1975. [5] B. Geoffrey, "Thermal migration-porous silicon technique for forming deep dielectric isolation," 41804161978.
- [6] K. Imai and Y. Yoriome, "Application of IPOS technique to MOS ICs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18S1, no. Supplement 18–1, pp. 281–285, 1979.
- [7] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, "Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 17, no. 35, pp. 6535–6552, Dec. 1984.
- [8] K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta, and P. M. Fauchet, "Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits," *Nature*, vol. 384, no. 6607, pp. 338–341, Nov. 1996.
- [9] L. T. Canham, T. I. Cox, and W. Y. Leong, "Electroluminescent silicon device," 55613041996.
- [10] T. Karacali, B. Cakmak, and H. Efeoglu, "Aging of porous silicon and the origin of blue shift," *Optics Express*, vol. 11, no. 10, p. 1237, May 2003.
- [11] P. M. Fauchet, J. von Behren, K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, and S. P. Duttagupta, "Porous Silicon Physics and Device Applications: A Status Report," *physica status solidi (a)*, vol. 165, no. 1, pp. 3–13, Jan. 1998.
- [12] T. Defforge, J. Billoué, M. Diatta, F. Tran-Van, and G. Gautier, "Copper-selective electrochemical filling of macropore arrays for through-silicon via applications.," *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p. 375, Jan. 2012.
- [13] M. Capelle, J. Billoué, P. Poveda, G. Gautier, and A. S. Anodization, "N-Type Porous Silicon Substrates for Integrated RF Inductors," vol. 58, no. 11, pp. 4111–4114, 2011.
- [14] G. Gautier, M. Capelle, J. Billoué, F. Cayrel, and P. Poveda, "RF Planar Inductor Electrical Performances on n-Type Porous 4H Silicon Carbide," vol. 33, no. 4, pp. 477–479, 2012.
- [15] G. Barillaro, P. Bruschi, F. Pieri, and L. M. Strambini, "CMOS-compatible fabrication

of porous silicon gas sensors and their readout electronics on the same chip,” *physica status solidi (a)*, vol. 204, no. 5, pp. 1423–1428, May 2007.

[16] S. Matthias, F. Müller, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, “Large-Area Three-Dimensional Structuring by Electrochemical Etching and Lithography,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 23–24, pp. 2166–2170, Dec. 2004.

[17] C. C. Striemer, T. R. Gaborski, J. L. McGrath, and P. M. Fauchet, “Charge- and sizebased separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes,” *Nature*, vol. 445, no. 7129, pp. 749–53, Feb. 2007

[18]. D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, Vol. 102, p. 5123.

[19] S. E. Létant, B. R. Hart, S. R. Kane, M. Z. Hadi, S. J. Shieldss. *Adv. Mater.* 2004, Vol. 16, p. 689.

[20] P. Wagner, S. Nock, J. Spudich, W. D. Volkmuth, S. Chu, R. L. Cicero, C. P. Wade, M.R. Linford, C. E. D. Chidsey. *J. Struc. Biol.* 1997, Vol. 119, p. 189

[21]Thönissen M., Berger M.G., Arens-Fischer R., Glück O., Krüger M., Lüth H. Illumination-assisted formation of porous silicon, *Thin solid Films*, 1996, Vol 276, 21-24.

[22] Lehman V. and Gösele U. Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, Vol 58, 856-858.

[23]Föll H. properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization, *Appl. Phys*, 1991, A, Vol 53, 8-19.

[24] Ludwig M. H, Augustin A, Hummel R. E, Gross T. Onthe formation process of luminescing centers in spark-processed silicon. *J. Appl. Phys*, 1996, vol. 80, n°9, pp. 5318-5324.

[25] A. Halimaoui, *Porous silicon science and technology*, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, (1994).

[26] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 1994, (1987)

[27] L. T. Cahnam, A. J. Goszeck, *J. Appl. Phys. Lett.*, 72, 1558, (1992)].

[28] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, *J. Electroanal. Chem* 309 (1991) 351.

[29] Barla K, Herino R, Bomchil G. Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-Ray diffraction. *Journal of Crystal Growth*, 1984, vol. 68, pp. 727-732.

[30] Canhan L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electromechanical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol.57, n°10, pp. 1046-1048.

[31] Chuang S. F, Collins S. D, Smith R. L. Preferential propagation of pores during the

formation of porous silicon : A transmission electron microscopy study. Appl. Phys. Lett, 1989, vol. 55, pp. 675-677.

[32] Smith R. L, Collins S. D. Porous Silicon formation mechanisms. J. Appl. Phys, 1992, vol.71, pp. R1-R22.

[33] Guendouz M, Joubert P, Sarret M. Effect of cristallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates. Materials Science and Engineering, 2000, vol. B69-70, pp. 43-47.

[34] Périchon S. Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux : applications aux microsystèmes termiques. Thèse. Lyon: INSA de Lyon, 2001, 195 p.

[35]. J. Jakubowicz. Superlat. Microstruc. 2007, Vol. 41, p. 205.

[36] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, J. Electroanal. Chem 309 (1991) 351.

[37] A. Ould-Abbas, N-E. Chabane-Sari. Formation et morphologies des structures du silicium poreux sous différentes conditions de formation, Revue Internationale des Technologies Avancées, n°9, 24, 1996.

[38] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka, M. Iwasaki. J. Electrochem. Soc. 1995, Vol. 142, p. 195.

[39] J. M. Buriak. Chem. Rev. 2002, Vol. 102, p. 1271.

[40] B. Xia, S-J. Xiao, D-J. Guo, J. Wang, J. Chao, H-B. Liu, J. Pei, Y-Q. Chen, Y-C. Tang, J-N. Liu. J. Mater. Chem. 2006, Vol. 16, p. 570.

[41] E. G. Robins, M. P. Stewart, J. M. Buriak. 1999, p. 2479. Chem. Commun. 1999, p.2479.

[42] U. Grüning, A. Yelon. Thin Solid Films. 1995, Vol. 255, p. 135.

[43] A. Halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller. Appl. Phys. Lett. 1991, Vol. 59, p. 304.

[25 ] A. Halimaoui , Porous silicon science and technology, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, (1994).

[44] V. Lehmann et U. Gosele, Applied Physics Letters, 58, 856 (1991)

[45] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A Badoz, Applied Physics Letters, 62, 1155 (1993).

[31] L.T. Canham, Applied Physics Letters, 57 (10), 1046 (1990)

[46] J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, R.M. Macfarlane, Phys. Rev. B, 45, 14171 (1992).

[47] Y.H. Xie, W.L. Wilson, F.M. Ross, J.A. Mucha, E.A. Fitzgerald, J.M. Macaulay, T.D. Harris, J. Appl. Phys., 71, 2403 (1992).

- [48] D.I. Kovalev, I.D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F. Koch, Applied Physics Letters, 64, 214 (1994).
- [49] P.M. Fauchet, E. Ettegui, A. Raisanen, L.J. Brillson, F. Seiferth, S.K. Kurinec, Y.Gao, C. Peng, L. Tsybeskov, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , 298, 271 (1993).
- [50] D.T. Jiang, I. Coulthard, T.K. Sham, J.W. Lorimer, S.P. Frigo, X.H. Feng, R.A.Rosenberg, J. Appl. Phys, 74, 6335 (1993).
- [51] J. Lin, G.Q. Yao, J.Q. Duan, G.G. Qin, Solid State Commun. , 97, 221 (1996).
- [52] O. Bisia, S. Ossicini, L. Pavesic, Surface Science Reports, 38, 1-126 (2000).
- [53] R.W. Fathauer, T.George, A. Ksendzov, R.P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. , 60, 995(1992).
- [54] S.M.Prokes, O.J.Glembocki, V.M.Bermudez, R.Kaplan, L.E.Friedersdorf and P.C.Searson, Phys.Rev.B, 45, 13788 (1992).
- [55] M.B.Robinson, A.C.Dillon and S.M.George, Appl.Phys.Lett. 62, 1493 (1993).
- [56] Z. Y. Xu, M. Gal, M. Gross, Appl.Phys.Lett.60, 1375 (1992).
- [57] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Phys.Rev.B, 48, 2827 (1993).
- [58] Joel charrier ; Contribution à l'étude des guides optiques enterrés en silicium poreux, thèse de doctorat soutenue à l'université de rennes, janvier 2000.
- [59] O .Bisi et al .surfaceScience reports .38 1-126(2000) .V .Torres-Costa .F .Agullo – Rueda .R .J.Martin –Palma, Porous Silicon optical devices for sensing applications, Optical Materials 27 1084-1087(2005)
- [60] R .L. smith S.D. Collins, porous silicon formation mechanisms, J.APP. Phys. 71(8),P R1(1992).

effect,APPL ;Phys ;lett.58856b(1991)

# CHAPITRE II

L'oxyde de Zinc :  
Propriétés et techniques de synthèse

## **II**

Ce chapitre porte sur l'étude de la composition chimique, la morphologie et les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voie électrochimique à partir d'une simple solution aqueuse de chlorure de zinc.

Ce résumé présente également les résultats sur les conditions expérimentales optimisées sur la concentration des espèces électroactives utilisées, la température et les paramètres électrochimiques (potentiel et densités de courant) d'élaboration des couches de ZnO les plus performants pour des applications bien déterminées, la méthode d'électrodéposition utilisée est pratique, efficace et fait gagner du temps. Sur la base des meilleures caractéristiques physico-chimiques obtenues des différentes couches de ZnO qui ont été élaborées par les travaux antérieurs notamment il a été conclu que les concentrations d'électrolyte sont: 5mM de chlorure de zinc et 0.1M de chlorure de potassium pour soutenir la solution et un potentiel de dépôt de -1.3 V/ECS ou la densité du courant ( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) [1] sont les plus performantes. Il a été aussi conclu que les meilleures conditions de l'électrodéposition des électrodes ZnO ont été déterminées. Les résultats peuvent être utilisés dans des travaux ultérieurs pour l'élaboration de

matériau selon les domaines d'applications.

### **II.2 L'oxyde de zinc : propriétés et applications**

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

L'oxyde de zinc possède des propriétés physiques et optiques tout à fait intéressantes qui suscitent l'intérêt de divers groupes de recherche ces dernières années comme le montre l'abondante littérature dont il est le sujet. Cet oxyde métallique peut être préparé selon différentes méthodes. Pour notre part, nous avons opté pour une méthode simple et peu coûteuse : l'électrodépôt. De plus, un des avantages de la voie électrochimique est de pouvoir

aisément modifier et contrôler la morphologie du matériau ainsi préparé en jouant sur différents paramètres tel que la concentration des réactifs, la température, etc.

Dans ce résumé bibliographique, nous allons présenter les différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que les méthodes de synthèse de cet oxyde. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse en solution et aux différentes morphologies obtenues par électrodépôt.

### II.3-Propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [2] sont regroupées dans le tableau II.1.

Propriété	valeur
Paramètre de maille à 300K	
$a_0$	0.32495nm
$c_0$	0.52069nm
$c_0/a_0$	1.602 nm(1.633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5.606 g cm <sup>-3</sup>
structure	wurtzite
Point de fusion	1975°C
conductivité thermique	1-1.2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire	$a_0$ : 6.5 10 <sup>-6</sup> , $c_0$ : 3.0 10 <sup>-6</sup>
Constante diélectrique statique	8.656
Indice de réfraction	2.008 -2.029
Energie de la bande interdite(gap)	3.4 eV
Concentration des porteurs intrinsèque	<10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Masse effective du trou	0.59
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type p	5-50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

Tableau II.1 propriétés physiques de l'oxyde de Zinc sous la forme wurtzite [2]

### II.4- Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [3, 4, 5], représentée dans la figure II.1, avec les paramètres de maille suivants :

$a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,12 \text{ \AA}$ . Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [6].

Zn : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2

O : 0, 0,  $\mu$  ; 1/3, 2/3,  $\mu+1/2$  avec  $\mu = 0,375$ .

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [7]

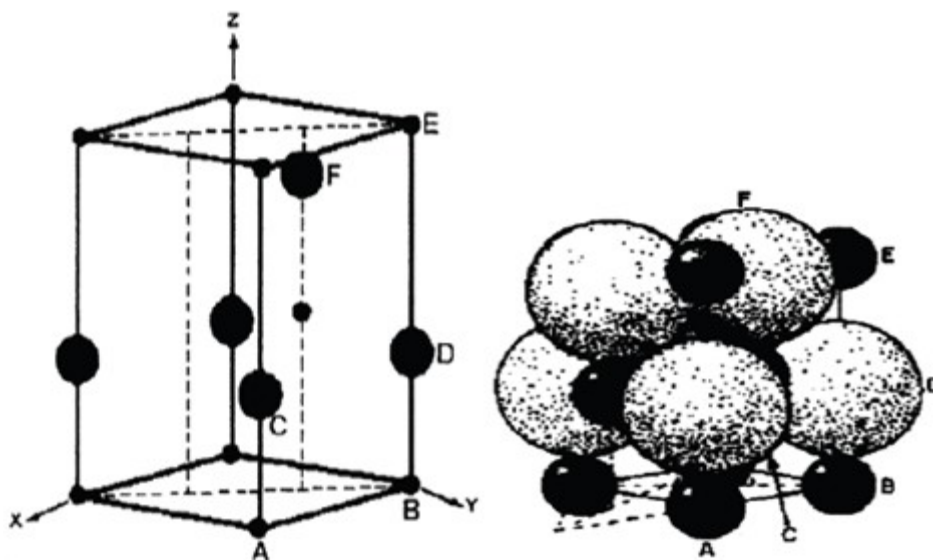


Fig.II 1. Structure cristalline de l'oxyde de Zinc [8]

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [7], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [9].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

<b>Liaison covalente</b>	Zn neutre : 1.31 Å <sup>0</sup>	O neutre : 0.66 Å <sup>0</sup>
<b>Liaison ionique</b>	Zn <sup>+2</sup> : 0.70 Å <sup>0</sup> Zn <sup>+2</sup> : 0.78 Å <sup>0</sup> Zn <sup>+2</sup> : 0.60 Å <sup>0</sup>	O <sup>-2</sup> : 1.32 Å <sup>0</sup> [10 ] O <sup>-2</sup> : 1.32 Å <sup>0</sup> [11] O <sup>-2</sup> : 1.32 Å <sup>0</sup> [12]

Tableau II. 2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

Les paramètres de maille a et c et la taille moyenne des grains des couches ZnO de quelques travaux antérieurs sont reportées dans (Tableau II.3).

Echantillon	Orientation préférentielle des grains	La taille moyenne des grains (nm)	Paramètres de maille(nm)	Réf
1	002	5-15	a =0.326 c=0.523	[13]
2	002	20-40	a=0.3248 c=0.5206	[14]
3	002	6.6	a=0.3249 c=0.5206	[15]

Tableau II.3 principaux résultats de trois échantillons de ZnO

### II.5 - Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A_{II}B_{IV}$  qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [16]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant la technique d'élaboration le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [17,18]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage.

Les différentes mesures optiques ont permis de déterminer le type de transition interbande et la largeur de la bande interdite (Tableau II.4). Le composé ZnO présente une bande interdite de nature directe, sa valeur est de = 3,30 eV, représentant la valeur la plus citée par les travaux antérieurs

La technique utilisée	Largeur de bande interdite (eV)	Ref
Electrodéposition	3.20	1
/	3.32	13
/	3.32	7
/	3.37	14
Spray	3.17	9
Electrodéposition	3.35	10
Electrodéposition	3.17	11
Sol-gel	3.37	12
Electrodéposition	3.23	13
Electrodéposition	3.17	19
CBD	3.37	15

Tableau II.4 : Les principaux résultats cités par les travaux antérieurs

### II.6- Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [19 ,20]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [21-22]. L'amélioration de la

stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [21-22].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence.

En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [23].

Fons *et al.* [24] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment.

L'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [25] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques : pulvérisation r.f. magnétron [27, 28], dépôt par ablation laser (PLD) [29] et par voie électrochimique SPRAY [30, 31], Sol gel [32, 33], dépôt de bain chimique (CBD) [34, 35] et CVD [36, 37]. Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [38 - 40]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel.

Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation r.f. magnétron sur des substrats de silicium, N.Ait *et al.* [1] ont mis en évidence l'apparition de trois bandes, la première située de 350 et 490 nm correspond l'UV et l'émission bleu et la deuxième située dans la région 500-670nm qui correspond à l'émission du vert et l'orange, le spectre de PL des couches de ZnO montre que les émissions UV (383nm) et l'émission bleu (432 nm) ou

2.87 eV sont les émissions fondamentales malgré qu'il y a une émission de vert à 520 nm qui a été observée.

B. J. Jin et al. [41] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescences sont liées aux propriétés électriques et à la stoechiométrie des films. L'intensité d'émission croît lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue.

### **II-7. Synthèse de l'oxyde de zinc en solution**

L'oxyde de zinc peut être synthétisé par différentes méthodes physiques de dépôt sous vide comme, par exemple, l'évaporation thermique [42,43,44], le dépôt par laser pulsé [45,46], ainsi que par voie chimique en phase vapeur ou C.V.D. (chemical vapour deposition) [47, 48, 49] ou (d'organométaux MOCVD) [50-51], etc.

Toutefois, une autre voie de synthèse est envisageable pour la formation d'oxyde de zinc, celle dite par voie « humide », c'est-à-dire en solution. On modifie le pH de la solution de synthèse en ajoutant une base ou un précurseur. Dans notre cas, nous nous intéresserons par la suite essentiellement à l'électrodépôt mais il existe aussi d'autres méthodes en solution. En effet, le dépôt de ZnO peut être réalisé par des méthodes de synthèse en solution telles que la voie sol-gel [32,33], le dépôt en bain chimique ou C.B.D. (chemical bath deposition) [34, 35], la synthèse hydrothermale, la précipitation [52,53] et l'électrodépôt.

L'électrodépôt de films de ZnO a été découvert en 1996 par S. Peulon et D. Lincot [54], et depuis un très grand nombre de papiers sont parus en adoptant cette méthode de synthèse pour préparer l'oxyde de zinc. [55-60].

Le dépôt d'oxyde de zinc par procédé sol-gel est, en général, réalisé à partir de solutions d'acétate de zinc. Récemment, Liu et al [61] ont synthétisé des nanotubes de ZnO par méthode sol-gel en s'aidant d'une membrane d'oxyde d'aluminium (anodic aluminium oxide template). On prépare une solution d'acétate de zinc dans l'éthanol que l'on mélange jusqu'à obtenir une solution claire. Ensuite, une quantité d'hydroxyde de potassium est ajoutée. La solution est soumise aux ultrasons et agitée pendant une heure avant d'y plonger la membrane d'oxyde d'aluminium (anodic aluminium oxide template). On prépare une solution d'acétate de zinc dans l'éthanol que l'on mélange jusqu'à obtenir une solution claire. Ensuite, une quantité d'hydroxyde de potassium est ajoutée. La solution est soumise aux ultrasons et agitée pendant une heure avant d'y plonger la membrane d'alumine. Une fois retirée, elle est séchée à l'air pendant 30 minutes, puis chauffée à 600°C ainsi les nanotubes de ZnO sont synthétisés à l'intérieur des pores de la membrane.

Natsume et Sakata [62] [ont déposé des films d'oxyde de zinc sur des substrats de verre Pyrex à partir de solutions d'acétate de zinc dans le méthanol et un traitement thermique. Pal et Sharon [63] ont décrit la synthèse de films poreux de ZnO fortement photoactifs à partir de solutions d'acétate de zinc dans l'isopropanol et un traitement thermique à 400°C pendant 1h. Basak et coll [64] ont aussi formé des films d'oxyde de zinc à partir d'acétate de zinc dissous dans l'isopropanol en ajoutant à cette solution de la diméthylamine afin de stabiliser la phase sol.

Le dépôt en bain chimique permet d'obtenir des films de ZnO bien cristallisé présentant d'excellentes propriétés optiques. En effet, Izaki et al. [65, 66] ont combiné la méthode sol-gel à la CBD pour fabriquer des films de ZnO et cela à partir d'une solution d'acétate de zinc. Les températures de pré et post chauffage sont respectivement 100 et 230°C. La méthode CBD est utilisée pour former la deuxième couche de ZnO. Les substrats sont immergés dans la solution de CBD contenant du nitrate de zinc et du diméthylamine borane, la croissance du film est réalisée à 60°C. Cheng et al. [67] ont utilisé la même méthode pour former des films de ZnO. Ouerfelli et al.[68] ont aussi fabriqué des films de ZnO par CBD et cela à partir d'un mélange d'acétate de zinc et d'éthylène diamine. L'hydroxyde de sodium est ajouté au bain afin d'augmenter son pH. La température est maintenue constante entre 60 et 65°C. Le recuit est fait à 300°C pendant 30 minutes à l'air puis sous vide à 300°C pendant 2h. Les films obtenus ont une structure hexagonale, ils sont rugueux et poreux.

Mitra et al. [69] ont utilisé du zincate d'ammonium pour préparer du ZnO. Les films obtenus croissent préférentiellement avec l'axe *c* et possèdent une résistivité très élevée égale à  $10^5 \Omega \text{ cm}$ .

Zhiganget al [70] ]ont utilisé des solutions  $(0.1\text{M})\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + (0.1\text{M}) \text{KNO}_3$  avec l'addition d'un solution de PVP0-8g /L pour déposer des couches de nano composites utilisant un potentiel de valeur -1.1V pendant 10min pour améliorer les performance d'une cellule solaire (DSSC), les caractérisations faites par DRX montre que ces couches de ZnO ont une structure hexagolnale wurtzite , ils ont obtenus des couches de nano poreux avec une taille de grains de 20-40 nm ,

Farid jamali et al [71] ont utilisés des solutions  $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  pour préparer les couches de ZnO, ils ont vu comment la variation des propriétés structures des leurs couches, ils ont varié la concentration des deux solutions ( $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) comme suit : 0.002 M + 0.01 M, 0.004 M + 0.02 M, 0.016 M + 0.04 M ,ils ont utilisé Potentiel -1.4V ils ont conclu que ce potentiel est la meilleure valeur pour la réduction des ions de Zn

O'Brien et coll. [72, 73, 74] ont synthétisé des films d'oxyde de zinc par CBD à 70-90°C, à partir de solutions aqueuses contenant du nitrate de zinc [72] ou un carboxylate de zinc [73 74] et un complexant amine tel que l'éthylènediamine (EN) [72,74],

La synthèse électrochimique a été aussi largement utilisée pour déposer des films d'oxyde de zinc ou préparer des nanocristaux de ZnO. Kitano et Shiojiri [75] ont obtenu des films de ZnO, en milieu aqueux sans électrolyte support, par oxydation d'une anode en zinc métallique en ions  $Zn^{2+}$  qui réagissent avec les ions hydroxyde générés à une cathode en platine. L'oxyde se forme ainsi à la cathode.

Pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'électroréduction cathodique comme moyen de préparation de films de ZnO nanostructurés. [1, 76-85]

## **II-8. Dépôt électrochimique:**

### **II.8.1-Méthode de préparation de ZnO nanostructuré**

L'électrodépôt [1, 76-85] de ZnO nécessite des substrats conducteurs. Cependant, cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques. La synthèse a lieu en une seule étape à basse température et à pression ambiante. Le dépôt électrochimique assure la continuité électrique avec le substrat conducteur. La quantité de ZnO déposé est directement accessible lors de la croissance du film par simple mesure de la charge électrique échangée durant ce processus. De plus, cette méthode économique permet de contrôler finement la vitesse de dépôt et donc l'épaisseur des films obtenus.

### **II-8-2. Conditions expérimentales**

N. Ait et al [1] ont étudié les propriétés structurales et morphologiques des couches minces de ZnO on substrat de silicium de type n, ils ont obtenu des nano composites de nature polycristalline et cristallise dans la structure hexagonale et ils ont conclu que l'orientation préférentielles des grains a été changé de 002 à 101 et avec l'augmentation du temps de dépôt. Les conditions expérimentales sont les suivantes [1] :

ZnCl <sub>2</sub>	5.10 <sup>-3</sup> M
Electrolyte	KCl 0.1 M
Densité de courant	1mA /cm <sup>2</sup>
pH	5-6
Temps de dépôt	10-15 min
Substrat	Si
Type de substrat	n
Température	65°C
Orientation du substrat	100

Tableau II. 5 Principaux paramètres expérimentas d'élaboration des nanocomposites ZnO [1]

Cevdet coskuv et al [86] ont conclu que le traitement thermique a une grande influence sur les paramètres physiques du structure ZnO/ITO, ils ont observé que la largeur de bande interdite augmente de 3.023 à 3.037 eV après le recuit à 300<sup>0</sup> C à 30 min sous le flux azote N<sub>2</sub>, ils ont choisi les paramètres d'élaboration des nanocomposites de ZnO reportés dans le Tableau II .6

Zn(NO <sub>3</sub> )	0.1M
Potentiel	-0.9 V
pH	5.2
Temps de dépôt	30min
substrat	ITO
Type de substrat	n
Température	65 <sup>0</sup> C
Orientation	100

Tableau II.6 : principaux paramètres expérimentaux d'élaboration des nano composites ZnO[ 86]

### **II.9 Autres conditions d'élaborations des nano composites ZnO**

La préparation des nanocomposites est conditionnée par beaucoup des parametres tels que les compositions des solutions, potentiel ou courant injectés pendant le dépôt dans la cellule d'anodisation.

### **II-10 Préparation de ZnO nanostructuré par électrodépôt**

#### **II-10-2. Nanotiges de ZnO**

Beaucoup de travaux ont montré l'effet d'une couche tampon ou (seed layer SL) sur la la morphologie du ZnO électrodéposé.

Cao et al. [87] ont étudié la croissance électrochimique de ZnO sur une couche tampon orientée (0001). Le bain est constitué de nitrate de zinc. Une première étape consiste à déposer une couche tampon par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium. Dans une deuxième étape, le ZnO est déposé à différents courants imposés. Les auteurs observent des transitions de morphologie lors de l'augmentation de la densité de courant cathodique. Aux faibles densités de courant, une couche lisse et compacte est obtenue. Par contre aux densités élevées, des nanotiges de ZnO bien alignées et de densité élevée sont observées. Ces nanotiges sont perpendiculaires au substrat, lisses et de diamètre égal à 100 nm. Leur longueur est contrôlée par le temps de dépôt. Pour les densités de courant moyennes, les films observés à l'oeil nu semble former des particules blanches de ZnO.

Lévy-Clément et al. [88] ont préparé des nanotiges de ZnO à partir d'une couche tampon de ZnO. La couche compacte de ZnO est préparée par électrodépôt à température ambiante. Après la formation de cette première couche, le ZnO est électrodéposé à partir de solutions à faibles concentrations en sel de zinc comprises entre 0,1 et 1 mM dans du KCl en utilisant le dioxygène comme précurseur suivant le protocole décrit par Lincot et al

### **II-10-3. Croissance de nanocolonnes de ZnO à partir des membranes « template »**

L'électrodépôt dans des membranes « template » est une autre méthode permettant de produire des nanotiges de ZnO. Son principe consiste à déposer un film mince d'or sur un seul côté de la membrane par pulvérisation ou évaporation sous vide, ensuite le ZnO est électrodéposé et la croissance débute du côté de l'électrode d'or et se propage en passant par les pores pour atteindre la surface de la membrane. Cette méthode permet d'obtenir des nanostructures telles que des nanocolonnes ou des nanotiges de longueurs et de diamètres contrôlés puisque ces paramètres sont fixés par la géométrie des pores de la membrane. Cette technique est détaillée dans les travaux de Zheng et al. [89].

La réduction cathodique permet d'obtenir des couches d'oxyde de zinc bien cristallisées et présentant d'excellentes propriétés optiques. Ces films d'oxyde peuvent acquérir d'autres propriétés physico-chimiques par ajout d'éléments inorganiques ou organiques dans le bain de dépôt.

### **II.11- Synthèses chimiques en solution**

Divers composés organiques peuvent interagir avec la matrice oxyde. Il en est ainsi des polymères, des colorants organiques, des complexes organo-métalliques, des protéines, des molécules silicées ou bien des acides carboxyliques. Ils sont ajoutés dans la solution de dépôt afin de modifier et contrôler la morphologie des films ou des précipités de ZnO.

Des hybrides organo-minéraux préparés par méthode sol-gel [90,91] ont conduit à la formation de matériaux nanostructurés à base d'oxydes tels que la silice ou l'oxyde de titane et de chromophores, avec pour applications des moyens optiques de stockage des données, des dispositifs photochromes, etc.

Saxena et al. [92] ont rapporté la formation des nanotiges hybrides de ZnO/poly(3-hexylthiophène) P3HT. Les nanotiges de ZnO ont été préparées par CVD. Différentes morphologies de P3HT:ZnO ont été obtenues en faisant varier les rapports de ces deux constituants en solution.

Zhang et al. [93] ont préparé différentes nanostructures de ZnO, par réaction du carboxylate de zinc avec l'oleylamine.

Gertsel et al. [94] ont montré l'influence de l'ajout de l'hexaméthylène tétramine à la réaction de formation de ZnO.

Récemment, l'hexaméthylène tétramine (HMT) (aussi appelé méthènamine ou hexamine), de formule chimique  $C_6H_{12}N_4$  a été employée comme précurseur pour la préparation de ZnO. Le substrat est placé dans un flacon contenant un mélange de HMT et un sel de Zn(II) dans l'eau chauffé à 50-90°C. L'HMT déclenche une décomposition thermique lente qui produit du  $H_2O$ ,  $NH_4OH$  et  $CH_2O$  et augmente le pH de la solution contrôlant ainsi la nucléation de ZnO [95]. Les nanocolonnes obtenues sont orientées avec l'axe *c* et perpendiculaires au substrat.

Vayssières et al. [96] ont obtenu des microtubes de ZnO orientés sur un substrat (figure II.2) par décomposition thermique des complexes zinc-amines formés à partir de nitrate de zinc et d'hexaméthylène tétramine. Cette amine tertiaire cyclique tétradentate a été choisie pour accomplir la précipitation de l'ion  $Zn^{2+}$ , la nucléation de la forme oxyde stable et la dissolution de ses faces polaires métastables (001) par vieillissement. On peut noter que les tubes sont de taille micrométrique alors que les côtés des tubes sont fins, leur épaisseur variant entre 100 et 200 nm

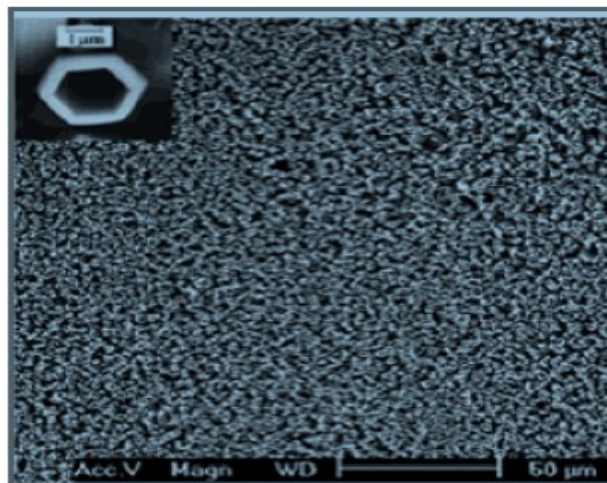


Fig II.2 : Photographie M.E.B. de nanotubes de ZnO creux [96].

Duan et al. [97] ont étudié l'effet de l'ajout du polyéthylène glycol sur la croissance chimique du ZnO. Des nanotubes de ZnO sont préparés sur des substrats de verre en deux étapes. Ils sont

orientés perpendiculairement au substrat et possèdent des sections hexagonales.

Tian et al. [98] ont montré comment contrôler la croissance du ZnO en modifiant la concentration de citrate dans le bain. L'augmentation de la concentration diminue le rapport L/l des colonnes. Les auteurs ont réussi à préparer des nanocolonnes de ZnO à partir d'une solution de citrate et les couvrir ensuite par des plaquettes de ZnO en utilisant une solution avec une concentration de citrates plus élevée.

L'ajout de composés organiques peut aussi permettre la fonctionnalisation du film d'oxyde. Une méthode classique consiste à adsorber le composé organique lors d'une étape post-dépôt dans une matrice oxyde poreuse. Le cas le plus courant est celui des photoanodes des cellules de Grätzel [99,100]. Les films de TiO<sub>2</sub> ou ZnO sensibilisés par des colorants tels que des complexes de ruthénium sont utilisés dans les cellules solaires sensibilisées par des colorants ou DSSC (dye sensitized solar cells) permettant d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 11% pour le TiO<sub>2</sub> sensibilisé par le *cis*-RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (L correspond à l'acide 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylique) et un électrolyte à base de thiocyanate de guanidinium [100].

Certains auteurs ont aussi immobilisé des protéines dans des matrices d'oxyde. Ainsi, Topoglidis et al. [101] ont immobilisé le cytochrome *c* ou la protéine de fluorescence verte sur des semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub> et ZnO) en vue d'applications dans le domaine des biocapteurs nanoporeux employant l'électrochimie réductrice. Cette immobilisation a lieu par immersion des semi-conducteurs dans des solutions de protéines ce qui conduit à l'adsorption des protéines sur les oxydes.

## **II-12. Synthèses électrochimiques**

L'ajout d'un tensioactif anionique tel que le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou cationique tel que le bromure de cétyltriméthylammonium [102] dans le bain nitrate d'électrolyse permet de contrôler la morphologie du film de ZnO électrodéposé. Les têtes anioniques du SDS interagissent avec les ions Zn<sup>2+</sup> en solution, ce qui permet d'aboutir à la formation de phases lamellaires d'oxyde de zinc. La morphologie du film ne dépend plus de la quantité de SDS ajouté, dès que la concentration en SDS est supérieure à la concentration micellaire critique ou CMC. Récemment, Boeckler et al. [103] ont étudié l'électrodépôt de ZnO en présence de différents sels d'alkylsulfates et d'alkylsulfonates de différentes longueurs de chaînes hydrocarbonées. Ils obtiennent ainsi non seulement des lamelles de ZnO mais aussi des

nanoparticules de 200 à 300 nm de diamètre toujours en se plaçant au-dessous de la CMC (figure 6).

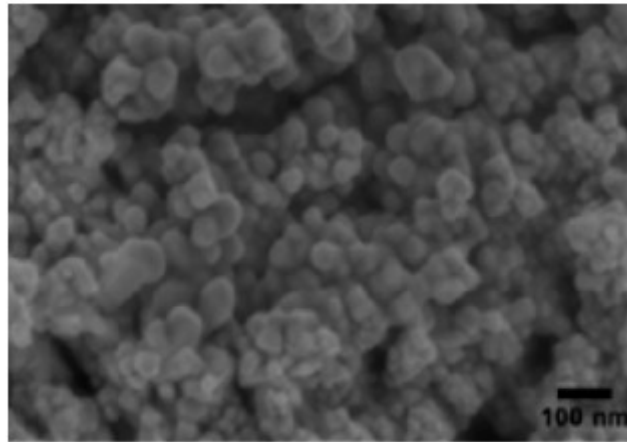


Fig.II .3 : Photo MEB de nanoparticules de ZnO en présence d'une concentration de SDS égale à 6 mM [103].

Tan et al. [104] ont étudié l'effet de diverses conditions chimiques et électrochimiques sur le type, la qualité, l'homogénéité et l'orientation des structures lamellaires incorporées dans les films de ZnO. Les résultats montrent la formation de bicouches de ZnO-tensioactifs sur l'électrode de travail durant l'électrodépôt. Les interactions électrostatiques entre les tensioactifs anioniques et les ions  $Zn^{2+}$  sont cruciales pour introduire ces ions dans les bicouches de tensioactifs et guider la croissance lamellaire de ZnO. L'ajout d'un co-surfactant cationique change le degré d'ordre, l'orientation et la taille des agrégats amphiphiles. Michaelis et al. [105] ont étudié l'effet de la concentration du SDS sur la densité de courant et la morphologie du ZnO. Ils concluent que la densité de courant commence à augmenter quand la concentration atteint 300  $\mu M$ . Pour des concentrations supérieures à 600  $\mu M$  en SDS, les films sont mécaniquement instables et fissurés (figure 7).

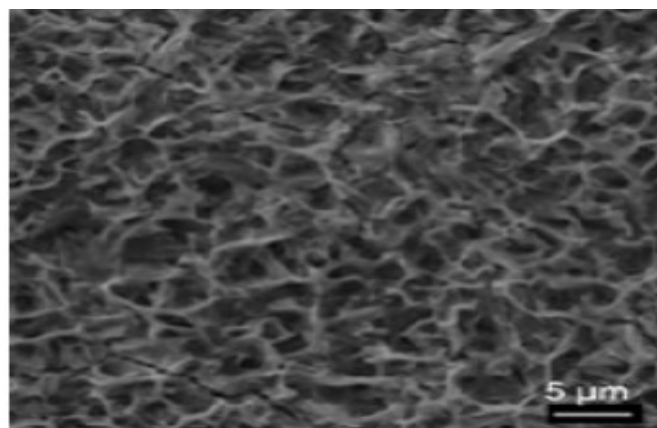


Fig.II.4 : Images MEB de films de ZnO déposé pendant 20 minutes en présence d'une concentration de 600  $\mu\text{M}$  en SDS [105].

Des polymères peuvent aussi être utilisés dans la préparation de matériaux hybrides. Récemment, Pauporté [106] a utilisé le polyvinyl alcool (PVA) de haut poids moléculaire soluble dans l'eau comme additif dans le bain de synthèse de ZnO. Il montre que le PVA peut complexer les ions Zn(II) dans les mêmes conditions d'électrodépôt de ZnO et en utilisant le dioxygène comme précurseur. Les films obtenus sont très lisses, homogènes et présentent une bonne conductivité en fonction de la quantité de PVA ajoutée. L'orientation du film dépend de la quantité de PVA ajoutée. En l'absence de PVA, les films sont orientés selon la direction [0002], lors de l'ajout de PVA à une concentration égale à  $2 \text{ g L}^{-1}$ , ils sont orientés respectivement suivant [1011] et [1010]. Les films sont luminescents à température ambiante, l'étude montre aussi que la densité des défauts dans le cristal diminue en fonction de la quantité de polymère ajoutée. On forme alors des nanocolonnes de ZnO dont la longueur est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ .

T. Yoshida et al. [107] ont étudié l'effet de l'ajout de différents colorants sur la croissance de ZnO par électrodépôt cathodique. Ils ont constaté que la plupart d'entre eux étaient incorporés dans le film pour former des composés hybrides ZnO/colorant. Ils ont ainsi préparé des couches contenant des colorants sulfonates [107,], phosphatés [108], carboxylés [109,] voire carboxylés et sulfonates [110]. Les colorants sulfonates utilisés sont des métallophthalocyanines tétrasulfonates (MTSPc). Quand le métal, M, du complexe est du zinc [107], le colorant forme des multicouches d'agrégats sur l'oxyde de zinc. Si le centre métallique du colorant est du silicium ou de l'aluminium, le colorant s'adsorbe sur l'oxyde sous forme de monomère. Le dépôt prend la forme d'un empilement de disques dans le cas de SiTSPc. Ceci est attribué au caractère bloquant des molécules de phtalocyanine tétrasulfonate de silicium adsorbées préférentiellement sur la face (0002) du cristal en cours de croissance.

Karuppuchamy et al. [108] ont obtenu par électrodépôt cathodique des films de ZnO/riboflavine 5'-phosphate. Les molécules organiques phosphatées s'adsorbent sur la surface de ZnO et modifient significativement la croissance de l'oxyde de zinc.

Les composés carboxylés utilisés sont des dérivés du xanthène [109], et la coumarine 343 [110]. Parmi les colorants testés, les plus prometteurs se révèlent être l'éosine Y (EY) et la coumarine 343. Le rendement de conversion de photons incidents (I.P.C.E. pour incident

photon to current conversion efficiency) en électrons dans le circuit extérieur est de 42% pour les films hybrides ZnO/EY (figure 8).

Yoshida et al. [111] ont étudié le mécanisme de réduction de cette molécule et son incorporation dans la matrice oxyde. Ils montrent ainsi que la morphologie du film est différente selon le potentiel de dépôt des couches. En effet, si la réduction du colorant ne peut pas avoir lieu, le film consiste en des particules de forme hexagonale tout comme le ZnO pur (figure 8a) alors que si le colorant se réduit, les particules sont en forme de « choux-fleurs » (figure 8b). Dans le premier cas, l'éosine Y est incluse dans les grains de ZnO pour former des cristaux compacts d'hybrides ZnO/EY alors que dans le deuxième cas, le dépôt du film réalisé simultanément avec la réduction de l'éosine Y conduit à la formation de cristaux de ZnO poreux sur lesquels l'éosine Y est adsorbée.

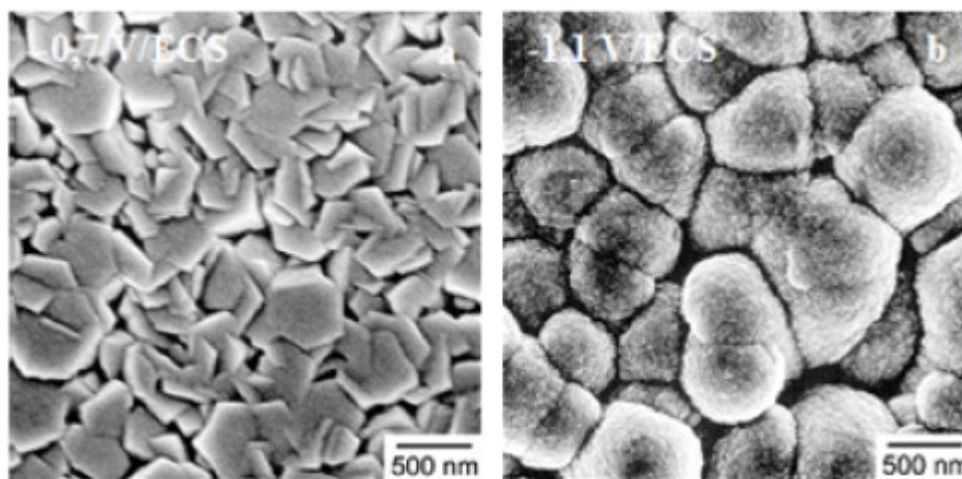


Fig.II.5 : a) Photographie MEB d'un film électrodéposé de ZnO/EY à - 0,7 V/ECS,  
b) Photographie MEB d'un film électrodéposé de ZnO/EY à 1,1 V/ECS [110].

