

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Énergie Matériaux et Télécommunications

**Élaboration de couches minces de ZnO:V transparentes
conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour
applications photovoltaïques**

Par:

Ahmed Abderrahim BENSEKHRIA

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître es Sciences (M.Sc)
en science de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Examineur interne :

Pr. François VIDAL

INRS-EMT, Québec

Examineur externe :

Pr. Françoise MASSINES

PROMES-CNRS, France

Directeur de recherche :

Pr. Mohamed CHAKER

INRS-EMT, Québec

Abstract

Vanadium doped ZnO (ZnO:V) is a promising transparent conductor oxide material (TCO). Up to now, the Indium tin oxide ITO is the most widely used TCO in many applications, but there are ongoing global pushes to replace it because of sustainability (Indium is a rare material) and price concerns. Production costs are not limited to the used materials, their manufacturing costs are becoming very large and they also must be optimized, most of them are operating under vacuum. The pulsed laser deposition PLD is by far the most sophisticated low pressure method, popular for the deposition of oxide semiconductors.

Recently, Atmospheric Pressure Glow Discharges (APGD) have recently attracted much attention, pushed by their potential to rival low-pressure glow discharges and their facilitation of different applications through the replacement of indispensable vacuum systems.

The aim of this master thesis is twofold. Firstly, the optimization of vanadium doped zinc oxide ZnO:V film properties deposited at low pressure for photovoltaic application. Thin films of ZnO:V were deposited by PLD under a variety of growth conditions, the vanadium concentration in the Zn metallic target, the oxygen pressure, the laser fluence, and the substrate temperature were varied to optimize the growth conditions for a higher electric conductivity and a high transmission in the visible region according to the device demand. At optimal conditions, the film shows very low resistivity $\approx 4 \times 10^{-4}$ Ohm·cm and very high optical transmittance in the visible region 80%.

Secondly, The optimization of the deposition process for low-temperature growth of ZnO:V on large area at atmospheric pressure. Another challenge for ZnO:V at these conditions is the deposition uniformity., For that, a novel method of deposition at atmospheric pressure using a dielectric barrier discharge DBD was used, a totally physical method without using liquids or precursors. The challenge in this work is to find the best frequencies combination to get a high sputtering rate of the ZnO:V nanoparticles target and a good deposition uniformity.

Experiments couldn't be accomplished as there were expected due to the recent events regarding COVID-19. A computational study took place and we are able to investigate different DBD configurations with the aim to find a compromise between the power injected and the ion flux to the target, which is a key parameter for a high deposition rate. The optimal configuration in the pulverization zone was found to be the dual frequency discharge RF-5MHz+LF-50kHz biased with a high LF voltage (>600 V). In the deposition zone, adding the LF-5kHz polarization to the BF-50kHz discharge enhances slightly the ion flux to the cathode and it doesn't change the BF-50kHz behavior.

Key words: Pulsation laser deposition PLD; Dielectric barrier discharge DBD; Atmospheric pressure glow discharges (APGD); Transparent conductor oxide TCO; Vanadium doped ZnO.

Résumé

L'oxyde de zinc dopé vanadium est un prometteur oxyde transparent conducteur OTC qui peut se substituer à l'oxyde d'étain indium, ce dernier est actuellement le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque, un matériau très performant pour les électrodes transparentes, mais son coût d'élaboration et sa rareté ont accéléré la recherche de son remplaçant. La plupart des procédés d'élaboration de couches minces fonctionnent à basse pression, ce qui implique un temps d'attente très important pour la mise sous vide et des coûts d'installations très élevés. Le dépôt par ablation laser PLD est la technique sous vide la plus connue pour élaborer des couches de haute qualité cristalline.

Récemment, des systèmes plasmas hors équilibre à pression atmosphérique ont été conçus et exploités pour l'élaboration de couches minces. Nombreux sont les défis qui se présentent dans la voie de l'industrialisation de ces procédés ; la maîtrise des paramètres du dépôt, la stabilité du processus et l'homogénéité de dépôt.

Cette maîtrise vise dans un premier temps l'optimisation des conditions de réalisation des couches minces de ZnO:V par PLD. Plusieurs paramètres ont été étudiés ; la concentration de vanadium dans la cible métallique de zinc, la fluence du laser, la pression de l'oxygène et la température du substrat dans l'optique d'avoir des couches denses avec une bonne transmission dans le domaine du visible et une meilleure conductivité électrique. Aux conditions optimales, La transmission optique dans le visible est de l'ordre de 80% et la résistivité électrique est proche de 10^{-4} Ohm·cm.

Dans un deuxième temps, Un procédé innovant de dépôt contrôlé par barrière diélectrique fonctionnant à pression atmosphérique a été conçu. L'innovation dans ce procédé se caractérise par la séparation du dépôt en deux zones. Le procédé ne fait pas recours aux liquides, ce qui le rend totalement un dépôt par voie physique. Le défi dans cette approche est d'avoir un taux de pulvérisation très élevé tout en assurant un dépôt homogène.

En raison de la pandémie de COVID-19, le travail expérimental n'a pas été effectué dans sa totalité, Une étude d'un modèle 1D de simulation basé sur nos conditions expérimentales a eu lieu. Cette dernière s'est inscrite dans la même optique, avoir une meilleure compréhension de la physique des décharges homogènes et luminescentes utilisées dans le procédé du dépôt. Les simulations montrent que la configuration optimale dans la zone de pulvérisation est la configuration double fréquence RF-5MHz+BF-50kHz polarisée avec une forte tension BF. Dans la zone de dépôt, l'ajout d'une polarisation BF-5 kHz à la décharge 50 kHz augmente légèrement le flux ionique à la cathode et ne modifie pas les caractéristiques de la décharge 50kHz.

Mots clés : Oxyde transparent conducteur OTC. Oxyde de zinc dopé vanadium ZnO:V ; Décharge à barrière diélectrique DBD ; Décharge homogène luminescente à pression atmosphérique APGD ; Dépôt par Laser pulsé PLD

Remerciement

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes respects les plus sincères à mon directeur de recherche Professeur Mohammed CHAKER qui m'a donné cette opportunité en premier lieu pour intégrer son équipe. Je le remercie pour l'environnement du travail qui m'a offert qui pousse à la prise d'initiatives et la confiance en soi. Je le remercie pour son support et son mentorat durant ces deux années.

Je tiens à remercier également Madame Françoise MASSINES, Directrice de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe au laboratoire PROMES-CNRS, de m'avoir encadré, conseillé et surtout soutenu durant la période exceptionnelle du confinement instauré en raison du Covid19.