Yoshida et al. ont montré aussi que l'éosine Y peut être désorbée du film pour laisser une matrice de ZnO presque pure et cela en plongeant le film dans une solution de KOH de pH 10,5 [111]. Le film obtenu est mésoporeux et présente une grande surface. Leur porosité et leur surface spécifique sont mesurées par BET. Plusieurs paramètres tels que le temps d'électrodépôt et la concentration de l'éosine dans le bain influent grandement sur la porosité du film qui atteint un maximum de 60% pour une concentration d'éosine de 40  $\mu\text{M}$  dans le bain. La surface spécifique augmente avec la concentration de l'éosine jusqu'à une concentration de 60  $\mu\text{M}$ . Pour les concentrations supérieures, les films deviennent mécaniquement fragiles. Le temps d'électrodépôt a également été optimisé afin d'obtenir un film d'épaisseur de 2 à 3  $\mu\text{m}$  maximum [112].

On peut aussi noter que la morphologie et l'orientation préférentielle de l'oxyde de zinc diffère selon la nature du colorant utilisé. Ainsi, en présence d'éosine Y, ZnO/EY croît avec l'axe *c* perpendiculaire au substrat comme pour le ZnO pur alors qu'en présence de coumarine 343, le film hybride croît avec l'axe *c* parallèle au substrat (figure 9).

Les rendements de conversion I.P.C.E. sont plus élevés quand les colorants sont réadsorbés dans une matrice poreuse obtenue en utilisant l'éosine Y dans le bain de dépôt. La valeur de l'I.P.C.E. maximum est de 91%, ceci étant attribué à l'absence de formation d'agrégats lors de la réadsorption [110]. Récemment, un rendement global de conversion de 5,6 % a été atteint en réadsorbant de l'additif D149 [113], un colorant à base d'indoline, actuellement envisagé en tant qu'alternative aux additifs à base de ruthénium qui sont utilisés dans les DSSC.

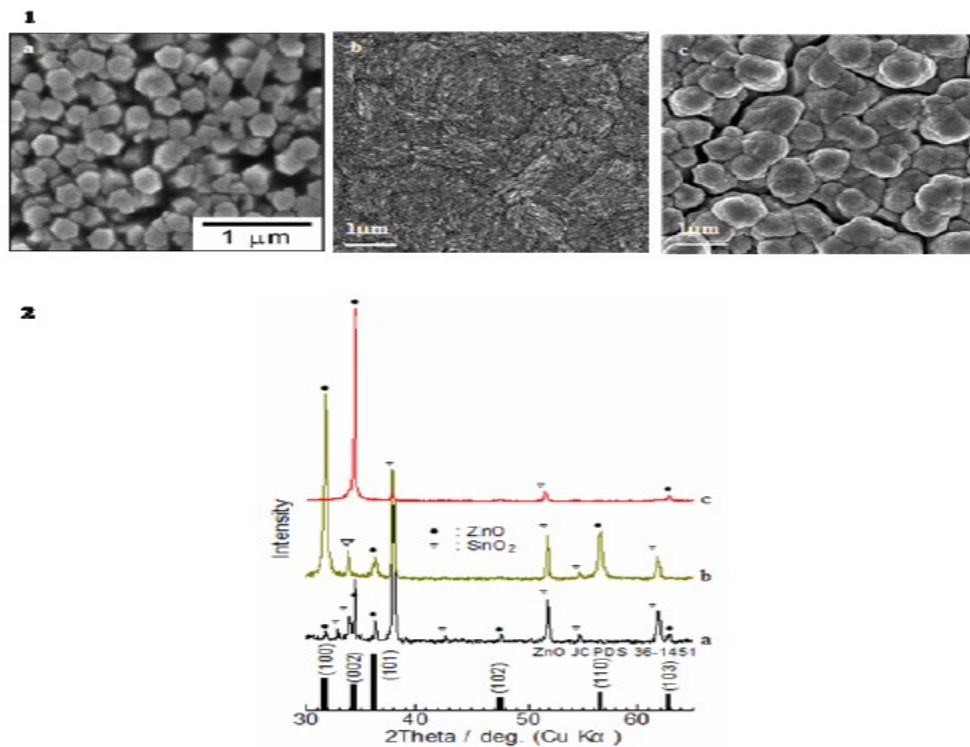


Fig.II .6 : (1) Photographies M.E.B. de films électrodéposés de ZnO pur (a), ZnO/Coumarine 343 (b) et ZnO/EY (c), (2) Diagrammes de diffraction des rayons X des films ci-dessus [111].

Des films électrodéposés mésoporeux préparés à partir d'éosine ont montré l'efficacité de ces films vis-à-vis de la photodégradation de polluants organiques comme le bleu de méthylène ou le rouge de Congo utilisés par Pauporté et al. comme composés modèles [112]. Sous une illumination UV, des trous sont photogénérés dans l'échantillon, ils oxydent l'eau et génèrent des radicaux hydroxydes OH<sup>•</sup>.

Ainsi, l'incorporation de molécules organiques dans la matrice oxyde inorganique conduit à des films dont les propriétés physico-chimiques sont différentes de celles de l'oxyde pur [113].

Nous avons résumé les conditions d'élaborations et les solutions utilisés et leurs concentrations des quelques travaux antérieurs sur les nano composites de ZnO élaborées par électrodéposition (Voir le tableau II.7)

<b>Auteurs</b>	<b>Concentration des solutions utilisés</b>	<b>Conditions de dépôt</b>	<b>Ref</b>
N.Ait ahmed et al	$(5 \cdot 10^{-3}M)$ (ZnCl <sub>2</sub> )+ (0.1M) (KCl) +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Si n (100) Temps de dépôt 10-15 min PH=5-6 Densité de courant =1mA/cm <sup>2</sup> T=65°C	1
Zhigang et al	$(5 \cdot 10^{-3}M)$ (ZnCl <sub>2</sub> ) +(0.1M) [KCl] (0.1M) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Potentiel -0.75V Potentiel -1.1V	14
Farid jamali et al	ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.002 M + 0.01 M 0.004 M + 0.02 M 0.016 M + 0.04 M	Potentiel -1 ;4V	71
Tinting et al	0.01M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Potentiel-0.8V à -1.5V	13
K.Laurent et al	5mM(ZnCl <sub>2</sub> )+ 0.1M(KCl) +2.5mM(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Potentiel -1.5V+ PH=6.5 T=70 °C	114
Beoejn seipel et al	5 Mm Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Potentiel -0.8V - -1.0V	122
T.Mouet et al	0.02M(ZnSO <sub>4</sub> ) (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> ,Zn(CH <sub>3</sub> OO)	pH=5 Densité de courant= entre 6-36mA/cm <sup>2</sup>	123
Y.L.LUet al	(0.01-0.05M) (ZnCl <sub>2</sub> +0.1M(KCl)	Si n (100) Conductivité(10Ω/cm <sup>2</sup> ) densité de Courant=0.1mA/cm <sup>2</sup> Temps de dépôt 1h T=25°C	116
O.Lupan et al	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Potentiel -0.9V,PH=5.2 T=65°C, Temps de dépôt 30 min	15
X.L.Huang et al	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n type (100) T=65°C PH=6 -1.1 TO -1.5V	117
E.A Dalchieele et	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +150ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PH=5 T=80°C Potentiel -0.9V to -1.1V	121
Atsushi Ashida et	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	pH=5-6 T=60°C Densité de Courant4.5μA à122 μA	120
T.Yoshida et al	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Potentiel-1.0V Temps de dépôt =20min T=700C	111
I.Wang et al	0.05MZn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +0.1M KCl	Potentiel -0.9V T=60°C	119
Y.F.GAO et al	20mMZn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +20mM(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Resistivité 15Ω T=70°C Temps de depot =30min Potentiel=-1.6V	124
A.Goux et al	5mM(ZnCl <sub>2</sub> )+ 0.1M(KCl)	Temps de depot =60min 25-900C -0.75V	115
J.S.Wellings et al	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O+150ml	PH=5, T=80°C	125

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Potentiel -0.9V to -1.1V	
Cevdet Coskun et al	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Potentiel -0.9V, PH=5.2 T=650C Temps de depot 30 min	86
G.vijaya et al	*5 .10 <sup>-3</sup> M (ZnCl <sub>2</sub> ) + 0.1M KCl *(0.1M) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(0.1M) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Potentiel -1.1v	118

Tableau II.7 : Résumé des conditions d'élaboration des nanocomposites de ZnO des quelques travaux antérieurs

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.Ait Ahmed, G.Fortas, H.Hammache, S.Sam, A.Keffous, A.Manseri, L.Guerbous, N.Gabouze, Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n type silicon, Applied Surface Science 256(2010)7442
- [2] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in "Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology" volume 7, "Towards Functional Nanostructures", Z.M. Wang (Ed.), springer books, à paraître en 2008.
- [3] D.P., Norton ; Y.W., Heo ; M.P., Ivill ; K., Ip ; S.J., Pearton ; M.F., Chisholm ; T., Steiner Mater. Today 2004, 7, 34.
- [4] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol and Ph
- [5] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [6] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [7] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & C 1962.
- [8] A. Rivaton, Polym. Degrad. Stab., 49 (1995) 163.
- [9] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [10] L.Pauling, J.Am.Chem.Soc.49(1927)765
- [11] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.
- [12] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.
- [13] Tinting Ren ,Holly R, Baker,Kristin M,Thin solid Films 515 (2007) 7976-7983
- [14] Zhigang, Yiwen Tang, Lisha Zhang, Electrochimica Acta, 51(2006)5870-5875
- [15] O.Lupan, T. Pauporté, L. Chow, Applied surface Science 256 (2010) 1895-1907
- [16] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [17] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002)
- [18] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phy L71.
- [19] J., Lee ; Y., Tak Electrochem. Commun. 2000, 2, 765.
- [20] X., Liu ; J., Wang ; J., Zhang ; S., Yang Materials Science and Engineering A 2006, 430, 248
- [21] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press

- [22] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 3
- [23] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [24] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Ph*
- [25] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 627
- [26] B.Lin, Z.Fu.Y.Jia, *App.Phys .Lett.* 79(2001)943
- [27] Paraguay FD, Estrada WL, Acasta DRN, Andrade A, Miki-Yoshida, Growth, Structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 350, 192–202 (1999).
- [28] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films* 383 (2001) 277.280
- [29] X.W. Sun, R.F. Xaio, H.S. Kwok, Epitaxial growth of GaN thin film on sapphire with a thin ZnO buffer layer by liquid target pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 5776
- [30] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films, *International Journal of Inorganic Materials* 3(2001) 1125.
- [31] F Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, et alS. Ould ,SaadHamady, O. Perroud, B. Benyoucef, Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique, *Optical Materials*, 36(2014) 1123-1130
- [32] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films* 372 (2000) 30.
- [33] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monterio, Vilarinho, Al-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Surface and Coatings Technology* 180 (2004) 659.
- [34] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087.
- [35] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39(2006) 63.
- [36] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe, Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method, *Journal of Crystal Growth* 221 (2000) 431.
- [37] V. Sallet, C. Thaindoume, J.F. Rommeluere, A. Kusson, A. Riviere, J.P. Riviere, O. Gorochov, R. Triboulet, V. Munoz-Sanjose, Some aspects of the MOCVD growth Of ZnO on sapphire using tert-butanol, *Materials Letters* 53 (2002) 126
- [38] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se , *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459
- [39] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999)2761
- [40] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [41] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. *Mat. Sci & Eng.*, B71 (2000) 301
- [42] P., Gao ; Z.L., Wang *J. Phys. Chem. B* 2002, 106,12653.
- [43] B. D., Yao ; Y. F., Chen ; N., Wang *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 757.

- [44] M. H., Huang ; S., Mao ; H., Freick ; H., Yan ; Y., Wu ; H., Kind ; E., Weber ; R., Russo ; P., Yang Science 2001, 292, 1897.
- [45] R.D., Vispute ; V., Talyanski ; Z., Trajanovic ; S., Choopun ; M., Downes ; R.P., Sharma ,Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2735.
- [46] S.H., Bae ; S.Y., Lee ; H.Y., Kim ; S., Im Opt. Mater. 2001, 17, 327.
- [47] E.B., Yousfi ; J., Fouache ; D. Lincot Appl. Surf. Sci. 2000, 153, 223.
- [48] B., Canava ; J.F., Guillemoles ; E.B., Yousfi ; P., Cowache ; H., Kerber ; A., Loeffi ; H.W., Shock ; M., Powalla ; D., Hariskos ; D., Lincot Thin Solid Films 2000, 361-362, 187.
- [49] E.B., Yousfi ; B., Weinberger ; F., Donsanti ; P., Cowache ; D., Lincot Thin Solid Films 2001, 387, 29.
- [50] S. M., Liu ; S. L., Gu ; S. M., Zhu ; J. D., Ye ; W., Liu ; R., Zhang ; Y. D., Zheng ; J. Vac. Sci. Technol. A 2007, 25, 187.
- [51] W. I., Park ; D. H., Kim ; S. W., Jung ; G. C., Yi Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 4232.
- [32] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, Thin Solid Films 372 (2000) 30.
- [33] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monterio, Vilarinho, Al-doped ZnO thin films by sol-gel method, Surface and Coatings Technology 180 (2004) 659.
- [34] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, Adv. Mater. 21 (2009) 4087.
- [35] ] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions, J. Sol-
- [52[48] W.J., Li ; E.W., Shi ; W.Z., Zhong ; Z.W., Yin J. Cryst. Growth 1999, 203, 186.
- [53] H., Zhou ; T., Fan ; D., Zhang Microporous and Mesoporous Materials 2007, 100, 322.
- [54] S., Liu ; J. J., Wu Mater. Res. Soc. Sym. Proc. 2002, 703, 241.
- [55] M., Izaki ; T., Omi J. Electrochem. Soc. 1996, 143, L53.
- [56] M., Izaki ; T., Omi Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 2439.
- [57] M., Izaki ; T., Omi J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 1949.
- [58] J., Katayama ; M., Izaki J. Appl. Electrochem. 2000, 30, 855.
- [59] T., Yoshida ; S., Ide ; T., Sigiura ; H., Minoura Trans. Mater. Res. Soc. Jap. 2000, 25, 1111.
- [60] T., Yoshida ; D., Komatsu ; N., Shimokawa ; H., Minoura Thin Solid Films 2004, 451-452, 166.
- [61] J., Lee ; Y., Tak Electrochem. Commun. 2000, 2, 765.
- [62] Y., Natsume ; H., Sakata Mater. Chem. Phys. 2002, 78, 170.
- Pal et Sharon.
- [63] B., Pal ; M., Sharon Mater. Chem. Phys. 2002, 76, 82.
- [64] D., Basak ; G., Amin ; B., Mallik ; G.K., Paul ; S.K., Sen J. Cryst. Growth 2003, 256, 73.
- [65] M., Izaki ; T., Omi J. Electrochem. Soc. 1997, 144, L3.
- [66] M., Izaki ; J., Katayama J. Electrochem. Soc. 2000, 147, 210.
- [67] H.C, Cheng ; C.F., Chen ; C.Y., Tsay Applied Physics Letters 2007, 90, 012113.
- [68] J., Ouerfelli ; M., Regragui ; M., Morsli ; G., Djeteli ; K., Jondo ; C., Amory ; G., Tchangedji ; K., Napo ; J. C., Bernède J. Phys. D: Appl. Phys. 2006, 39, 1954.
- [69] P., Mitra ; J., Khan Materials Chemistry and Physics 2006, 98, 279.
- [70] Zhigang, Yiwen Tang, Lisha Zhang, Electrochimica Acta, 51(2006)5870-5875

- [71] Farid jamali Farid, I.S. Mulla, Dilip.S, Thin solid films 517(2009) 6605-6611
- [72] T., Saeed ; P., O'Brien Thin Solid Films 1995, 271, 35.
- [73] D.S., Boyle ; K., Govender ; P., O'Brien Thin Solid Films 2003, 431, 483.
- [74] K., Govender ; D.S., Boyle ; P.B., Kenway ; P., O'Brien J. Mater. Chem. 2004, 14, 2575
- [75] M., Kitano ; M., Shiojiri J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 809
- [76] X.W. Sun, R.F. Xaio, H.S. Kwok, Epitaxial growth of GaN thin film on sapphire with a thin ZnO buffer layer by liquid target pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics 84 (1998) 5776.
- [77] T. Pauporte, D. Lincot, Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide, Electrochem. Acta 45 (2000) 3345.
- [78] N.Ait Ahmed, M.Eyraud, H.Hammache, F.Vaccandio, N.Gabouze et al, New insight into the mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films onto vitreous carbon, Electrochimica Acta 94 (2013) 238-244.
- [79] Izaki M, Omi T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical Reaction, Appl Phys Lett 1996;68:2439.
- [80] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, Electrodeposition of Inorganic / Organic Hybrid Thin Films, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 17.
- [81] K.-S. Choi, H.C. Lichtenegger, G.D. Stucky, E.W. McFarland, electrochemical synthesis of nanostructured ZnO films utilizing self-assembly of surfactant molecules at solid-liquid interfaces, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12402.
- [82] Dupuy L, Haller S, Rousset J, Donsanti F, Guillemoles J-F, Lincot D, Decker F, Impedance measurements of nanoporosity in electrodeposited ZnO films for DSSC. Electrochem Commun 12(2010)697-699
- [83] Wang Y, Sun Y, Li K, Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented ZnO Nanowire-Covered TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composite Film Electrodes, Mater Lett 63(12) (2009):1102-4.
- [84] Chen Z, Tang Y, Zhang L, Luo I. Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye sensitized solar cells, Electrochim Acta 51(2006):5870-5.
- [85] Mane RS, Nguyen H-M, Ganesh T, Kim N, Ambade SB, Han S-H. A Novel HMP-2 Dye of High Extinction Coefficient Designed for Enhancing the Performance of ZnO Platelets, Electrochem Commun (2009)11:752-5.
- [86] Cevdet Coskun, Harun Guney, Turk.journal. Phy 32(2008) page1-7
- [87] B., Gao ; X., Teng ; S. H., Heo ; Y., Li ; S.O., Cho ; G., Li ; W., Gai Thin solid films 2005, 492, 61.
- [88] C., Lévy-Clément ; J., Elias ; R., Tena-Zaera SPIE Proceedings 2007, 6340, 63400R1.
- [89] M. J., Zheng ; L. D., Zhang ; G.H., Li ; W. Z., Shen Chem. Phys. Lett. 2002, 363, 123.
- [90] N., Stenou ; F., Robert ; K., Boubekour ; F., Ribot ; C., Sanchez Inorg. Chim. Acta. 1998, 279, 144.
- [91] B., Lebeau ; C, Sanchez Current Opinion in Solid State and Mater. Sci. 1999, 4, 11.
- [92] V., Saxena ; D.K., Aswal ; M., Kaur ; S.P., Koiry ; S.K., Gupta ; J.V., Yakhmi ; R.J., Kshirsagar ; S.K., Deshpande, Applied Physics Letters 2007, 90, 043516.
- [93] Z., Zhang ; S., Liu ; S., Chow ; M-Y., Han Langmuir 2006, 22, 6335.

- [94] P., Gerstel ; R. C., Hoffmann ; P., Lipowsky ; L.P.H., Jeurgens ; J., Bill ; F., Aldinger Chem. Mater. 2006, 18, 179.
- [95] K., Govender ; D.S., Boyle ; P.B., Kenway ; P. O'brien J. Mater. Chem. 2004, 14, 2575.
- [96] L., Vayssières ; K., Keis ; A., Hagfeldt ; S.E., Lindquist Chem. Mater. 2001, 13, 4395.
- [97] J., Duan ; X., Huang ; E., Wang Matter. Lett. 2006, 60, 1918.
- [98] Z.R., Tian ; J.A., Voigt ; J., Liu ; B., McKenzie ; M.J., McDermott ; M.A., Rodriguez ; H., Konishi ; H., Xu Nature Mater. 2003, 2, 821.
- [99] M., Grätzel Nature 2001, 414, 338.
- [100] M., Grätzel J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev. 2003, 4, 145.
- [101] E., Topoglidis ; C.J., Campbell ; A.E.G., Cass ; J.R., Durrand Electroanalysis 2006, 18, 882.
- [102] K.S., Choi ; H.C., Lichtenegger ; G.D., Stucky ; E.W., McFarland J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12402.
- [103] C., Boeckler ; T., Oekermann ; A., Feldhoff ; M., Wark Langmuir 2006, 22, 9427.
- [104] Y., Tan ; E. M. P., Steinmiller ; K-S., Choi Langmuir 2005, 21, 9618.
- [105] E., Michaelis ; D., Wöhrle ; J., Rathousky ; M., Wark thin solid films 2006, 497, 163.
- [106] T., Pauporté Cristal Growth Design 2007, sous press.
- [107] T., Yoshida ; K., Miyamoto ; N., Hibi ; T., Sugiura ; H., Minoura ; D., Schlettwein ; T., Oekermann ; G., Schneider ; D., Wöhrle Chem. Lett. 1998, 27, 599.
- [108] S. Karuppuchamy ; T., Yoshida ; T., Sugiura ; H., Minoura Thin Solid Films 2001, 397, 63.
- [109] K., Okabe ; T., Yoshida ; T., Sugiura ; H., Minoura Trans. Mater. Res. Soc. Jap. 2001, 26, 523.
- [110] T., Yoshida ; T., Pauporté ; D., Lincot ; T., Oekermann ; H., Minoura J. Electrochem. Soc. 2003, 150, C608.
- [111] T. Yoshida présentation orale au congrès 15<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Paris, Juillet 2004.
- [112] T., Yoshida ; H., Minoura ; J., Zhang ; D., Komatsu ; S., Sawatani ; T., Pauporté ; D., Lincot ; T., Oekermann ; D., Schlettwein Adv. Funct. Mater 2007, sous presse.
- [113] Z., Chen ; Y., Tang ; L., Zhang ; L., Luo Electrochim
- [114] K. Laurent, B.Q. Wang, D.P. Yu, Thin Solid films, 517(2008) 617-621
- [115] A. Goux, T. Pauporte, Electrochimica Acta 50 (2005) 2239-2248
- [116] Y. L. LIU, Y. C. Liu, Y. X. Liu physica B «322(2002) 31-36
- [117] X. L. Huang, S. Y. Ma, physica E, 44(2011)190-195
- [118] G. Vijaya prakash, K. Pradeesh, Materials Letters 62(2008) 1183-1186
- [119] J. Wang, Ruibin Liu, Anlian Pan, Materials Letters 61 (2007) 2000-2003
- [120] Atsushi Ashida, Akio Fujita, Thin solid films «317(2008)1464-1464
- [121] E. A. Dalchiele, P. Giorgi, R. E. Marotti, Solar Energy Materials & Solar Cells 70(2001) 245-254
- [122] Bjoern Seipel, Athavan Nadarajah, Materials letters 63(2009)736-738
- [123] T. Mouet, T. Devers, A. Teli, Applied surface science, 256(2010)4114-4120
- [124] Y. F. Gao, M. Nagai, journal of crystal Growth 286(2006)445-450
- [125] J. S. Willing, N. B. Chauré THIN SOLID FILMS 516 52008° 3893-3898.

# **Chapitre III**

## **METHODES Expérimentales ET TECHNIQUES DE Caractérisation**

Dans ce chapitre on décrit les méthodes et les techniques de préparation de nos échantillons, c'est-à-dire le principe et les conditions expérimentales des techniques utilisées au cours de ce travail pour la préparation et la caractérisation du silicium poreux et les couches minces de ZnO. Ce chapitre est organisé en deux parties:

La première est consacrée à la description des techniques et méthodes expérimentales utilisées pour la préparation du poreux et l'élaboration de ZnO.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des techniques et les méthodes de caractérisation de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition de couches minces de ZnO. Les méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées au cours de cette étude sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie de photoluminescence, ces méthodes de caractérisation permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

### **III .1 Techniques électrochimiques**

#### **III .1 .1 cellule d'anodisation simple**

La cellule d'anodisation en Teflon (Figure III.1) utilise un contact électrique métallique sur la face arrière du wafer de silicium. Cette même face arrière est isolée de la solution HF/Ethanol par un joint torique. Ainsi, seule la face avant est exposée à l'attaque par les électrolytes. Le diamètre du joint torique commande le diamètre de la tache de silicium poreux obtenue. Cette cellule présente l'intérêt d'une rapidité de mise en oeuvre et permet l'obtention de couches de silicium poreux uniformes et homogènes. Elle permet également une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la porosité des couches par un contrôle du courant d'anodisation et du temps d'exposition.

Cette cellule a trois électrodes : l'électrode de travail, la contre électrode ou électrode auxiliaire et l'électrode de référence. La cellule a une capacité volumique de  $300\text{cm}^3$ [1].

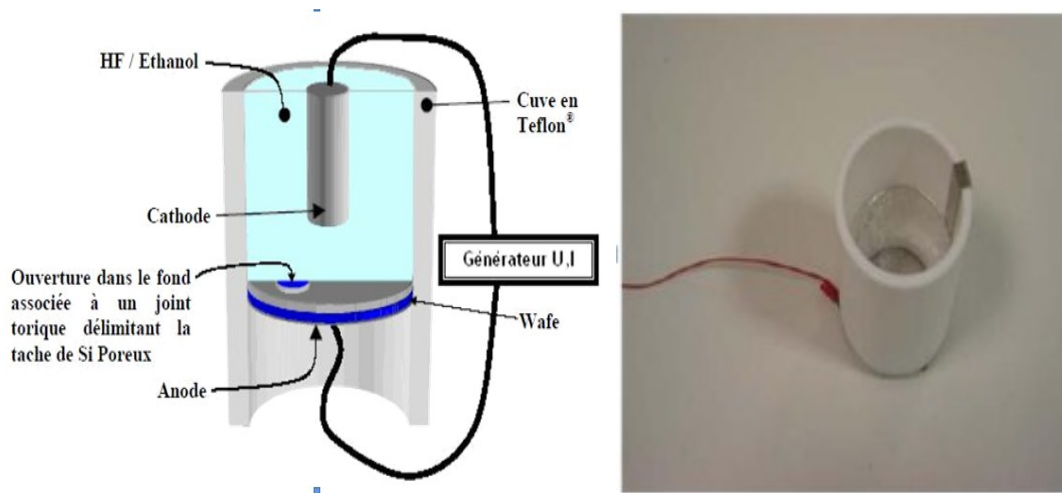


Fig III.1 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation simple pour la réalisation de taches de silicium poreux.

**III.1.2 Dispositifs de mesures électrochimiques**

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer l'électrodéposition de couches minces de ZnO, consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes: l'électrode de référence (ER) au calomel saturé ECS, une contre électrode (CE) en platine et une électrode de travail (ET). Elles sont reliées à un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGP201), Potentiostat/Galvanostat (Solartron 1287), (Autolab PGSTAT30) connecté à un ordinateur. Le schéma du dispositif est représenté sur la Figure III. 2.

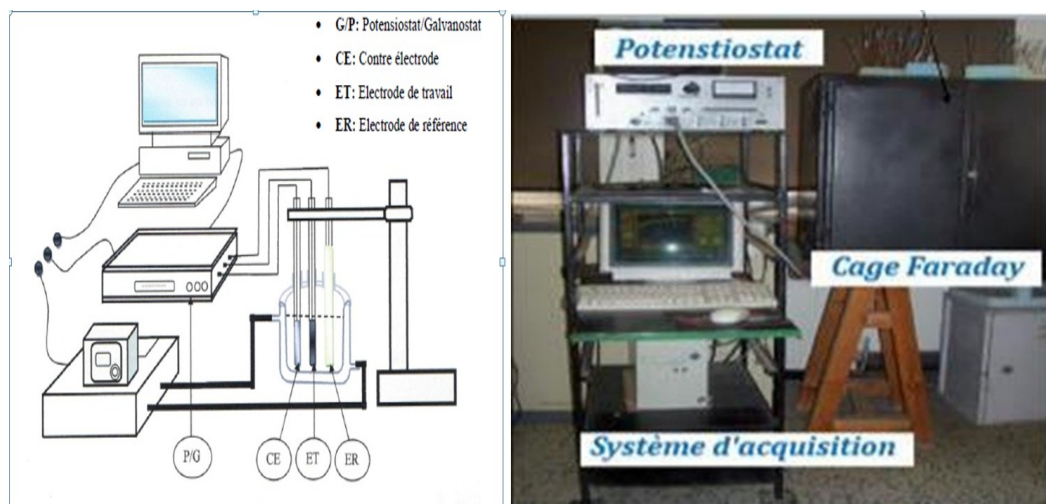


Fig. III.2: Schéma du système utilisé pour les différents types d'électrodépôt

## III.2 Mesures électrochimique

### III.2.1 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétrie cyclique, est parmi l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes.

Le balayage des potentiel s'effectué de façon cyclique a vitesse constante (répétitif avec une vitesse (0.1v à plusieurs volts), après avoir balayé vers les potentiels anodique et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiel cathodiques.

Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller et encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites Voltamogrammes cycliques).

La rapidité de vitesse de balayage donne une bonne résolution et reproductibilité des résultats car l'aller et le retour nettoient la surface de l'électrode de travail.

La Figure III.3 représente une courbe typique de processus réversible (système. rapide), observés par voltamétrie cyclique ainsi la rampe linéaire en de potentiel imposé.

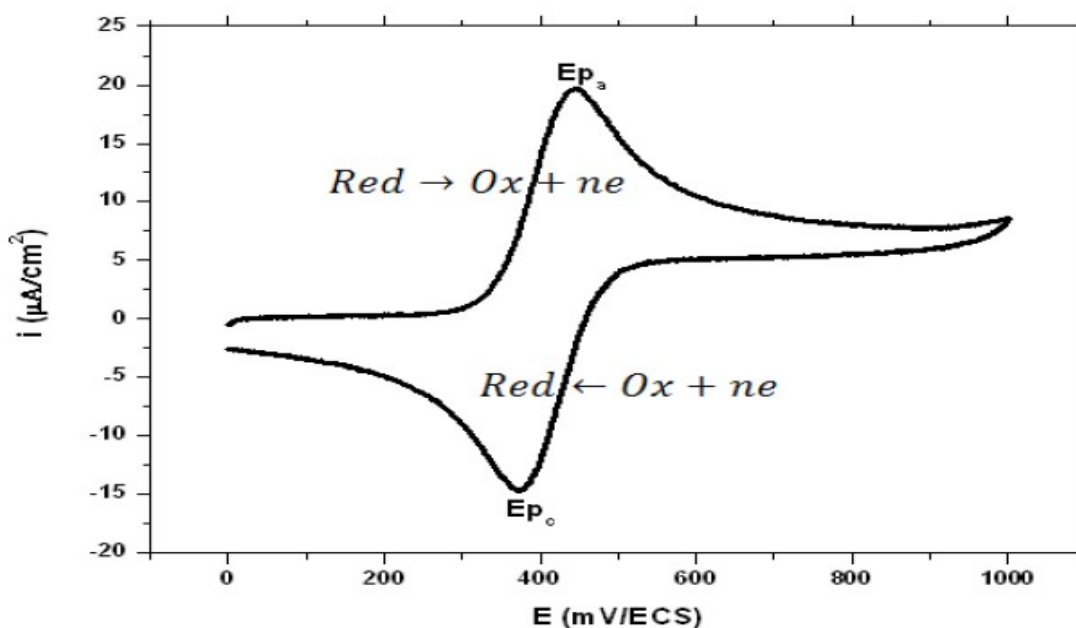


Fig.III-3 représentation d'un voltamogramme

Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>, Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ 3x10<sup>-4</sup> M en solution saturée avec l'air), est également électroactif. L'électro-réduction de l'oxygène donne deux vagues de réduction successives aux électrodes d'Hg

### **III.2 .2 Chronopotentiométrie**

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps pour un courant constant imposé à l'électrode de travail dans un circuit fermé. Le passage d'un courant anodique entraîne l'oxydation des espèces électroactives se situant à la surface de l'électrode. Le système se trouve alors porté à un potentiel dont la valeur est fonction de paramètres propres au couple oxydo-réducteur considéré. Lorsque le courant global est nul (cas d'un circuit ouvert), la courbe de chronopotentiométrie obtenue représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert (PCO) en fonction du temps. Ce potentiel peut correspondre par exemple à un potentiel de corrosion dans le cas d'une électrode métallique oxydable. Elle est aussi appelée méthode galvanostatique ou potentiostatique [1]

### **III.2 .3 Chronoampérométrie**

La chronoampérométrie fait parti des techniques transitoires apparentes à la voltampérométrie en régime de convection naturelle, lors de l'étude voltampérométrique, la variation continue du potentiel de l'électrode en régime (non stationnaire) de convection naturelle, rend difficile l'analyse de la réponse  $I=f(t)$ . Pour mieux appréhender l'interprétation quantitative de la réponse électrochimique de notre système, on fixe l'une des deux grandeurs électriques contrôlées. Cette technique consiste à imposer une perturbation en potentiel pendant un temps  $t$  et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps. Le graphe ainsi obtenu est appelé transitoire courant/ temps.

Cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline. L'analyse de la partie ascendante des transitoires permet de déterminer:

- Le nombre de germes et la cinétique de leurs formations (instantanée ou progressive).

- La nature et la géométrie de la croissance des germes: couche par couche croissance 2D, couche bidimensionnelle puis tridimensionnelle (croissance 2D+3D), croissance 3D.
- Le contrôle cinétique (transfert de charge ou de masse).

### **III.3-Techniques de caractérisation des couches minces**

En raison de la faible quantité de matériau (quelques dixièmes de milligrammes) et bien sûr de leur faible épaisseur, le large éventail de techniques de caractérisation usuellement disponible se trouve considérablement réduit. Des techniques d'analyses superficielles, comme la diffraction des rayons X (D.R.X), la spectroscopie photoélectronique la microscopie électronique à balayage présentent un grand intérêt et sont bien adaptées aux problèmes des couches minces

Afin d'analyser et étudier les différentes propriétés, des couches minces que nous avons élaboré, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Nous résumons dans ce qui suit leurs principes de base.

#### **III.3.1-Diffraction de rayons X**

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, Ray diffraction)[2]. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle  $\theta$ , des interférences des pics apparaissent et chaque pic a une intensité, ces intensités de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance  $d$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  par :

$$2d_{(h,k,l)} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec:

$d_{(h,k,l)}$ , la distance entre les plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin.

$\theta$ , l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

$\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ , un entier représentant l'ordre du mode de diffraction.

Lorsque l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir diffraction quand les ondes associées aux rayons X sont en phase (interférence constructive (figure III.4)). Ceci arrive lorsque la condition de Bragg suivante est vérifiée [3]:

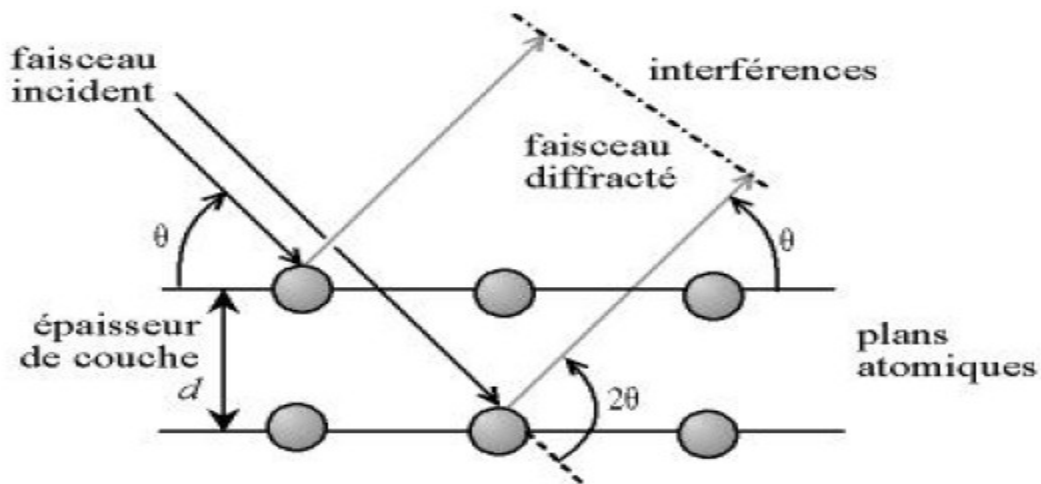


Fig. III.4 principe de la loi de Bragg.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- 1- La ou les phases cristallines (position des pics);
- 2- La taille des grains et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- 3- Les défauts d'empilement (forme des pics);
- 4- L'orientation des grains (absence ou présence de réflexions).

L'analyse aux rayons X est établie à l'aide d'un diffractomètre, elle permet de déterminer la qualité de la cristallisation par le biais de certains paramètres, tels que le degré de cristallisation, l'orientation géométrique préférentielle des grains composant l'échantillon ainsi que leur taille moyenne.

Le principe du fonctionnement du diffractomètre est basé comme nous l'avons dit sur la loi de Bragg ,

L'appareil est équipé d'un monochromateur. La source des rayons X est une anticathode en cuivre (intensité du courant de 20 mA, sous une tension de 35 kV). La figure III.5, décrit la trajectoire des rayons X partant de la source et traversant l'échantillon jusqu'au détecteur [3].

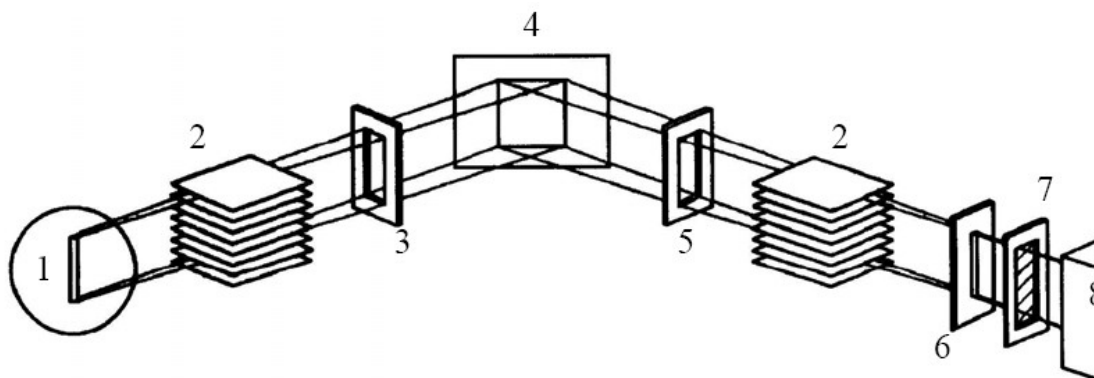


Fig.III.5-. Trajet des rayons X et fentes du diffractomètre. [4]

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 1 : Foyer du tube        | 5 : Fentes de réception   |
| 2 : Fentes de Soller     | 6 : Fentes de précompteur |
| 3 : Fentes de divergence | 7 : Filtre                |
| 4 : Echantillon          | 8 : Détecteur             |

L'échantillon est placé au centre du goniomètre et tangent au cercle de la focalisation, une variation de l'angle d'incidence par rapport aux plans réticulaires diffractants (hkl) égale à  $\theta$  correspond à un angle de diffraction égal à  $2\theta$

A partir des fiches JCPDS, la position des pics en fonction de l'angle  $2\theta$ , permet une lecture directe des diagrammes de diffraction de l'échantillon étudié. La procédure inverse conduit à l'identification à partir de ses fiches de n'importe quel matériau élaboré.

Le diffractomètre est prévu pour l'étude des poudres et ne donne de résultats significatifs que lorsque l'épaisseur de la couche mince est supérieure à une certaine valeur limite. L'analyse du spectre de diffraction comme nous l'avons dit permet l'accès à plusieurs paramètres caractérisant la structure cristallographique de l'échantillon, tels que : Détermination des paramètres de maille et la structure cristalline, la détermination de la taille des grains qui basé sur la relation de Scherrer et la détermination de l'orientation préférentielle des grains

**III.3.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse capable de produire des images à l'échelle micronique de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'interaction entre les électrons et la matière. Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement électronique, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- Un électron rétrodiffusé : il interagit de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon et se retrouve réémis par l'échantillon dans une direction proche de sa direction d'origine avec une faible perte d'énergie ;
- Un électron secondaire peut être réémis : l'électron primaire cède une partie de son énergie à un électron du cortège électronique qui se retrouve alors éjecté ;
- Des atomes à l'état excité peuvent se désexciter par émission d'un électron Auger ou d'un photon X (fluorescence). (Figure III.6)



Fig. III.6: MEB ZEISS Supra 40. (LEM3)-Université de Lorraine & Saulcy.

Deux modes d'analyse sont généralement disponibles sur un microscope électronique à balayage [5]: L'analyse des électrons rétrodiffusés ou l'analyse des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une plus grande profondeur d'échantillons (plusieurs centaines de nanomètres), ils sont sensibles au contraste chimique, tandis que les électrons secondaires, de plus faibles énergies, proviennent d'une faible épaisseur d'échantillon (de 10 à 50 nanomètres de profondeur) et sont sensibles au contraste topographique.