Un grand merci à mon tuteur durant ma maîtrise, Romain Magnan qui a été remarquable par ses explications, son encadrement formidable et sa pédagogie dans ma formation.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire LAPLACE, une pensée particulière à Mr. Nicolas Naudé qui était admirable par sa disponibilité et son assistance. Merci à toute personne qui a contribué de près ou de loin à ce travail.

Une pensée à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'INRS et au laboratoire PROMES_CNRS : Mouhamed Fatahine, Jeremy, Zineb, Martin, Thameur, Astou, Aminat, Amir, Kirtiman, kehina, Sabeur et Raphael. Merci beaucoup.

Enfin, mes remerciements vont à ma belle découverte dans ce master, mes deux amis membres de l'INRS-Boys qui dégagent la gentillesse et l'humour, Simon et Mustafa Je n'oublierai jamais ce que vous avez fait pour me motiver et pour m'aider. Sachez qu'il n'y a pas de mot pour qualifier mon estime pour vous. Je vous souhaite plein de bonheur dans vos vies.

Table des matières

<i>Etat de l'art et contexte</i>	15
1) Les oxydes transparents conducteurs OTC.....	15
a. Généralités sur les OTC	16
b. Les propriétés optiques des OTC	18
c. Les propriétés électriques des OTC.....	19
2) Etat de l'art sur l'oxyde de zinc dopé et non dopé	21
a. Propriétés de l'oxyde de zinc	21
b. Dopage de ZnO	23
3) Application de ZnO:V.....	24
a. Applications photovoltaïques	24
b. Filtre à onde acoustique	27
c. Détection de gaz	28
d. Réflecteur infrarouge (transparent heat reflector THR)	29
4) Méthodes de dépôt des OTC	30
a. L'ablation laser pulsé PLD.....	32
b. Dépôt par DBD à pression atmosphérique	34
b.1 Généralité sur les DBD à pression atmosphérique	35
b.2 Alimentation de la DBD	38
b.3 Dépôt par DBD	40
b.4 Dépôt par DBD par voie physique	41
5) Objectifs et démarche scientifique	44
<i>II. Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches de ZnO:V élaborées par ablation laser pulsé PLD.....</i>	<i>47</i>
1) L'ablation par laser pulsé (PLD).....	47
2) Méthodes de caractérisation	50
a. Microscope électronique à balayage (MEB)	50
b. La diffraction des rayons X (RDX).....	51
c. La réflectométrie des rayons X (RRX)	54
d. Mesure quatre pointes	55
e. la spectrophotométrie.....	56
f. La spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS)	57
g. Microscopie à force atomique	58

3) Résultats expérimentaux	60
a. Analyse structurale et morphologique	60
b. Caractérisation de surface par microscopie AFM	70
c. Caractérisation optique	72
d. Stœchiométrie des couches minces et degré d'oxydation de vanadium	75
e. Caractérisation électrique	79
f. Conclusion.....	82
<i>III. Résultats des simulations du modèle 1D</i>	<i>85</i>
1) Description du modèle	85
2) La zone 1.....	88
a. L'influence de la tension RF	88
b. Transition du régime RF- α au régime RF- γ	94
c. Décharge double fréquence DF (RF+BF).....	99
d. Synthèse	101
3) La zone 2.....	103
a. Décharge basse fréquence à BF-50kHz	103
b. Décharge double fréquence BF-50kHz + BF-5kHz.....	105
c. Synthèse	107
4) Conclusion	108
<i>IV. Conclusion générale et perspectives.....</i>	<i>110</i>

Listes des figures

Figure 1 : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années (Source: NERL[2])	16
Figure 2 : Les trois états électriques possibles[7].....	17
Figure 3 : Illustration d'un spectre de transmission d'un OTC: λ_{gap} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et λ_{pl} longueur d'onde de plasma d'électron libre[10].....	18
Figure 4: Structure hexagonale Wurzite du ZnO[28]	22
Figure 5 : Diagramme des positions des énergies de certains défauts intrinsèques (DLE) qui émettent dans le visible[32].	23
Figure 6: Structure d'une cellule CIGS.	27
Figure 7 : Intégration de ZnO:V dans les composants SAW avec différentes configurations. A gauche) IDT exposées à l'air. A droite) IDT enterrées dans la couche de ZnO:V.....	28
Figure 8 : Premiers résultats obtenus de la structure ZnO:V/Cu/ZnO:V a) Spectres de transmission et de reflectance b) Spectre de diffraction des rayons X.....	30
Figure 9 : Procédé PLD	32
Figure 10: Différentes géométries des DBD[71].....	36
Figure 11: Développement d'une décharge filamentaire[74]	37
Figure 12: Comportement optique du de la décharge dans l'hélium à 13,56 MHz. A gauche : régime α [79]. A droite : régime γ [80].....	40
Figure 13: Dépôt physique par DBD à pression atmosphérique	42
Figure 14: A) Réacteur PVD à pression atmosphérique monté à PROMES-CNRS. b) Support utilisé pour le dépôt	43
Figure 15 : Schéma de principe du système de dépôt par ablation laser pulsé utilisé à l'INRS-ÉMT (PLD-IPEX)[86].....	48
Figure 16: Principe de la Microscope électronique à balayage[87]	51
Figure 17 : Diffraction des rayons X[88].....	52
Figure 18: Les géométries Bragg-Brentano et l'incidence rasante utilisées[89].....	52
Figure 19: Schéma de la structure hexagonale du ZnO	53
Figure 20: Principe de la mesure quatre pointes[94]	55
Figure 21: Principe de la spectrophotométrie[95]	56
Figure 22: Transmission moyenne	57
Figure 23: Diagramme énergétique de la photo émission[86]	58
Figure 24 : Schéma du fonctionnement de l'AFM[96].....	59
Figure 25: Morphologies de section de couches minces de ZnO:V déposées à 250 °C à gauche) 1 mTorr et à droite) 20 mTorr.	61
Figure 26 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé en V et non dopé.....	62
Figure 27: Taille des cristallites dans le volume des couches déposées à différentes températures à 20 mTorr.....	63
Figure 28: Spectres de diffraction X pour les deux techniques Θ - 2Θ et en incidence rasante (GI) conditions : 20 mTorr et 250°C.....	64