Dans ce travail, les images MEB ont été réalisées au laboratoire LEM3, Université Lorraine, Metz, France. Un microscope électronique à balayage à canon à effet de champ MEB-FE Zeiss Supra 40 (Figure II.3) a été utilisé pour observer les échantillons. Il permet d'atteindre des agrandissements jusqu'à  $\times 900\ 000$  et d'obtenir la tension optimale qui est une résolution

proche du nm (largeur du faisceau). La tension d'accélération utilisée est comprise entre 0.1 et 30 kV et la distance de travail est comprise entre 1 et 50 mm.

### **III.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible**

.La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Dans le domaine de la technologie des dispositifs à base de couches minces, la détermination précise des constantes optiques de ces couches est d'une importance capitale. C'est pour cette raison, et depuis l'essor des semi-conducteurs en couches minces, que de nombreux auteurs s'y sont intéressés, en se basant sur les données des spectres de réflexion et de transmission. Généralement, la mesure la plus courante pour l'évaluation du gap optique d'un semi-conducteur est basée sur la mesure du coefficient d'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde, déduite des valeurs de transmission et de réflexion[5].



Figure III.7 Spectroscopie UV-VIS-IR « Lamda 900 de Perkin Elmer » ; (LMOPS)-

Université de Lorraine & Supélec

### **III.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

**a. Principe de la spectroscopie infrarouge vibrationnelle**

La spectroscopie infrarouge est une méthode permettant de caractériser la nature chimique d'un composé par identification des différentes liaisons chimiques présentes dans ce matériau. En effet, chaque liaison interatomique possède des fréquences de vibration qui lui sont propres et dont l'énergie se situe dans la gamme infrarouge. Lorsqu'on excite une liaison chimique avec un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est proche de l'énergie de vibration de cette liaison, celle-ci absorbe ce rayonnement. La spectroscopie infrarouge vibrationnelle repose précisément sur ce principe. Le matériau à analyser est irradié par une onde électromagnétique polychromatique dans le domaine infrarouge (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Les molécules présentes dans le matériau absorbent les rayonnements qui leur sont propres conduisant ainsi à la diminution de l'intensité du signal mesuré à des fréquences bien précises (correspondant aux fréquences absorbées).

Le principe des spectromètres à transformée de Fourier consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau modulé par un interféromètre de Michelson. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau atteint un détecteur qui enregistre l'interférogramme qui représente l'intensité du signal en fonction de la différence de marche produite par les différentes positions du miroir mobile de l'interféromètre. La transformée de Fourier de ce signal fournit le spectre infrarouge en fonction du nombre d'onde[1].

Le spectromètre utilisé dans ce travail est un modèle Equinox 55 de chez Bruker. Dans ce travail, les spectres FTIR sont montrés en absorbance. Cela correspond à des pics positifs pour les espèces qui apparaissent sur la surface mesurée par rapport à une surface de référence qui est une surface de silicium hydrogénée. L'absorbance  $A$  (ou densité optique) est reliée à la concentration des espèces chimiques par la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon l C$  où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée en  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $l$  est l'épaisseur traversée en  $\text{cm}$  et  $C$  est la concentration en  $\text{mol L}^{-1}$ . Elle est déduite de l'intensité  $I$  du spectre étudié et de l'intensité  $I_0$  d'un spectre de référence par la relation :  $A = \ln (I_0 / I)$ . Ainsi, les changements d'absorption observés permettent de connaître l'évolution (disparition ou apparition) des différents groupements chimiques présents.

**b. Mesures infrarouges en transmission**

Les mesures infrarouges en transmission ont été réalisées sur les échantillons de silicium poreux. L'échantillon est placé à 90° par rapport à la direction du faisceau incident dans un compartiment purgé à l'azote afin d'éviter l'absorption venant des molécules d'eau et de CO<sub>2</sub> atmosphériques. Le faisceau infrarouge traverse l'échantillon pour être ensuite mesuré par un détecteur, le DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate) travaillant à température ambiante (Figure 1). Tous les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>, avec 200 scans et une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>.

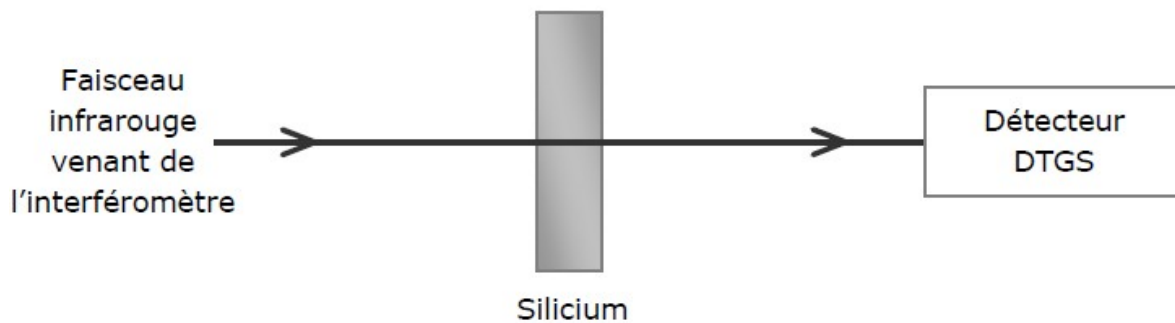


Fig.III.8: Schéma des mesures FTIR en transmission

### III.4.Mesure des propriétés électriques

Pour connaître les propriétés électriques de n'importe quel matériau dans notre cas c'est le silicium (Si) et le l'oxyde de Zinc (ZnO), il faut mesurer quelques paramètres tels que la résistivité , mobilité la conductivité et la concentrations des porteurs de charge et leur type, dans ce résumé nous essayons de décrire les méthodes de mesure de ces paramètres par calcul ou par techniques expérimentales ( des appareils....), les paramètres les plus importants sont:

- La résistance carrée (Rsq), exprimée en Ωsq: cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur d. Plus d est grand, plus Rsq est faible.
- La résistivité (ρ), exprimée en Ωcm: cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau (Si et ZnO). C'est-à-dire que pour un matériau ayant une structure isotrope, ρ est indépendante de l'épaisseur d (il faut le mesurer à l'aide d'un profilomètre ) de la couche de l'échantillon. ρ se déduit de Rsq par l'équation (III.2) :

$$\rho = R_{sq} \cdot d \qquad \rho = R_{sq} \cdot d$$

(III .2)

⊛ La concentration (N) et la mobilité (μ) des porteurs de charge (les électrons dans notre cas, car le ZnO est de type n), exprimées en respectivement cm<sup>-3</sup> et cm<sup>2</sup>/Vs: ces deux grandeurs sont les composants de ρ, avec laquelle ils sont liés par l'équation (III.3):

$$\rho = \frac{1}{e\mu N} \rho = \frac{1}{e\mu N} \quad (\text{III. 3})$$

e= charge de l'électron 1.6022x10<sup>-19</sup> C

ρ peut être abaissée en augmentant μ ou N. Mais augmenter N signifie également augmenter l'absorption optique des porteurs de charge qui se situe dans le proche infra-rouge (IR) et donc diminuer la transparence des couches de ZnO dans cette zone spectrale. C'est pourquoi on cherchera plutôt à augmenter μ, afin de ne pas dégrader les propriétés optiques des couches de ZnO, en cherchant à améliorer leurs propriétés électriques.

### III.4.1 La mesure 4 points

Cette mesure permet de connaître R très rapidement [6]. Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés est appliquée sur la surface de l'échantillon, en son centre. Un faible courant (I) est appliqué entre les 2 contacts externes, et la tension (U) est mesurée entre les 2 contacts internes. R est donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon. Elle s'exprime alors par la relation (III.4):

$$R = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I}$$

$$R = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (\text{III.4})$$

La résistance par unité de surface (résistance carrée) est définie comme étant la résistivité divisée par l'épaisseur t d'une couche fine (ou d'un film fin): (Figure III.9)

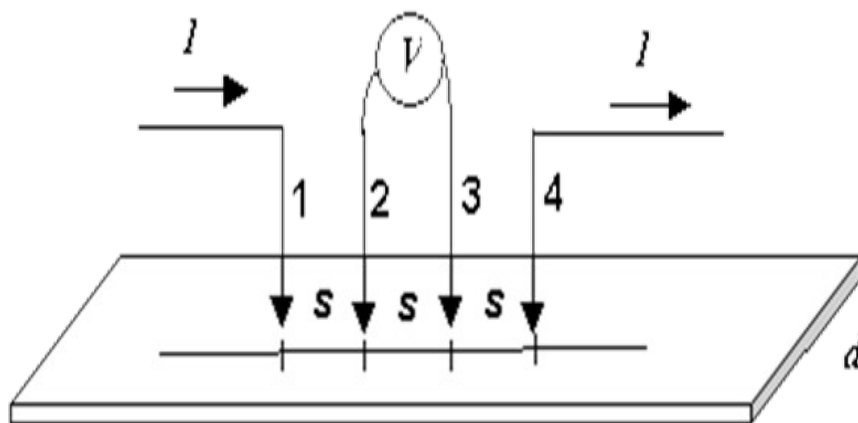
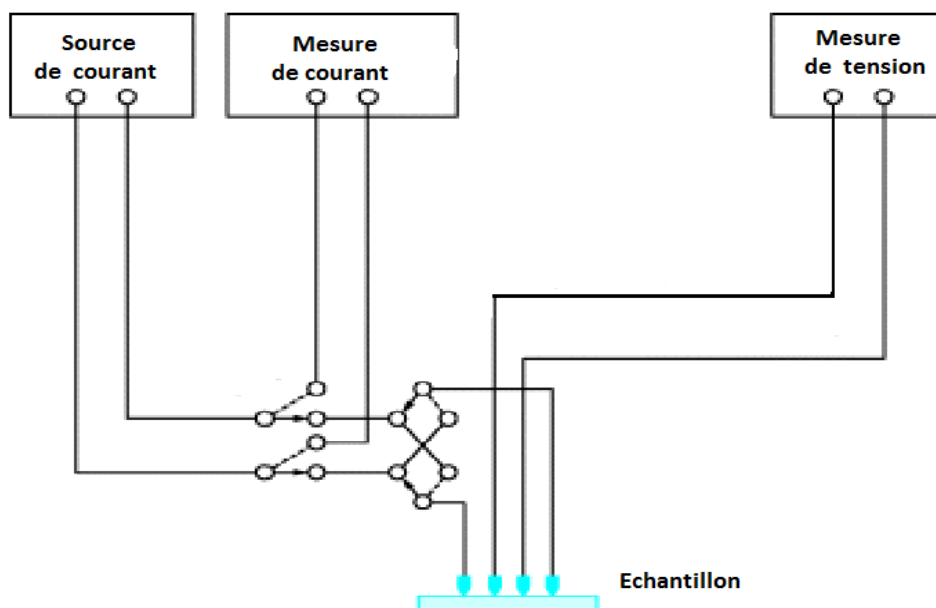


Fig. III.9: Expérience de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes

Comme nous l'avons dit précédemment les quatre pointes sont alignées sur la surface de l'échantillon. On mesure la différence de potentiel  $\Delta V$  induite entre deux pointes lors du passage du courant  $I$  entre les deux autres.



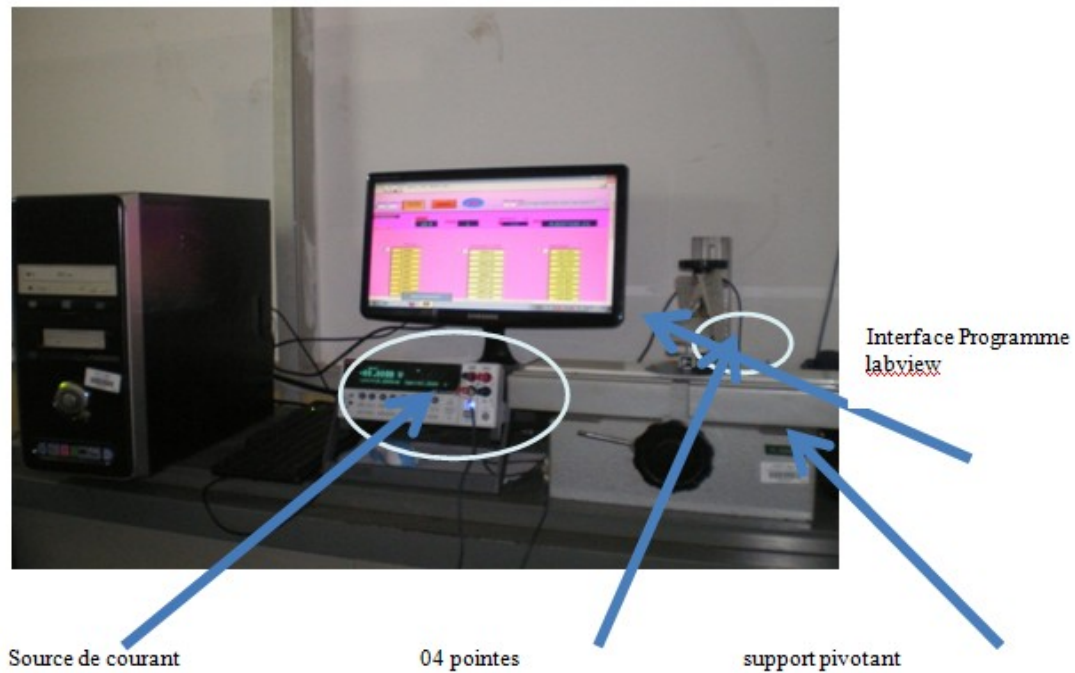


Fig.III .10 : Mesure de la résistivité par la méthode des pointes alignées :

a) schéma descriptif de la méthode 4 points b) resistivimetre

### III.4.2 : La mesure par effet Hall

Cette mesure permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge ( $N_H$ ), Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [7] est la force de Lorentz. Quand un

électron se déplace, sous l'effet d'un champ  $\left(\vec{v}\right)\left(\vec{B}\right)$  magnétique appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et Pour un semiconducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité  $N_H$  Prenons un semiconducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la Fig. III.11. Un courant  $I$  circule le long de l'axe  $x$  de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique orienté selon la direction  $z$ . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction  $y$ . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall ( $V_H$ ), et son amplitude est donnée par l'équation (III.5) :

$$V_H = I B / (eN_H d) V_H = I B / (eN_H d)$$

(III.5)

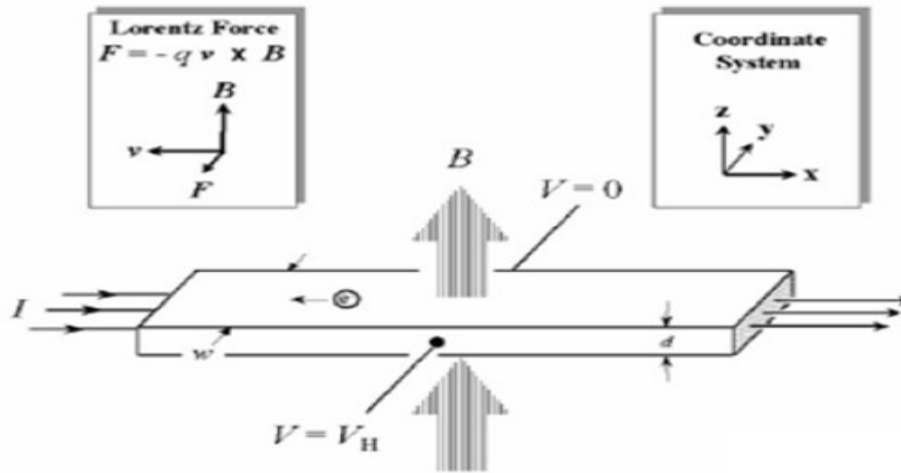


Fig.III.11 : Schéma descriptif de l'effet Hall

En mesurant  $V_H$  et en connaissant les valeurs de  $I$  et  $B$ , on peut ainsi déterminer  $N_H$ . Ensuite, connaissant  $\rho$ , on peut déduire  $\mu_H$ , à l'aide de l'équation (III.2). Les mesures par effet Hall effectuées par le système HEM-2000. Ce système se base sur la méthode de van der Pauw[8 ,9], qui définit comment déterminer  $\rho$  et  $V_H$  sur un échantillon à la périphérie duquel 4 contacts métalliques ont été disposés. En faisant passer un courant entre 2 contacts et en mesurant la tension entre les 2 autres contacts, selon les 3 configurations représentées à la Figure .III.12, on mesure  $R_A$ ,  $R_B$ , et  $V_H$ .

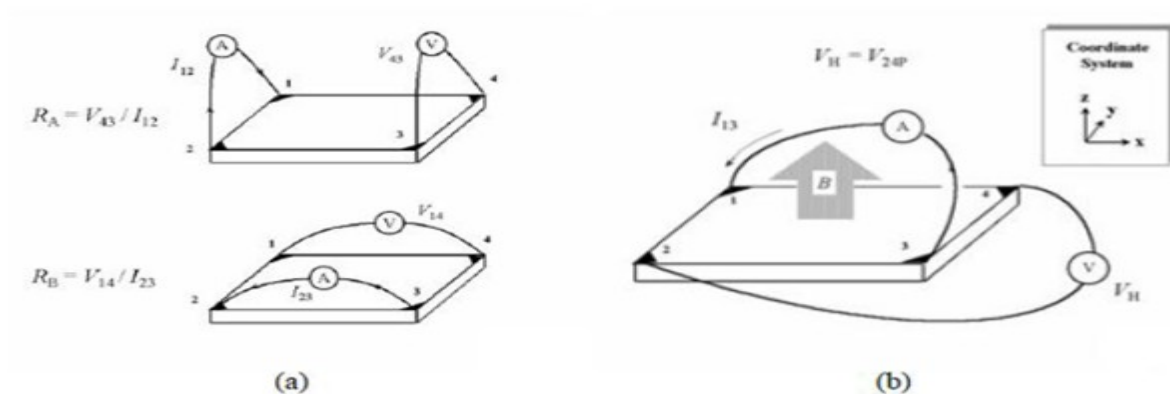


Fig. III .12 Schéma De Mesure de la technique de Vav der Pauw

Pour chaque mesure un courant est injecté entre 2 contacts et la tension est mesuré entre 2 autres contacts

- a)En mesurant la tension entre 2 contacts consécutifs, on détermine  $R_A$  et  $R_B$  desquelles la résistance carrée  $R$  peut calculée selon l'équation (III.3)

b) En appliquant un champ magnétique perpendiculairement à l'échantillon on peut mesurer la tension de Hall (V<sub>H</sub>) aux bornes de 2 contacts diagonales opposées

On peut déduire la résistance carrée ( $R_{\square}$ ) de  $R_A$  et  $R_B$ , à l'aide de l'équation (III.6), qui se résoud numériquement

$$\exp(-\pi R_A / R_{\square}) + \exp(-\pi R_B / R_{\square}) = 1 \quad \text{(III.6)}$$

Connaissant l'épaisseur (d) de l'échantillon, on déduit  $\rho$  de l'équation (1),  $N_H$  de l'équation (4), et  $\mu_H$  de l'équation (2).

### III.4.3 Mesure des propriétés optiques

Les propriétés optiques qui on peut mesurées sont la transmission totale (TT), la transmission diffuse (TD), le facteur de haze, la réflexion totale (R) et le gap optique des couches de ZnO.

Toutes ces mesures sont effectuées avec un spectromètre (CRTSE), dans le domaine du visible et du proche-IR. Ce spectromètre est muni d'une sphère intégratrice qui permet de prendre en compte dans la mesure la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchié jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs qui se situent dans le fond de la sphère. Un schéma de cette sphère est présenté à la Figure III.13.

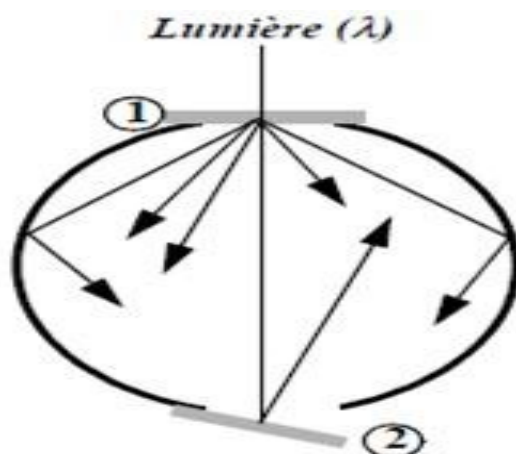


Fig.III.13: Schéma de la sphère intégratrice utilisée pour mesurer la transmittance totale et diffuse (en plaçant l'échantillon en position 1) et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position 2) des couches e ZnO

### III.4.4 Transmission et réflexion

La mesure de TT se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position 1 sur la Fig.III.14). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon.

La mesure de TD, c'est-à-dire la mesure de la lumière qui est diffusée lors de son passage à travers l'échantillon, se fait en enlevant un petit carré de la paroi de la sphère, situé l'opposé de l'entrée de celle-ci (position 2 sur la Figure III.13). Ainsi, la lumière qui est transmise sans être diffusée par l'échantillon (la lumière spéculaire) va ressortir de la sphère par le petit carré de paroi enlevé. Elle va donc ne pas être détectée par la sphère, et seule la lumière diffuse va rester piégée dans la sphère et donc être détectée par celle-ci.

La mesure de R se fait en plaçant l'échantillon à la place du petit carré de paroi qui a été enlevé pour la mesure de TD (position 2 sur la Figure. III.13). La lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchiée par l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. Pour éviter que la lumière qui est réfléchiée par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère, l'échantillon est plaqué contre la paroi de la sphère avec un léger angle par rapport à la tangente de la sphère. Ainsi, la lumière réfléchiée de façon spéculaire ne repartira pas dans la même direction que la lumière incidente à l'échantillon.

Il est important de préciser que ces mesures de T et de R sont effectuées sur des couches de ZnO déposées sur un substrat de verre. La lumière, lorsqu'elle traverse l'échantillon, passe à travers plusieurs milieux ayant des indices de réfraction différents, selon l'ordre suivant: air/ZnO/Si/air.

On peut évaluer grossièrement la part de lumière qui est réfléchiée à ces différentes interfaces, en utilisant l'équation (III.7):

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

(III.7)

R : part de la lumière réfléchiée lors du passage de celle-ci entre 2 milieux d'indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$ .

Si l'on ne considère que les réflexions qui ont lieu lors d'un passage de la lumière dans chaque milieu, et en prenant  $n_{\text{air}} = 1$ ,  $n_{\text{silicium}} = 3.5$  et  $n_{\text{ZnO}} = 2$ , la part de la lumière réfléchiée aux

différents interfaces est de  $\sim 17\%$ . Ce calcul ne prend pas en compte la rugosité des différents interfaces, qui peut également influencer R.

L'équation (III.7) montre que cette part de lumière réfléchi va varier si l'on ajoute encore un milieu de silicium avec un indice de réfraction égal à environ 3.5.

### III.4.5 : Mesure du gap optique

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption  $\alpha(\lambda)$ , qui est obtenue à partir de TT et R, selon l'équation (III.8) [10]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R(\lambda)}{TT(\lambda)} \right) \quad \alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R(\lambda)}{TT(\lambda)} \right)$$

(III.8)

d : épaisseur de l'échantillon.

TT( $\lambda$ ) : transmission totale mesurée.

R( $\lambda$ ) : réflexion totale mesurée

Si l'on mesure R et T sur une couche rugueuse qui diffuse la lumière, le chemin de celle-ci dans la couche de ZnO va être plus long que si la lumière n'avait pas été diffusée. Les valeurs déduites de  $\alpha$  sont alors légèrement plus élevées que si R et T avaient été mesurés sur un échantillon plat. C'est pourquoi il est préférable d'effectuer les mesures de R et T sur une couche qui ne diffuse pas trop la lumière. Pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation (III.9).

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2}$$

(III.9)

$A^*$  : constante.

$E_g$  [eV] : gap optique

Ainsi, si l'on trace  $\alpha^2$  en fonction de  $h\nu$  (sachant que ) et que l'on continue la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ .

**BIBLIOGRAPHIE**

[1] Sabrina SAM , These de Doctorat en : chimie physique des materiaux inorganiques , universite des sciences et de la technologie houari Boumediene, 2010, Alger, Algerie

[2] Selmane Naceur ,Memoire de magister en électronique, Etude des propriétés structurales des couches minces de trisulfure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{B}_3$ , élaborées par la technique de dépôt par bain chimique (CBD), 2009, ENSET, Oran, Algerie

[3] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, 2001.

[4] N.Hamdadou, Optimisation des propriétés structurales et photoélectriques de couches minces de chalcogenures de fer pour application a la réalisation de photopiles, Thèse de doctorat d'état en physique des matériaux, université d'Oran -Es Sénia, Algérie (2004)

**CHAPITRE III :** Methodes expérimentales et techniques de caracterisation

[5] Bedia Fatima Zohra Doctorat en physique,, Caractérisations Et Optimisations Des Dépôts De Couches Minces D'oxyde De Zinc (Zno) En Vue D'applications Dans Les Energies Renouvelables 2015,université abou bakr belkaïd – Tlemcen,Algérie

[6] F. M. Smits, The Bell System Technical Journal 37 (1958), p.711-718.

[7] E. Putley, The Hall Effect and Related Phenomena (Butterworths,London,1960).

[van der Pauw 1958a,b], 4 POINT

[8] L. J. van der Pauw, Philips Research Reports 13/1 (1958), p.1-9.

[9] L. J. van der Pauw, Philips Technical Review 20/8 (1958), p.220-224.

GAP OPTIQUE

[10] Y. Ziegler, Thesis, Université de Neuchâtel (1997).

# CHAPITRE IV

## ELABORATION ET CARACTERISATION

**PARTIE I : Procédure expérimentale****IV. 1. Principe de formation du silicium poreux :**

Comme nous l'avons dit, la formation du silicium poreux est obtenue par attaque électrochimique du silicium massif monocristallin. Lors de cette réaction, quatre paramètres jouent un rôle important en ce qui concerne la porosité, l'épaisseur et la morphologie de la couche poreuse:

- Le dopage du silicium.
- La concentration du HF (acide fluorhydrique), électrolyte utilisé.
- Le temps d'anodisation.
- La densité de courant

Pour une concentration en acide fluorhydrique donnée, la porosité d'un film augmente avec la densité du courant d'oxydation.

Dans cette partie nous espérons expliquer les expériences effectuées et les techniques utilisées et nous donnerons quelques interprétations des résultats obtenus.

**IV.2. Préparation du Silicium poreux**

Les couches de silicium poreux ont été réalisées à partir de plaquettes de silicium monocristallin de type p ou n, d'orientation (100). Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 500  $\mu\text{m}$ . une résistivité de : 1-10  $\Omega$ ,

**IV.2. Préparation des échantillons**

Les échantillons de silicium utilisés sont découpés sous forme carrée de 0.5 x 0.5  $\text{cm}^2$ . Ils sont montés sur des tiges métalliques (en cuivre) à l'aide de la pâte d'argent. Un contact arrière doit être réalisé au préalable, en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga). L'ensemble est ensuite enrobé d'une résine (époxy) résistante aux acides.(voir Figure IV.1)

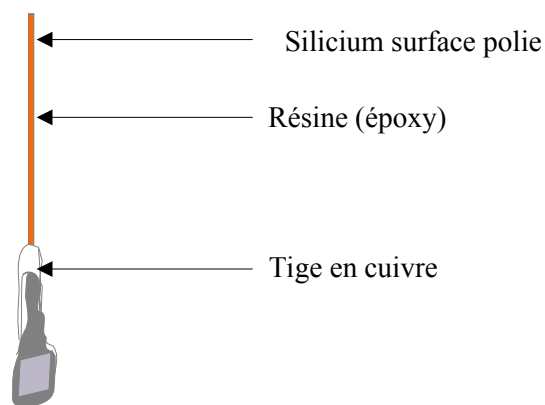


Fig. IV.1. : Schéma d'une électrode

Avant l'utilisation de ces échantillons, nous avons procédé à des opérations de nettoyage afin d'éliminer certaines couches d'oxydes et d'impuretés. Cette étape consiste en un dégraissage dont les étapes sont décrites ci-dessous et l'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important :

- Trichloroéthylène ou trichloroéthane chauffé thermiquement pendant 15 min.
- Acétone chauffé thermiquement pendant 5 min.
- Méthanol chauffé thermiquement pendant 5 min.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée H<sub>2</sub>O (DI)
- Séchage sous azote sec.

### IV.3. Conditions électrochimiques :

La couche de silicium poreux est formée par anodisation dans une cellule électrochimique, dans une solution HF/éthanol 50/50, sous différentes densités de courant et à des durées variables.

#### IV.3.1 Préparation de la cellule d'anodisation :

Le système électrochimique utilisé est montré dans la figure IV.2 et nous avons utilisé une cellule d'anodisation simple à trois électrodes comme il est montré dans la figure (IV. 3 .a, b) Nous allons présenter les étapes de nettoyage de la cellule d'anodisation

- 1) Tout d'abord il faut laver la cellule par l'eau avec savant et après on utilise l'eau d'ionisée, l'utilisation des les gants est important.
- 2) Mettre le substrat du silicium dans l'acide fluorhydrique HF(5%) et on le sèche par l'argon

3) Mettre le substrat dans sa place à l'intérieur de la cellule (au milieu de la cercle) il est important de le bien fixé par le joint torique

4) Mettre l'acide fluorhydrique HF(50%) et éthanol à l'intérieur de la cellule et en la ferme tout doucement.

5) La vérification des contacts ohmiques arrière et avant : on a trois électrodes (Électrode de référence, électrode de platine (le platine est placé à l'acide) et le troisième électrode est placé à la face arrière du substrat, la vérification se faite comme suit s'il y a une sonnette donc il y a un contact (il faut utiliser un métrix

La cellule est à l'intérieur de la cage



Fig.

6) Il faut introduire quelques paramètres dans le microordinateur ou prendre des informations en considération tel que le temps d'anodisation, la densité de courant (courant de polarisation)

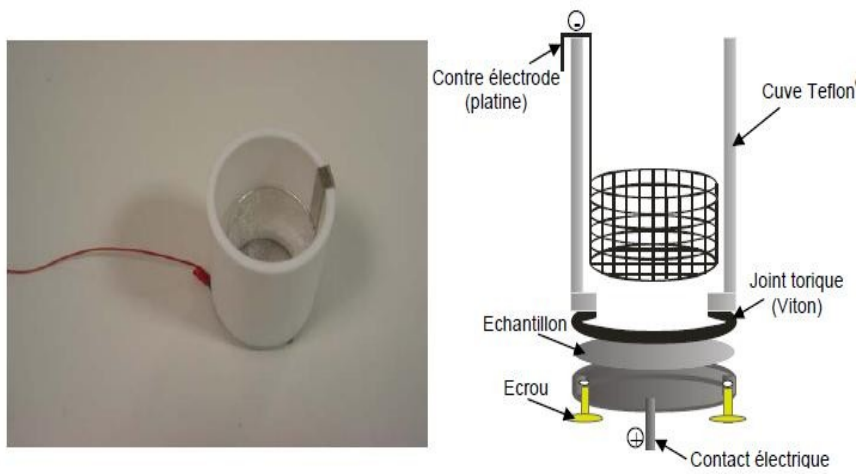


Fig IV. 3 (a,b): Photo d'une cellule d'anodisation simple

- 7 Enfin nous avons récupéré notre substrat et nous avons retiré le silicium et nous l'avons placé dans un Becher contenant l'éthanol après en le sèche par l'argon et elle devient comme ça (Voir figure IV.4)

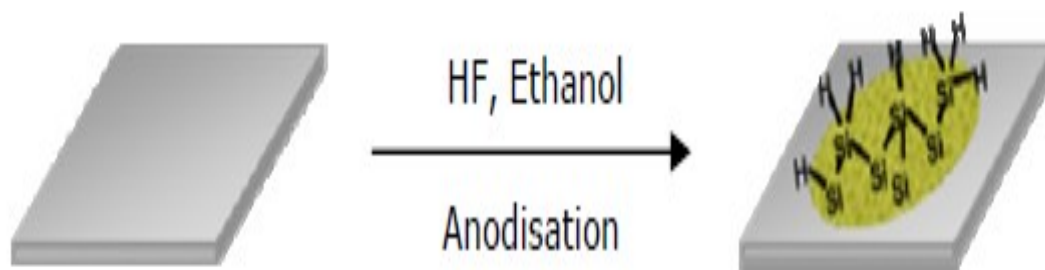


Fig IV.4 : Schéma de formation de silicium poreux par anodisation électrochimique.

### IV.3.2 Système de mesure

Le système de mesure est constitué d'un potentiostat (Figure IV.5), qui comprend deux amplificateurs. Le premier maintient l'électrode de travail au potentiel de la masse et fournit un signal proportionnel au courant  $I$ . Le second applique à la contre électrode le potentiel nécessaire pour que l'électrode de référence (Ref) soit au potentiel  $V$ .



Fig IV.5: Potentiostat utilisé avec le système de mesure électrochimique

### IV.3.3 Description de la cellule d'électrolyse :

La cellule d'électrolyse est une cuve rectangulaire représentée schématiquement par la Figure IV 6: Elle est constituée de :

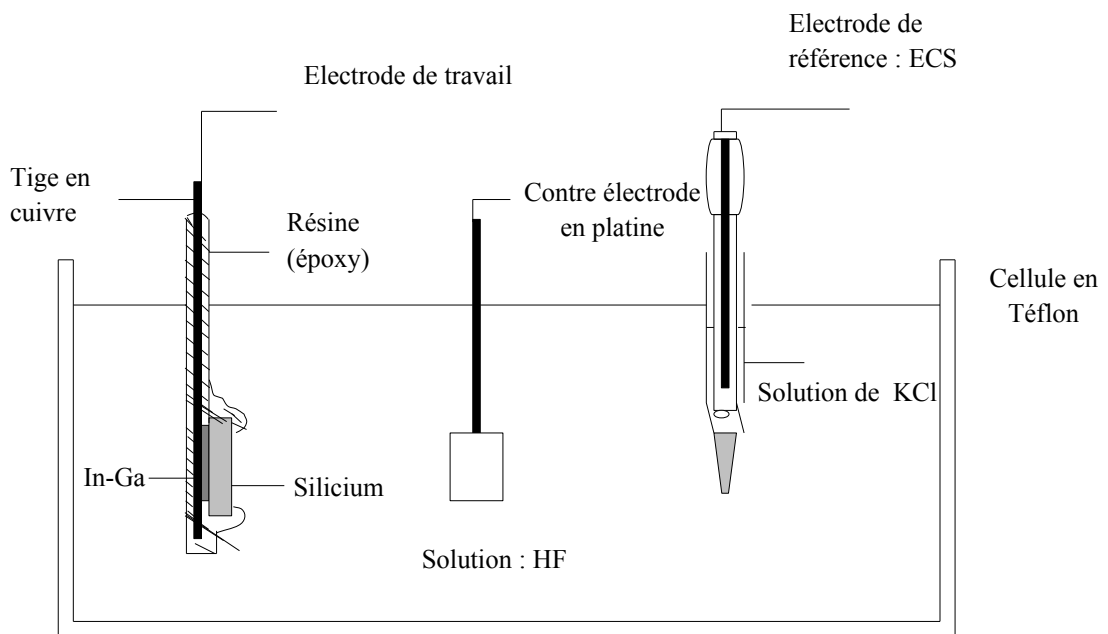


Fig IV.6 Cellule d'anodisation à e à trois électrodes

#### ❑ L'électrode de travail (W)

Elle est définie par l'échantillon étudié. Dans notre cas, c'est du silicium monocristallin de type p ou n.

#### ❑ L'électrode de référence

Elle permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Pour cela, elle ne doit pas être traversée par un courant, en conséquence, elle doit avoir une résistance très élevée. La référence que nous avons employée est celle dite au calomel saturé (ECS).

#### ❑ La contre-électrode

Afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est donc nécessaire d'utiliser une contre-électrode.

### IV. 4 Formation de la couche poreuse :

L'attaque électrochimique du silicium pour la réalisation des couches poreuses est réalisée dans la cellule d'électrolyse décrite à la figure IV. 3, La cellule est placée dans une enceinte fermée assurant à la fois l'obscurité et une isolation chimique et électrique, la dissolution se faisant à température ambiante.

#### IV. 4. 1. Condition d'anodisation :

Les couches poreuses en générale sont obtenues par dissolution anodique du silicium massif dans une cellule électrochimique (en téflon) à trois électrodes reliée à un potentiostat. Le silicium constitue l'électrode de travail, la contre électrode qui est en platine (Pt), le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

L'électrolyte utilisé est un mélange d'acide fluorhydrique (HF/Ethanol : 50/50 en volume).

Une densité de courant constante  $i_e$  : 20 mA/cm<sup>2</sup> est appliquée pour un temps de 30 S et le silicium poreux formé est rincé à l'eau désionisée H<sub>2</sub>O (DI) ou éthanol et séché à l'azote sec.

Avant la formation du silicium poreux les échantillons sont plongés dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 5% afin d'éliminer la couche native d'oxyde (SiO<sub>2</sub>). Suit par une attaque électrochimique dans la cellule d'anodisation, Cette attaque est contrôlée par la valeur de la densité de courant ou le potentiel traversant le wafer de silicium. Nous avons fait plusieurs expériences pour obtenir les différents types de silicium (Macro poreux, mésoporeux et nanoporeux, Différentes morphologies de porosité sont obtenus selon le type et le dopage du substrat de silicium.

#### IV.4.2 Formation et de silicium macro poreux

Le silicium poreux obtenu est de type macroporeux est car le substrat de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité. la tension d'anodisation appliquée à l'interface du silicium et de la solution de HF et la densité de courant est 20mA/cm<sup>2</sup> et cette valeur est très faible [1]. En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir de concavités et d'irrégularités de la surface en suivant les lignes de courant qui sont perpendiculaires à la surface. La taille des pores est comprise entre 0,1 et 1 µm. Voir la figure (IV.7. a,b)

Nous résumons les conditions de formation du silicium macro poreux comme suit :

- Le substrat de silicium utilisé est de type p, d'orientation (100) et de résistivité de 1-10 Ωcm (10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup> atom/cm<sup>3</sup>).
- Electrolyte: HF/EtOH (2/1 en vol., à partir de HF à 50 % ⇒ HF à 33.3 % au final)
- Temps d'anodisation: 20-30 sec
- Densité de courant : 20 mA/cm<sup>2</sup>.
- Après la formation des pores, l'échantillon est rincé abondamment à l'eau MilliQ et séché sous un flux d'azote.

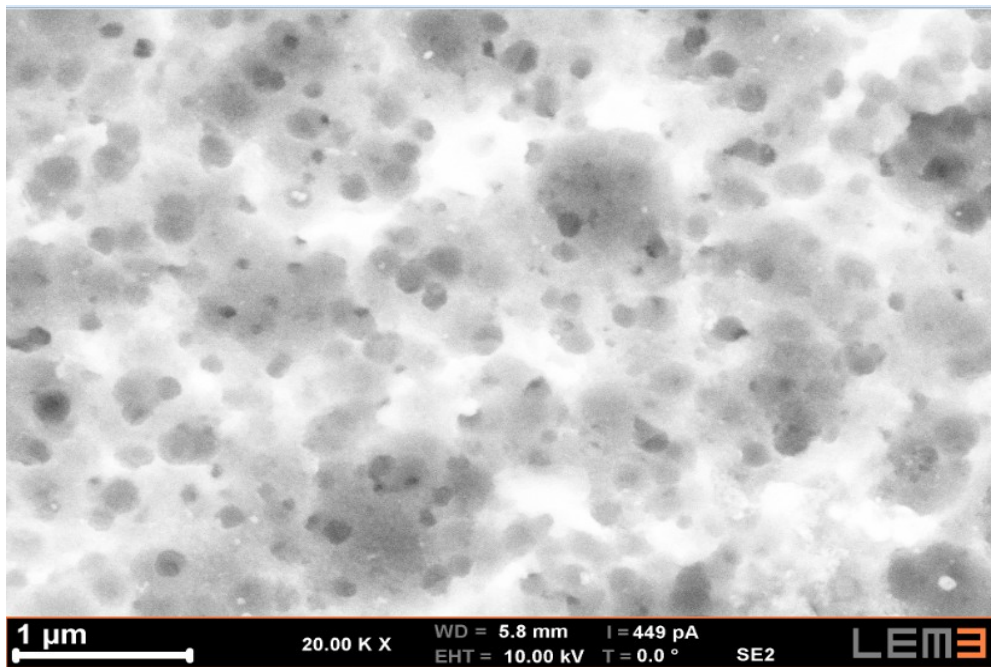


Fig IV.7. a : Silicium macroporeux Si poreux moyennement dopé à une densité de courant 20mA/cm<sup>2</sup>

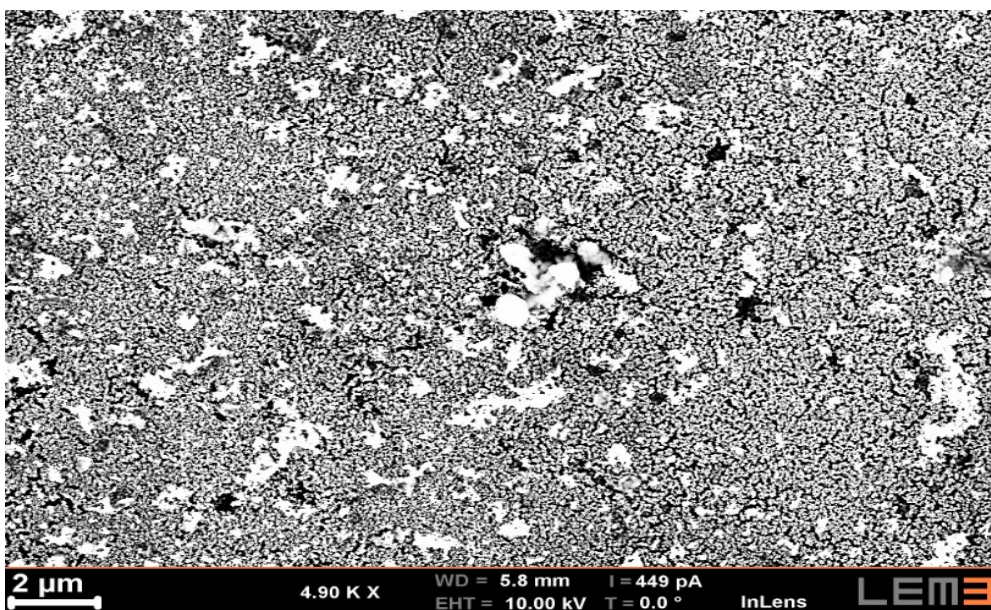


Fig. IV.7.b : Silicium macro poreux obtenu sur Si faiblement dopé densité de courant 20mA/cm<sup>2</sup>

#### IV.4. 3 Formation du silicium mésoporeux

Par contre pour obtenir un silicium méso poreux nous avons utilisé un substrat de type P fortement Dopé (P<sup>+</sup>) et la résistivité de notre substrat est de 0.07-0.1 Ωcm ( $5 \cdot 10^{17}$ - $8 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>) [1,2], placé dans l'obscurité. et on peut l'obtenir avec un substrat de type n fortement dopé (n<sup>+</sup>) sous éclaircissement, la densité du courant appliqué est de 100mA/cm<sup>2</sup> pendant 1 min et nous avons fait la même démarche que la précédant mais nous avons joué sur quelques paramètres tels que le temps d'anodisation et la densité de courant et le paramètre, le paramètre le plus

important est le dopage du substrat ou sa résistivité dans la figure IV.8 (a,b), Les pores, perpendiculaires à la surface du substrat, présentent un diamètre compris entre 10 et 100 nm.

Le silicium mésoporeux a été obtenu en utilisant deux types de substrat en faisant varier les paramètres d'anodisation [ 3]:

- Le substrat de silicium utilisé est de type p dopé au bore, d'orientation (100) et de résistivité de 0.015-0.1  $\Omega\text{cm}$  (dopage  $>10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup> ).
- Electrolyte: HF/EtOH (2/1 en vol., à partir de HF à 50 %  $\Rightarrow$  HF à 33.3 % au final)
- Temps d'anodisation: 20-30 sec
- Densité de courant : 100 mA/cm<sup>2</sup>.
- Après la formation des pores, l'échantillon est rincé abondamment à l'eau MilliQ et séché sous un flux d'azote.

Vu la résistivité moyenne du substrat de silicium utilisé, une forte densité de courant a été appliquée afin d'augmenter la taille des pores et obtenir le silicium mésoporeux.

Cependant, une grande densité de courant mène à la formation de couches poreuses avec des porosités élevées qui sont très fragiles mécaniquement. Par conséquent, la concentration de HF a été augmentée afin de diminuer la porosité des couches obtenues.

Cependant, les traitements ultérieurs réalisés pour la fonctionnalisation de ces surfaces ont révélé l'instabilité de ces couches poreuses. Nous avons donc remplacé le substrat de silicium utilisé par un substrat moins résistif afin de pouvoir obtenir des mésopores en appliquant une densité de courant moins importante.

Silicium de type p dopé au bore, d'orientation (100) et de résistivité de 0.07-0.1  $\Omega\text{cm}$  ( $5.10^{17}$ - $8.10^{17}$  cm<sup>-3</sup>)[ 4 , 5].

Electrolyte: HF/EtOH (1/1 en volume)

Densité de courant : 70 mA/cm<sup>2</sup>.

Temps d'anodisation: 30 sec

Après la formation des pores, l'échantillon est rincé copieusement à l'eau MilliQ et bien séché sous un flux d'azote.

#### **IV.4.4 Caractérisation par microscope électronique à balayage**

L'observation au MEB des échantillons de silicium mésoporeux obtenus (voir les Figures IV.8, 9) pour deux substrats n et p , avec deux deus valeurs de densité de courant montre des pores en forme de labyrinthe distribués de façon homogène. La dimension moyenne des pores est de l'ordre 10-20 nm.

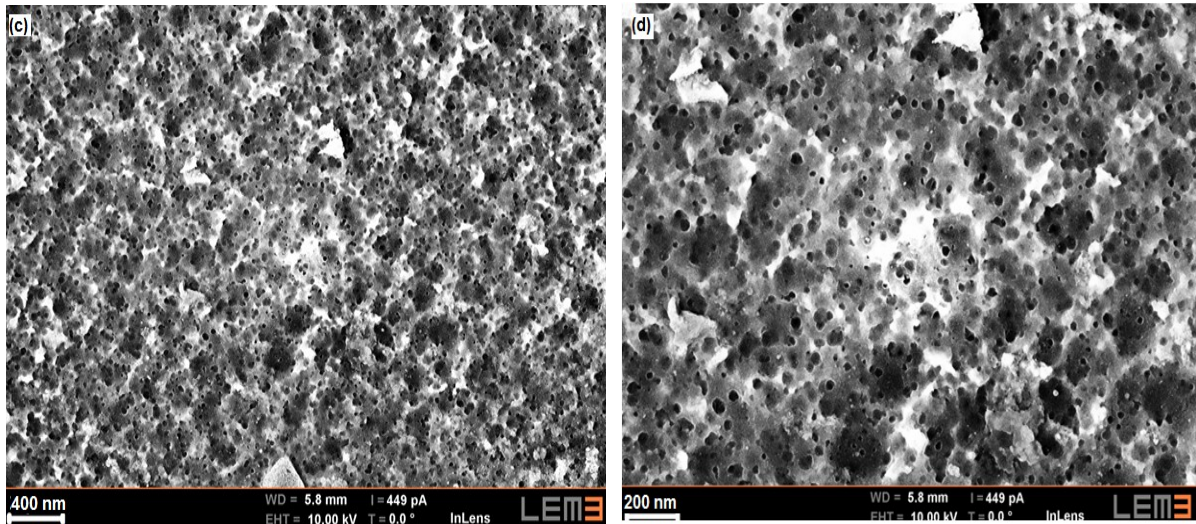


Fig. IV.8 : Photo MEB d'un Silicium Meso Poreux type n a) densité de courant  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  résistivité  $0.015\text{-}0.1\Omega\text{ cm}$  b) densité de courant  $70\text{ mA}/\text{cm}^2$ , résistivité  $0.05\text{-}1\Omega\text{ cm}$

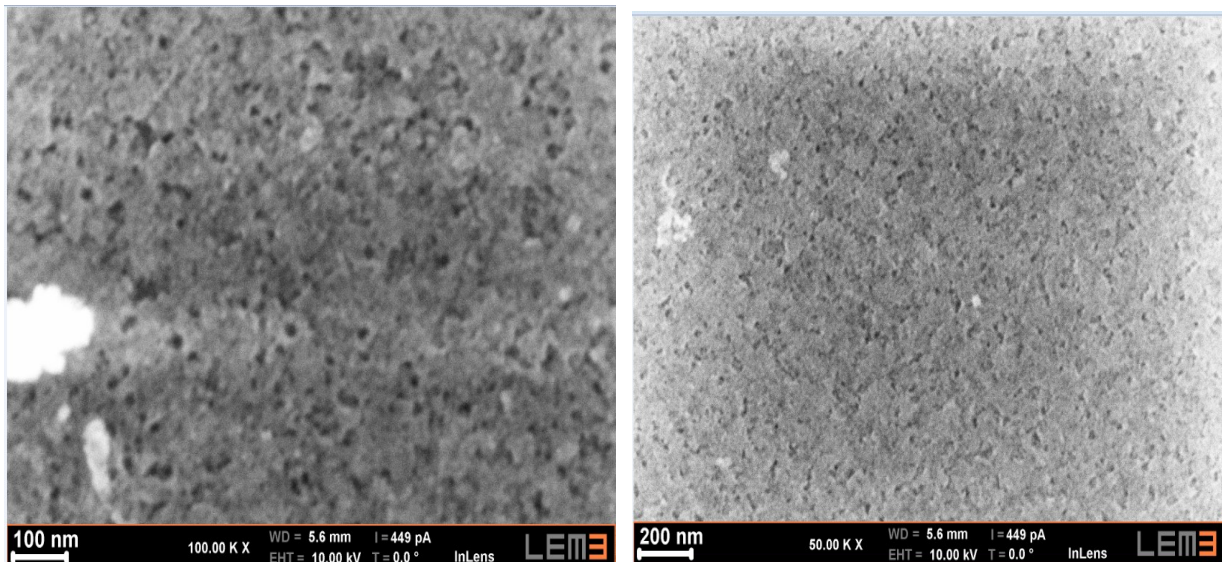


Fig. IV .9 photo MEB d'un Silicium Meso Poreux type p, a) densité de courant  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  résistivité  $0.015\text{-}0.1\Omega\text{ cm}$  , b) densité de courant  $70\text{ mA}/\text{cm}^2$ , résistivité  $0.05\text{-}1\Omega\text{ cm}$

## IV .5 Formation et caractérisation de silicium nanoporeux

### IV .5.1 Conditions de formation

Dans notre travail, un intérêt particulier est porté sur le nanoporeux pour sa facilité de fabrication. Ce matériau présente l'avantage d'avoir des propriétés structurales, électriques et optiques intéressantes, dépendantes de sa porosité et de son épaisseur, permettant son utilisation en optoélectronique, en photonique et en photovoltaïque.

Pour cela nous avons intéressé beaucoup par la formation des nano composites c'est-à-dire la formation du silicium poreux, nous avons détaillé comment nous avons obtenu le silicium

nanoporeux, Le silicium nanoporeux[6] est obtenu en utilisant les conditions d'anodisation suivantes:

- Substrat : silicium de type n, d'orientation (100) et de résistivité 1-10  $\Omega\text{cm}$ .
- Electrolyte: mélange HF/éthanol (1/1 en vol., à partir de HF à 50 %  $\Rightarrow$  HF à 25 % au final) L'électrolyte est constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique et d'éthanol, car ce dernier confère à la solution une meilleure mouillabilité, permettant aux ions  $\text{F}^-$  de diffuser au fond des pores et augmentent l'homogénéité des couches poreuses en limitant l'accumulation des bulles d'hydrogène.
- Temps d'anodisation: 2min
- Densité de courant : 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .
- La couche poreuse obtenue est bien rincée à l'eau MilliQ et bien séché sous un flux d'azote.

#### IV.5.2 Préparation du substrat de silicium

Le nettoyage du substrat joue un rôle de premier rang dans la réussite de n'importe qu'elles dépôt puisque la qualité et la reproductibilité des couches poreuse dépendent fortement de l'état de surface du silicium. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre et d'un bon contact arrière lors de l'anodisation afin d'éliminer toute trace des graisses ou des impuretés présentes à la surface, pour cela nous avons voulu de bien expliquer comment nous avons préparé nos substrats de silicium, Les échantillons de silicium utilisés dans cette étude ont été découpés en carrés de 5 x 5  $\text{mm}^2$ , dans une tranche de silicium monocristallin. Les couches de silicium poreux (PS) sont formées sur des plaquettes de silicium de type n d'orientation (100) avec une résistivité de 1-10  $\Omega\text{.cm}$  dopé par le phosphore ( $<10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) et une épaisseur de 500-550  $\mu\text{m}$  en utilisant l'anodisation électrochimique. Pour cela, les plaquettes de silicium sont initialement préparées avec un bain au Trichloro chauffé à 65 ° C pendant 10 min, suivi d'un bain dans l'acétone. Le nettoyage a été effectué dans un bain d'éthanol suivi d'un dernier rinçage à l'eau d'ionisée. Après une phase de séchage, les échantillons sont placés dans la buse  $\text{N}_2$  et les contacts ohmiques sont déposés par application d'InGa sur la face non polie des substrats montés sur un support en cuivre. L'anodisation électrochimique est réalisée à température ambiante avec HF (50%)/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (99%) pendant 2 min à une densité de courant constante de 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Étant donné que les échantillons sont de type n, un éclairage arrière d'une lampe de 50 W montée à une distance de 10 cm a été utilisé pendant le processus de gravure.

Les principales conditions d'élaboration utilisée pour préparer le silicium nano poreux sont présentées dans le tableau IV .1

Substrat	Si
Type du substrat	n
Orientation	100
Dimension	0.5 ×0.5 cm <sup>2</sup>
Résistivité	1-10 Ω
Densité de courant	50 mA/cm <sup>2</sup>
Nature du substrat	monocristallin
Epaisseur du substrat	500-550µm
Eclairage	Lampe de 50 W

Tableau IV.1 Conditions expérimentales de préparation du SiP

### IV.6 Caractéristique du silicium nanoporeux

#### IV.6 .1 Caractérisation par spectrophotométrie

Les mesures de réfraction ont été effectuées sur nos échantillons de silicium poreux montrent que la réflexion totale du silicium poreux comparée avec celle du silicium massif est un peu inférieure a cause de la présence des pores qui ont le rôle de piéger les photons de lumière incident et la surface rigoureuse du silicium poreux, on peut constater dans la figure (IV.10 ) dans la région 400-1000 nm cette diminution et dans la région des longueur d'onde supérieurs aux 1000 nm la reflectance du silicium reste dans l'ordre de 80%

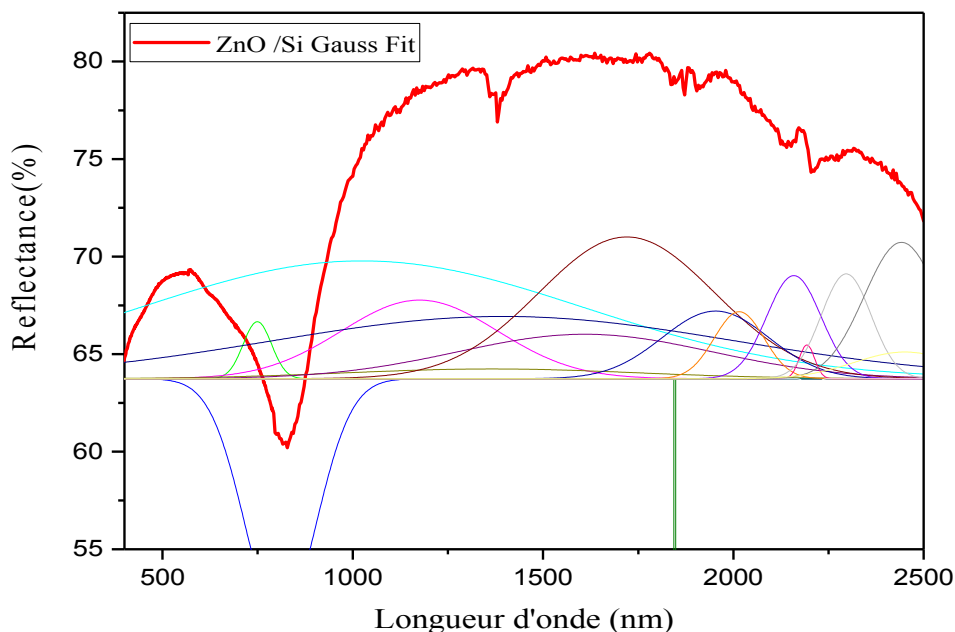


Fig IV.10 spectre de réfraction du silicium nanoporeux

### IV.6.2 Caractéristique spectroscopique infrarouge (FT-IR)

Une analyse de surface du silicium poreux ont été effectuées par le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

La Figure IV.11 montre le spectre IR du silicium après anodisation (silicium poreux). Le silicium poreux est mis en évidence par différents modes de vibrations. Les liaisons de vibrations d'élongation du Si-H; SiH<sub>2</sub>; SiH<sub>3</sub>; à 2083, 2118, 2140 cm<sup>-1</sup> [7] respectivement. La Figure IV-11 montre aussi que l'intensité des bandes caractérisant les liaisons Si-H, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> [8,9], augmente avec le temps d'anodisation, ce qui confirme que la dissolution du Si dans le HF progresse au cours du temps. Les bandes correspondant aux modes de vibration de déformation des liaisons Si-H<sub>2</sub> sont enregistrées vers 910 cm<sup>-1</sup> (mode de cisaillement), 663.83 cm<sup>-1</sup> (mode de torsion). [10] E et Les bandes de faible intensité

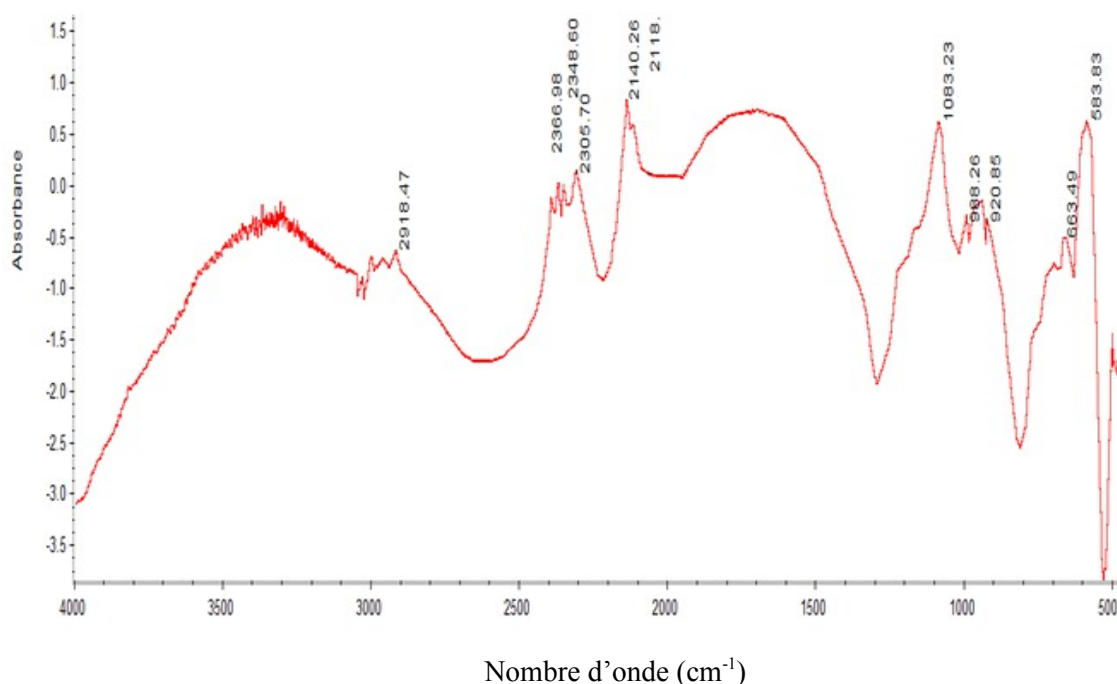


Fig .IV.11 Spectre d'absorbance du silicium nano poreux

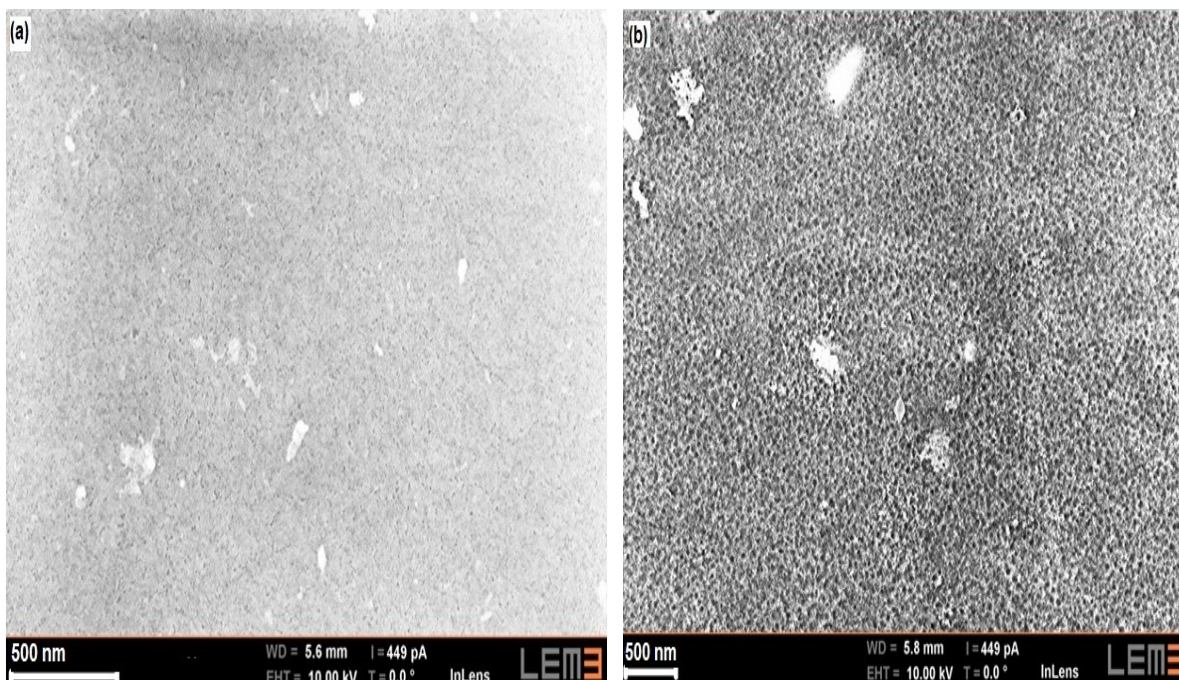
observées autour de 810 et 730cm<sup>-1</sup> sont également attribuées à des vibrations de déformation des liaisons Si-H. [10].Le mode de vibration de déformation du groupement SiH<sub>3</sub> apparaît vers 860 cm<sup>-1</sup> ,Les pics à 2150-2400 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribués aux composés composites OxSiHy (O<sub>2</sub>SiH à 2305 cm<sup>-1</sup>, O<sub>3</sub>SiH à 2366cm<sup>-1</sup>), ces vibrations résultent d'une part de l'oxydation des liaisons Si-H dans la solution, d'autre part, Au contact de l'atmosphère, d'autres pics

apparaissent dans la région  $900-1150\text{ cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations d'élongation du Si-O-Si et du Si-Ox [11], qui confirment la formation d'un oxyde à la surface.

### IV.6.3 Microscope Electronique à Balayage

La caractérisation par microscope électronique à balayage montre que notre structure est homogène. La distribution des pores est régulière. La morphologie des couches poreuses est uniforme, ce qui est une caractéristique du nanoporeux. Les pores se propagent selon la direction préférentielle (100) qui est celle de l'orientation du substrat. Cette vue d'ensemble de la couche poreuse montre que l'interface silicium poreux/silicium compact très franche.

Les pores du silicium poreux PS obtenus sont bien claires, La Figure.12 (a,b,c) montre des images SEM des échantillons de PS à différents grossissements. Le silicium poreux obtenu est de nano poreux et ces pores sont homogènes au long de la surface et nous avons obtenu des pores de diamètre de 6-10 nm, et nous avons montré que la technique d'électrodéposition est meilleure que les autres techniques physiques pour de nombreuses raisons. La première raison est que ces méthodes de dépôt telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique montrent un blocage des particules au niveau des pores entrés du PS. Et la deuxième raison est due à la difficulté d'obtenir le silicium poreux de type n. En effet, ce type de silicium nécessite un éclairage pour augmenter la probabilité d'impuretés ionisées et la création des paires électron-trous



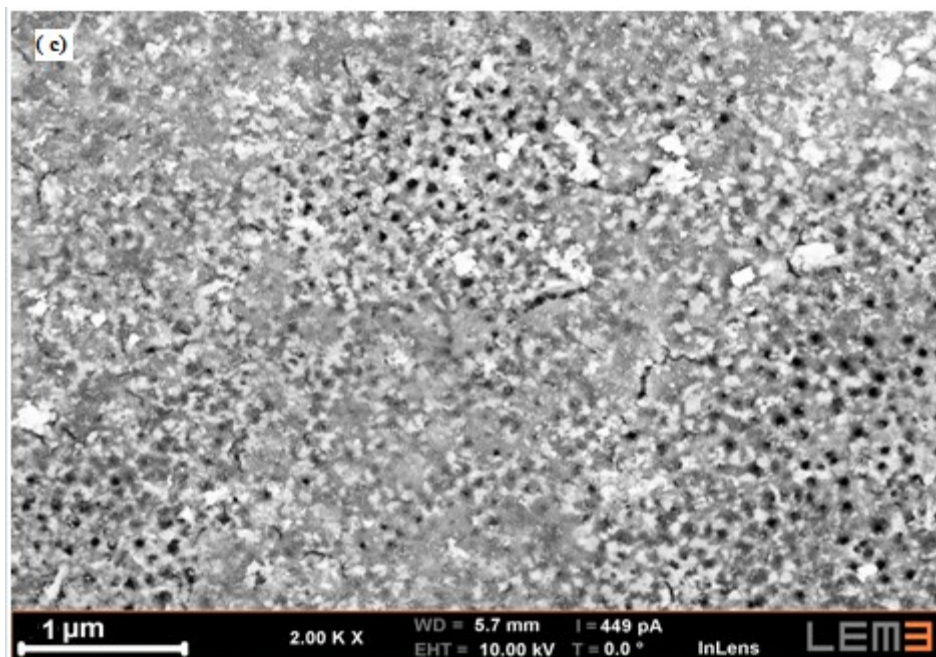


Fig.IV .12 Images MEB de la couche de silicium poreux pour différentes dimensions (a,b,c)

## PARTIE II :

### IV.7 Dépôt des couches de ZnO

#### IV.7.1 Préparation des Solutions

Les couches de ZnO ont été déposées sur des substrats de silicium et de silicium poreux par anodisation électrochimique (Voir la figure IV.12). Nous avons fait deux expériences : la première : le dépôt des couches ZnO sur un substrat de silicium poreux réalisés précédemment avec les mêmes conditions d'élaboration, la seconde le dépôt se fait sur des substrats de silicium massif avec la même technique d'élaboration qu'il s'agit l'électrodéposition, Cette technique a été choisie car elle donne une électrode non bloquante pour les réactions cathodiques dans les pores de silicium par rapport à d'autres techniques telles que la pyrolyse par pulvérisation, l'évaporation sous vide. Les solutions électrolytiques ont été préparées à l'aide d'une solution aqueuse de 5 mM  $ZnCl_2$  et de 0.1 M de KCl avec un PH d'environ 6. Pour assurer une bonne conductivité de la solution permettant des conditions optimales de dépôt de ZnO, les échantillons ont été introduits à 65° C pendant un temps compris entre 10 et 15 min contrôlée par une voltamétrie cyclique, La Figure IV.13 montre la cellule d'anodisation à trois électrodes. i.e. L'électrode de travail sur le substrat de silicium (cathode), un fil de platine comme contre-électrode et une électrode de référence.

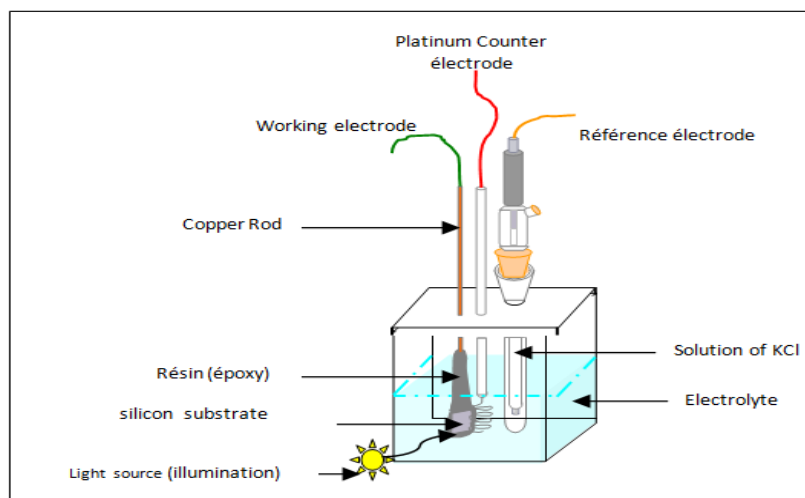


Fig. IV. 13. Schéma descriptif de la cellule d'anodisation.

Les principales conditions utilisées dans notre expérience sont résumés dans le tableau IV .2 [12]

ZnCl <sub>2</sub>	5.10 <sup>-3</sup> M
Electrolyte	KCl 0.1 M
Densité de courant	100mA /cm <sup>2</sup>
pH	6
Temps de dépôt	10-15 min
Substrat	Si
Type de substrat	n
Température	65 <sup>0</sup> C
Orientation du substrat	100

Tableau IV.2 les principales conditions d'élaboration des nano composites ZnO /Si

#### IV.7.2 Voltamètre cyclique des couches ZnO/ Si poreux

L'objectif important de la voltamétrie cyclique de notre approche expérimentale est de donner les conditions optimales pour réaliser le dépôt de ZnO sur un substrat de silicium en utilisant cette technique. Il est ainsi possible de connaître le potentiel qui peut être appliqué au niveau de la puissance pour obtenir une bonne qualité de composites de ZnO. Des nanocomposites de ZnO ont été électrodéposés à partir d'une solution aqueuse de ZnCl<sub>2</sub> et de KCl, utilisés comme électrolyte auxiliaire, et d'un courant d'air comme précurseurs. Les conditions d'électrodéposition ont été optimisées afin d'obtenir des films minces uniformes et stœchiométriques. Le dépôt a été effectué en ajustant la température du bain à 65 ° C, le pH de l'électrolyte à 6.5 et les potentiels appliqués de -0,3 à -1,6V / SCE. La figure IV.14 représente le voltamogramme sur un substrat de cuivre obtenu à partir d'une solution acide contenant du 5 mM de ZnCl<sub>2</sub> et du 0,1 M de KCl à une température de 65<sup>0</sup> ° C. Des films de bonne qualité de

ZnO ont été obtenus avec un potentiel cathodique de  $-1,3 \text{ V} / \text{SCE}$ . Cette valeur correspond à la bonne réduction des ions  $\text{Zn}^{+2}$ . La réduction des ions  $\text{Zn}^{+2}$  conduit à un Zn métallique qui réagit chimiquement avec le ZnO. On constate donc qu'il n'y a pas de courant à  $E = -1,3 \text{ V} / \text{SCE}$  correspondant à la réduction de  $\text{Zn}^{+2}$  en Zn métallique, alors que la valeur  $E = -1,3 \text{ V} / \text{SCE}$  trouvée pour le potentiel est conforme aux littératures [13]. Tous les échantillons rapportés dans ce travail ont été préparés à un potentiel de  $-1,3 \text{ V} / \text{SC}$ . Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat / galvanomètre.

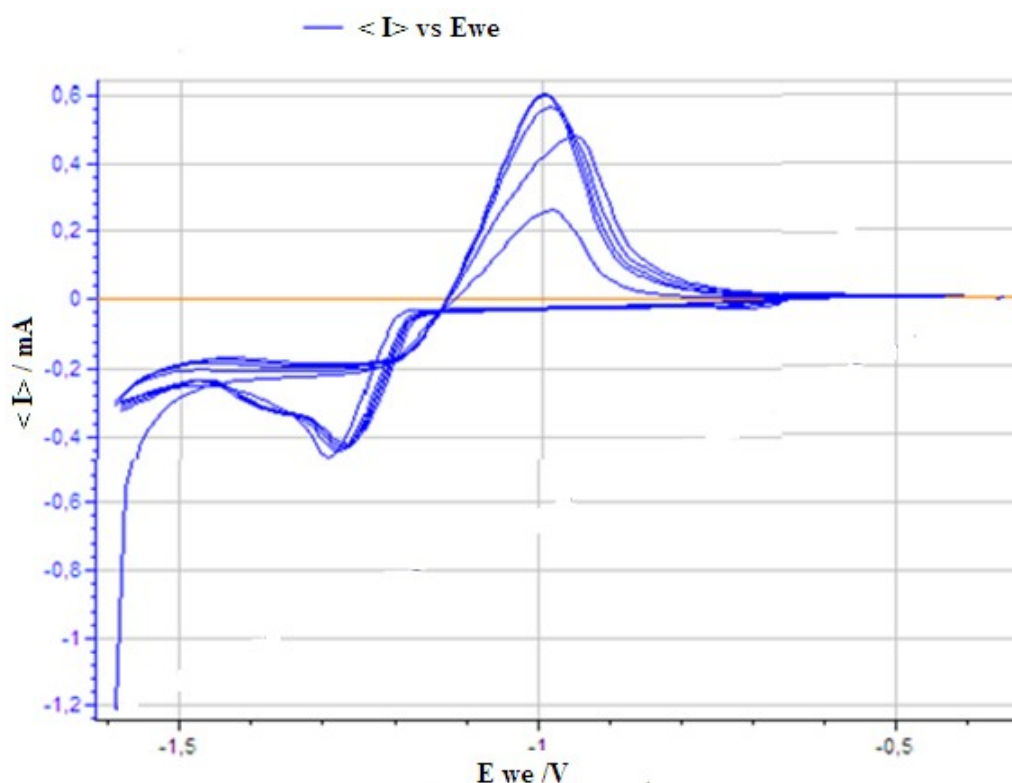


Fig. IV.14 Volammogrammes cycliques mesurés sur ZnO / PS à  $0,005 \text{ M}$  de  $\text{ZnCl}_2 + 0,1 \text{ M}$  KCl,  $T = 65^\circ \text{C}$ , vitesse de balayage =  $20 \text{ mV} / \text{S}$

## IV .8 Résultats et discussion

### IV.8.1 Structure et morphologie des échantillons de ZnO

La Figure IV.15 (a,b) montre des images SEM des échantillons de PS à différents grossissements. Les micrographies SEM des couches de ZnO déposées sur PS sont présentées à la Figure. IV.16. Il est clair que du ZnO cristallin se dépose le long des parois extérieures des pores du PS, soit en les remplissant partiellement, soit en les recouvrant complètement dans la Figure IV.16 .a peu de pores de PS n'étaient pas complètement recouverts par les particules de

ZnO. La figure IV. 16 .b montre les particules de ZnO dans les pores du PS. Cette technique de dépôt est meilleure que les autres techniques physiques pour de nombreuses raisons. La première raison est que ces méthodes de dépôt telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique montrent un blocage des particules au niveau des pores entrés du PS. Et la deuxième raison est due à la difficulté d'obtenir le silicium poreux de type n. En effet, ce type de silicium nécessite un éclairage pour augmenter la probabilité d'impuretés ionisées. Nous supposons le diamètre des pores entre 5 et 10 nm et la taille du ZnO entre 4 et 7 nm.

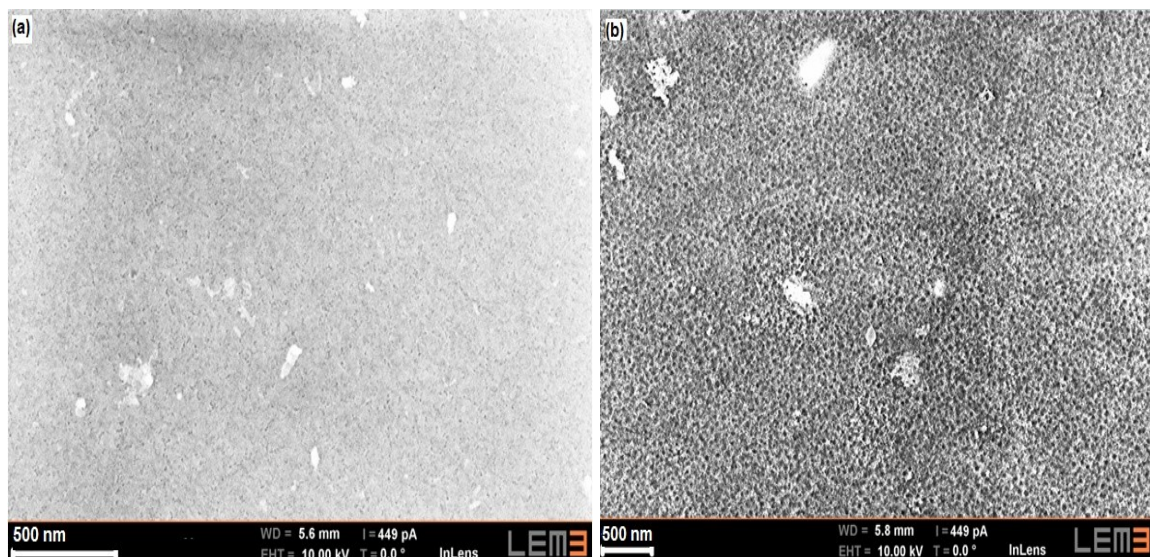
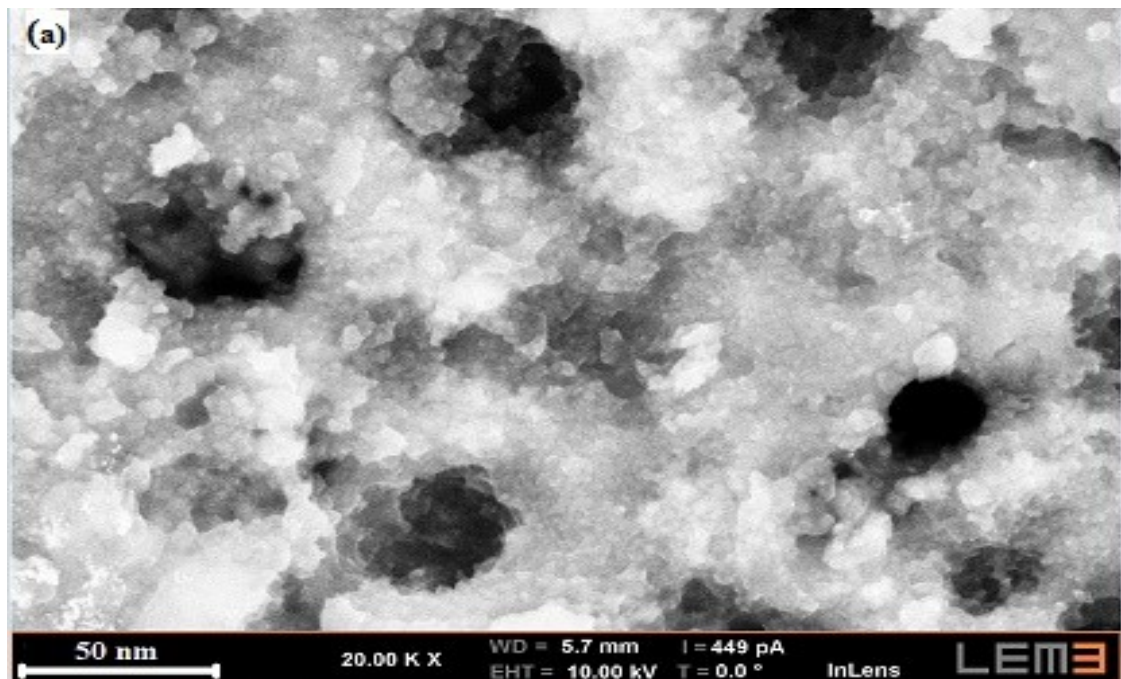


Fig.IV.15 Images MEB de la couche de silicium poreux pour différentes dimensions (a,b)



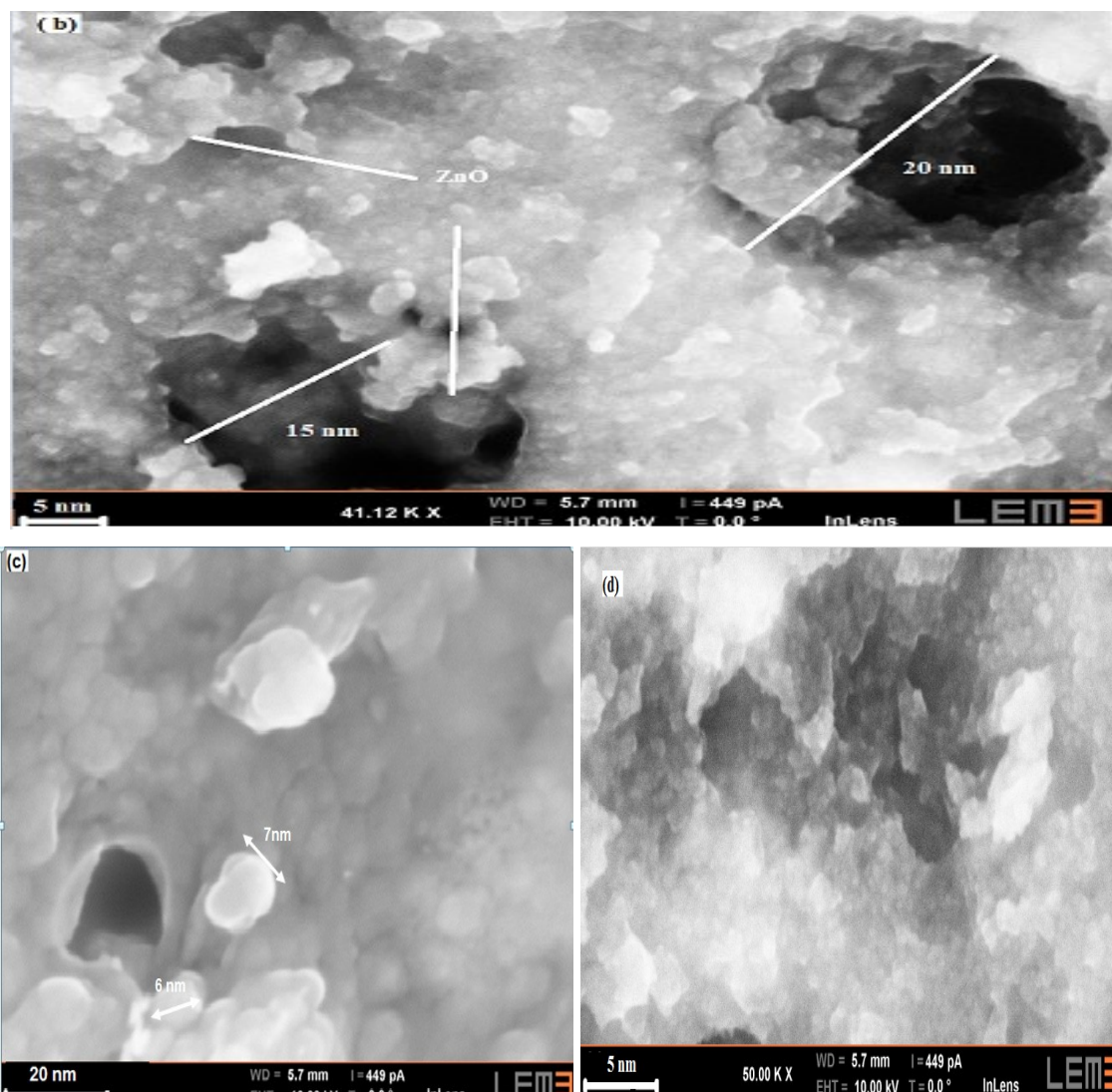


Fig.IV.16. Images MEB de ZnO déposées sur PS à partir de 0,005 M de  $\text{ZnCl}_2$  + 0,1 M KCl à  $65^\circ\text{C}$  pour  $E = -1,3 \text{ V} / \text{SCE}$  (a, b,c,d)

Les films DRX de ZnO préparés sur un substrat PS sont illustrés à la Figure IV.17. La diffraction maximale la plus intensive observée à  $63^\circ$  peut être indexée sur la diffraction n-Si (1 0 0). L'intensité maximale des nano-composites ZnO est située à  $34,22^\circ$ . De même, les autres pics affichés pour les pics de ZnO ayant une intensité plus faible que le premier, situés aux  $31,21$ ,  $38,17^\circ$  et  $47,32^\circ$  correspondant aux plans (100), (101) et (102) de ZnO, respectivement. L'analyse DRX indique que les nanocomposites de ZnO présentent une orientation préférentielle le long du substrat n-Si (1 0 0). Il est similaire avec un pic fort (002) qui se situe à  $34,12^\circ$  et un nombre de pics plus faibles avec (1 0 0), (1 0 2), (1 0 1), ce qui indique que les nanoparticules sur la tranche de Si sont parfaitement orientés sur l'axe c.