Figure 29: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO:V Déposées à 250° à différentes pressions en incidence rasante (cible Zn:V(3%at)).....	65
Figure 30 : Spectres de DRX en GI des couches déposées à 400° et à 600° C pour différentes pressions	65
Figure 31 : influence de la teneur en vanadium sur la croissance des deux plans en surface	66
Figure 32 : Evolution de la taille du paramètre a	67
Figure 33: Evolution de la taille du paramètre c.....	
Figure 34: Variations des contraintes dans les films pour différentes pressions	68
Figure 35: Variation du rapport c/a pour différentes pressions (cible Zn:V (3%at))	69
Figure 36 : Image AFM en 3D de la couche déposée à 250° C, P _{O2} = 5mTorr	70
Figure 37 : image AFM en 3D de la couche déposée à 600° C, P _{O2} = 20mTorr.....	
Figure 38 : Variation de RMS pour différentes concentrations à 250° C.....	71
Figure 39 : Variation de RMS pour différentes pression O ₂ en fonction de la teneur en vanadium dans la cible	71
Figure 40: Spectres de transmission des couches minces de ZnO et ZnO:V déposées à 250° pour P _{O2} = 20 mTorr.....	73
Figure 41: Spectres de transmission des couches minces de ZnO:V déposées à différentes températures à P _{O2} =20 mTorr.....	74
Figure 42: Spectres de transmission des couches minces de ZnO:V Déposées à différentes pressions à 250°C.....	75
Figure 43: Survol annoté, cible Zn:V (3%), Ts=250° C, P _{O2} =20mTorr.....	76
Figure 44 : Déconvolution du degré d'oxydation du vanadium échantillon	78
Figure 45 : Evolution de la résistivité des couches de ZnO:V pour différentes pressions, à 250°C et 600°C	80
Figure 46 : a) : Variations de ρ , V ⁴⁺ et V ³⁺ en fonction de la température à 5 mTorr. b) : Variations de ρ , V ⁴⁺ et V ³⁺ en fonction de la pression à 250°C.	81
Figure 47 :a) Variations de ρ , et du rapport en fonction de la température à P _{O2} = 5mTorr.....	81
Figure 48: Evolution des densités des particules en fonction de la tension appliquée	89
Figure 49: Distribution axiale de la densité des électrons et des métastable en fonction de la tension appliquée A) à 300 V, B) à 1000V.....	90
Figure 50: cartographie des différents paramètres de la décharge en fonction de la tension appliquée, A gauche, à 300V, A droite : à 1000V, du haut en bas : Champ électrique, la densité électronique, densité des métastables, l'ionisation Penning, l'ionisation directe et la température électronique.....	93
Figure 51: Evolution de la taille de la gaine	95
Figure 52: Évolution de la taille de la gaine en fonction de la tension appliquée.....	96
Figure 53: Evolution de la gaine et les densités des électrons et des ions en fonction de la tension appliquée au maximum du champ électrique.....	97
Figure 54: Evolution du terme source des électrons, le taux d'ionisation directe(en bleu) et l'ionisation Penning (en rouge) dans la gaine en fonction de la tension appliquée, A) à 300V, B) à 1000 V.	98
Figure 55: A) Variation de la puissance injectée moyennées sur toutes les particules en fonction de la tension appliquée. B) Variation du rapport entre la puissance gagnée par les électrons dans la gaine et celle gagnée dans le volume en fonction de la tension appliquée.....	99
Figure 56: Cartographie des variations des paramètres de la décharge RF+BF, A) champ électrique, B) densité électronique, C) densité des métastables, D) l'intensité lumineuse	101

Figure 57 : Variation temporelle de la tension appliquée Vs, la tension du gaz Vg, et le courant de la décharge BF 50KHz 1200V 104

Figure 58 : Cartographie des variations des paramètres de la décharge BF 50kHz 1200 V, A) champ électrique, B) densité électronique, C) densité des métastables, D) la température électronique. 105

Figure 59 : Variation spatio-temporelle de la tension d'une décharge DF BF+BF et la cartographie des variations des paramètres, A) tension de la de la décharge, B) champ électrique, C) densité des électrons, D) densité des métastables, E) l'ionisation Penning, F) l'ionisation directe..... 107

Liste des tableaux

Tableau 1 : Dépôt de ZnO:V en couches minces pour différentes applications. 24

Tableau 2: Principales caractéristiques de la APTD et la APGD [77][75] 38

Tableau 3: Paramètres expérimentaux pour les dépôt par PLD 49

Tableau 4 : Calcul de la densité pour différentes conditions expérimentales pour la cible de Zn:V(1%) ... 69

Tableau 5: Calcul de la densité pour différentes conditions expérimentales pour la cible de Zn:V(3%)..... 69

Tableau 6 : Stœchiométrie des couches déposées à 250°C, cible Zn:V(3%at) 76

Tableau 7 : Stœchiométrie des couches déposées à 20 mTorr, cible Zn:V(3%at) 77

Tableau 8 : Degré d'oxydation du vanadium correspondant à 250°C 78

Tableau 9: Proportion de V³⁺ (V₂O₃) et de V⁴⁺ (VO₂) des couches déposées à 10 mTorr pour différentes températures 79

Tableau 10 : Simulation des réactions chimiques dans la décharge avec leurs coefficients de réaction. .. 88

Tableau 11 : Paramètres des trois configurations étudiées, une décharge RF-γ 850 V, une décharge RF-γ 850 V+ BF 800V et une décharge RF 350 V+ BF 1200V 103

Tableau 12 : Paramètres des deux configurations étudiées, une décharge BF-50 kHz 1200 V et une décharge DF (BF-50 KHz 1200 V +BF-5kHz 500V) 108

Introduction

L'énergie solaire devrait représenter 80% de l'énergie totale produite à la fin de notre siècle à travers le monde afin de faire face aux grands défis de l'espèce humaine, tels que le réchauffement climatique et la demande croissante en énergie verte. Cette dernière impose aux industriels de trouver des solutions économiques, efficaces et écologiques.

La technologie majoritairement répandue dans la fabrication des cellules photovoltaïques et la plus commercialisée à l'heure actuelle repose sur l'industrie de silicium (mono et poly cristallin), une industrie dont le rendement des cellules PV est limité (24,7%) et le coût de fabrication reste très élevé.

Les cellules solaires à base de couches minces CIGS (désigne à la fois l'alliage Cu(In,Ga)Se_2 et la deuxième génération des cellules solaires) émergent dans l'industrie photovoltaïque et révèlent avec elles plusieurs défis liés à l'élaboration et à la performance des couches déposées. La technologie des cellules CIGS nécessite une couche basée sur un oxyde transparent et conducteur OTC en face avant de la cellule, Actuellement, le matériau qui répond parfaitement à ces deux critères: une grande transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique est l'ITO ; l'oxyde d'étain Indium, un matériau très performant pour les électrodes transparentes, mais son coût d'élaboration et la rareté de l'indium ont accéléré la recherche de son remplaçant.

Depuis plusieurs années, l'oxyde de zinc (ZnO) suscite un intérêt important dans des domaines industriels très variés. Il s'agit d'un matériau non toxique pour l'environnement, abondant et dont ses propriétés physico-chimiques dépendent de sa structure cristalline et la méthode de son élaboration. Le dopage de ZnO par différents métaux mène à une amélioration de sa conductivité électrique tout en gardant sa bonne transmission dans le visible. Il peut se faire suivant deux types, de

type n où la conductivité électrique est assurée par les porteurs libres négativement chargés. Ce type est obtenu en utilisant différents dopants B, Al, Ga... etc., ou de type p où la conductivité électrique est assurée par les trous, il se fait en le dopant avec Li, Na, K, Cu, Ag... etc. Ce mode reste loin de la maîtrise puisque le ZnO a une conductivité intrinsèquement de type n .

Le ZnO dopé aluminium s'est manifesté comme un bon candidat pour remplacer l'ITO, avec un faible dopage (1-5 % d'aluminium), des études intensifiées ont montré l'obtention d'une bonne conductivité électrique (10^{-3} - 10^{-4} Ωcm) et une grande transmission dans le visible (>85%). Néanmoins, il présente une mauvaise stabilité thermique et une détérioration très rapide lors de son exposition à l'air. La solution qui a permis de s'affranchir de ce problème d'instabilité était le co-dopage de ZnO:Al avec de cobalt, de chrome et de vanadium. Des chercheurs au laboratoire NERL ont suggéré le vanadium comme un dopant prometteur qui peut prendre la place de l'aluminium en ayant des performances plus stables.

C'est dans ce cadre que ce travail de l'élaboration de couches minces de ZnO:V trouve son sens.

Différents procédés de dépôt peuvent être utilisés afin de déposer le ZnO:V en couches minces. On peut citer les méthodes chimiques basées sur des réactions chimiques et des précurseurs sous forme de liquides, elles restent moins performantes en termes de temps d'élaboration et posent plusieurs problèmes liés à l'environnement et à la sécurité, et les méthodes physiques qui consistent à élaborer des couches minces par évaporation de la matière provenant d'une cible (généralement en phase plasma).

Deux procédés par voie physique ont été utilisés dans cette étude afin d'élaborer des couches minces de ZnO:V, l'ablation laser pulsé PLD à basse pression et un procédé innovant basé sur une DBD double fréquence à pression atmosphérique. La PLD permet d'avoir des couches de haute qualité cristalline, la stœchiométrie en oxygène et le contrôle du dopage. Cette première balise est cruciale car un matériau de base à haute qualité cristalline est nécessaire à toute étude subséquente.

Le dépôt par DBD fonctionnant à pression atmosphérique a été conçu de telle façon à séparer le procédé du dépôt en deux zones. Le procédé ne fait pas recours aux liquides, ce qui le rend totalement un dépôt par voie physique. Jusqu'à présent,

aucuns travaux sur les propriétés électriques et optiques de couches de ZnO:V élaborées à pression atmosphérique n'ont été publiés.

C'est autour de cette optique qu'une approche pluridisciplinaire a été mise en place entre l'institut national de recherche scientifique INRS au Québec (Matériaux et techniques de caractérisation) et le laboratoire PROMES-CNRS en France (expertise dans le domaine de dépôt des couches minces à pression atmosphérique). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un master bidiplômant, une collaboration entre l'Université de Paul Sabatier, Toulouse III en France, et l'Institut national de la recherche scientifique, INRS au Québec.

Dans ce manuscrit, la démarche adoptée pour présenter notre travail de recherche est la suivante :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les oxydes transparents conducteurs OTC, leurs propriétés optiques et électriques, et aux procédés associés à leur élaboration par voie physique, nous présenterons aussi Les caractéristiques et les propriétés de ZnO dopé et non dopé, les applications prometteuses de ZnO:V avec un intérêt particulier à son utilisation comme une électrode transparente dans les cellules photovoltaïques CIGS.

Nous avons réservé une attention particulière aux deux procédés de dépôt utilisés : le dépôt par laser pulsé PLD à basse pression le dépôt par DBD à pression atmosphérique.

Le deuxième chapitre présente la configuration du réacteur PLD basse pression utilisé afin d'élaborer des dépôts de ZnO:V. Bien que les couches de ZnO:V soient très étudiées, ces dépôts n'ont été jamais réalisés avec de faibles dopages de vanadium. Les différentes conditions expérimentales explorées seront exposées. Nous présenterons aussi et discuterons les résultats expérimentaux obtenus des couches de ZnO:V élaborées par PLD.

Dans **le troisième chapitre**, suite à l'épidémie liée au COVID-19, nous n'avons pas pu effectuer des dépôts de ZnO:V à pression atmosphérique et les caractériser. Néanmoins, nous avons pu réaliser des simulations basées sur nos conditions expérimentales qui viennent donner un complément au travail expérimental interrompu. Ainsi, Nous représenterons les résultats des simulations effectuées avec un modèle 1D développé par Professeur Gerjan Hagelaar, LAPLACE, France.

Enfin, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous concluons avec un résumé des travaux réalisés. Nous identifierons aussi les travaux futurs afin d'améliorer les deux procédés de dépôt utilisés et les autres applications prometteuses de ZnO:V élaboré à pression atmosphérique.

Chapitre 1 :

Introduction Générale

Etat de l'art et contexte

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les propriétés des oxydes transparents conducteurs OTC, l'intérêt d'utiliser l'oxyde de zinc dopé vanadium comme un prometteur OTC, ses applications et les techniques de dépôts les plus connus dans le domaine de la recherche fondamentale sur les OTC. Une étude plus détaillée a été menée sur les deux procédés: la PLD à basse pression et la DBD double fréquence à pression atmosphérique, employés pour l'élaboration de couches minces de ZnO:V dans notre étude.