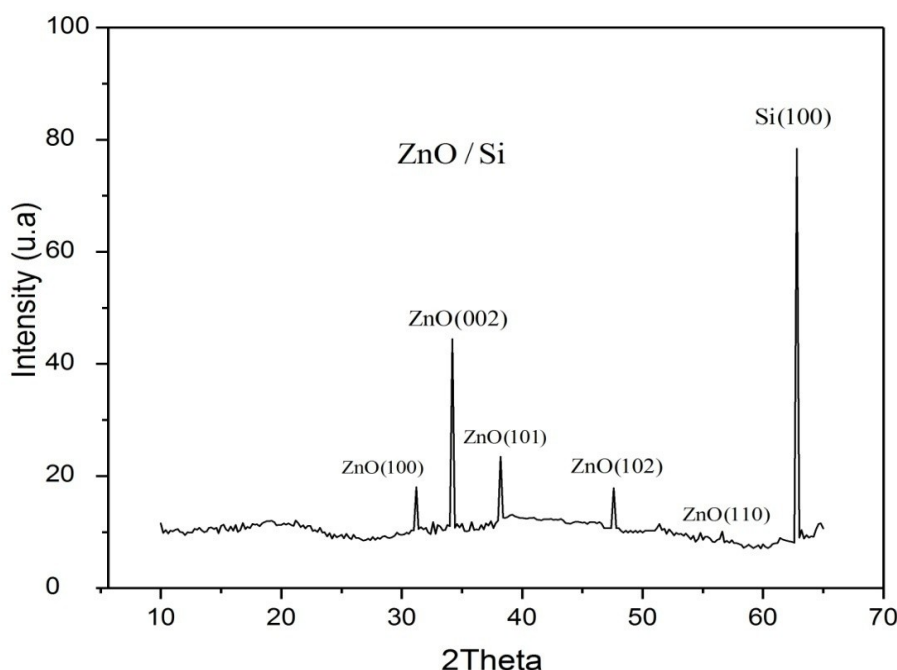


Fig. IV.17. Diagrammes de diffraction des rayons X de films de ZnO préparés sur des substrats de PS à un potentiel  $E = -1,3 \text{ V} / \text{SCE}$  pendant 10 min

#### IV.8.2 Caractérisation Spectroscopie des couches de ZnO /Si

L'oxyde de Zinc ZnO utilisé comme conducteur transparent d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de réfraction apparaissent dans la figure IV.18 Pour des différentes couches du ZnO sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Le spectre  $R(\lambda)$  pour une couches mince du ZnO déposées sur les substrats en silicium poreux est obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm- 2300 nm), La figure IV.18 montre que la couche a une grande transparence dans le domaine du visible (350 nm- 600 nm) avec une valeur de la transmission autour de 70%. Cette transparence justifie la réduction de la réfraction de la lumière dans la même région(UV) à cause de la grande gap due l'oxyde de Zinc (3.7eV), la figure IV.17 montre le spectre de réfraction dans la gamme ultra violet, et nous avons fait le fitting de ce spectre par une fonction gaussienne,

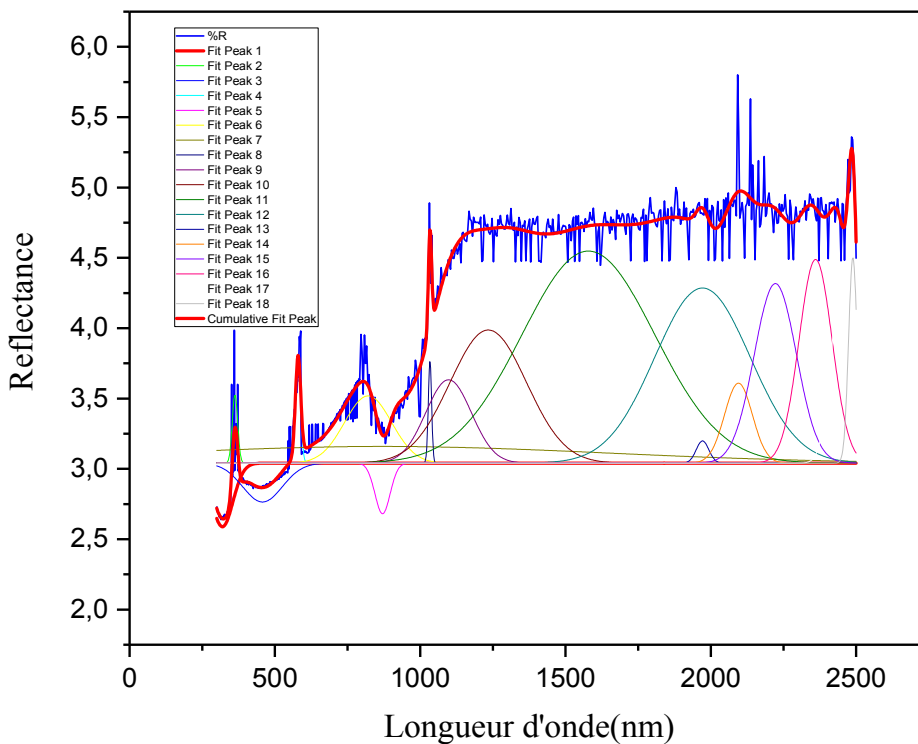
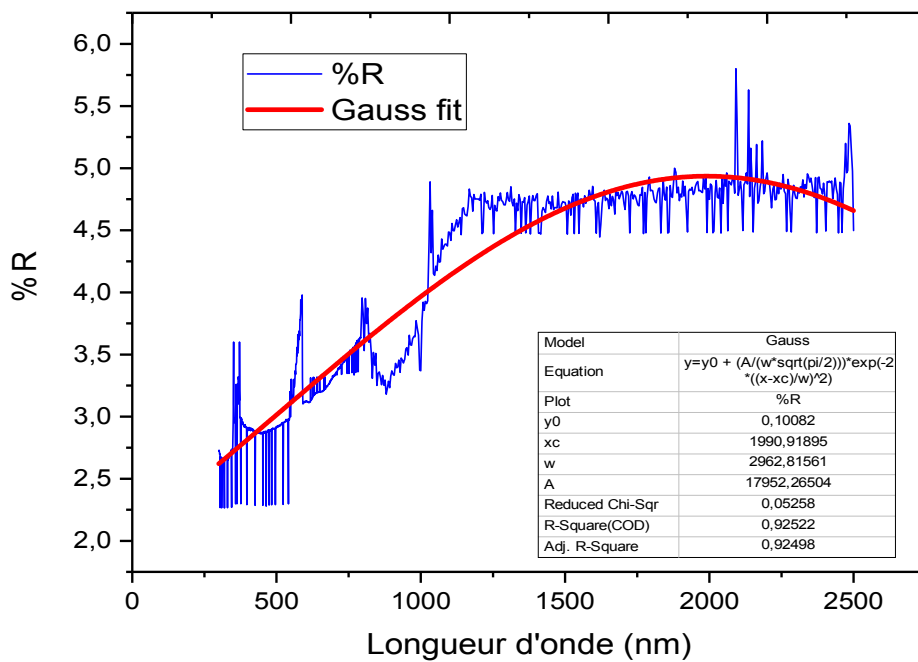


Fig. IV.18: Spectre de réfraction de la couche ZnO sur un substrat de si poreux

a) Gauss Fit      b) Fonction Gaussienne (Fit cumulé)

Les différentes couches électro déposés dans la figure IV .19 sont presque le même spectres de réfraction mais elles sont déposés à des valeurs des temps d'anodisation différents : 1 s , 1min et 2 min, nous avons constaté que la couche déposé à 2 min dans la région ultraviolet c'est-à-dire dans la région UV(300-500) et  $< 700\text{nm}$  (Visible) le nombre des pores va s'augmenter, et elles vont absorber maximum de la lumière dans cette gamme, nous avons fait le fitting par deux fonctions (Gauss, gaussien (Fit cumulé))

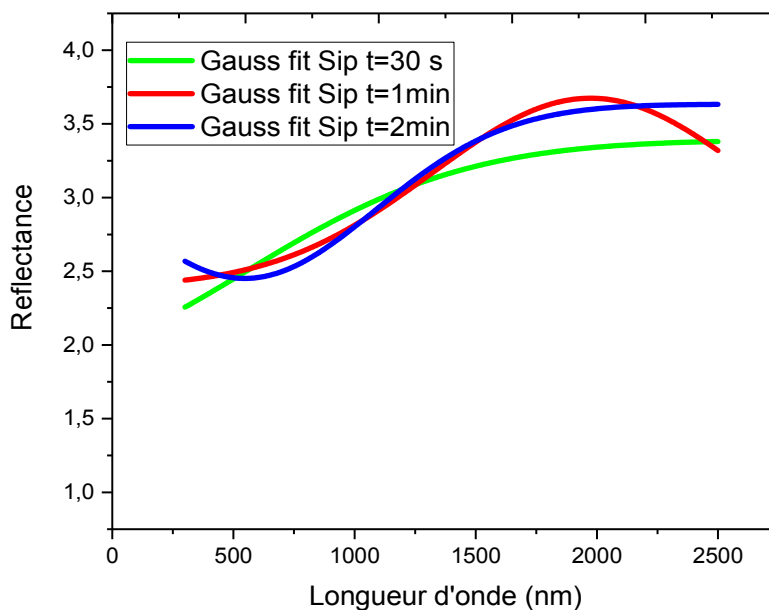


Fig . IV .19 spectres de réfraction des couches ZnO /Si dans différents temps d'anodisation

Bien que la transmission atteigne un niveau assez élevé, elle est limitée par la réflexion de la surface variant entre 9% et 16% dans la région visible pour tous les échantillons élevée est attribuée à un effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches et de la forte cristallinité apparente. Il convient de noter que la transmission est légèrement améliorée par le dopage, ce qui indique une bonne incorporation d'impuretés dopantes dans la structure du ZnO. En outre, le phénomène d'interférence vu dans le spectre de transmission indique des surfaces relativement lisses et homogènes pour toutes les couches, en accord avec les observations au MEB des couches minces du ZnO Figure IV.20. Les valeurs moyennes de la transmission obtenues entre 350 et 750 nm,

On peut remarquer la présence de franges d'interférence très peu contrastées, dues à des réflexions à la surface de la couche, à l'interface couche/substrat ainsi qu'à la diffusion de la lumière qui est favorisée par les faibles tailles des grains [14].

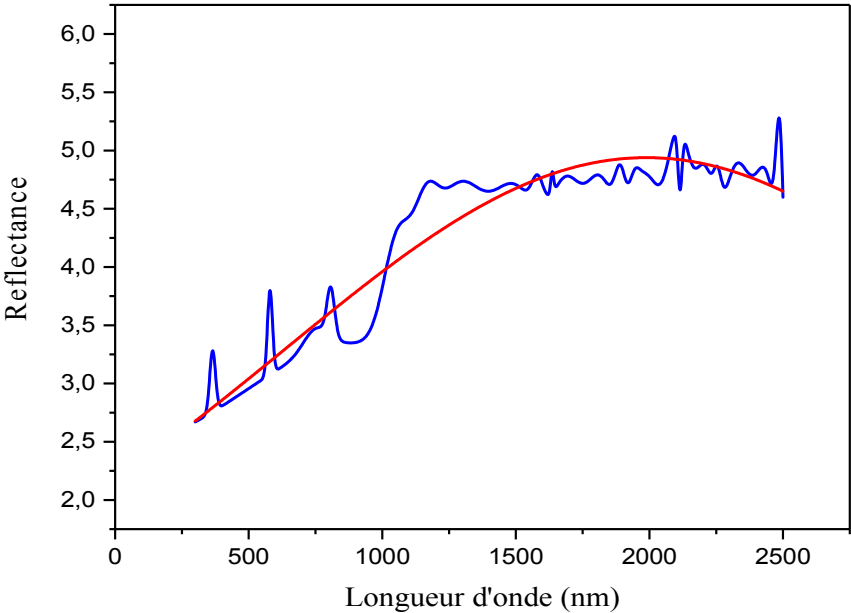
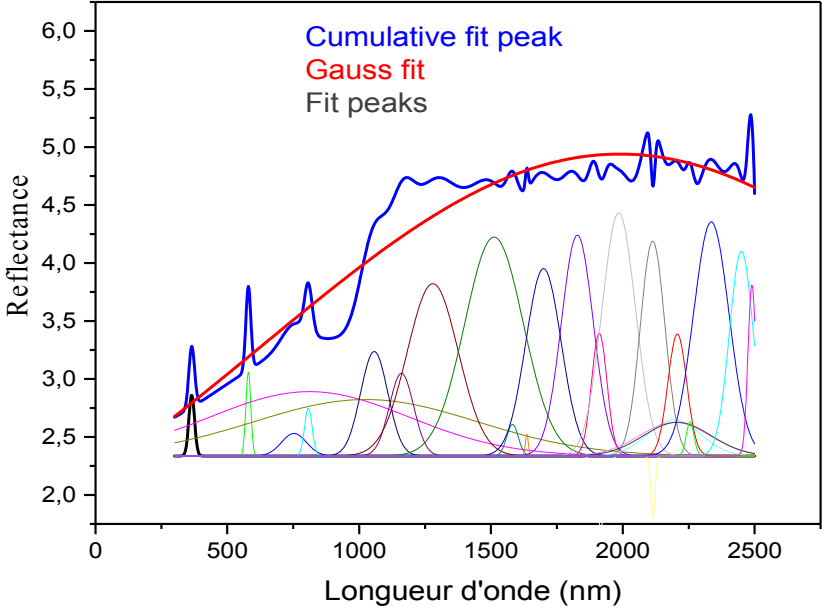


Fig. IV.20. Spectres de réfraction de ZnO /Si

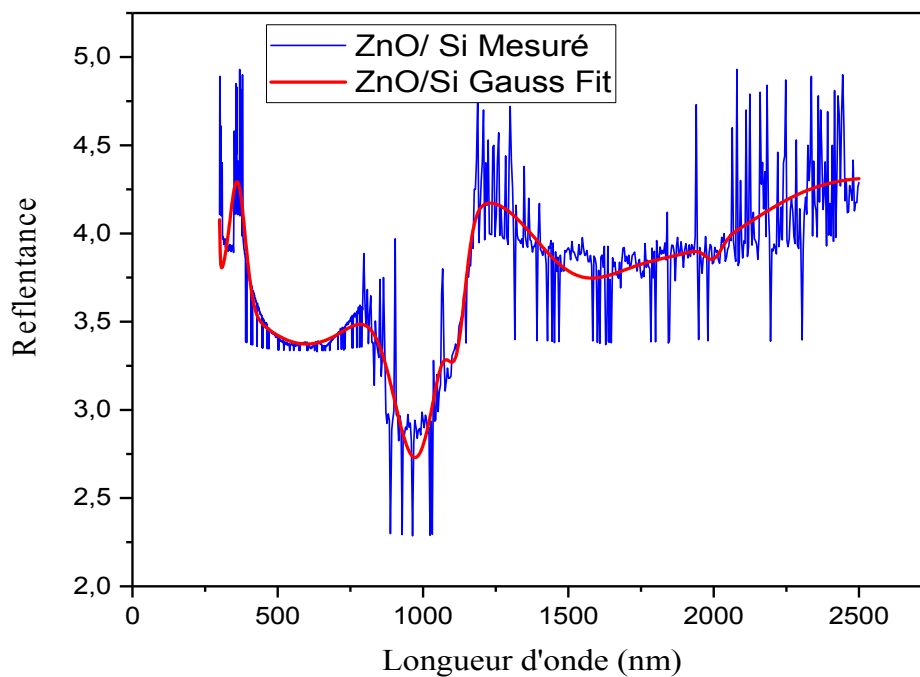
### IV.8. 3 Spectroscopie des couches ZnO : Silicium massif

Nous avons élaborés une couche de ZnO sur une plaquette de silicium utilisant , les conditions d'élaboration sont résumés dans le tableau IV.3 [12 ]

Type du substrat	n
Orientation	100
Résistivité	1-10 $\Omega$
Densité de courant	80 mA/cm <sup>2</sup>
Temps d'anodisation	1 min
Température	60 °C
Electrolyte	5.10 <sup>-3</sup> M de ZnCl <sub>2</sub> +0.1 M kCl
Eclairage	Lampe 50w
PH	6

Tableau IV. 3 : Condition d'élaboration de ZnO sur silicium massif

Concernant le nettoyage du substrat la même démarche utilisé précédemment. Les mesures de spectroscopie des couches de ZnO déposés sur des substrats de silicium type n d'orientation (100) de résistivité 1-10 $\Omega$  avec une densité de courant de 80mA /cm<sup>2</sup> moyennement dopé



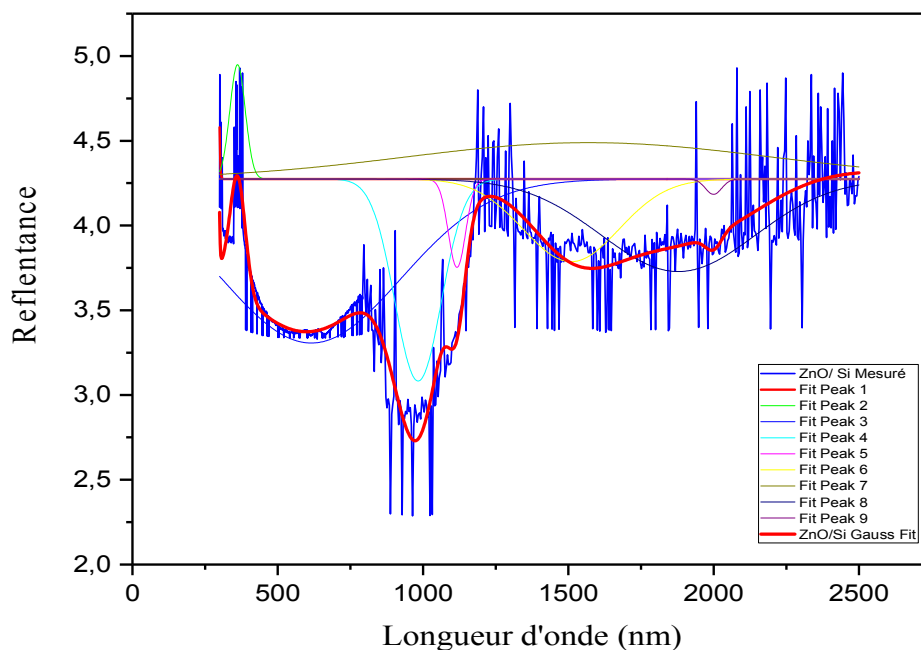
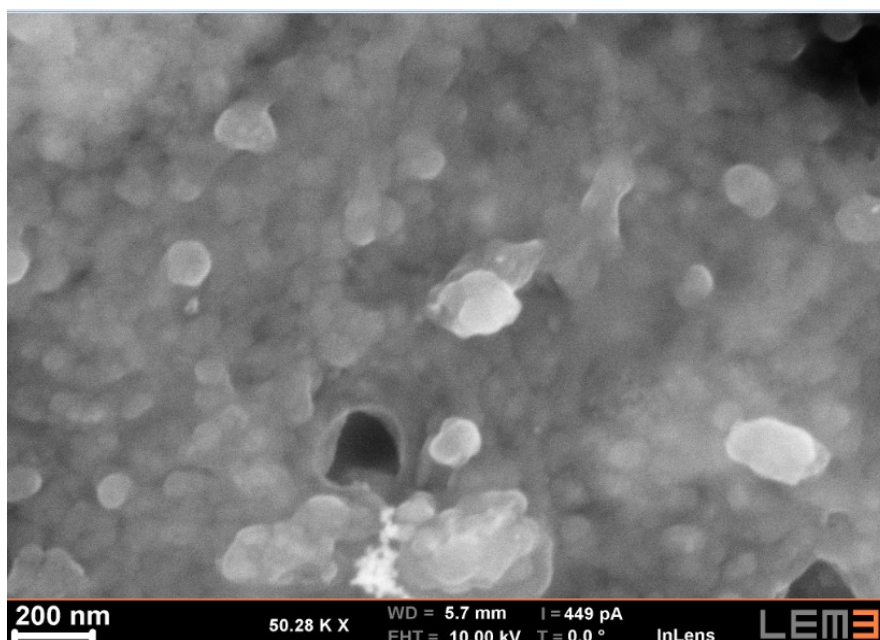


Fig. IV.21 : Spectres de réfraction de ZnO /Si massif

**IV.8. 4 La caractérisation par microscope électronique (MEB)**

La figure IV .22 (a, b) montre bien les particules de ZnO sur le substrat de silicium



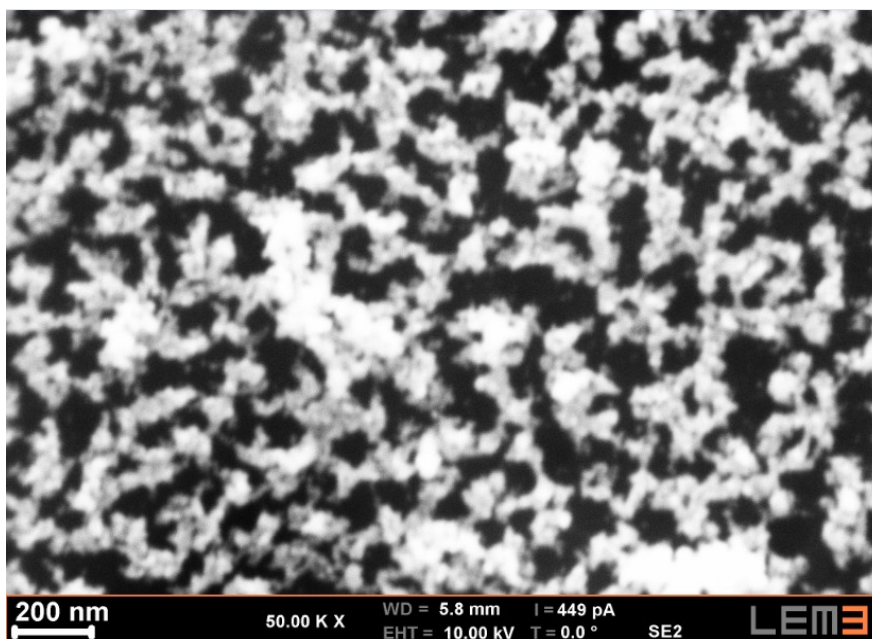


Fig . IV.22 (a ,b) images MEB du couches de ZnO electrodeposés sur des substrats de silicium massif

#### IV.8. 5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les échantillons de ZnO / PS préparés ont également été caractérisés par FTIR. La figure 23 montre le spectre FT-IR du ZnO / PS. Nous avons observé une présence de différents modes de vibration; la vibration d'élongation de la liaison OH dans la région de  $2800$  à  $3400\text{ cm}^{-1}$  en raison de la présence de traces d'eau. Il y a aussi la présence de traces de  $\text{CO}_2$  ( $2370\text{ cm}^{-1}$ ). La vibration d'étirement asymétrique et la vibration d'étirement symétrique de la déformation de la liaison  $\text{C} = \text{O}$  ont été observées à  $1582\text{ cm}^{-1}$  et  $1437\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.  $1094\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes mentionnées ci-dessus sont dues au fait que le développement est réalisé avec de l'air ambiant. La vibration de la liaison Zn-O est observée à  $473,7\text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme la formation (formation) de ZnO.

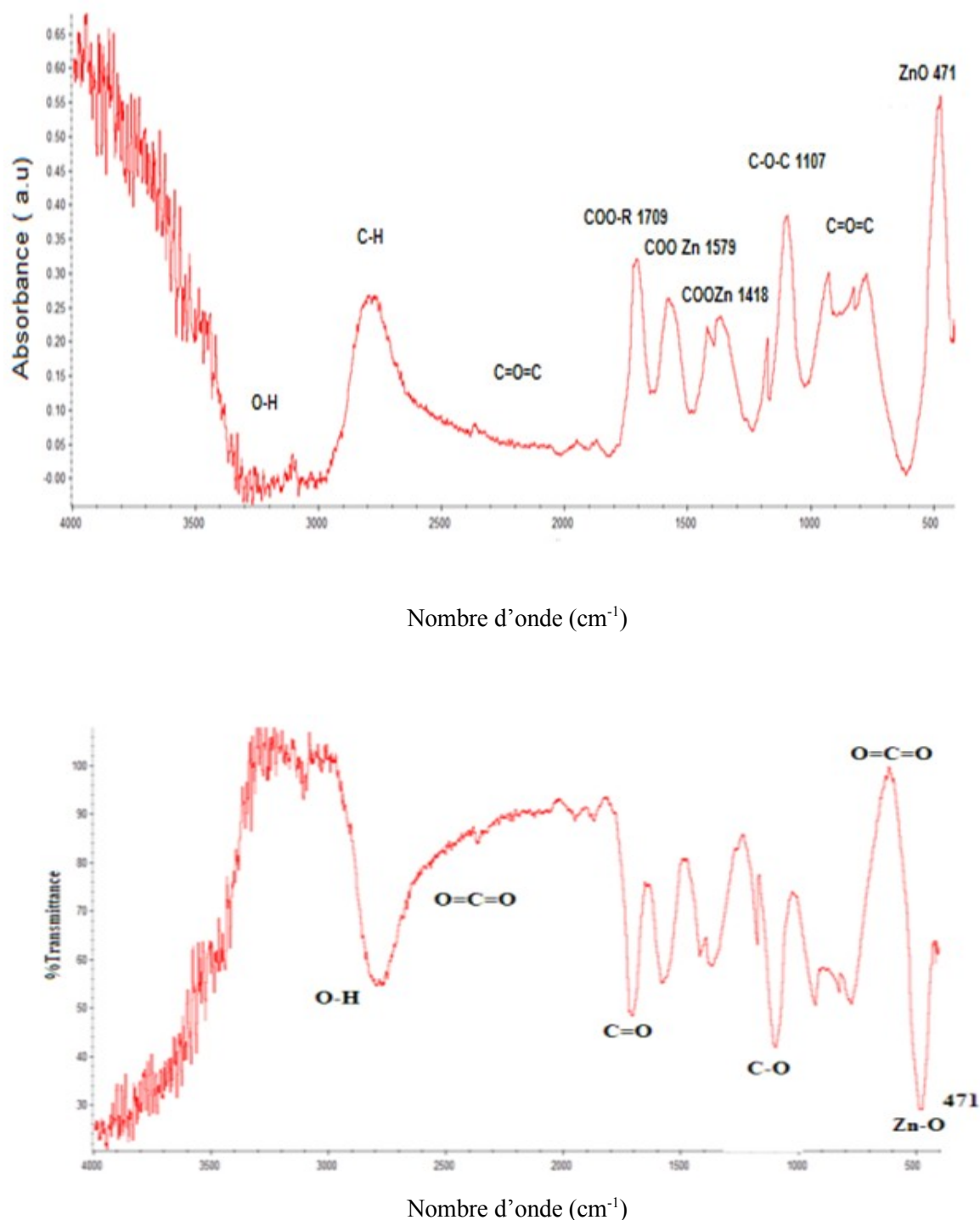


Fig IV .23. Spectres FTIR de ZnO nano déposé composites sur silicium poreux: (a) absorbance, (b) transmittance

La figure Fig IV .24 montre les spectres PL des nanocomposites de ZnO /Si mesurés par Cary 500 (Varian).

Les nanocomposites ZnO / PS présentent une luminescence à large bande dans la plupart des spectres visibles (400 à 700 nm). Il s'agit de la bonne qualité (002) de l'axe des axes du ZnO (Fig IV .15) et de la haute qualité du substrat PS dans lequel nous avons combiné le PS.

propriétés optiques (émission IR) avec le ZnO qui présente un grand écart d'émission UV (3,37 eV), émission UV due à la recombinaison directe des porteurs de charge photo-générés, Dans les spectres PL de ZnO / PS [13-15 ,16], nous pouvons observer un pic de PL intense situé à (374 nm) provoqué par une large émission de ZnO (3,37 eV), et le pic situé à 623 nm de PS révélant la haute porosité de PS.

Le décalage vers le rouge du pic de ZnO PL depuis l'émission PL initiale 367.5nm [17] vers la longueur d'onde plus longue de 374 nm a été attribué aux lacunes de Zn dans la bande d'énergie ZnO; le pic situé à 462 nm correspond à l'émission bleue provoquée par la la haute qualité de la porosité des propriétés optiques du PS et du ZnO et son émission UV [16].

Selon les études précédentes, la photoluminescence du PS est généralement attribuée à l'oxydation de la surface du PS et le confinement quantique des électrons dans des particules nanométriques de C-Si est présent dans le PS. Ceci peut être observé clairement sur la Fig.7 révélant les différents modes de vibrations du PS, nous savons que la surface du PS est facilement influencée par l'ambiance et que les propriétés du PL sont très sensiblement déterminées par la structure de la surface, la surface entière du PS est récupérée par l'hydrogène, comme l'espèce  $\text{SiH}_x$  (Figure .IV.23) qui est instable et facile à casser. Les liaisons Si-O et Si-H se cassent et forment des défauts qui peuvent diminuer l'intensité de la photoluminescence. La Fig. IV.14.a,b montre que quelques particules de ZnO ne recouvrent pas complètement les pores du PS, ce qui fait référence à de nombreux paramètres de dépôt de la technique de dépôt électrolytique tels que: le temps de dépôt, le type et la nature du substrat de PS (orientation et résistivité) , concentration de  $\text{ZnCl}_2$ , température du bain ... etc. et la porosité élevée de la couche de PS, le décalage dans le bleu du pic de PL est possible et facile à obtenir [15, 18 ,19 ]. La faible dimension de la structure PS peut augmenter la probabilité de recombinaison des électrons et des trous conduisant à l'augmentation de la photoluminescence des films de ZnO / PS conduisant à une utilisation dans de nombreux dispositifs optoélectroniques tels que les émetteurs bleus et rouges.

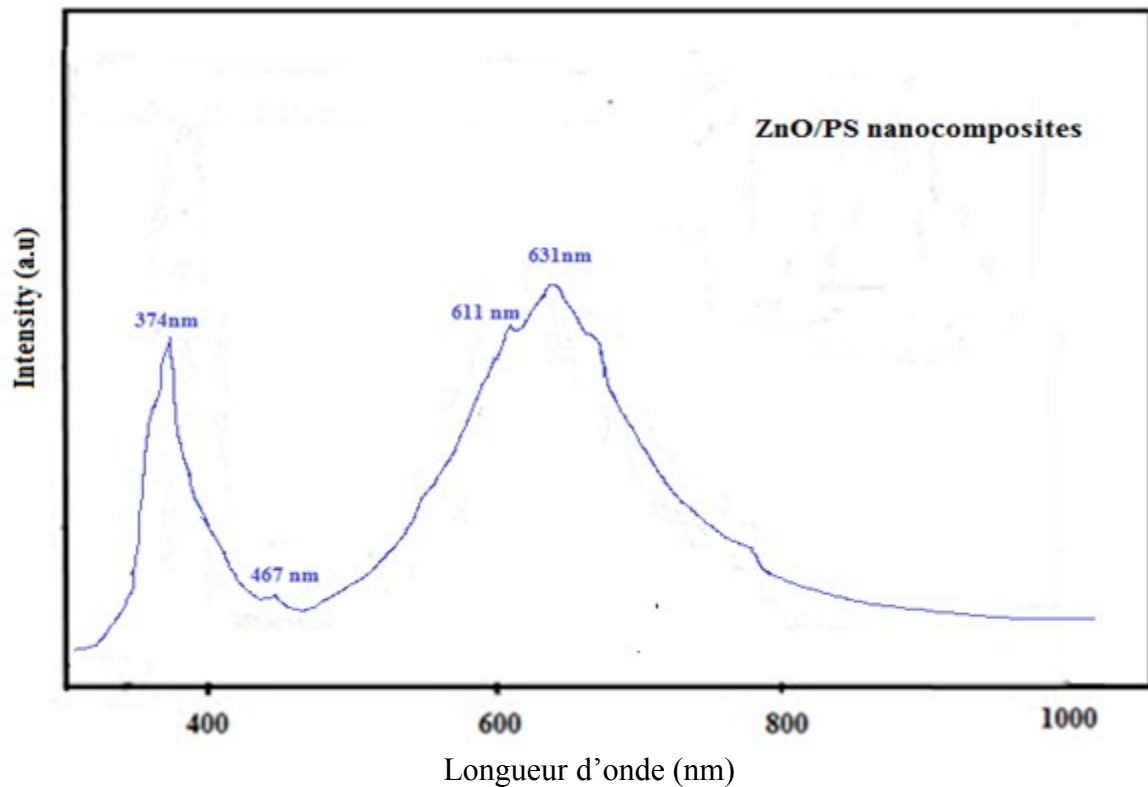


Fig. IV.24 Spectroscopie de couches de ZnO / PS

#### IV .9 : Propriétés électriques:

Nous avons utilisé pour préparer le ZnO le chlorure de zinc  $ZnCl_2$ , et KCl, ainsi que leurs concentrations sont des paramètres importants, car ils affectent les propriétés électriques et toutes les propriétés des films qui ont été influencées par certains paramètres, tels que: la technique proposée est la suivante: durée du dépôt, type de substrat, concentration des solutions, densité de courant ou de potentiel, température du bain. Nous sommes intéressés par le présent travail par la résistivité électrique de ces films car ils nous donnent une idée pour l'application de nos films minces. Les porteurs sont des électrons dans nos échantillons de ZnO / PS. La résistivité électrique  $\rho$  ( $\Omega.cm$ ) est fonction de la concentration  $N$  et de la mobilité

$$\rho = \frac{1}{e\mu N} \rho = \frac{1}{e\mu N}$$

(1)

Avec  $q$ : charge électronique ( $1.6 \times 10^{-19}$  Coulomb). La relation entre la résistance par unité d'aire (résistance carrée) et la résistivité d'une couche mince d'épaisseur  $d$  correspond à la relation (2)

$$\rho = R \quad d \quad \rho = R \quad d$$

(2)

Nous avons constaté que la valeur de la résistance carrée changeait en fonction du temps de dépôt des films de ZnO déposés sur un substrat de silicium poreux. Pour les films déposés à 15 min, la résistance carrée était de  $385 \, \Omega / \square$ ; et il est de  $442 \, \Omega / \square$ ; à 10min, Nous pouvons conclure que le temps du dépôt est un paramètre important lors de l'utilisation de la technique d'électrodéposition. Nous savons qu'il existe une nette dépendance entre le moment du dépôt, la concentration et la résistivité. La résistivité d'un semi-conducteur est inversement proportionnelle à la concentration en impuretés. Si nous augmentons le temps de dépôt, la concentration augmente également; parce que la probabilité des impuretés ionisées va augmenter. Cette résistance électrique a été calculée par la technique des quatre points. Il utilise deux paires d'électrodes, une paire injectant le courant (I) et la seconde paire mesurant la tension (V). Cette méthode réduit les erreurs dues aux résistances de contact entre les électrodes

#### IV .9.1 : Montage des quatre points

Le montage de mesure 4 pointes est un système facile à utiliser pour évaluer la résistivité de surface de films minces ou de volume dans des substrats de silicium ou autres matériaux conducteurs minces. La technique de mesure fait appel à deux paires d'électrodes, une paire injectant le courant (I) et la seconde paire mesurant le voltage (V). Cette méthode permet de réduire l'erreur due aux résistances de contact entre les électrodes (Figure V.25).

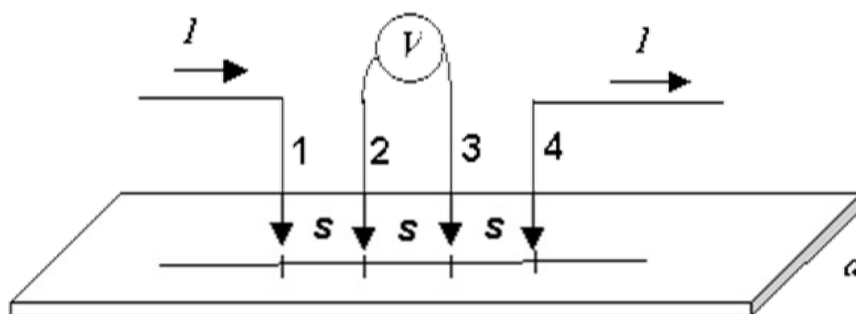


Fig .IV.25: Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes

Le principe de mesure par la méthode des quatre points est décrit précédemment dans le troisième chapitre la figure IV .26 : de mesure de la résistivité par la méthode de quatre points



Fig.IV .26 : Mesure de la résistivité par la méthode des pointes alignées :

La résistance carrée est calculée par un le Résistivimetre qui se trouve au niveau division cellule et module photovoltaïque CMP

Ech1	Plaquette de silicium monocristallin 0.5*0.5 macro poreux n
Ech2	Plaquette de 0.5*0.5 de silicium meso poreux dopé p+
Ech3	Plaquette de silicium meso poreux 0.5*0.5 dopées n <sup>+</sup>
Ech4	Plaquette de silicium monocristallin 0.5*0.5 de nano poreux n
Ech5	Plaquette de silicium monocristallin 0.5*0.5 dopé p

Tableau IV.4: Plaquettes de silicium caractérisées

Nous avons effectués des mesures sur les échantillons avec le dispositif au niveau de CRTSE. Les tableaux ci-dessous présentent les valeurs de  $R_{\square}$  déterminées par ce dispositif.

Echantillon 1										
$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	49.7	51.26	50.21	50.62	51.8	52.41	50.70	53.83	51.4	$R_{moy}$
$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	31.2	27.12	26.77	31.01	36.9	25.97	33.27	28.62	30.0	45.58
	7				8				5	29.00

Echantillon 3										
Echantillon 3	43.9	41.3	41.5	42.8	41.7	41.4	41.2	41.8	43.1	$R_{moy}$
$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )		7		7	0		5		1	42.05

Echantillon 4										
R <sub>□</sub> (Ω/□)	135.7	131.2	134.8	140.9	137.5	138.0	116.4	140.3	135.9	R <sub>moy</sub> 134.9

Echantillon 5										
R <sub>□</sub> (Ω/□)	65.7	66.2	55.8	67.9	64.5	66.0	69.4	64.3	61.9	R <sub>moy</sub> 64.63

Tableau IV .5 Valeurs de la résistance carrée mesurés pour cinq échantillons

Nous avons aussi mesuré la résistance carrée des structure ZnO /Si par le même dispositif et Nous avons constaté que la valeur de la résistance carrée change en fonction du temps de dépôt des films de ZnO déposés sur un substrat de silicium et de silicium poreux, les valeurs de la résistance carrée de la structure ZnO / Si élaborés pendant de durés différentes (10 min et 15 min) sont résumés dans le tableau V.6 .