1) Les oxydes transparents conducteurs OTC

Un oxyde transparent conducteur OTC est un matériau qui a une haute transparence optique dans le visible et une bonne conductivité électrique. Pourtant, avoir la transparence implique des grands gaps optiques (supérieurs à 3.3 eV), ce qui rend la création des porteurs libres très difficiles dans ces matériaux, cette antinomie des deux propriétés optiques et électriques donne aux oxydes transparents conducteurs un intérêt particulier dans plusieurs applications en optoélectronique. Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (**ITO**) reste le matériau OTC le plus performant et le plus maîtrisé. L'utilisation de l'ITO peut être perturbée au vu de son prix d'achat très élevé (l'indium est un élément rare sur terre dont ses gisements naturels pourraient être épuisés dans les prochaines cinq années)[1]. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaler ou surpasser les performances de l'ITO.

L'une des utilisations des conducteurs transparents la plus répandue est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux écologiques actuels, la recherche dans l'industrie photovoltaïque s'intensifie. La **figure 1** montre l'évolution du rendement pour différents types de cellules depuis plusieurs décennies. Grâce à des technologies telles que la technologie multi-jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 45 % peuvent être atteints.

L'amélioration des propriétés des oxydes transparents conducteurs OTC est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires CIGS. Cette contribution

permettra éventuellement de répondre à La croissance des besoins énergétiques dans le monde.

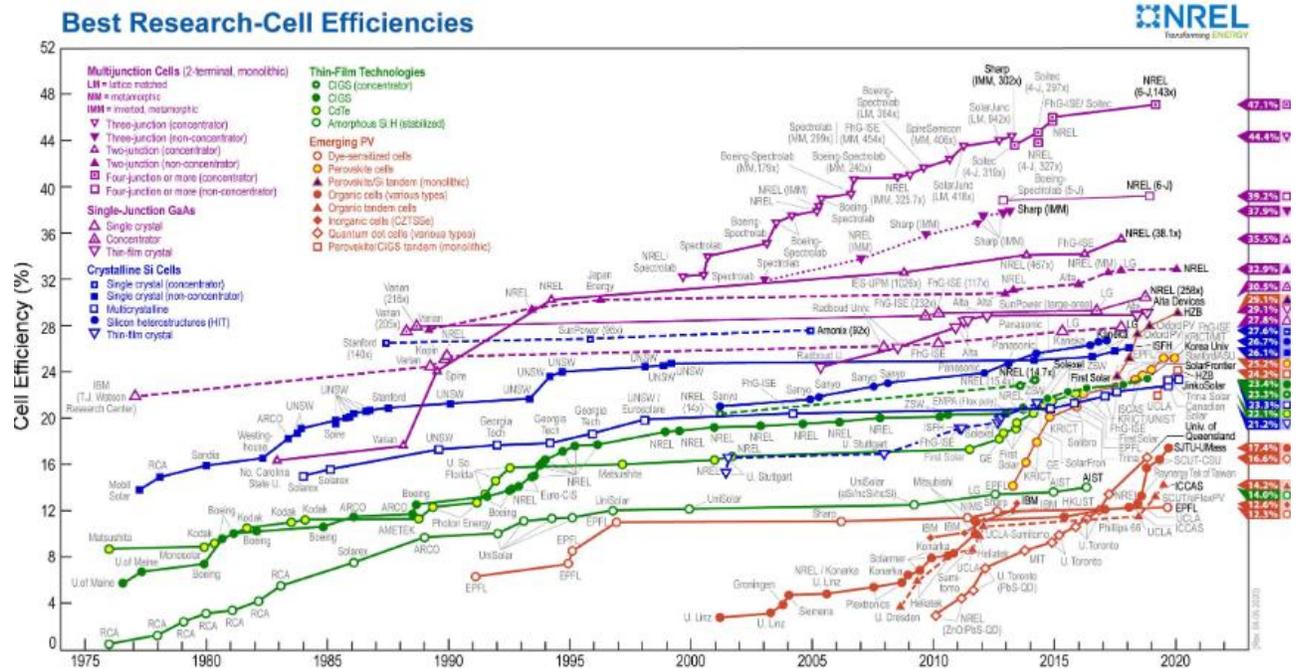


Figure 1 : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années (Source: NERL[2])

a. Généralités sur les OTC

Historiquement, le premier OTC rapporté dans la littérature était l'oxyde de cadmium CdO en 1957[3] suivi par SnO_2 et ZnO . Depuis la dernière décennie, l'utilisation de différents OTC tels que Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , MgIn_2O_4 , $(\text{GaIn})_2\text{O}_3$, $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ est en constante augmentation en raison de la forte demande de l'industrie optoélectronique[4]. De tous ces OTC cités, l'ITO reste le matériau le plus largement utilisé du fait de sa bonne conductivité électrique et sa grande transparence optique[5].

D'après la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur (figure 2). Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, ce qui assure la circulation des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur la BC et BV sont séparées par une bande interdite appelée gap (que nous notons note E_g). Les électrons ne peuvent pas

acquérir les énergies de cette bande. Il faut donc leur fournir de l'énergie pour passer dans la BC. Pour le cas d'un isolant, son gap est très grand même à température ambiante (supérieur généralement à 4 eV) et la BC reste vide [6].

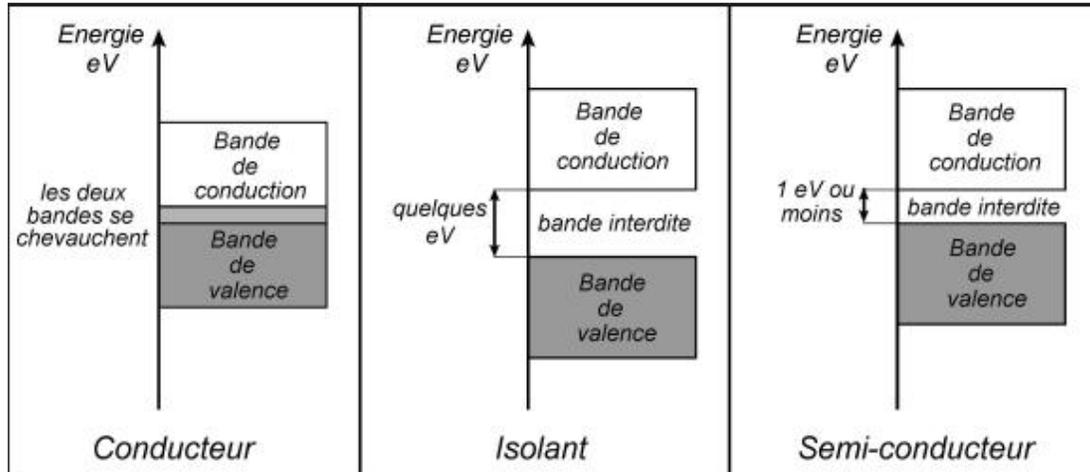


Figure 2 : Les trois états électriques possibles[7]

Un matériau, qui a une haute transparence dans le visible et une faible résistivité, a des propriétés qui se contredisent d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres dans la BC. Les verres sont des matériaux généralement transparents dans le visible. Ils sont des matériaux amorphes, *c'est à dire que* leur structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut pas conduire du courant électrique. Il est alors dit **isolant**. A première vue, l'association des deux propriétés paraît inconcevable. Cependant, les semi-conducteurs qui ont un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ces semi conducteurs permet d'avoir des faibles absorptions. En dopant un semi conducteur, on augmente le nombre d'électrons libres grâce aux impuretés, la conduction électrique est donc améliorée pour en faire un « pseudo métal ».