R <sub>□</sub> (Ω/□) ZnO /Si pendant 10 min	385	387	390	391	384	380	385	392	<b>R<sub>moy</sub></b> (Ω/□) 386.75
R <sub>□</sub> (Ω/□) ZnO /Si pendant 15min	442	451	443	441	446	444	446	448	R <sub>□</sub> (Ω/□) Moy 445.125

Tableau. IV .6 Valeurs de la résistance carrée mesurés pour deux échantillons de ZnO /Si élaborés pendant 10 min et 15 min

**BIBLIOGRAPHIE**

[1] V. Lehmann. J. Electrochem. Soc. 1993, Vol. 140, p. 2836.

- [2] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B.* 2000, Vol. 69-70, p. 11.
- [3] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng.* . 2002, Vol. 280,p. 1.
- [4 ] U. Grüning, A. Yelon. *Thin Solid Films.* 1995, Vol. 255, p. 135.
- [ 5] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux. *J. Electrochem. Soc.* 1987,Vol. 134, p. 1994.
- [6 ] . S. Fellah, R. B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *J.Luminescence* 1999, Vol. 80, p. 109
- [7] Y.H. Ogata, T. Tsuboi, T. Sakka, S. Naito, Oxidation of Porous Silicon in Dry and Wet Environments under Mild Temperature Conditions,*Journal of Porous Materials* 7, 63–66 (2000).
- [8] P. Gupta, V. B. Colvin, S. M. George. *Phys. Rev. B.* 1988, Vol. 37, p. 8234.
- [ 9]. R. Dietrich, J. Grobe, H.Feld. *J. Molec. Struc.* 1995, Vol. 349, p. 109.
- [10] W. J. Salcedo, F. J. Ramirez Fernandez, E. Galeazzo. *Brazilian J. Phys.* 1997, Vol. 27, p.158.
- [11] Y. Zhao et al. / *Current Applied Physics* 10 (2010) 930–933.
- [12] N.Ait Ahmed, G.Fortas, H.Hammache, S.Sam, A.Keffous, A.Manseri, L.Guebous, N.Gabouze, Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n type silicon, *Applied Surface Science* 256(2010)7442
- [13] Y. He, B. Yang, G. Cheng, *Catal. Today* 595.98 (2004).
- [14] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.*109 (2011) 033708
- [15] Khaldun A, Salman, Khalid Omar,Z.Hassan, *Sol. energy* 541-547.86(2012).
- [16] Prabakaran ,R peres,M, Monteiro,T,Fortunato,E.Martin,R, Ferreira,I, . U.Non – *Cryst.Solids* 354,2181-2185(2008). 32. T.Steinner.Artech House . Inc,Norwood (2004).
- [17] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, A. Olsen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8479.
- [18] Liu ,Y.L Liu.Y.C,yang .HW.BMa.JG, 2003, *J.Phys.D Appl.Phys.*36,2705-2708. 34. Umar ,A.karunagaran,B,BSuh, E.K,Hahn.Y.B, *Nanotechnology* 17,4072-4077. (2006)
- [19] Umar ,A.karunagaran,B,BSuh, E.K,Hahn.Y.B, *Nanotechnology* 17,4072-4077. (2006)

# CHAPITRE V

## SIMULATION ET APPLICATIONS

Les domaines d'application de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est utilisé dans certains domaines comme les cellules solaires,

Dans ce qui suit, nous intégrons les couches obtenues de OTC( ZnO) dans les cellules solaires à hétérojonctions pour augmenter le rendement de ces cellules photovoltaïques, l'inclusion des nanocomposites de ZnO qui est un semi-conducteurs de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, en dopant ces nano composites nanofils, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules [1]. Lupon et al. [2] aussi ont synthétisé des nanofils de ZnO pour réaliser des cellules solaires.

Les cellules à hétérojonction sont constituées d'une base en silicium cristallin a-Si dopé n ou p, et d'une couche très mince (quelques nanomètres) de silicium amorphe C-Si de type n ou p, ce type de cellule, possède un procédé de dépôt basse température ( $T < 200^{\circ}\text{C}$ ), ce qui réduit considérablement le cout de fabrication en comparaison avec la filière du silicium cristallin. L'interface entre le silicium amorphe et le silicium cristallin est un élément essentiel qui influe sur les performances électrique de la cellule à cause du décalage de bandes entre a-Si et c-Si.

Dans ce chapitre nous avons présenté le logiciel de simulation AFORS HET qui peut être considéré comme l'un des simulateurs les plus efficaces pour la simulation des cellules à hétérojonction et également nous avons présenté la structure de notre cellule solaire : ZnO /n-a-Si :H/i-a-Si :H/p-c-Si/p<sup>+</sup>-a-Si :H(BSF)/Al.

Les résultats de ces simulations seront présentés dans la suite.

### **V.1. Le silicium comme matériau de base pour le photovoltaïque**

Aujourd'hui, plus de 99 % des équipements photovoltaïques utilisent le silicium comme matériau de base [3], cela revient à son abondance sur Terre, et au fait qu'il n'est pas toxique et chimiquement stable dans le temps, son seul inconvénient est son gap indirect de 1.1 eV qui entraine une diminution de coefficient d'absorption.

V.2. silicium à hétérojonction

V.2.1 Définition de l'hétérojonction

Une hétérojonction est obtenue lorsque deux matériaux semi-conducteurs différents sont associés. Sa réalisation s'effectue par croissance cristalline d'un matériau sur l'autre et nécessite l'utilisation de semi-conducteurs ayant des propriétés cristallines voisines (la taille des atomes doit notamment être assez proche).

Selon le type de dopage utilisé pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent. Les premières sont les hétérojonctions isotypes, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont de même type (Voir figure.V.1). Les secondes sont les hétérojonctions anisotypes, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont dopés différemment [7] (Figure.V.2).

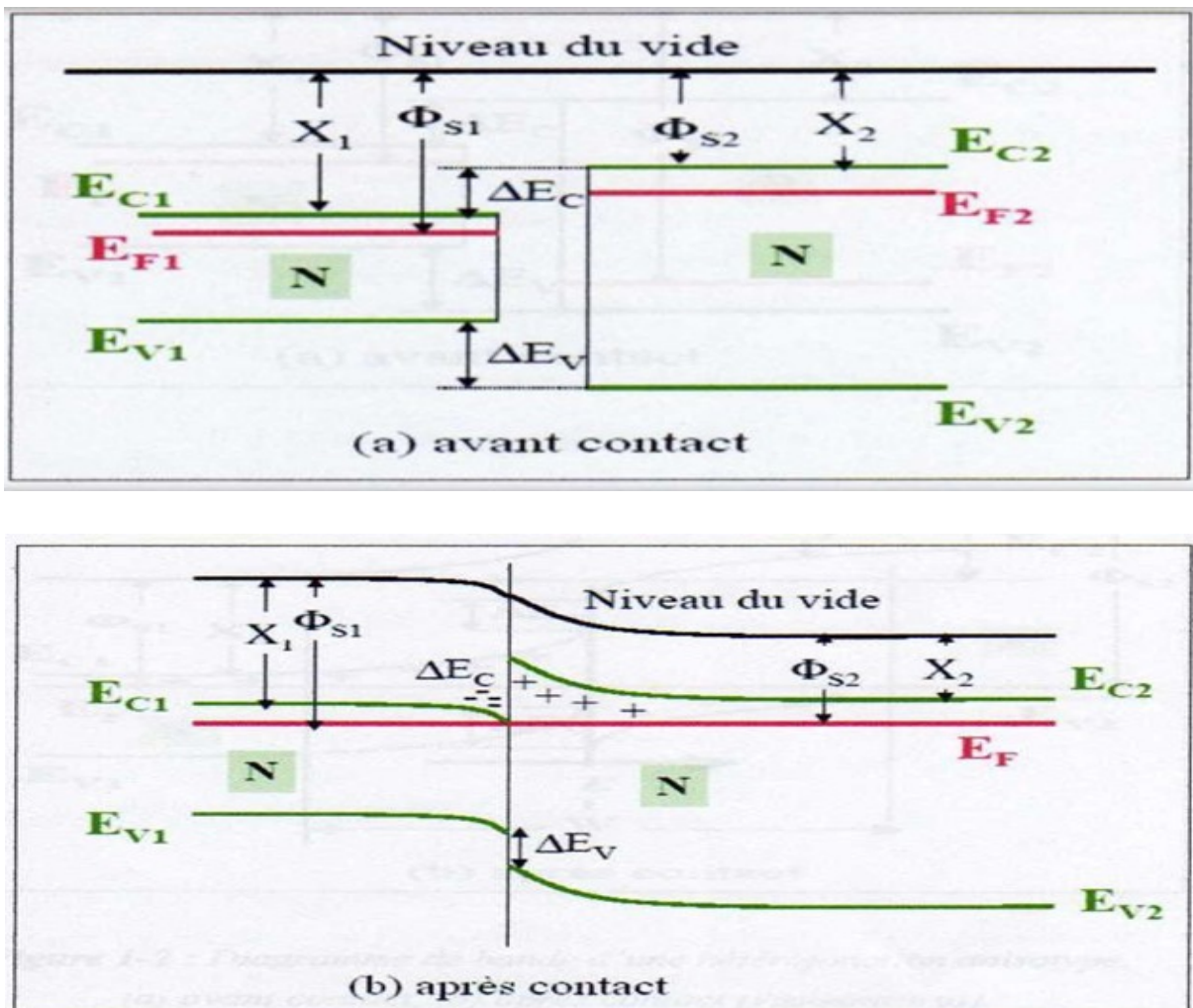


Fig.V.1 : Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype : (a)avant contact, (b) après contact [4].

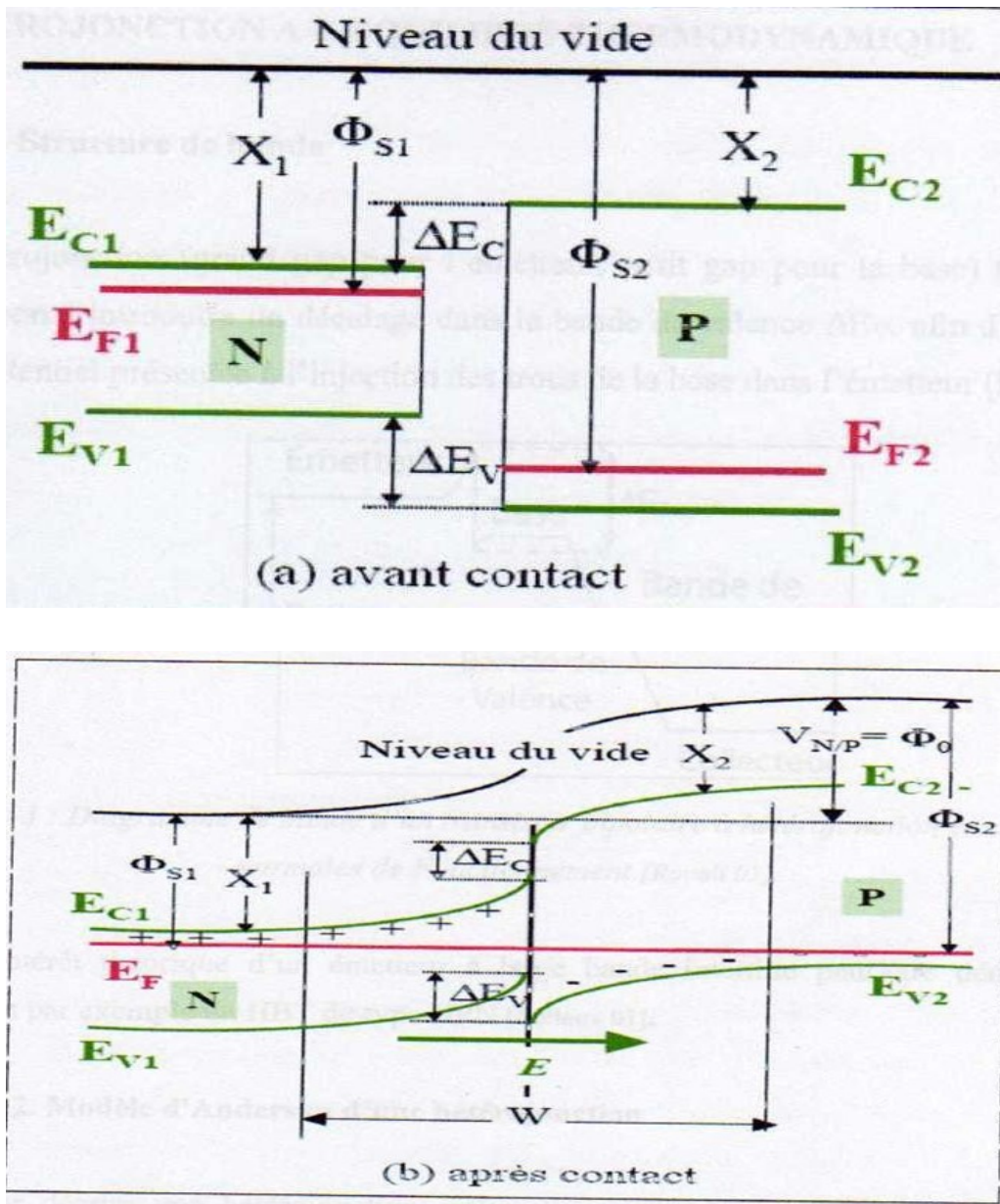


Fig. V.2 : Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype :  
(a)avant contact,(b) après contact [4].

### V.2. 2. Les différents types d'hétérojonctions

Selon les matériaux utilisés pour les semi-Conducteurs, on peut distinguer trois types d'hétérojonctions. Le schéma de la Figure V.3 donne une description schématique des décalages de bandes de conduction et de valence pour trois types d'hétérojonction [5].

**Type I :** La bande interdite  $E_g^B$  est entièrement dans  $E_g^A$

**Type II :** Une des discontinuités est plus grande que  $E_g^A - E_g^B$  mais inférieure à  $E_g^A$

**Type III :** une des discontinuités est supérieure à  $E_g^A$

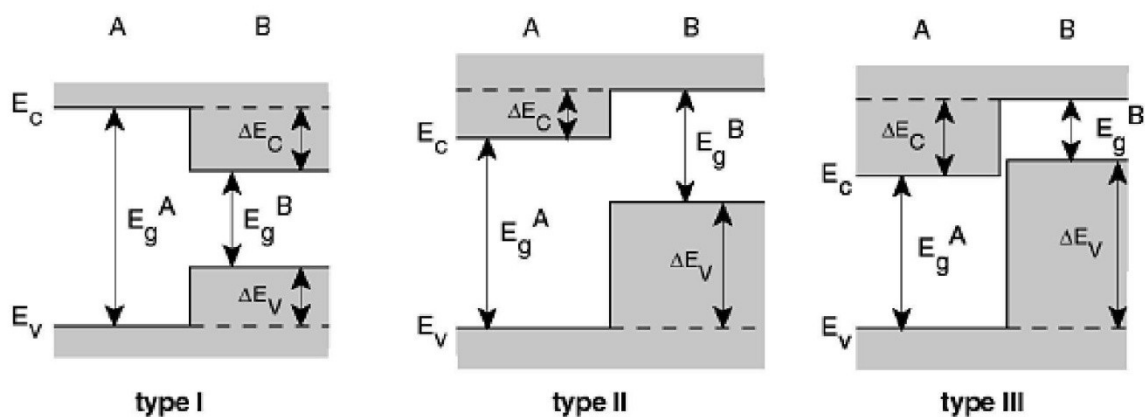


Fig. V.3: Diagrammes schématiques montrant les différents types d'hétérojonction [6].

### V.2.3. Fonctionnement physique d'une hétérojonction

Considérons l'hétérojonction formée en mettant deux semi-conducteurs de type et de gap différent. Supposons que chacun de ces deux morceaux semi-conducteurs est homogène. Soient  $N_a$  et  $N_d$  les concentrations d'accepteurs et de donneurs dans les semi-conducteurs de type p et n respectivement. Lors de la mise en contact des deux semi-conducteurs, des électrons vont diffuser du semi-conducteur de type n vers celui de type p et des trous diffusent dans les en inverse. Cette diffusion de porteurs de charge est une conséquence des concentrations très différentes de porteurs de charge dans les deux semi-conducteurs. Il en résulte un courant électrique de porteurs majoritaires, Il est appelé courant de diffusion. Les électrons qui arrivent du côté p se recombinent avec des trous justes après la jonction. Ainsi, dans une région proche de la jonction, les trous libres disparaissent et il reste des accepteurs ionisés(charges négatives). De la même manière, les électrons libres disparaissent du côté n près de la jonction, et il reste des donneurs ionisés (charges positives).

On obtient finalement une zone avec des charges fixes(les impuretés ionisées) non compensées autour de la jonction. Cette zone s'appelle la zone de déplétion. Plus loin de la jonction, les semi-conducteur garde ses propriétés non perturbées et reste en particulier électriquement neutre. Un champ électrique apparaît, dirigé des charges+vers les charges, c'est-à dire du semi-conducteur n vers la semi-conductrice p. Ce champ électrique doit donc être localisé près de la jonction: il ne peut pas exister dans les régions où il y a des charges libres. Au fur et à mesure que la diffusion progresse, le champ électrique autour de la jonction augmente.

Comme il s'oppose au passage des trous de p vers n et des électrons de n vers p, il en résulte une diminution de l'intensité du courant de diffusion. Un électron libre qui suite à la génération

d'une paire électron-trou arriverait dans la partie p près de la jonction (porteur minoritaire) sera accéléré vers n par le champ électrique. De la même manière, un trou arrivant près de la zone de déplétion dans la région n, sera accéléré vers la région p. Il en résulte un courant de porteurs minoritaires (qui s'ajoutent aux porteurs majoritaires une fois qu'ils ont traversé la jonction), appelé courant de dérive. Ce courant circule dans les sens opposés au courant de diffusion. Le courant de dérive est relativement indépendant du champ électrique à l'interface. En effet, il est limité par la génération de porteurs minoritaires et atteint donc la valeur de saturation pour des champs relativement faibles.

À l'équilibre, le champ électrique s'établit à une valeur telle que le courant de diffusion est égal et opposé au courant de dérive.

### **V. 3. Les deux semi-conducteurs de base**

#### **V.3.1. Le silicium cristallin**

Le choix de la largeur de bande interdite idéale pour une cellule résulte d'un compromis : une largeur de bande interdite plus importante entraîne d'une part un courant de saturation plus faible (augmentation du  $V_{oc}$ ) et d'autre part une réduction de l'absorption (diminution du  $J_{sc}$ ). Compte tenu de ces évolutions, la largeur de bande interdite optimale se situe à 1,4 eV. Les matériaux les mieux adaptés pour les applications photovoltaïques sont dans l'ordre le GaAs (1,42 eV à 300 K) et le silicium cristallin (1,12 eV à 300 K). Le silicium n'est pas donc à priori le choix idéal d'autant plus que c'est un semi-conducteur à bande interdite indirecte ce qui limite l'absorption du rayonnement lumineux comparé à un matériau à bande interdite directe comme le GaAs. En effet, 1  $\mu\text{m}$  de GaAs permet d'absorber 90 % du rayonnement lumineux alors qu'il faut 100  $\mu\text{m}$  de silicium cristallin. Le silicium reste cependant le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque.

Les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin occupaient 67 % du marché de la production mondiale des modules photovoltaïques en 2008 [5]. L'intérêt de ce semiconducteur est multiple : abondant dans la nature, non toxique, son dopage est assez facile avec du bore ou du phosphore. Le silicium bénéficie aussi de son implantation dans l'industrie de la microélectronique. Cette industrie utilise du silicium cristallin de très bonne qualité (grande pureté) et chimiquement stable dans le temps. Ainsi, des techniques de croissance ont été développées pour obtenir cette pureté notamment en réduisant les défauts (dislocations) dans le matériau.

La qualité du silicium cristallin est fonction de la technique utilisée pour son élaboration. Nous avons principalement :

- Le silicium monocristallin (c-Si) élaboré avec la technique Float zone (Fz) qui permet d'obtenir des matériaux avec une durée de vie des porteurs allant de 500  $\mu\text{s}$  à 5 ms [6].

Le silicium monocristallin élaboré avec la technique Czochralski (Cz) qui permet d'obtenir des matériaux avec une durée de vie des porteurs allant de 50  $\mu\text{s}$  à 500  $\mu\text{s}$  [6].

- Le silicium multi-cristallin (mc-Si) élaboré à partir de sources de matériaux moins raffinées. Il se caractérise par la présence de joints de grains qui limitent la durée de

vie des porteurs (de 1  $\mu\text{s}$  à 100  $\mu\text{s}$ ).

Les rendements obtenus avec des cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin sont plus importantes. Mais, il faut signaler que les techniques d'élaboration utilisées pour obtenir du silicium monocristallin sont très coûteuses. Le silicium multi cristallin a donc l'avantage d'être moins coûteux que le silicium monocristallin. Cela explique la prédominance des cellules à base de silicium multi cristallin dans l'industrie photovoltaïque.

### **V.3.2. Le silicium amorphe**

La structure du silicium amorphe est, par opposition à celle du silicium cristallin (réseau régulier d'atomes sur la Figure V.4.a, un réseau aléatoire d'atomes qui conserve un ordre local (à courte distance). En effet, une distribution régulière d'atomes est respectée pour les premiers voisins (ordre à courte distance) mais plus on s'éloigne d'un atome donné plus les longueurs et angles de liaisons fluctuent (désordre à grande distance).

Ainsi, les positions atomiques sont distribuées aléatoirement et une grande partie des liaisons de covalence sont brisées. Les atomes du réseau aléatoire se caractérisent non plus par leur position mais plutôt par le nombre de liaisons qu'ils ont avec leurs voisins : c'est la notion de coordination qui a été introduite par Zachariasen en 1932. La figure V.4.b montre un exemple de réseau aléatoire dans le silicium amorphe. Certaines liaisons ne sont pas satisfaites tandis que d'autres sont reliées à des atomes d'hydrogène.

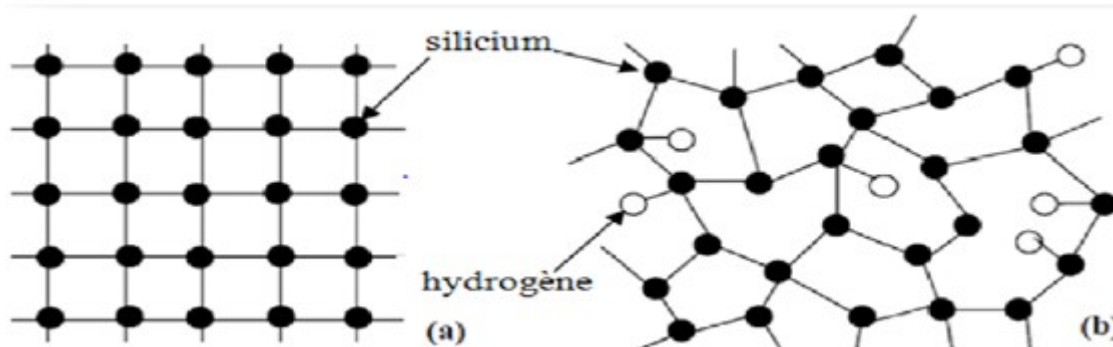


Fig.V.4: Réseaux (a) périodique dans le silicium cristallin et (b) aléatoire dans le silicium amorphe. Hydrogène silicium.

Dans le silicium amorphe, le réseau d'atomes est aléatoire ce qui rend inopérant cette approche. Mais, les travaux de Thorpe et Weaire en 1971 ont montré que la périodicité du réseau (ordre à longue distance) n'est pas une condition nécessaire à l'existence d'une bande interdite dans le silicium amorphe : l'ordre à courte distance est suffisante [6]. Les travaux d'Anderson ont montré qu'a eux les phénomènes de localisation de la fonction d'onde de l'électron avec un désordre croissant [6]. Il existe des états localisés dans la bande interdite ou en bord de bande (de conduction ou de valence).

Durant les dernières années, à cause des coûts élevés de l'expérimentation (techniques de fabrication des cellules), les chercheurs se sont orientés vers la simulation. Il existe principalement quatre type de simulateurs, nous citons à titre d'exemple les simulateurs fonctionnels ou logiques, les simulateurs électriques ou analogiques, les simulateurs technologiques et ceux de composants ou de dispositifs comme : AFORS HET, PC1D, SILVACO...etc.

Dans notre travail nous avons utilisé le simulateur des dispositifs AFORS HET.

#### V.4. Présentation du logiciel de simulation AFORS-HET

Le logiciel AFORS-HET (Automate **F**or Simulation of **H**eterostructure) est un outil de simulation numérique à une dimension, développé en Allemagne par le laboratoire Helmholtz Zentrum Berlin (HZB), ce logiciel est adapté d'une manière particulière à la simulation des cellules solaires à hétérojonction à base de silicium.

AFORS HET possède une interface graphique qui nous permet de définir, de créer facilement des structures différentes, dont on peut contrôler la plupart des paramètres, tel que : l'affinité électronique, énergie du gap du matériau, la mobilité des électrons et trous ...,

Cette interface est répartie en 3 zones (Voir la Figure V.5) :

- a. Zone de contrôle : **program control**,
- b. Zone de paramètres externes : **External parameters**
- c. Zone de mesure : **Mesurement**

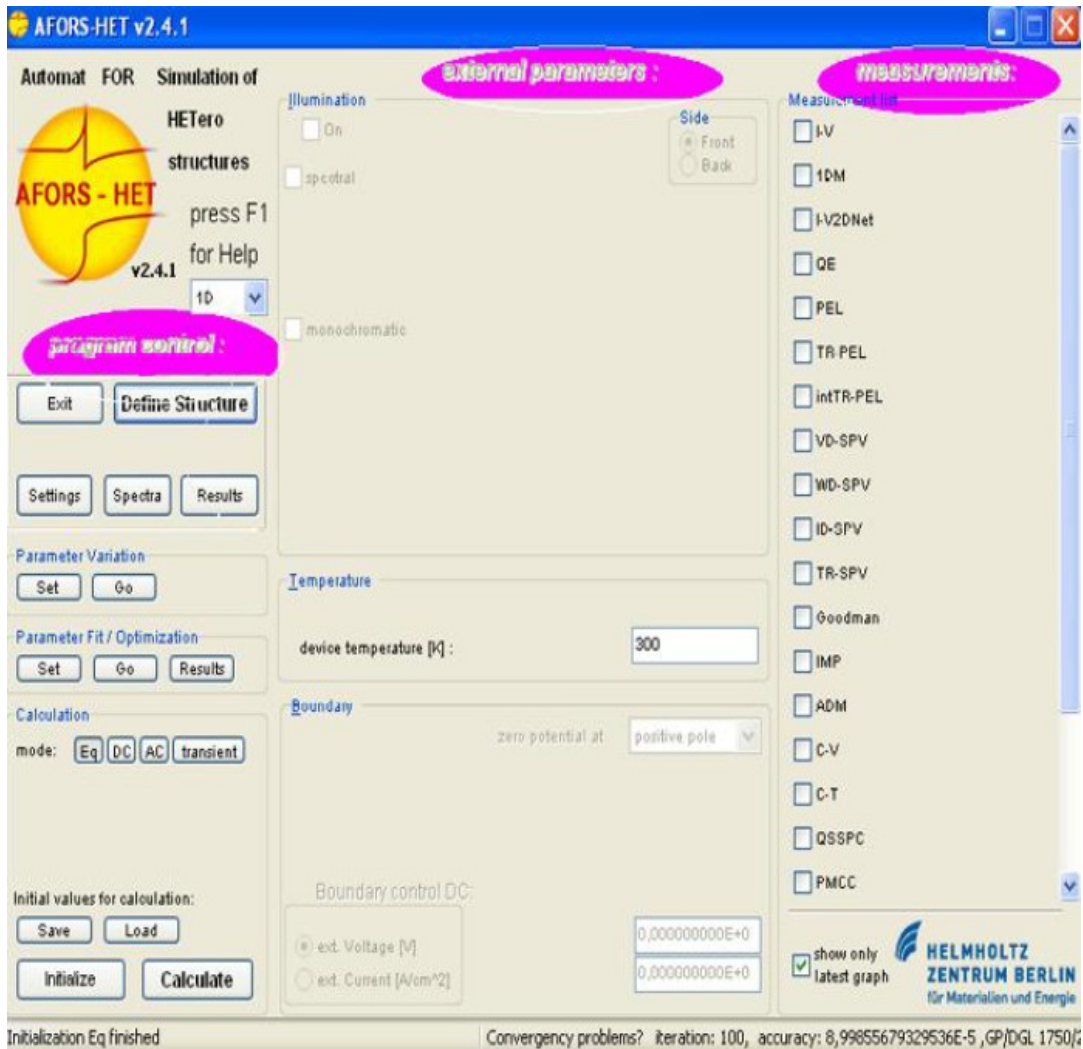


Fig.V.5: Fenêtre principale de l'interface graphique du logiciel de simulation.

La zone de contrôle sert à définir la structure de la cellule à simuler, ainsi que les paramètres de chaque couche utilisée, les paramètres externes tels que la température externe, le spectre d'illumination ainsi que les conditions aux limites sont déclarés dans la deuxième zone (external paramètres), La troisième zone où les mesures sont effectuées s'appelle mesurments.

### V.5. Etapes de simulations

La première étape de simulation avec AFORS-HET est habituellement de définir la structure que nous allons simuler. Une structure est composée toujours d'un contact avant et arrière et un

nombre variable de couches entre les quelles existent des interfaces, on peut les définir en cliquant sur le bouton correspondant dans la fenêtre principale de AFORS-HET (Voir la Figure V.6).

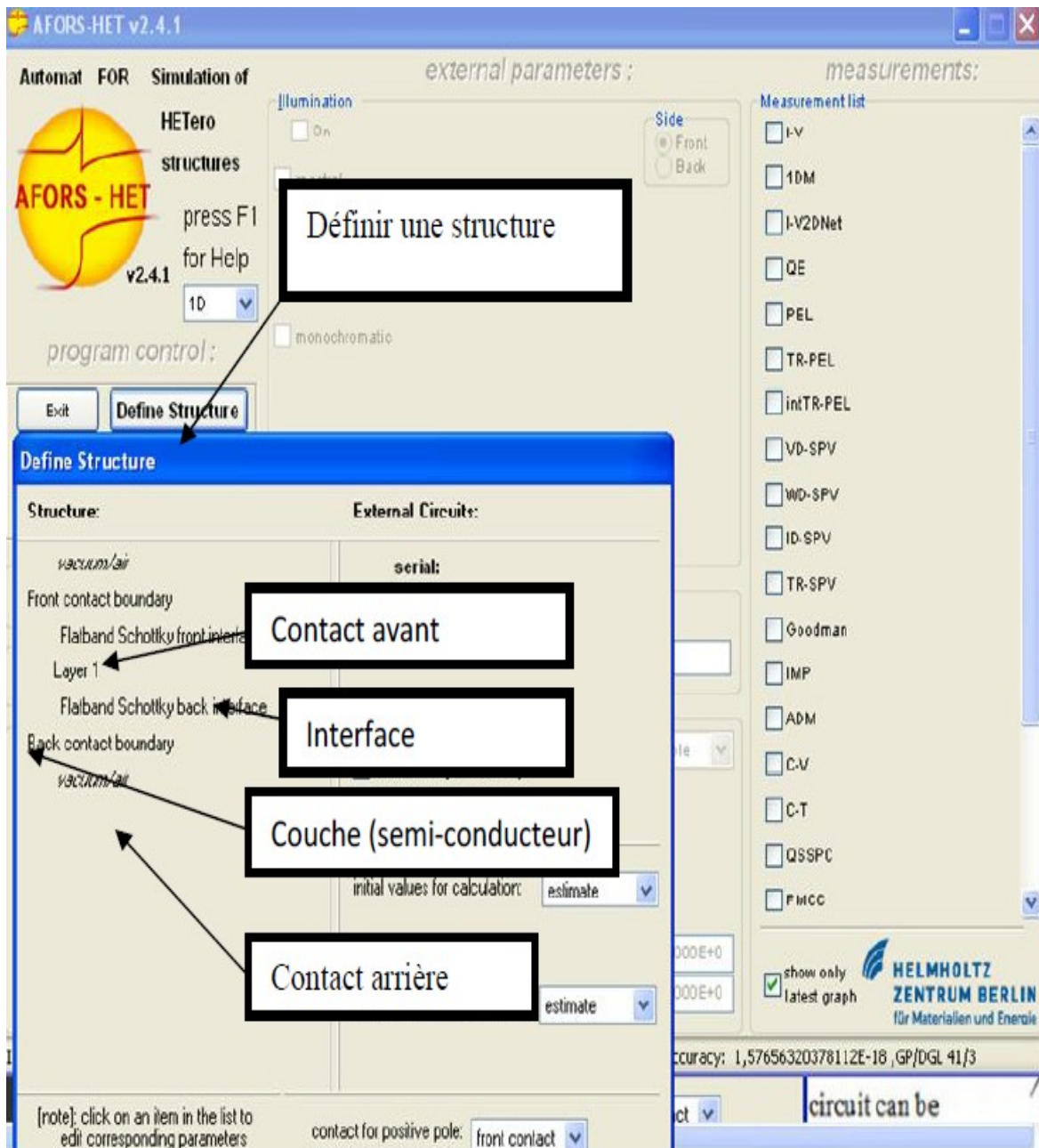


Fig.V.6: Fenêtre correspondante à la définition de la structure.

Après la définition de la structure, nous introduisons les paramètres nécessaires tels que l'épaisseur et les propriétés électriques (le gap, le dopage ...etc.),(Voir la figure.V.7).

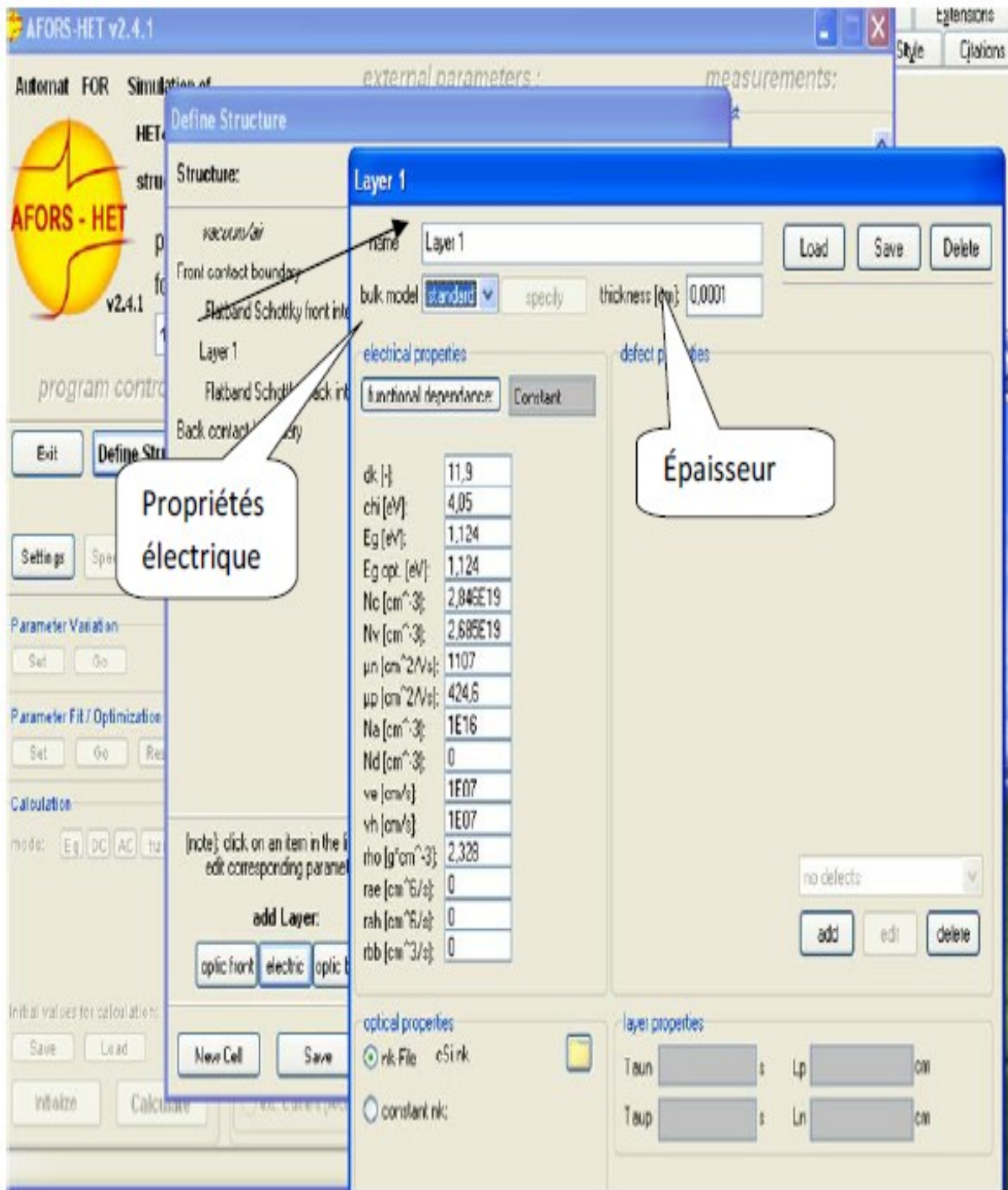


Fig.V.7: Introduction des différents paramètres de la cellule.

Une fois la cellule est créée et enregistrée, le calcul des conditions d'équilibre hémodynamique est effectué comme illustré sur la Figure V.8

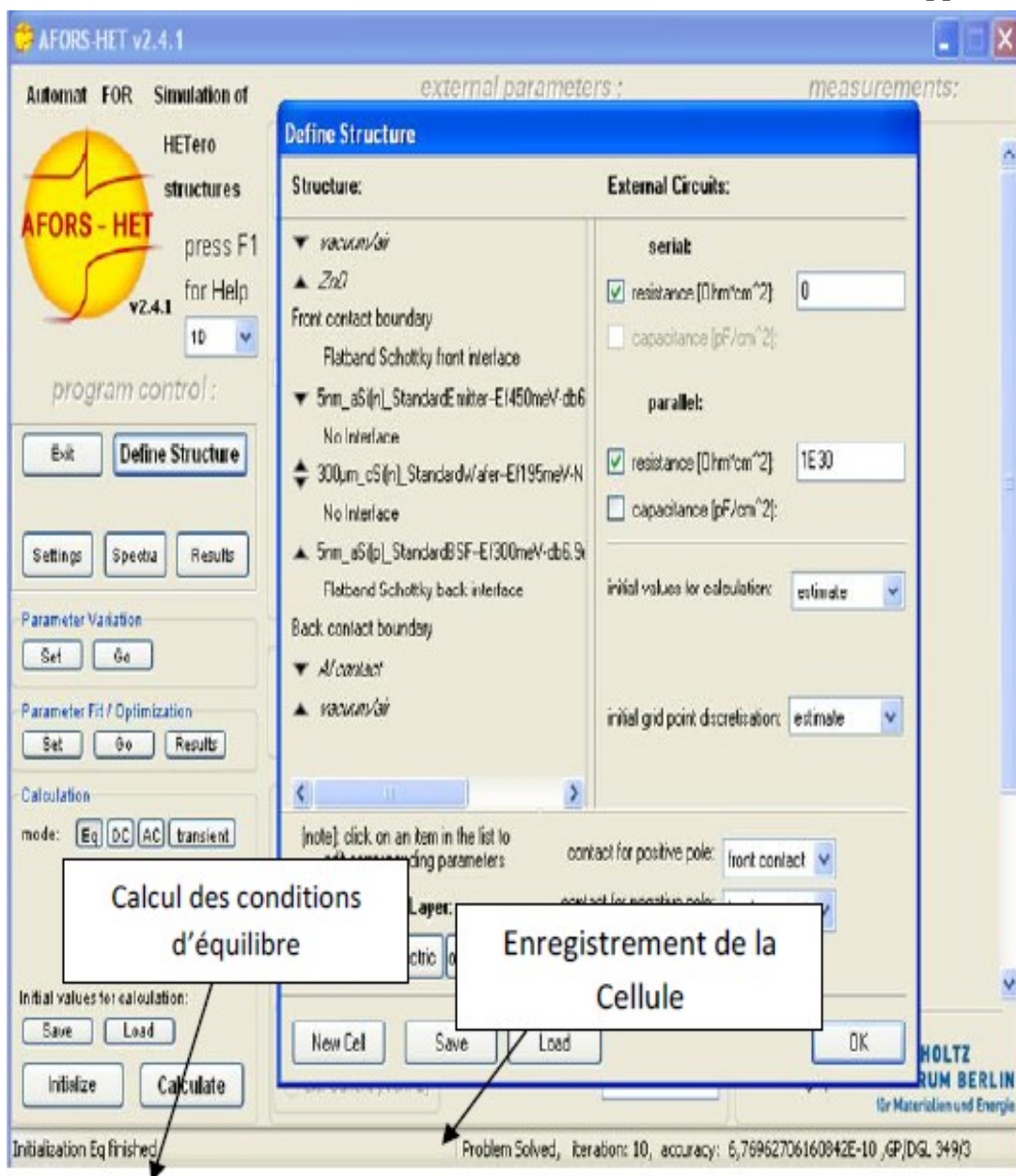


Fig.V.8 : Calcul des conditions thermodynamiques de la cellule.

Pour l'illumination de la cellule, on choisit d'abord le mode de polarisation AC ou DC, on sélectionne ensuite la lumière spectrale ou monochromatique avec laquelle on veut travailler figure V.9. On pourra ensuite effectuer de nombreuses simulations.

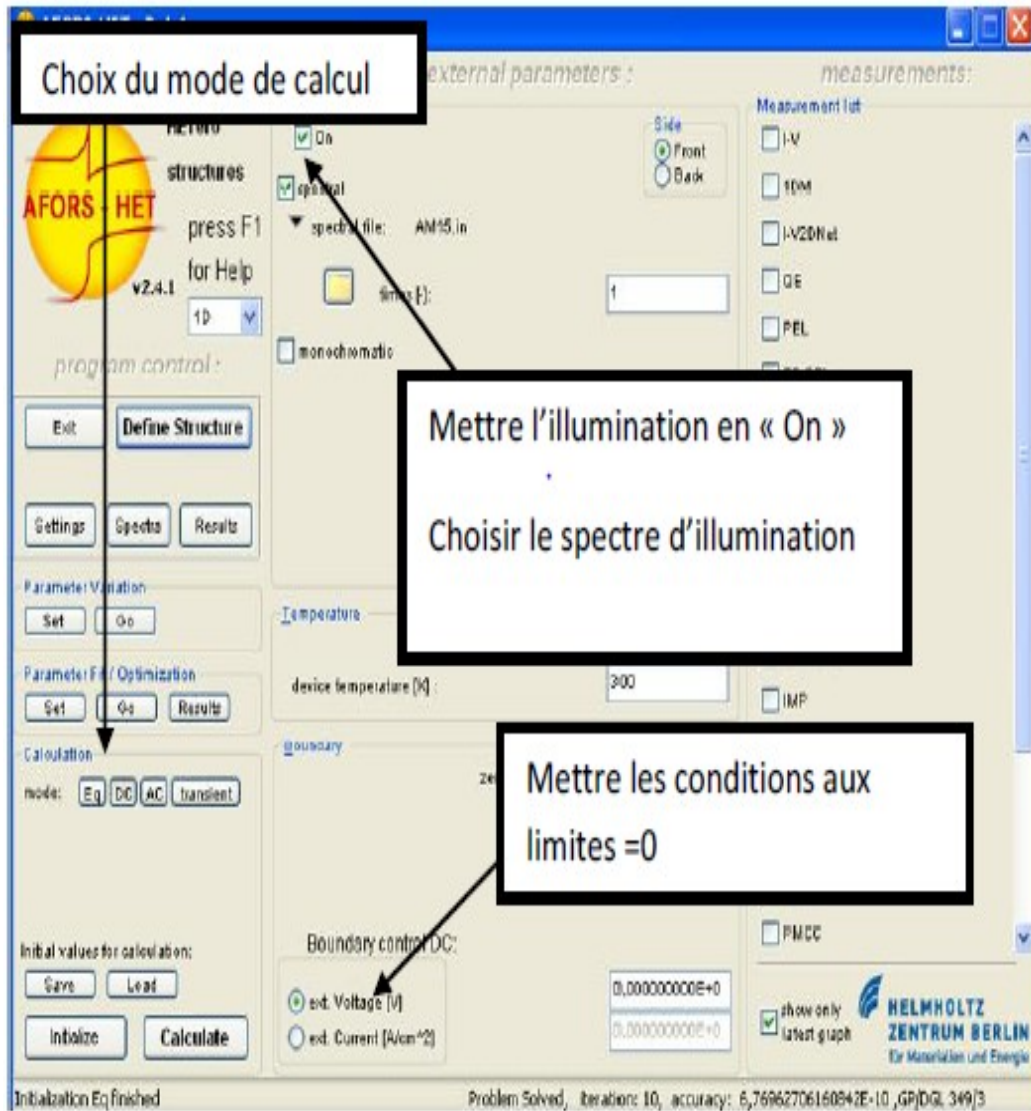


Figure V.9: Mode de calcul et illumination de la cellule.

Ce logiciel AFORS-HET est utilisé par de nombreux chercheurs [7 -14 ] dans la simulation des cellules solaires à hétérojonction et HIT.

**V.6. Présentation de la cellule solaire simulée**

Notre étude est concerné en premier lieu les cellules solaires à simple hétérojonction de ZnO/n-a-Si :H/i-a-Si :H/p-c-Si/p<sup>+</sup>-a-Si :H(BSF)/Al,

Dans toutes les simulations, nous avons choisi le ZnO comme un bon OTC qui joue un double rôle : celui d'une couche conductrice permettant de conduire les porteurs de charges jusqu'à l'électrode de collecte et de couche antireflet permettant de diminuer les pertes optiques dans la cellule.

V.7. Structure de la cellule solaire à hétérojonction et détails de simulation

Dans notre travail nous avons étudié la structure à hétérojonction illustrée dans la figure V.10 , notre structure simulées est OTC / n-a-Si: H /i-a-Si/ p-c-Si / p<sup>+</sup>-a-Si :H / Al, où la couche absorbante est p-c-Si, n-a-si est la couche émettrice, i-a-Si c'est la de passivation : couche de type intrinsèque, OTC :l'oxyde transparent conducteur dans notre cas nous avons utilisé l'oxyde de zinc (ZnO).

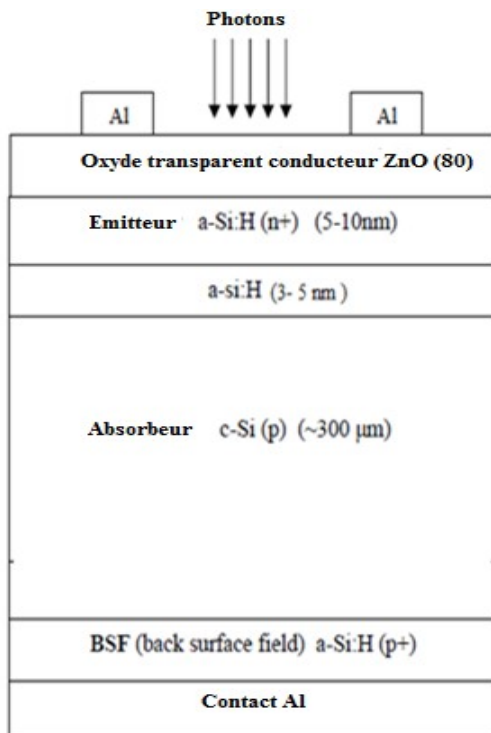


Fig. V.10 : Structure de la cellule à hétéro- jonction à base de silicium

Dans la simulation actuelle, le rayonnement AM 1.5 a été utilisé comme source d'éclairage avec une densité de puissance de 100 mW / cm<sup>2</sup>. On a supposé que les distributions d'état localisées du silicium amorphe étaient des états de type accepteur et des états semblables à des donneurs modélisés par les racines d'Urbach et les états de mi-parcours gaussiens. Pour le substrat p-c-Si, Défauts d'oxygène avec une densité de 1×10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> eV<sup>-1</sup> situé à 0,55 eV ci-dessus E<sub>v</sub> sont **assumé**. Les principaux paramètres simulés des différentes couches sont résumés dans le tableau V.1.

Paramètres	a-Si H(n)	a-Si H(i)	c-Si (p)	Al-BSF (P <sup>+</sup> )
Epaisseur de couche (nm)	10	5	$3 \times 10^5$	$5 \times 10^3$
Constante diélectrique	11.9	11.9	11.9	11.9
Band gap Eg(eV)	1.74	1.72	1.12	1.12
Affinité aux électrons chi (eV)	3.9	3.9	4.05	4.05
Densité de bande de conduction effective (cm <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{20}$	$2.8 \times 10^{19}$	$2.8 \times 10^{19}$
Densité efficace de la bande de valence (cm <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^{20}$	$1 \times 10^{20}$	$1.04 \times 10^{19}$	$1.04 \times 10^{19}$
Mobilité électronique (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	5	5	1040	202.4
Mobilité du trou (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1	5	412	77.15
Concentration de dopage des donneurs (cm <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^{18}$	0	0	$1 \times 10^{20}$
Concentration de dopage des accepteurs (cm <sup>-3</sup> )	0	0	$1.5 \times 10^{19}$	0
Vitesse thermique de l'électron (cm <sup>3</sup> s <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Vitesse thermique des trous (cm <sup>3</sup> s <sup>-3</sup> )	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Coefficient de recombinaison Auger pour l'électron (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	0	0	$2.2 \times 10^{-31}$	$2.2 \times 10^{-31}$
Coefficient de recombinaison Auger pour le trou (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	0	0	$9.9 \times 10^{-32}$	$9.9 \times 10^{-32}$

Tableau V. 1 : Les paramètres de la simulation [15]

La vitesse de recombinaison de surface des électrons et des trous étaient toutes deux définies comme  $1.0 \times 10^7$  cm / s. Au cours des processus de simulation, tous les paramètres ont été adoptés avec les valeurs de réglage ci-dessus, à l'exception de la variable spécifique à considérer. Les mêmes méthodes ont été utilisées pour étudier comment d'autres variables ont affecté la performance de la cellule solaire simulée lorsque la variable spécifique a été optimisée.

### V.8. Le rôle de la couche tampon (i-a-Si: H) et la couche BSF (p<sup>+</sup>-a-Si: H)

La performance d'une cellule solaire donnée est influencée par l'addition de chaque couche. L'intégration de la couche tampon i-a-si: H et de la couche BSF a donc été étudiée ici. Les caractéristiques de la densité de photo courant par rapport au potentiel appliqué (J-V) sont illustrées dans la figure V.11. Les caractéristiques J-V changent par l'insertion de la couche i-a-si:H et de la couche BSF, par rapport à la cellule solaire de référence a-n – si/c-p-si. Le rendement est changé de 13,5% (sans couche tampon) à 17,78% avec la couche intrinsèque.

Lorsque la couche BSF est incluse, le rendement va augmenter à plus de 20%. Il est bien connu qu'une couche tampon i-a-si: H de haute qualité agit comme couche de passivation pour l'interface a-si: H/c-si dans les cellules solaires HIT

Le diagramme de la bande médiane de la figure V.12 montre que la couche tampon i-a-si: H peut entraver la recombinaison des porteurs générées par les photons de la couche émettrice n-a-si: H à la couche de base de p-c-si. Ainsi, la densité de courant de court-circuit de la cellule solaire est augmentée en insérant une couche tampon i-a-si: H. En outre, l'absorbeur (écart de bande  $E_g = 1,12$  eV) est relié à i-a-si: h buffer ( $E_g = 1,72$  eV) qui est relié aussi à la couche émettrice n-a-si qui forme le contact pour les électrons (bande interdite  $E_{g1} = 1,74$  eV) et un autre contact de l'autre côté pour les trous avec un bande interdite  $E_{g2} = 1,72$  eV. Ainsi, la couche absorbante de p-c-si a un écart de bande différent des gaps des deux hétéro-interfaces  $E_{g1} = 1,74$  eV pour la couche d'émetteur et  $E_{g2} = 1,72$  eV pour i-a-si: H couche tampon. Sur le côté gauche de la structure, les électrons mobiles générés sont collectés dans la couche n-a-si, tandis que les trous sont réfléchis. Sur le côté droit de la structure, les trous mobiles sont collectés dans le p<sup>+</sup>-a-si: H BSF-contact alors que les électrons sont reflétés

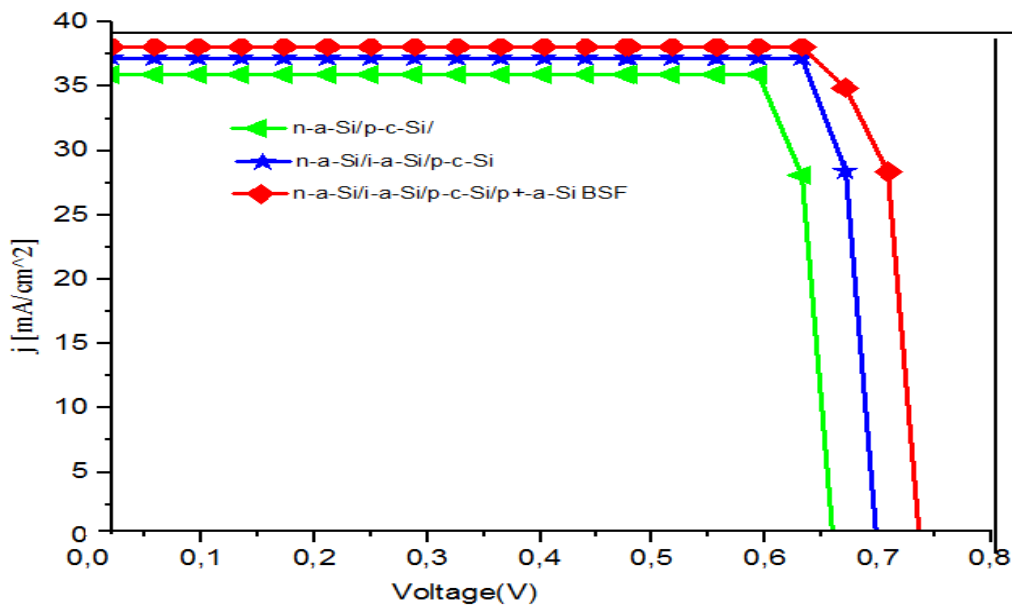


Figure V.11. Caractéristique J(V) pour la cellule solaire HIT sans et avec les couches i-a-si:H buffer et P<sup>+</sup>-a-si: H BSF.

Figure V.12. montre le diagramme de bande d'une cellule solaire a-si: H/c-si après l'intégration de la couche tampon i-a-si: H ou de la couche p<sup>+</sup>-a-si: H BSF. Les discontinuités de bande  $\Delta E_c$  pour la bande de conduction et  $\Delta E_v$  pour la bande de valence (puits quantique) aux deux interfaces sont causées par l'écart de bande différent de c-si. Le contact avant n-a-si: H/p-c-si

est similaire à un Homo-jonction p-n. Elle forme un n-contact sélectif parce que le décalage de bande dans la bande de valence empêche les trous d'entrer dans l'émetteur a-si: H. Le contact de p<sup>+</sup>-a-si: H forme un BSF, où le champ électrique force les électrons loin de l'interface et attire les trous. De plus, le décalage de bande dans la bande de conduction  $\Delta E_c$  empêche les électrons de se diffuser dans la couche p<sup>+</sup>-a-si: H, ce qui conduit à limiter les  $V_{co}$  du contact de retour par rapport à ceux sans couche BSF, les performances de la cellule solaire sont résumé dans le Tableau V.2

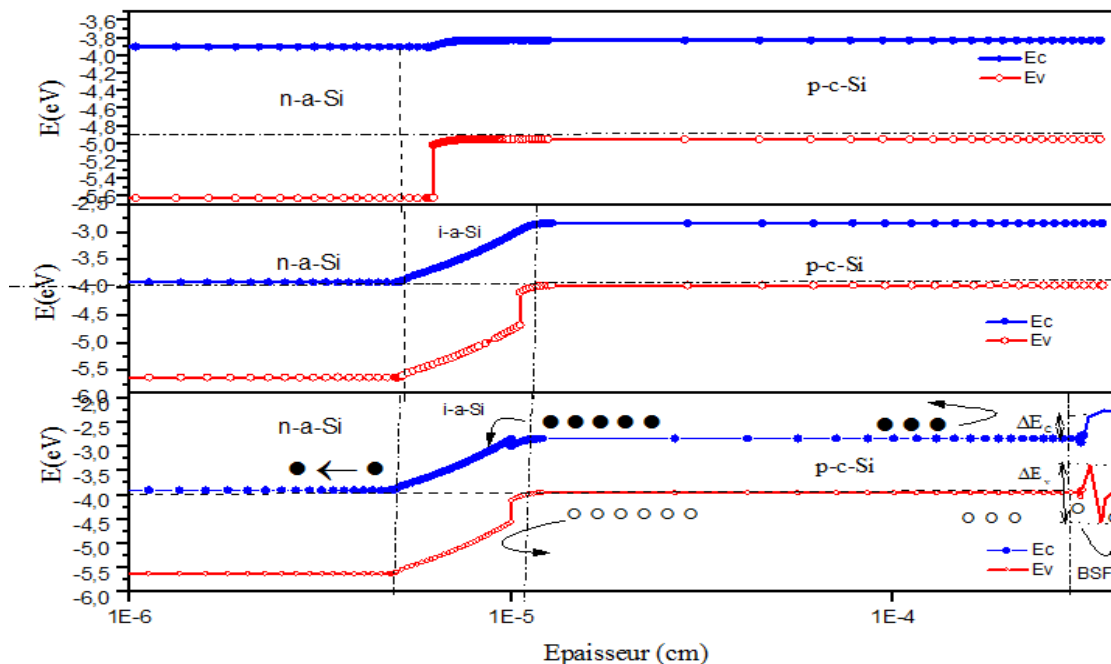


Fig .V.12. Diagramme de bande correspondant pour la cellule solaire HIT avec et sans i-a-si: H tampon et p<sup>+</sup>-a-si: H BSF couches

Cellule solaire	$J_{cc}$ (mA /cm <sup>2</sup> )	$V_{co}$ ( mV)	FF	$\eta\%$
n-a-Si/p-c-Si	36.14	663.7	72	13.5
n-a-Si/i-a-Si/p-c-Si	37.65	699.4	74.24	16.78
n-a-Si/i-a-Si/p-c-Si/P <sup>+</sup> -a-Si BSF	38.23	738.2	78	19.42

Tableau.V.2. Performance de la cellule solaire HIT avec et sans i-a-si: tampon H et p<sup>+</sup>-a-si: H BSF couches.

### V.9 Inclusion de la Couche ZnO dans la structure

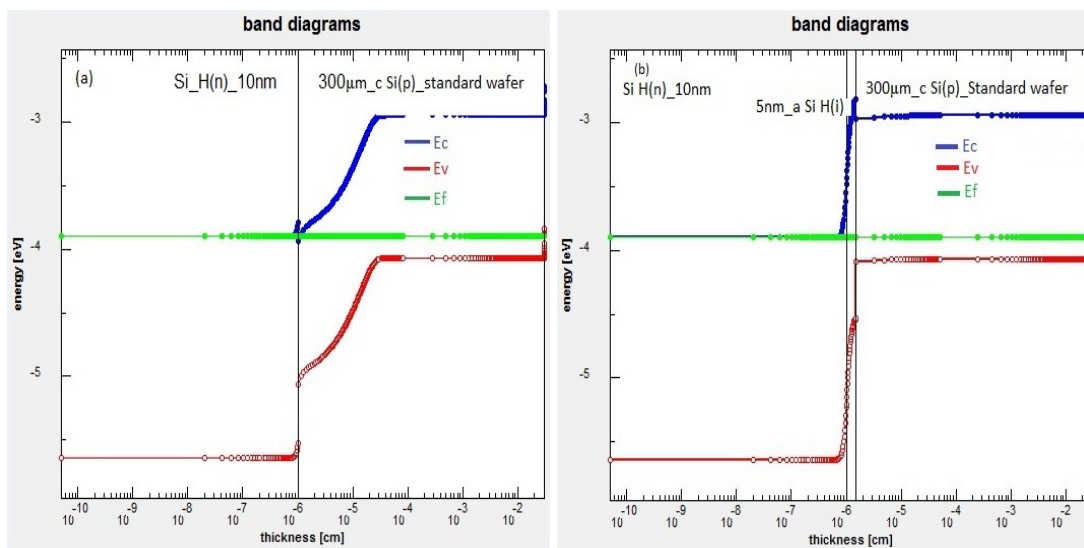
Pour améliorer les performances de la cellule solaire actuelle, nous avons utilisé les paramètres extraies par l'expérience c'est-à-dire les paramètres expérimentales de la couche de OTC obtenue, les caractéristiques de cette couches sont résumées dans ce tableau V .3

Couche	ZnO (OTC)
Epaisseur (nm)	80
Résistivité (cm $\Omega$ )	$3.10^{-4}$

Travail de sortie (eV)	4.1
Largeur de la bande interdite (eV)	3.7

Tableau.V.3 : les paramètres expérimentaux de la couche OTC(ZnO)

Dans ce travail, l'influence de la couche de ZnO sur la performance des cellules HIT est la question fondamentale, comme indiqué dans la figure 13. Avec sa bande interdite importante (3,7 eV), l'insertion de la couche de ZnO va s'augmenter la probabilité d'absorption des photons qui ayant différentes longueurs d'onde. Cela signifie que la conduction la bande est déjà bien remplie d'électrons à la température ambiante température, rendant ainsi le OTC conducteur. De plus, le écart de TCO élevé (~ 3,4 eV) les empêche d'absorber les photons avec de l'énergie inférieure à la bande interdite, et les rend transparent à la lumière visible. De plus, la couche de ZnO se comporte en tant que revêtement anti-réfléchissant pour les photons atteignant les couches intérieures. La couche de c-Si absorbe donc plus de lumière incidente et en conséquence  $J_{SC}$  va s'augmenter. L'abilité des couches de TCO(ZnO) à se comporter comme antireflet ont été rapportés dans les précédents multicouches cellules solaires [16 -18]. Les caractéristiques J(V) simulés sont montrés dans Figure V.14 pour les cellules avec et sans couche de ZnO.



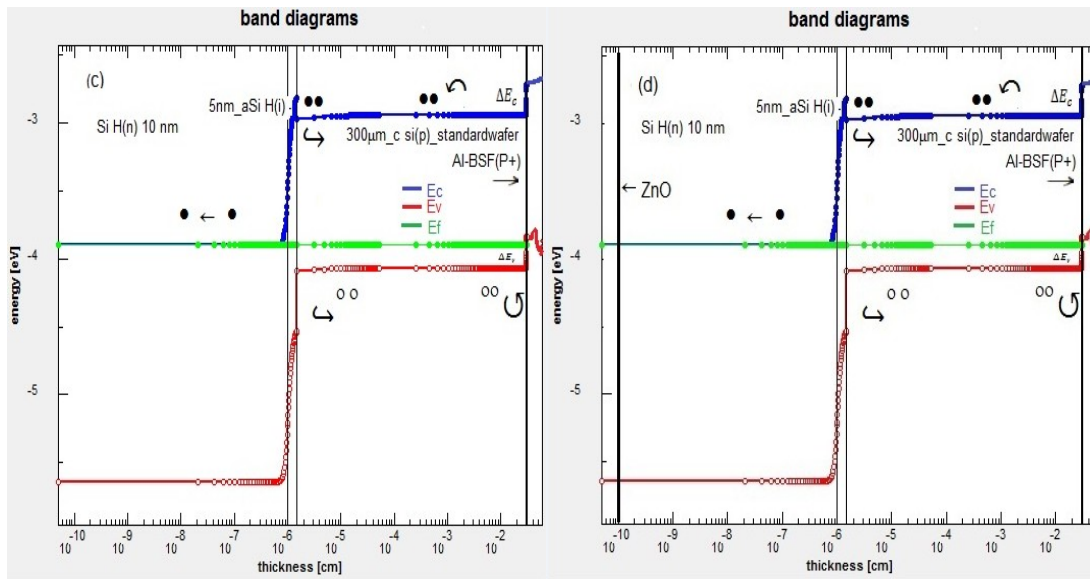


Fig.V.13: Effet de l'inclusion successive de différentes couches sur des diagrammes de bande simulés. Par celles montrant les valeurs d'énergie en fonction de l'épaisseur: (a) : a-Si:H/i-c-Si/p, (b) : a-Si:H/n a-Si:H/i-c-Si/p, (c) : a-Si:H/n-a-Si:H/i-c-Si/p Al/BSF/Al, (d) : ZnO/a-Si:H/n a-Si:H/i-c-Si/p

La densité de courant de court-circuit augmente (de 33,48 à 35,06 mA / cm<sup>2</sup>) par inclusion d'une couche de ZnO. Autres paramètres également changer, tels que le potentiel de circuit ouvert (de 628.04 à 667,40 mV) et le rendement de conversion (de 19,4% à 23,78%) lorsque la couche de ZnO est incluse.

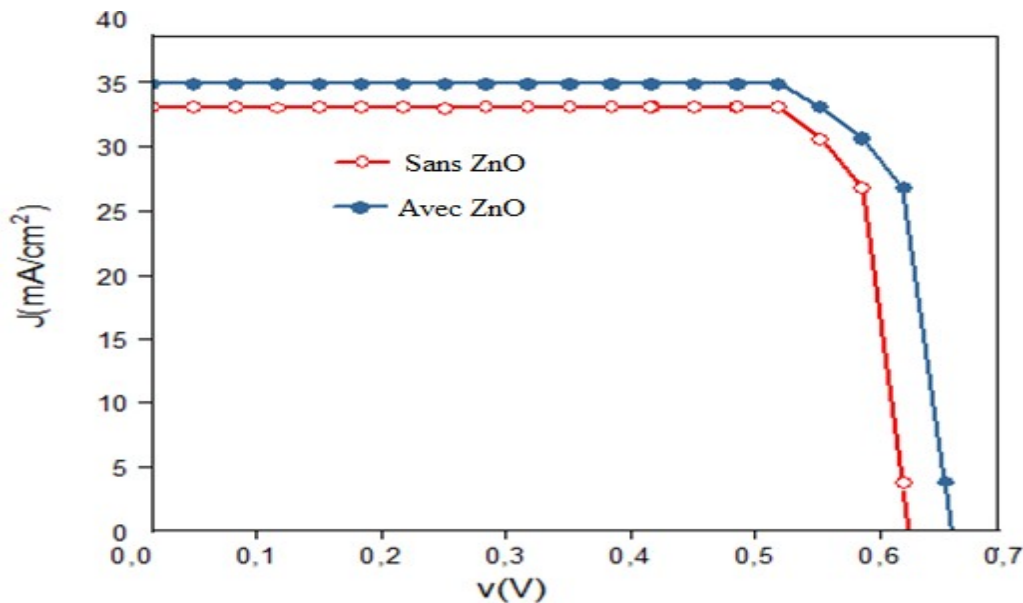


Fig .V.14 : Caractéristiques J (V) de la cellule solaire HIT avec et sans couche OTC(ZnO)

L'inclusion de ZnO améliore évidemment les caractéristiques de la cellule par l'augmentation de l'absorption de la lumière. Le film de ZnO formé sur un substrat de silicium est ajouté en tant que conducteur transparent pour la cellule solaire ZnO / n-a-Si: H / i-a-Si: H / p-c-Si/p<sup>+</sup> - a-Si: H / Al BSF / Al, et ses propriétés et son efficacité sont comparés à ceux d'une cellule de

référence. Les caractéristiques de la cellule solaire obtenues par le l’environnement logiciel sont résumés dans le tableau V.4.

	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vco (mV)	FF (%)	η (%)
Cellule solaire sans couche de ZnO	33.48	628.04	83.46	19.4
Cellule solaire avec la couche ZnO	35.06	667.4	83.78	23.78

Tableau V.4 : Performance de la cellule solaire avec et sans ZnO

Dans la couche absorbante, les porteurs majoritaires sont les électrons et les porteurs minoritaires sont les trous, tandis que dans couche émettrice les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons sont les transporteurs minoritaires. La figure V.15 montre la densité de courant simulé en fonction de la distance sur les quatre couches, n-a-Si / i-a-Si / p-c-Si / P<sup>+</sup> -a-Si BSF. Dans l’émetteur n-a-Si, la densité de courant est de type n (les électrons sont porteurs de charges majoritaires), alors que dans les trous c-p-Si sont des porteurs majoritaires (comme le courant dans la jonction due aux électrons minoritaires résulte de l’effet de champ électrique). La couche absorbante présente un comportement de type p (les trous étant des transporteurs majoritaires). La densité de courant totale implique à la fois des porteuses de types n et p comme:  $J = J_n + J_p$  où chaque a deux composantes (dérive et diffusion). La figure V .15.b montre la concentration en porteurs de charge dans chaque couche. La concentration des électrons en porteurs dans la couche a-n-Si est estimée à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , et la densité de porteurs minoritaires (trous) est estimée être  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Dans le tampon a-i-Si, la concentration en densité électronique varie de  $10^{20}$  à  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ , et la concentration de trous varie de  $10^{18}$  à  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Dans l'absorbeur c-p-Si couche la concentration des porteurs majoritaires (trous) est  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , et la concentration minoritaire d'électrons est d'environ  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . La densité de courant est également distribuée le long des interfaces. Dans la couche BSF, les trous s’accumulent au contact avec l’absorbeur de c-p-Si en raison du décalage de bande de bandes de valence. Cela crée un potentiel profond et une discontinuité dans les bandes de conduction conduisant à la recombinaison SRH (Shockley Read Hall).

La compréhension des phénomènes de transport clarifie les caractéristiques de la cellule solaire simulée. Les phénomènes de recombinaison et de génération illustrés à la figure V.15. c aident à comprendre ces propriétés. Génération de paires électron – trou dans la couche émettrice n-a-Si causée par un flux de photons élevé absorbé par la couche de OTC à base de ZnO se produit à un taux élevé ( $\sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} / \text{s}$ ) avec une recombinaison presque négligeable.

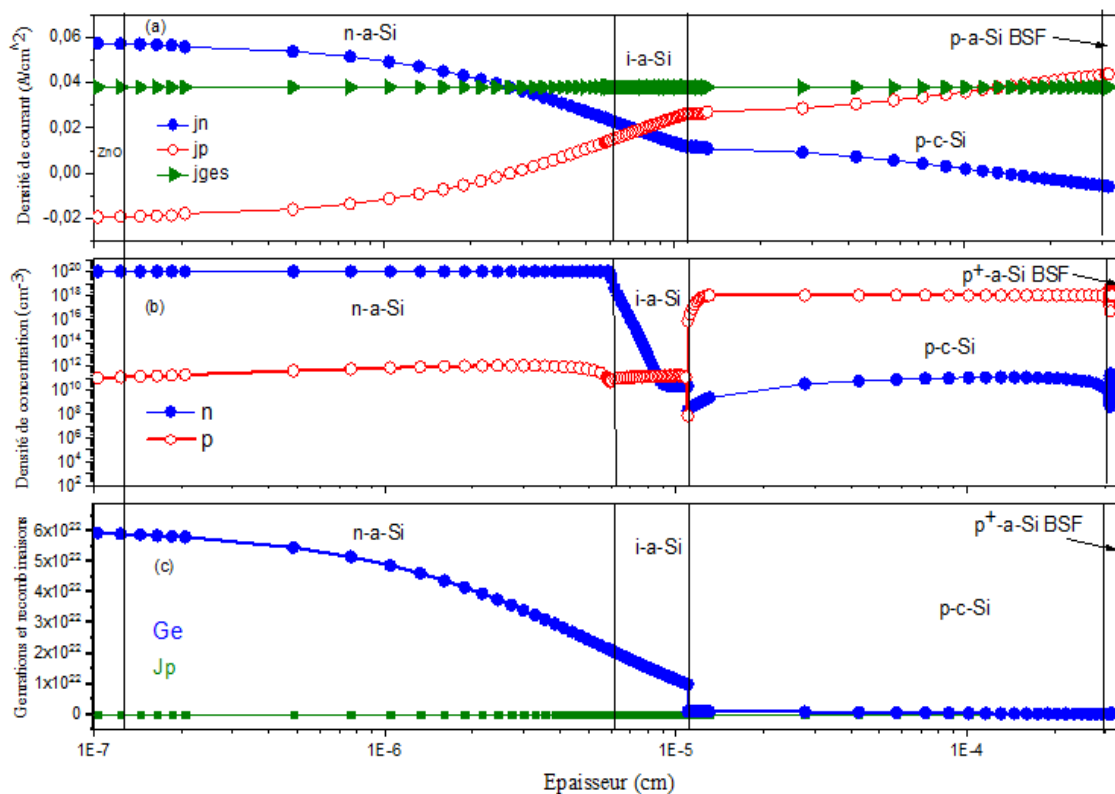


Fig.V.15 : Les propriétés électriques changent avec la distance à travers la cellule solaire HIT. Les graphiques montrent: a) la densité de courant, b) la concentration en porteurs de charge et c) la génération et la recombinaison

Ceci est facilité par la forte densité de dopage et la faible épaisseur de l'émetteur n-a-Si couche. L'accumulation de champ électrique se produit et conduit positivement trous chargés loin de l'interface. D'autre part, les électrons de la région de charge d'espace sont entraînés par le champ électrique vers le contact frontal sans pertes de recombinaison.

Zhao et al [19]. décrit les cellules solaires au silicium HIT, impliquant Couches de points quantiques ZnO, avec une efficacité de conversion allant jusqu'à 19% tandis que les cellules solaires minces fabriquées par Diao et al [19,20]. Ils ont montré efficacité de conversion de 17,86%. Amélioration des performances HIT simulé ici est donc compatible avec une étude antérieure. La mesure de l'efficacité quantique simulée (QE) explore la performance d'une cellule solaire à différentes longueurs d'onde à travers le spectre solaire, comme le montre la figure V.16. Le QE externe est défini comme le rapport entre les porteurs recueillis sur les photons incidents, mesuré par unité de surface par unité de temps. La cellule solaire avec la couche antireflet ZnO présente une plus grande réponse dans les régions proche de l'UV, du visible et de l'IR (350–1200 nm) que la cellule sans couche de ZnO. Les calculs de QE confirment la possibilité d'améliorer les performances des cellules solaires HIT par l'inclusion de Couche de ZnO, comme décrit précédemment [21]. L'efficacité observée ici (23,78%) est

légèrement supérieure à la valeur précédemment rapportée de 21,849% observée en modifiant la fonction de travail du TCO utilisé [22, 23,24].

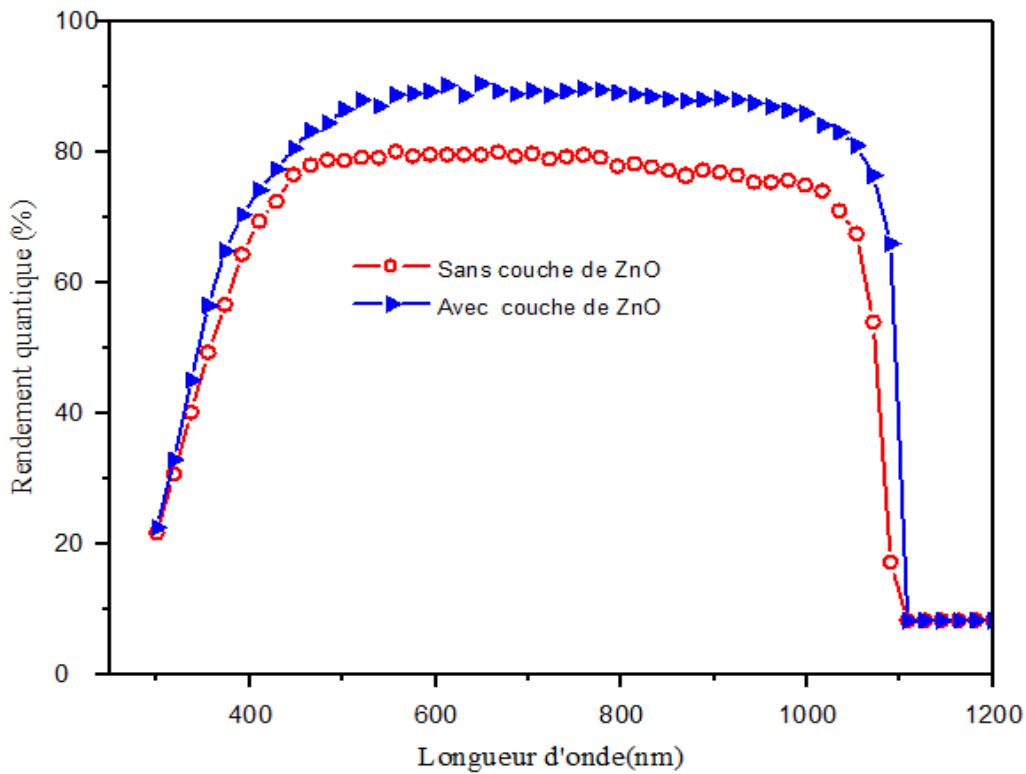


Fig.V.16: Diagrammes du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour les cellules solaires sans/ avec la couche de ZnO

## V.10. Optimisation des paramètres des couches constituant la cellule solaire

### V.10.1 Influence de l'épaisseur la couche de l'émetteur et de ZnO (OTC)

Les performances de la cellule solaire sont influencées par la variation de l'épaisseur de chaque couche dans l'hétérojonction. Dans ce travail, les épaisseurs de la couche TCO (ZnO) et la couche de l'émetteur sont des problèmes focaux. La figure V.17 montre que lorsque l'épaisseur de la couche de l'émetteur varie de 5 à 15 nm, les valeurs de FF,  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$  et  $\eta$  se changent. Un rendement maximal de 24% peut être observé pour une épaisseur de 5 nm. La valeur de FF augmente légèrement en augmentant l'épaisseur de la couche de 5 à 15 nm, mais les valeurs de  $J_{sc}$  et  $V_{co}$  diminuent.

Le  $V_{co}$  peut s'exprime simplement comme  $V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{J_{cc}}{J_0} + 1 \right)$  Ainsi, le courant de fuite ( $J_0$ ) dans la cellule diminue le  $V_{co}$  [25]. Le  $V_{co}$  ne dépend pas directement de

l'épaisseur de l'émetteur de type n [26] dans la gamme d'épaisseurs 5-15 nm, car l'épaisseur de 6 nm présente une valeur de  $V_{co}$  maximale. D'après la figure V.16, le courant de court circuit  $J_{cc}$  augmente avec les valeurs faibles de l'épaisseur de couche émettrice. Ceci est dû au taux de faibles combinaisons comme discuté ci-dessus. Globalement, l'épaisseur de valeur 5 nm indique une valeur optimale pour la performance des cellules en tenant compte des valeurs de FF,  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$  et  $\eta$  en ensemble. Avec une épaisseur plus élevée, les porteurs générés se recombinent avant d'atteindre les contacts ohmiques (électrodes) à la face. Les porteurs minoritaires excessifs ont tendance à subir la recombinaison non désirée. C'est parce que l'épaisseur plus élevée augmente la probabilité que les porteurs se recombinent dans la couche d'émetteur avant d'atteindre la surface. En outre, la longueur de diffusion est reliée avec la durée de vie  $\tau$ , qui est défini comme «le temps moyen entre la création du porteurs et sa recombinaison dans un matériau, sans contact électrique». La durée de vie est reliée à la longueur de diffusion (L) par:  $L = \sqrt{D\tau}\sqrt{D\tau}$ . Une plus petite épaisseur de l'émetteur n-a-si augmente la durée de vie des trous et les porteurs d'électrons minoritaires. Donc des durées de vie plus longues sont souhaitables pour donner aux paires électron-trou une plus grande chance d'atteindre la surface, et de produire une photo courant plus haute. En outre, la couche d'émetteur aide à créer l'effet de jonction p-n, dans la région de séparation des charges, indispensable pour produire des photos-courant dans les cellules solaires. Par conséquent, La couche émettrice n-a-si: H doit être aussi mince que possible pour éviter les recombinaison, et pour permettre aux photons absorbés de passer à la couche absorbante c-p-si. La plupart des électrons sont ainsi générés dans la couche absorbeur, ce qui conduit à des performances plus élevées des cellules solaires [ épaisseur de la couche emetteur [1.27].