Le dépôt en couches minces (des couches inférieures à 10 nm) de métaux peut leur attribuer les propriétés des OTC. En effet, des couches de cuivre, d'or et d'argent

peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel peuvent atteindre les performances de l'ITO[8].

b. Les propriétés optiques des OTC

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. On définit la transmission optique comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise dehors cette zone (**figure 3**). A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_{gap}$), les transitions bande à bande entraînent une forte absorption. Les photons incidents qui ont une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la BV ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène est bien décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude[9].

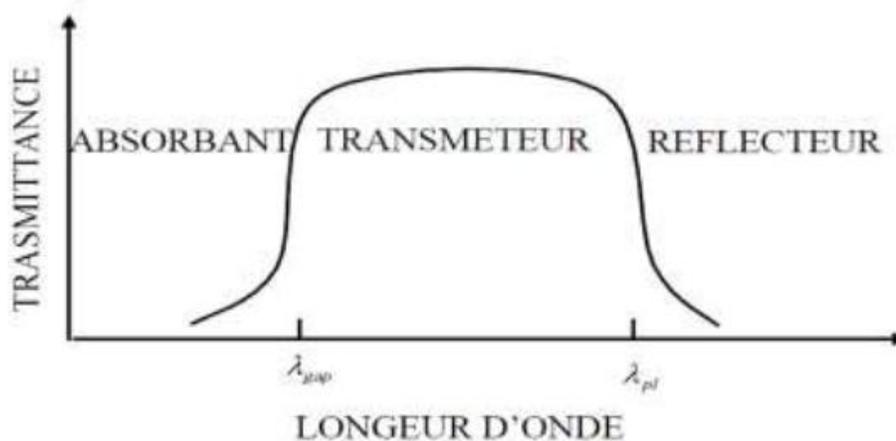


Figure 3 : Illustration d'un spectre de transmission d'un OTC: λ_{gap} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et λ_{pl} longueur d'onde de plasma d'électron libre[10]

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être considérés comme un plasma où leur mouvement est assuré par la composante électrique du champ

électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante

$$\lambda_p = \frac{2\pi * c}{\omega_p} \quad (1)$$

Où : c est la célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption est dû à la présence d'électrons libres dans le matériau et il est dépendant de leur concentration et de leur mobilité[11].

c. Les propriétés électriques des OTC

La physique des semi-conducteurs à grand gap optique décrit parfaitement les propriétés électriques des OTC. La conductivité σ s'exprimant en $S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ est décrite comme le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (équation 2). La résistivité ρ , quant à elle, elle est définie comme l'inverse de la conductivité, elle s'exprime en $\Omega.cm$.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q * n_v * \mu \quad (2)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s . Elle est définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation suivante :

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (3)$$

Dopage n

Pour attribuer aux matériaux semi-conducteurs une bonne conductivité, le dopage assure l'augmentation du nombre de porteurs de charges. Selon le matériau ou le type du dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Ainsi, il engendre une conductivité de type n ou de type p. suivant la BV des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, déterminent la faisabilité d'un dopage. Il existe de nombreux

dopages par substitution du cation. On peut citer le dopage l'oxyde d'indium par de molybdène [12], de titane[13]. Nous notons aussi que le dopage à l'étain donne l'oxyde d'indium dopé étain : L'ITO[14], le matériau le plus utilisé en optoélectronique. Le dopage de l'oxyde de zinc peut se faire avec de nombreux éléments tels que Ga [15], In [16], et Al [17]...etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb [18], Ta [19], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni[20], etc. La liste des dopants n'est pas exhaustive et énormément de travaux sur beaucoup de sortes de dopage sont en cours. Des exemples d'étude sur le co-dopage sont rapportés dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [21].

Tous les dopages cités renforcent le type n des OTC semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie qui chevauche la BC. Ainsi, un grand nombre d'électrons assure la bonne conduction grâce au dopage.

Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore très limité. Comme vu précédemment, les OTC tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n, les calculs théoriques faits confirment cette propriété [22]. Pourtant, depuis quelques années, il y a un intérêt de plus en plus croissant sur les couches minces de OTC de type p en utilisant plusieurs dopages : ZnO:N[23], ZnO:Al-N[24], et le SnO₂:Sb[25] etc... L'avènement de OTC de type p révolutionnera l'industrie optoélectronique.

Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des OTC sont influencés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessous varie en fonction de la concentration des porteurs. Cette fréquence est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v * q^2}{\epsilon_0 * \epsilon_r * m}} \quad (04)$$

A cette fréquence, le coefficient de transmission est égal à celui de la réflexion.

Pour des OTC dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence la valeur de ΔE_g s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = E_g^d - E_g^0 = \frac{\hbar^2}{m^*} (3\pi^2 * n)^{2/3} \quad (05)$$

Avec :

E_g^0 : la valeur du gap du matériau intrinsèque.

E_g^d : la valeur du gap après dopage, soit la valeur extrinsèque Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'effet Moss- Burstein.

\hbar : la constante réduite de Planck.

n : indice de réfraction, lié à la concentration des porteurs et à la fréquence plasma.

m^* : La masse effective de l'électron.

2) Etat de l'art sur l'oxyde de zinc dopé et non dopé

a. Propriétés de l'oxyde de zinc

Le ZnO est un semi-conducteur binaire II-VI de type n à large bande interdite, autour de 3,4 eV, nommé zincite sous sa forme naturelle. Son principal avantage se réside dans son non toxicité et dans son abondance sur terre.

Il se cristallise suivant une structure hexagonale [26], qui est une structure thermodynamiquement stable sous forme des empilements hexagonaux compacts (**figure 4**) ($a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$)[27]. On trouve aussi deux autres structures de ZnO la cubique zinc-blende et la cubique rocksalt (cfc) qui se stabilise à des très hautes pressions.

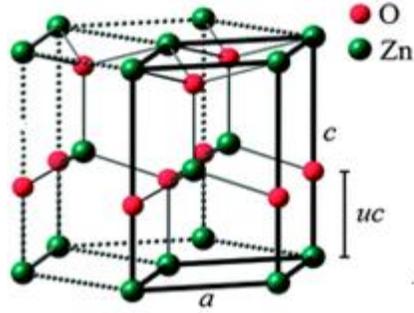


Figure 4: Structure hexagonale Wurzite du ZnO[28]

La structure de la bande électronique de ZnO a été beaucoup étudiée et rapportée dans la littérature[29]. Ce matériau est un semi-conducteur à large gap direct ($\approx 3,4$ eV) [30] à température ambiante ce qui correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet (≈ 380 nm). La conductivité de ZnO à l'état intrinsèque est de type n, cette propriété conductrice est due aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc interstitiels qui peuvent apparaître dans le gap de ce matériau. La concentration des porteurs en électrons de ZnO peut varier entre 10^{15} et 10^{17} . cm^{-3} [31]. Le ZnO possède une très haute transmittance $T \geq 90$ % avec un indice de réfraction qui varie entre 1,8-1,9 [27]. Les défauts intrinsèques ou extrinsèques dans un semiconducteur modifient ses propriétés optiques. Pour identifier la nature des défauts présents dans le matériau du ZnO, la photoluminescence et la cathodoluminescence sont les méthodes les plus utilisées. On observe deux luminescences distinctes: la première est une émission excitonique (appelée NBE near bande emission). À la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'un quantum d'énergie supérieure au gap est l'origine de cette émission. La deuxième luminescence observée est liée à la présence de défauts intrinsèques (appelé DLE (deep level emission) apparaît dans le visible entre 400 et 800 nm. La **figure 5** montre un schéma de diagramme des positions des énergies de certains défauts intrinsèques (DLE) qui sont émises dans le visible.

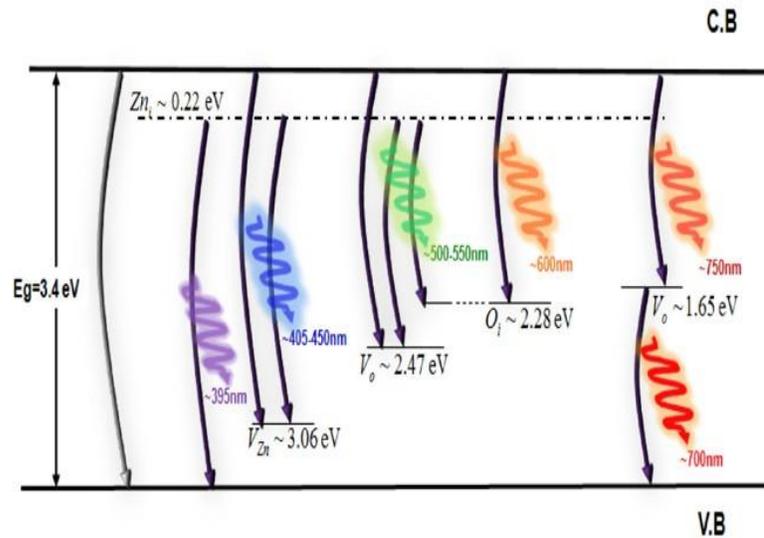


Figure 5 : Diagramme des positions des énergies de certains défauts intrinsèques (DLE) qui émettent dans le visible[32].

b. Dopage de ZnO

L'intégration dans la matrice du ZnO des atomes d'un élément métallique dopant tel que : Al[33], Ga[34], Mg[35][36], Cd[37], Fe[38], Cu[39]... mène à un dopage de type n. les atomes cités viennent substituer partiellement des ions de Zn, ce qui assure la création de niveaux donneurs supplémentaires au sein du gap ajoutés à ceux formés par les défauts intrinsèques. Certains niveaux peuvent même se générer au sein de la bande de conduction. Dans ce cas, le matériau se trouve dans un état dit état de dégénérescence.

Le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) est actuellement le matériau le plus utilisé en couche fenêtre pour les cellules photovoltaïques [40]. En revanche, le problème de l'instabilité thermique et chimique lors de l'exposition prolongée à l'air ambiant a accéléré la recherche du dopant qui pourrait faire face à ce verrou[41][42]. Le dopage en vanadium s'est avéré comme la solution qui permet de s'en affranchir.

Nous présentons dans le tableau 1 les différents travaux effectués et rapportés dans la littérature du dépôt de ZnO:V par voie physique. Nous rapportons la teneur en vanadium dans les couches déposées, la nature du substrat et l'application ciblée.

Dopage en vanadium	Type du substrat	Méthode du dépôt	Application	Réf
5-15 %	Saphir	PLD	Investigation des propriétés magnétiques et électriques	[43]
0-13 %	Quartz	DC sputtering	Investigation des propriétés structurales et optiques	[44]
5-13 %	Saphir	PLD	Investigation des propriétés magnétiques et structurales	[45]
1-5 %	Kapton	RF sputtering	OTC	[46]
0-4 %	Quartz	RF sputtering	OTC	[47]
1,5-3,3 %	Saphir	RF sputtering	OTC	[48]
0-6 %	Quartz	Magnetron	Photoluminescence	[49]

Tableau 1 : Dépôt de ZnO:V en couches minces pour différentes applications.

3) Application de ZnO:V

Les propriétés de ZnO:V démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ce matériau, Une attention particulière sera portée sur l'intégration des couches minces de ZnO:V comme électrode de haut dans les cellules CISG.

a. Applications photovoltaïques

La cellule photovoltaïque est l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit conceptuellement d'un dispositif semi-conducteur qui transforme en énergie électrique l'énergie fournie par le soleil. Le principe du fonctionnement de la cellule photovoltaïque peut se simplifier dans La mise en contact de deux semi-

conducteurs, l'un dopé (p) et l'autre dopé (n) formant une jonction PN. Dans le cas où on l'excite par un rayonnement solaire, cette jonction a un caractère d'une cellule photovoltaïque. Généralement, les cellules photovoltaïques sont constituées d'une couche absorbante de type (p) beaucoup plus épaisse que l'autre couche type (n), cette différence d'épaisseur permet de limiter de la recombinaison entre les électrons et les trous à cause de leurs différentes durées de vie et longueurs de diffusion. La séparation entre les deux jonctions repose sur l'existence d'une région de charge d'espace (RCE), de largeur autour de 500nm répartie de part et d'autre de l'interface sur moins d'un micromètre de large. C'est une région isolante, où se crée un champ électrique intense (plusieurs kV/cm).