La performance des cellules solaires est influencée par l'inclusion de la couche TCO (ZnO). La figure V .18 illustre clairement cette influence. L'inclusion de ZnO contribue évidemment à augmenter l'absorption de la lumière. La variation de l'épaisseur de la couche TCO de 40 à 100 nm affecte également les paramètres de la cellule solaire ( $V_{co}$ ,  $J_{cc}$ , FF et  $\eta$ ). La figure V .18 résume ces résultats. La figure montre que l'augmentation de l'épaisseur de 40 à 80 nm, tous les paramètres sont améliorés. Après l'épaisseur de 80 nm, tous les paramètres sont abaissés. La valeur d'épaisseur optimale est donc de 80 nm, ce qui donne des valeurs de  $V_{co}$ , FF,  $J_{cc}$  et  $\eta$  de 738mV, de 38.62 mA/cm<sup>2</sup> and 24,78%, respectivement. La valeur d'épaisseur optimale 80, cette valeur obtenue est en bon accord avec les travaux antérieurs [1],

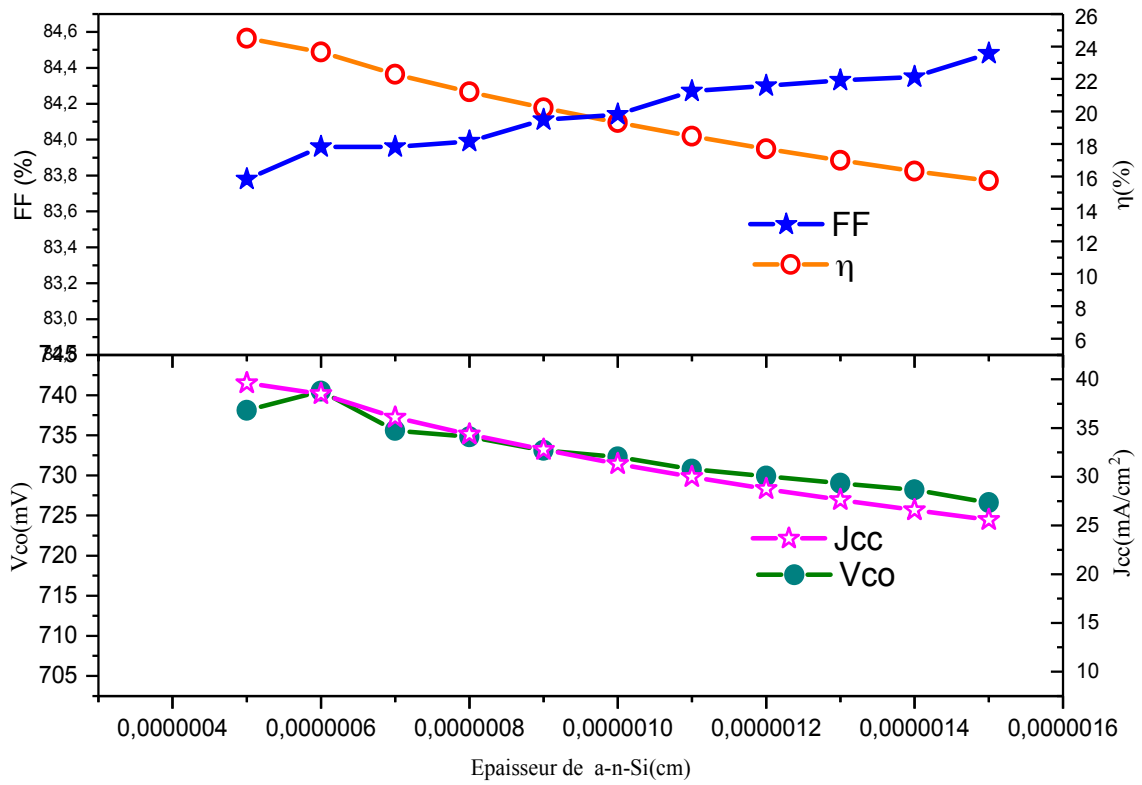


Fig.V.17 : L'effet de l'épaisseur de la couche émettrice sur les performances de cellule solaire (Vco, Jcc, FF et η)

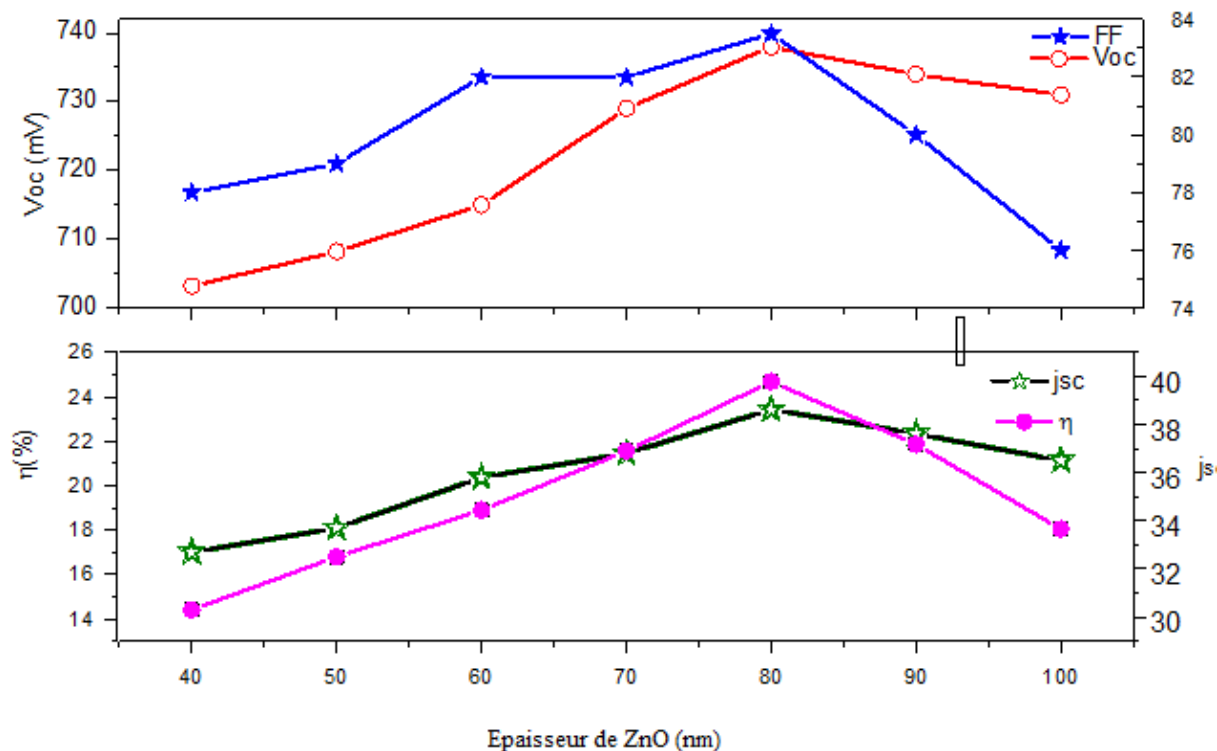


Fig.V.18 : L'effet de l'épaisseur de la couche TCO (ZnO) sur les performances de cellule solaire (V<sub>co</sub>, J<sub>cc</sub>, FF et η

### V.10.2 Effet de la concentration du dopage de la couche émettrice n-a-si

La concentration du dopage de l'émetteur n-a-si peut affecter la performance de la cellule solaire. Figure V.19 montre que les faibles concentrations de dopage ( $< 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) seules les valeurs faibles de  $V_{co}$  peuvent être obtenues, variant de 300 à 450 mV. Le courant de court circuit  $J_{cc}$  augmente significativement de 24 à 35 mA/cm<sup>2</sup> en augmentant la densité de dopage dans la gamme des faibles concentrations. À des faibles concentrations de dopage, le champ électrique conduit à l'accumulation des porteurs minoritaires d'électrons et de trous dans le décalage de bande de l'interface de valence et de bande de conduction. Cela résulte des différentes valeurs d'écart de bande des matériaux impliqués dans les hétérojonctions. Les recombinaisons (radiative, Auger et SRH) sont encouragées le long de l'émetteur n-a-si et de la région d'épuisement qui affecte le rendement. La figure V.19 montre la variation de la valeur d'efficacité en changeant la densité de dopage dans l'émetteur n-a-si. Avec une densité de dopage plus élevée dans la couche n-a-si ( $> 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), la région de déplétion construit une barrière plus élevée avec le champ électrique plus élevé qui facilite la diffusion des porteurs minoritaires (électrons) de la couche d'absorbeur c-p-Si à n-a-si et pour atteindre le contact avant. La même chose se produit pour les trous de l'autre côté. Cette diffusion de porteurs minoritaires résulte de la direction du champ électrique généré par des charges positives créées

dans le n-a-si et des charges négatives créées dans la couche absorbeur c-p-si. Le champ électrique favorise le déplacement des électrons s'ils se déplacent dans la direction opposée. La même logique s'applique aux mouvements des trous.

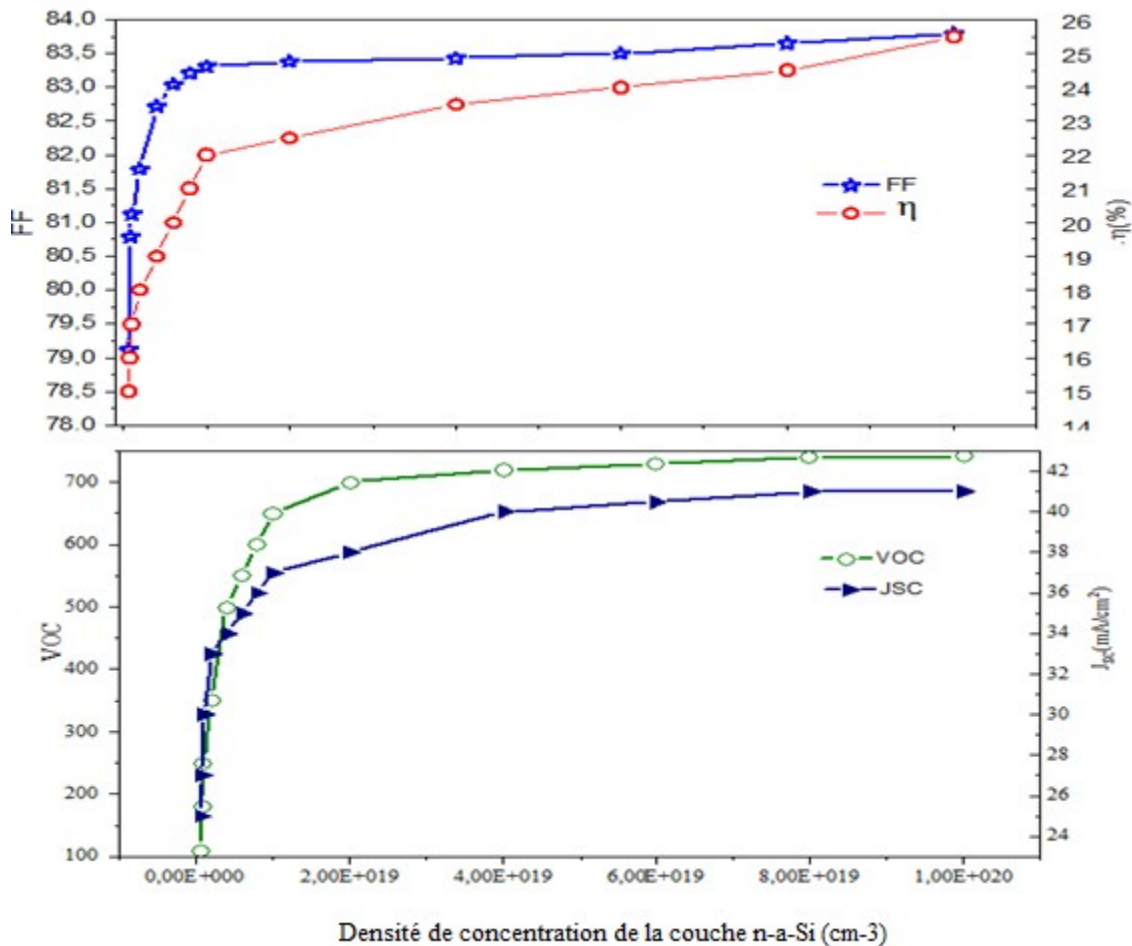


Fig.V.19 Effet de la concentration de dopage de n-a-si: H sur les performances de cellule solaire (Vco, Jcc, FF et η)

Par conséquent, si le champ électrique est faible, l'accumulation de charge se produit conduisant à des recombinaisons accrues. Dans le cas d'un champ électrique fort, le taux de recombinaison est abaissée les trous sont piégés à l'interface. Les électrons, qui atteignent la zone de charge d'espace, sont accélérés par ce champ électrique vers le contact avant. Figure V.19 montre que dans le cas de la concentration de dopage  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  Pour la couche d'émetteur n-a-si, le  $J_{cc}$  significativement va s'augmenter plus de  $43 \text{ mA/cm}^2$ , et  $\eta$  augmente plus de  $\sim 25,54\%$ . Le FF légèrement augmente de  $78,5\%$  à  $83,5\%$ . Les résultats sont en accord avec les travaux antérieurs [1].

### V.10.3 Influence du travail de sortie de la couche OTC(ZnO)

La performance de la cellule solaire stimulée est aussi influencée [27 -28 ]par la variation de la travail de travail du TCO. Figure V.20 montre que les valeurs O TC affectent les valeurs de  $J_{cc}$ ,  $V_{co}$ , FF et  $\eta$ . La figure V.20 montre que les valeurs maximales de FF sont observées pour les travaux de sortie de TCO dans la gamme de 4,0 – 4,4 eV. Avec des travaux de sortie plus élevées, la valeur FF diminue. Les valeurs de  $V_{co}$  et  $\eta$  diminuent régulièrement avec l’augmentation de la valeur de la valeur du travail de sortie jusqu’à 4,4 eV. À des valeurs supérieures à 4,4 eV, les valeurs de  $V_{co}$  et  $\eta$  diminuent plus fortement. La valeur de  $J_{cc}$  diminue avec l’augmentation du travail de sortie, comme illustré à la figure V.20.

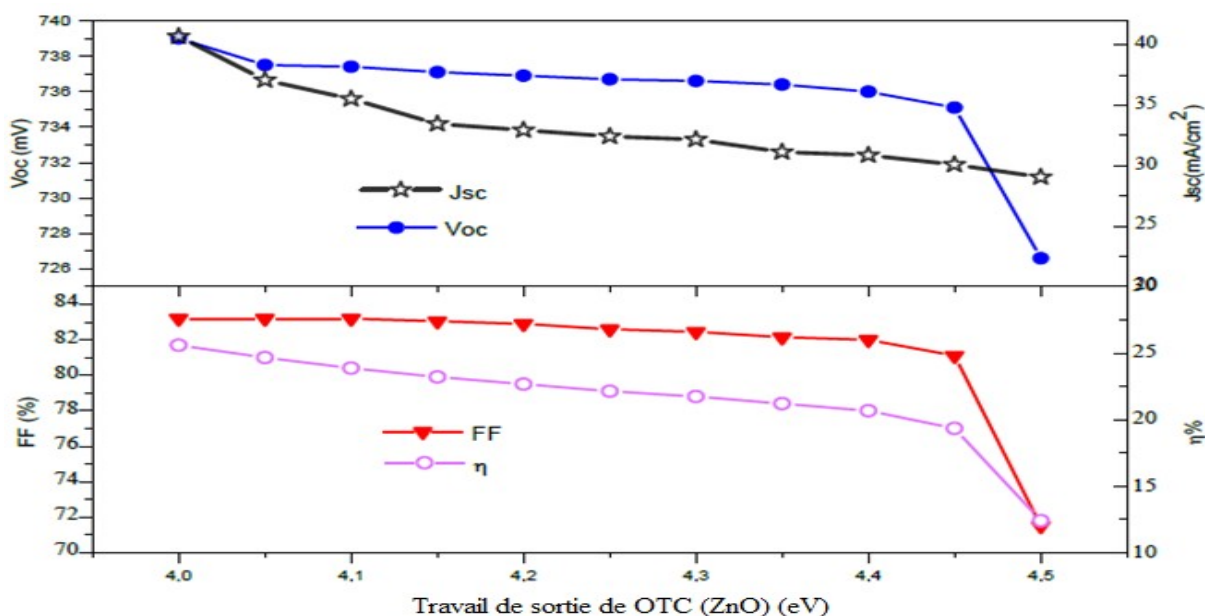


Fig.V.20: .Effet de la fonction de travail de l’OTC sur les paramètres des cellules solaires HIT  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$ , FF et  $\eta$ .

La figure V.21 clarifie l'influence de l'épaisseur du OTC sur la performance des cellules solaires HIT. L'effet de la valeur du travail de sortie (4,0 et 4,4 eV) est également décrit. Avec un grand travail de sortie de OTC (4,4 eV), une barrière potentielle se produit, ce qui inhibe l'injection des porteurs de charge dans la couche d'émetteur n-a-si: H. les porteurs minoritaires (électrons) seront également difficiles à participer à la conduction. Une telle difficulté est causée par la barrière de potentiel plus élevée avec des travaux de sortie plus élevées et qui diminue pour des travaux de sortie inférieures à 4,4 eV. Chaque travail de sortie faible (4,0 eV) pour la couche n-a-si: H présente une flexion de la bande inférieure (plus proche de la bande plate), ce qui facilite l'injection des porteurs de charge minoritaires (électrons) dans la couche d'émetteur. La figure 21 prédit ainsi une performance plus élevée des cellules solaires avec un travail de sortie OTC faible (4,0 eV)[27,28]. Cela est compréhensible car le travail de sortie est le travail thermodynamique minimal (c.-à-d. l'énergie) nécessaire pour arracher un

électron d'un solide à un point dans le vide immédiatement à l'extérieur de la surface solide. Une performance plus élevée devrait donc être attendue avec un travail de sortie très petit. La figure V.21 confirme que, comme la valeur optimale du travail de sortie est 4eV, produisant des valeurs maximales pour  $\eta$  (25.62%), FF (83.68%),  $J_{cc}$  (940.26 mA/cm<sup>2</sup>) et  $V_{co}$  (739.13 mV).

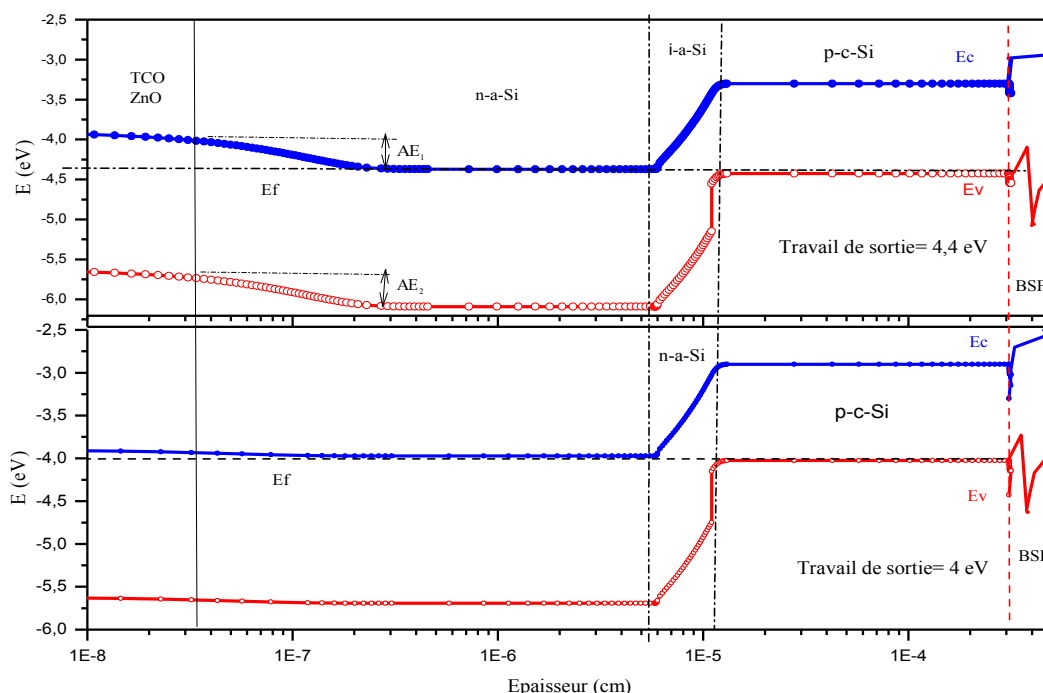


Figure V.21. Diagrammes de bande d'énergie simulés pour la cellule solaire HIT utilisant deux fonctions de travail TCO différentes: 4,0 et 4,4 eV

### V.10.4 Rendement quantique de la cellule solaire

La mesure du rendement quantique (QE) explore les performances d'une cellule solaire à différentes longueurs d'onde incidentes. Avec le contact avant de ZnO la cellule montre une réponse plus élevée dans près de UV-visible et proche IR (400-1100nm) que la cellule sans couche de ZnO, mais là diminution dans la réponse de QE causée par la faible longueur de diffusion comparée avec la réponse idéale. Les formes des spectres à une longueur d'onde plus courte que 400 nm et plus longue que 1100 nm sont dues à la surface arrière et à d'autres recombinaisons qui se produisent aux contacts avant et arrière. À 1100 nm de longueur d'onde, aucune absorption ne se produit au-dessous de l'écart de bande, et le QE devient zéro à des longueurs d'onde plus longues. La figure 10 indique que la densité de dopage optimale pour l'émetteur est  $2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> ou plus, l'épaisseur optimale est de 5 nm et la concentration

optimale est  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Un comportement similaire a été observé QE en fonction de l'épaisseur et de la fonction de travail du OTC, comme illustré à la figure V.22.

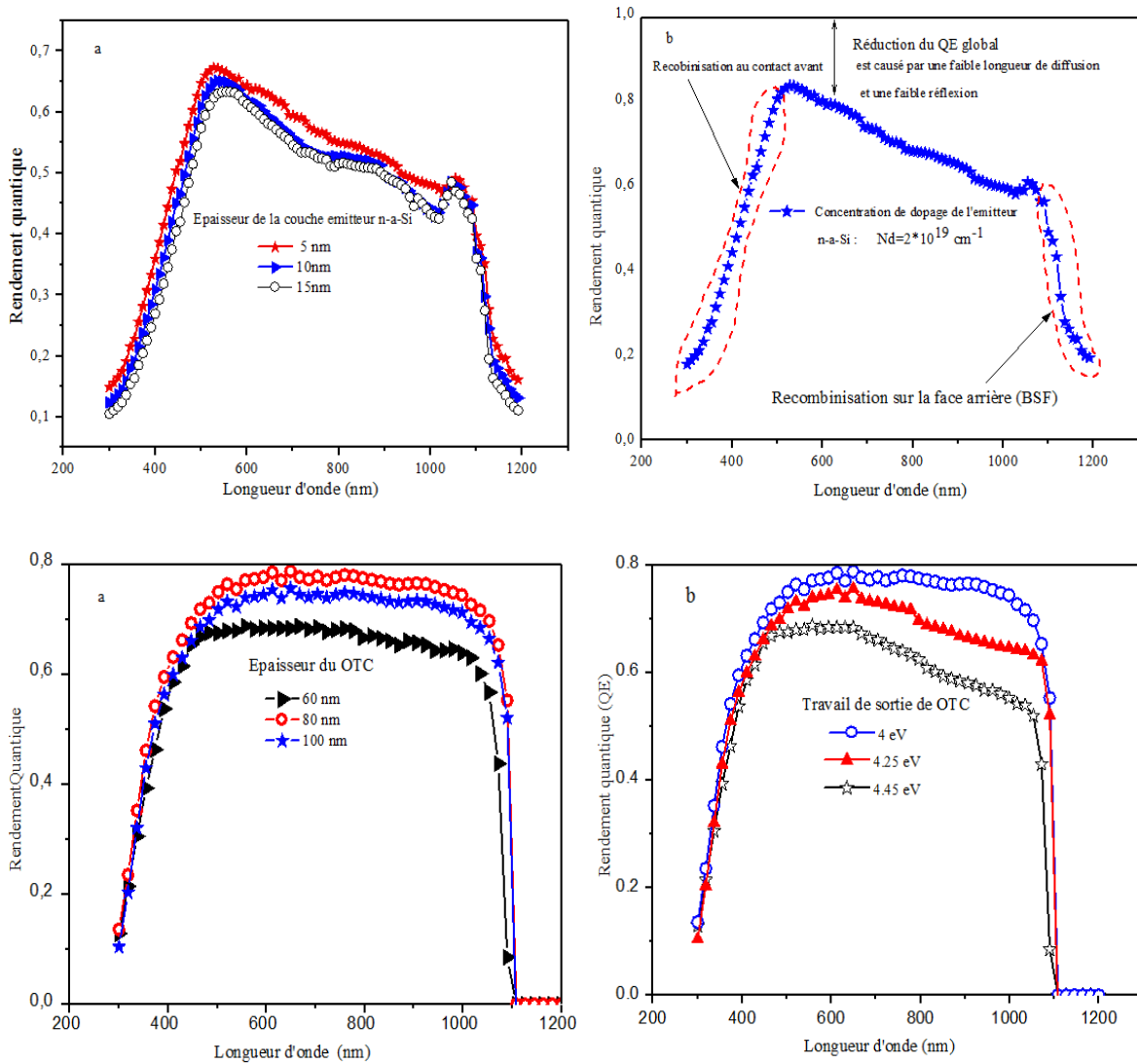


Fig.V.22. Caractéristiques QE de la cellule solaire HIT en fonction de la couche de TCO

a) épaisseur et b) fonction de travail

La figure 22 montre qu'une haute réponse est apparue à la valeur de l'épaisseur du TCO 80nm. Le spectre QE pour le travail de sortie de TCO (4,0 eV) est plus élevé que pour les autres valeurs 4,25 et 4,45 eV. Par conséquent, les performances de la cellule hetero-Jonction dépendent du contact avant de la couche OTC et de la couche de l'émetteur n-a-si. La mesure QE est une preuve additionnelle de la possibilité d'améliorer les performances des cellules solaires HIT en ajoutant une couche ZnO dans la structure simulée. La figure V .23 montre les caractéristiques de simulation J-V optimisées, avec  $\eta$  (25.62%),  $V_{co}$  (744 mV),  $J_{cc}$  (42,43 mA/

cm<sup>2</sup>) et FF (83,7%). Les résultats suggèrent qu'une meilleure compréhension des mécanismes de transport des porteuses à l'interface permet d'optimiser les performances des cellules solaires

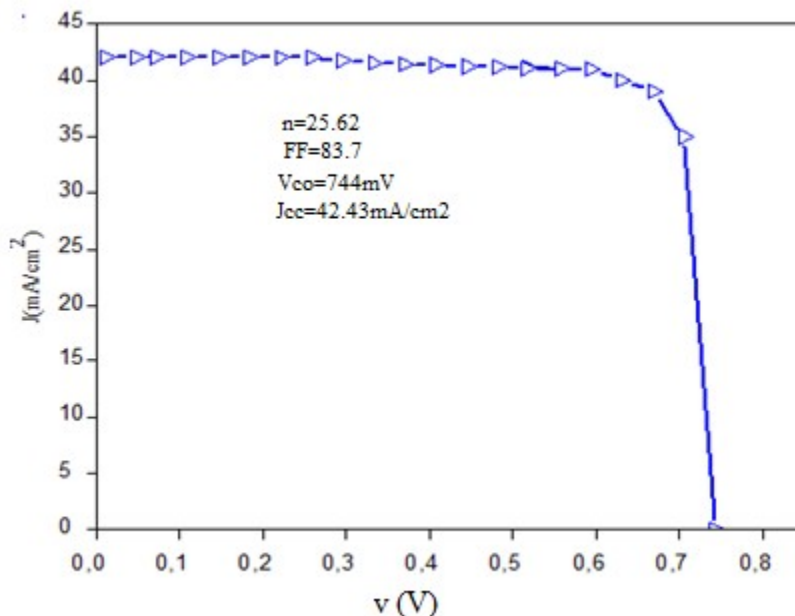


Fig.V.23 : Caractéristique J(V) pour la cellule solaire HIT simulée avec des paramètres optimisés.

**V.11. Les paramètres optimaux de la cellule solaire HET**

Les valeurs optimisées obtenus dans notre simulation sont résumés dans le tableau V.5 a et les performances de notre cellule sont résumé dans

Couches	Epaisseur (nm)	Concentration de dopage (cm <sup>-3</sup> )	Travail de sortie (eV)
n-a-Si	5	2 <del>××</del> 10 <sup>18</sup>	/
OTC(ZnO)	80	/	4

Tableau V.5 Valeurs des paramètres optimisés des couches n-a-Si (Emetteur) et OTC (ZnO)

Cellule solaire avec la couche ZnO	Jcc(mA/cm <sup>2</sup> )	Vco(mV)	FF(%)	η (%)
	42.43	744	83.7	22.62

Tableau.V.5 : Performance de la cellule solaire HET extraire

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] L.Jian, H.Shihua, and H.Lü,Simulation of a high-efficiency silicon-based heterojunction solar cell,Journal of Semiconductors, **36**(2015) 044010/1-8.
- [2] O. Lupan, V.M. Guerin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 211 (2010) 65
- [3] P.K. Samanta, S. Basak, Mater. Lett. 83 (2012) 97-99.
- [4] M. Tao, « Photovoltaics for the 21st century 5», The electrochemical society, USA,2010.
- [5] ColinWood, «Polarization Effects in Semiconductors», Springer, USA, 2007.
- [6] Djicknoum Diouf, «Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière», thèse doctorat, Université de Paris, France, 2010.
- [7] L.Jian, H.Shihua, and H.Lü,Simulation of a high-efficiency silicon-based heterojunction solar cell,Journal of Semiconductors, **36**(2015) 044010/1-8.
- [8] N. Dwivedi, S. Kumar, A. Bisht, K. Patel and S.Sudhakar, Simulation approach for optimization of device structure and thickness of HIT solar cells for to achieve to 27% efficiency. Solar Energy, 88,(2013) 31-41
- [9] Afors-HET, A numerical pc-program for simulation of (thin film) heterojunction solar cells,version 2.0 (open-source on demand), to be distributed for public user.stangl, m. kriegel, m.schmidthahn-meitner-institut berlin (hmi), abteilungsiliziumphotovoltaik, kekulé-str. 5, d-12489 berlin, Germany.
- [10] M. Sharma, S. Kumar, N. Dwivedi, S. Juneja, A.K.Gupta, S. Sudhakar and K. Patel,Optimization of band gap, thickness and carrier concentrations for the development of efficient microcrystalline silicon solar cells:A theoretical approach,SolarEnergy,**97** (2013) 176–185.
- [11] A. Morales-Acevedo, N. Hernández-Como and G. Casados-Cruz,Modeling solar cells:a method for improving their efficiency. Mater Science and Engineering B, 177 (2012)1430-1435.
- [12]M. Izaki and T. Omi, Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction, Applied Physics Letters, 68 (1996) 2439.
- [13]X. Wen, X.Zeng, W. Liao, Q. Lei,S. Yin, An approach for improving the carriers transport properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with efficiency of more than 27%. SolarEnergy, 96 (2013) 168-176.
- [14] W. Jianqiang, G. Hua, Z. Jian, M. Fanyingand Y. Qinghao, Investigation of an a-Si/c-Si interface on a c-Si (P) substrate by simulation. Journal of Semiconductors, **33** (2012) 033001/1-7.

- [15] Simulation of a high-efficiency silicon-based heterojunction solar cell Liu Jian(刘剑), Huang Shihua(黄仕华), and He Lü(何绿)
- [16] . Champory, R., Mandorlo, F., Seassal, C., & Fave, A. (2017). Influence of patterning the TCO layer on the series resistance of thin film HIT solar cells, *EPJ Photovoltaics*, 8, 80101. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2016006>
- [17] Chanta, E, Wongratanaphisan, D., Gardchareon, A., Phadungdhithidhada, S., uankham, P., & Choopun, S. (2015). Effect of ZnO double layer as anti-reflection coating layer in ZnO dye-sensitized solar cells, *Energy Procedia*, 79, 879–884. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.581>
- [18]. Kang, J.-I., Kim, H., Han, C.-Y., Yang, H., Jeon, S.R., Park, B., & Cha, H.-Y. (2018). Enhanced UV absorption of GaN photodiodes with a ZnO quantum dot coating layer, *Optics Express*, 26, 8296–8300. <https://doi.org/10.1364/OE.26.008296>.
- [19]. Zhao, I., Li, H.L., Zhao, C.L., Diao, H.W., & Wang, W.I.(2009). Optimized resistivity of P-type Si substrate for HIT solar cell with Al back surface field by computer simulation, *Solar Energy*, 83, 812–816. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.11.007>.
- [20]. Jian, L., Shihua, H., & Lü, H. (2015). Simulation of a high efficiency silicon-based heterojunction solar cell, *Journal of Semiconductors*, 36, 044010. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/4/044010>.
- [21] Iftiqar, S.M., Lee, Y., Dao, V.A., Kim, S., & Yi, J. (2013). High efficiency heterojunction with intrinsic thin layer solar cell: A short Review. In A. Mendez-Vilas (Ed.), *Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments*. (pp. 440–746), Budazog, Spain: Formatex Research Center.
- [22] Chen, A., & Zhu, K. (2012). Computer simulation of a-Si/c-Si heterojunction solar cell with high conversion efficiency, *Solar Energy*, 86, 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.10.015>.
- [23] Fierro, J.L.G. (2006). *Metal Oxides: Chemistry & Applications*. (p. 182), New York: CRC Press
- [24] N. Jensen, U. Rau, R. M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 2639-2645.
- [25] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa and Y. Kuwano, Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJHIT (artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer). *Japanese Journal of Applied Physics*, 31 (1992) 3518-3522

[26] L. Zhao, C. L. Zhou, H. L. Li, H. W. Diao, W. J. Wang, Role of the work function of transparent Conductive oxide on the performance of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells

studied by computer simulation. *Physica Status Solidi A, Applications and Materials Science*, 2015(2008)1215–1221.

[27] M. Izzi, M. Tucci and L. Serenelli, TCO optimization in Si heterojunction solar cells on p-type wafers with n-SiO<sub>x</sub> emitter, *Energy Procedia*, 84 (2015) 134–140.

[28] L. Zhao, C. L. Zhou, H. L. Li, H.W. Diao and W.J. Wang Design optimization of bifacial HIT solar cells on p-type silicon substrates by simulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92** (2008) 673-681.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé le silicium poreux par la technique d'électrodéposition et nous avons pu d'obtenir les différentes morphologies de silicium poreux (macro, méso et nano poreux), le mécanisme de la formation du silicium poreux est bien expliqué dans ce manuscrit, après nous avons déposé des couches minces du ZnO sur des substrats de silicium et silicium poreux par la même technique utilisant une simple solution contenant le Zinc (Zn).

Nous avons pu de combiner les propriétés optiques du silicium poreux avec celles de l'oxyde de zinc qui a de nombreuses applications, par exemple les émetteurs UV et émission de la lumière bleu. Les nanocomposites de ZnO ont été déposés avec succès sur des substrats de PS. Ces nanocomposites ont été préparées par électrodéposition en utilisant du  $ZnCl_2$  et du KCl dans des conditions optimales. Cette technique présente certains avantages par rapport aux techniques de dépôt physique.

Les nano composites de ZnO obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique. L'étude des propriétés morphologiques et structurales des différents échantillons nous montre que les couches minces du ZnO ont une structure polycristalline avec une structure hexagonale de type Wurtzite. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer les particules de ZnO dans les pores de silicium poreux

La photoluminescence (PL) de ZnO / PS augmente et couvre la plus grande partie du spectre visible. Les images MEB montrent clairement que les particules de ZnO sont entrées dans les pores du silicium poreux malgré le fait que peu de pores de PS n'ont pas été complètement recouverts par les particules de ZnO. En d'autres termes, avec la forte porosité et la faible dimension de la structure de la couche de PS, on peut augmenter la photoluminescence (PL), le décalage du pic bleu dans de PL est possible et facile à obtenir.

Les propriétés électriques et les mesures FTIR ont été étudiées et après nous avons inclus les couches de ZnO electrodeposés obtenues comme couche oxyde transparent conducteur (OTC) dans les cellules à hétéjonctions à base de silicium utilisant le Logiciel Afors –Het pour améliorer les performances de la structure de la cellule solaire

Les hétérojonctions des cellules solaires doivent encore être étudiées. Pour les effets des discontinuités des différentes bandes l'influence des quelques paramètres des couches de l'émetteur et la couche ZnO(OTC) sur les performances des cellules solaires sont étudiés ici en

## CONCLUSION GENERALE

utilisant le programme de simulation AFORS-HET. Nous sommes intéressés dans ce travail particulièrement par l'influence de l'épaisseur, la concentration et le travail de sortie des couches émettrice (Emitteur) et la couche OTC (ZnO), et nous avons étudiés le rôle de chaque couche constituant les cellules solaires à hétéjonction sur les performances de ces cellules. L'effet de l'ajout de la couche tampon a-i-si et de la face arrière P<sup>+</sup>-a-si (BSF) a d'abord été simulé. Un tel ajout améliore la performance des cellules solaires : L'épaisseur de la couche d'émetteur n-a-si: de (~ 5nm) et la concentration du dopage plus élevée ( $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ou plus) améliorent la performance des cellules solaires à hétéjonction. L'inclusion du ZnO(TCO) d'une épaisseur de ~ 80 nm et d'un travail de sortie de 4,0 eV améliorent et renforcent encore la performance des cellules solaires. Avec des conditions optimales des paramètres précédents, les caractéristiques des cellules solaires TCO/n-a-si: H/i-a-si: h/p-c-si/p+ a-si: H/BSF obtenus sont : ( $\eta = 25,62\%$ ,  $V_{co} = 744 \text{ mV}$ ,  $J_{cc} = 42,43 \text{ mA/cm}^2$ , FF: 83,7%).

Comme perspectives à ce travail, nous essayerons d'améliorer les propriétés optiques et électriques de ces couches minces par autre technique de dépôt adéquats et d'utiliser d'autre solution tel que le nitrate de Zinc( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ). Des analyses plus approfondies comme la photoluminescence et le Raman pour nos échantillons sont envisagées

# ANNEXE

**Publications internationales :**

- 
- N.Selmane, A.Cheknane, M.Aillerie, HS.Hilal.

Effect of ZnO-based TCO on the performance of a-Si H (n)/a-Si H (i)/c-Si H (p)/Al BSF (p+)/Al heterojunction solar cells, Environmental Progress & Sustainable Energy, Published online 21 december 2018 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/ep.13114

- N.Selmane, A. Cheknane, N.Gabouze, N.Maloufi, M.Aillerie « Experimental study of optical and electrical properties of ZnO nano composites electrodeposited on n-porous silicon substrate for photovoltaic applications ». E3S Web of Conferences, published online: 07 November 2017, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20172200155>

### **Publication Nationale**

N.Selmane, A. Cheknane, N. Gabouze, N.Maloufi, M.Aillerie. « Morphological and Optical Properties Study of ZnO/Porous Silicon (PS) Nano composites Prepared by electro-deposition Technique, Revue des sciences et sciences de l'ingénieur 6 (1), 17-23

### **Communications**

1. N.Selmane, A. Cheknane, N. Gabouze, N. Maloufi, M.Aillerie.

Experimental study of optical and electrical properties of ZnO nano composites electrodeposited on n-porous silicon substrate for photovoltaic applications International conference on advances in energy systems and environmental engineering. Université de Wroclaw, Poland, 2017

2. N.Selmane, A. Cheknane, N. Gabouze, M. Aillerie.

TCO (ZnO) optimization to improve the performance of Si heterojunction solar cells 5<sup>ème</sup> journée doctorale à l'université de Laghouat ,2018

3. N.Selmane, A. Cheknane, HS Hilal.

Experimental study of optical properties of ZnO nano composites electrodeposited on n porous silicon substrate, 1<sup>er</sup> séminaire national sur le laser solaire et matériaux, université de Loued, 2018

4. N.Selmane, A. Cheknane., M. Aillerie, HS Hilal.

Experimental and simulation study of the influence of TCO(ZnO) deposited electrochemically on (Si ) on the performance of a-SiH(n)/A-Si H(i)/c-Si H(p) AL BSF)(p+)/Al, 4<sup>ème</sup> journée doctorale à l'université de Laghouat, 2017

5. N.Selmane, A. Cheknane. M. Aillerie.

Experimental study of optical properties of ZnO nano composites electrodeposited on n porous silicon substrate, 4<sup>ème</sup> journée doctorale à l'université de Laghouat, 2017



# resumé

**Resumé**

L'objectif de ce présent travail, est d'étudier les propriétés optiques et électriques des nano composites de d'oxyde de zinc (ZnO) par voie électrochimique sur différents substrats tels que n-Si (100) et silicium poreux, Dans la première partie, la réalisation du silicium poreux pour différentes morphologies (macro, méso et nano poreux), le mécanisme de la formation et les condition de préparation ont été bien expliqué dans cette manuscrit, Dans la deuxième partie l'élaboration des nano composites de ZnO /Si utilisant le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) est bien expliqué, la morphologie des couches minces de ZnO ont été étudiée et caractérisées par différentes techniques : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie FTIR, photoluminescence (PL). Les couches minces de ZnO ont été incluses dans les cellules solaires à hétérojonction comme oxyde transparent conducteur (OTC) par simulation utilisant le logiciel Afors HET, et nous avons expliqué le rôle de chaque couche constituant la cellule particulièrement la couche de l'émetteur et la couche OTC et l'influence de quelques paramètres (épaisseur, concentration et travail de sortie) et ces paramètres ont été optimisé pour améliorer les performances de ces cellules,

**Mots clés :** nano composites, ZnO, silicium poreux, électrodéposition, étérojonction, cellule solaire,

## Abstract

The objective of this work is to study the optical and electrical properties of nano-composites of zinc oxide (ZnO) electrochemically on different substrates such as n-Si (100) and porous silicon, In the first part, the realization of porous silicon for different morphologies (macro, meso and nano porous), the mechanism of formation and the conditions of preparation have been well explained in this manuscript, In the second part the elaboration of nano composites of ZnO / Si using zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>) is well explained, the morphology of thin films of ZnO have been studied and characterized by different techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy by infrared, FTIR photoluminescence (PL) ZnO thin films were included in heterojunction solar cells as transparent conductive oxide (OTC) by simulation using the Afors HET software, and we explained the role of each layer constituting the cell especially the emitter layer and the TCO layer and the influence of a some parameters (thickness, concentration and work function) and these parameters have been optimized to improve the performance of these cells,

**Keywords:** nanocomposites. ZnO. porous silicon. electrodenosition. heterojunction. solar cell.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية للمركبات النانوية لأكسيد الزنك بالطريقة الكهروكيميائية على مختلف الأقطاب مثل السيلكون والسيليكون المسامي في الجزء الأول، اعداد السيليكون المسامي باشكاله المختلفة (ماكرو والمتوسط ونانو)، وآلية تشكيلها وشروط اعدادها قد تم شرح بشكل جيد في هذه العمل، في الجزء الثاني تم اعداد المركبات النانوية أكسيد الزنك باستخدام كلوريد الزنك وقد تم شرحا جيدا، وقد تم دراسة مورفولوجية طبقات أكسيد الزنك بعدة تقنيات مختلفة: حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وقد أدرجت الطبقات الرفيعة لأكسيد الزنك في الخلايا الشمسية متعددة الطبقات باعتباره أكسيد موصل شفاف عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج AFORS HET، وشرحنا دور كل طبقة تتشكل منها الخلية وخاصة طبقة الباعث وطبقة أكسيد موصل شفاف التي هي عبارة عن أكسيد الزنك وقد تم دراسة وشرح تأثير بعض المؤثرات (سمك وتركيز ودالة العمل لهذه الطبقات) وقد تم امثلة هذه المؤثرات لتحسين أداء هذه الخلايا.

**الكلمات المفتاحية:** المركبات النانوية، أكسيد الزنك، التوضع الكهروكيميائي، السيلكون المسامي، متعدد الطبقات، الخلايا الشمسية