On peut distinguer Les cellules photovoltaïques suivant les différents développements technologiques qu'elles ont connus:

La première génération (Silicium monocristallin et poly cristallin) : la technique d'élaboration reste chère et énergivore. Pourtant, elle est la plus utilisée vu que l'industrie du silicium est bien maîtrisée. Cette génération est très sensible aux fluctuations de la température ce qui mène à une dégradation progressive des performances. Le rendement obtenu pour ces cellules est supérieur à 22% [50].

La deuxième génération (Si-amorphe, CdTe et CIGS, technologie de couches minces) : la mauvaise rentabilité de la première génération a ouvert la porte pour la recherche des procédés alternatifs qui utilisent peu de silicium. L'innovation dans les technologies photovoltaïques dites de 2ème génération est le fait d'utiliser moins de matière pour la fabrication des cellules solaires en couches minces tout en gardant l'efficacité des technologies de la première génération. La solution est donc dans des matériaux possédant un fort coefficient d'absorption. Parmi les matériaux ayant cette propriété : Le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe), le Cuivre/Indium/Sélénium(CIS) et Cuivre/Indium/Galium/Sélénium(CIGS). Le processus d'élaboration de ces cellules est moins couteux vu qu'on utilise moins de matière mais reste limité par l'usage des matériaux rares (le cadmium et l'indium).

La troisième génération (Cellule organique et multi-jonctions) : les cellules sont plus fines et plus agiles que les anciennes générations, les semi-conducteurs

organiques sont utilisés dans ces cellules comme le polyacétylène[51]. Cette technologie de cellules est en phase de recherche et de développement dans les laboratoires comme le rendement reste faible (5-7%)[52]. Les cellules à multi jonctions ou appelées aussi cellules Tandem suscite un intérêt croissant comme la juxtaposition de plusieurs semi conducteurs permet d'absorber un spectre plus grand que celui absorbé par une seule cellule et qui permettrait d'obtenir un rendement de 40%[53].

Configuration d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS : La structure de base d'une cellule solaire à couche mince CIGS est représenté dans la **figure 6**. La forte émergence de cette technologie dans le marché photovoltaïque est due à sa performance stable, son fort coefficient d'absorption et le faible cout d'élaboration de couches minces. La configuration la plus connue d'une cellule CIGS est la suivante :

Un substrat: Généralement de verre sodé.

Un contact métallique arrière : Souvent avec le molybdène (Mo).

Une couche absorbante (CIGS): Son épaisseur peut varier de 1 à 3 μm .

Une couche tampon: couche isolante intermédiaire entre la fenêtre optique et la couches absorbante, doit être de type n pour assurer la jonction avec l'absorbeur (ordre d'épaisseur 50 à 100 nm) (matériau standard utilisé CdS).

Une fenêtre optique ou électrode transparente conductrice (OTC): Elle doit combiner les deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transmission optique (ITO ou ZnO dopé n).

Une grille métallique avant: Pour une bonne collecte de courant, on utilise souvent un alliage d'aluminium-nickel (Al-Ni).

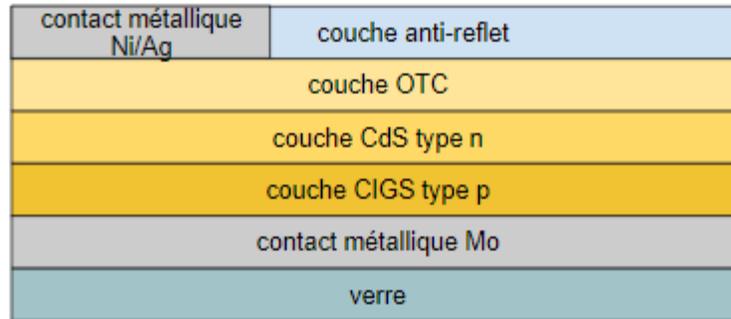


Figure 6: Structure d'une cellule CIGS.

b. Filtre à onde acoustique

La technologie d'ondes acoustiques de surface (en anglais SAW : Surface Acoustic wave device) fait aujourd'hui ses premiers pas dans le monde de la métrologie industrielle.

Les capteurs utilisant cette technologie des ondes acoustique de surface sont en pleine expansion depuis plus d'une décennie et sont utilisés dans de nombreuses applications. Ces capteurs permettent la mesure de différentes grandeurs physiques telles que la pression, la température, la vitesse et le débit. La conception des composants SAW est basée sur des électrodes métalliques interdigitées (en anglais IDT) en surface d'un matériau piézoélectrique dont le rôle est de convertir un signal électrique en vibration mécanique ou l'inverse. La fréquence de résonance du composant est déterminée par les propriétés piézoélectriques du matériau et le motif du transducteur. La propagation de l'onde dans le réseau piézoélectrique dépend de plusieurs paramètres tels que la coupe cristallographique du cristal, les caractéristiques du milieu et la direction de propagation de l'onde. Une variation de ces paramètres cités perturbe l'onde et change ces caractéristiques (vitesse de propagation et l'amplitude). A cette époque, on réalise des substrats piézoélectriques ayant des états de surface très lisses (principalement le quartz et le niobate de lithium LiNbO_3)[54], et récemment l'émergence de l'oxyde de zinc. Une étude menée par Yang et al., a montré que le dopage de ZnO en vanadium améliore d'une façon considérable ses propriétés piézoélectriques en comparaison avec d'autres dopants[55], Sueli Fu et Wang ont pu déposer des couches épitaxiées de

ZnO:V sur SiC avec des meilleurs coefficients piézoélectriques par RF sputtering [56] par rapport au ZnO non dopé[57]. Rui Li et Pavel ont pu avoir une atténuation très faible avec une configuration dont les IDT sont enterrés dans la couche piézoélectrique de ZnO:Ni par rapport à la configuration avec des IDT exposés à l'air[58]. Il serait intéressant de mener une étude qui combine l'efficacité de la structure « burried IDT » et les grandes performances piézoélectriques de ZnO:V (figure 7).

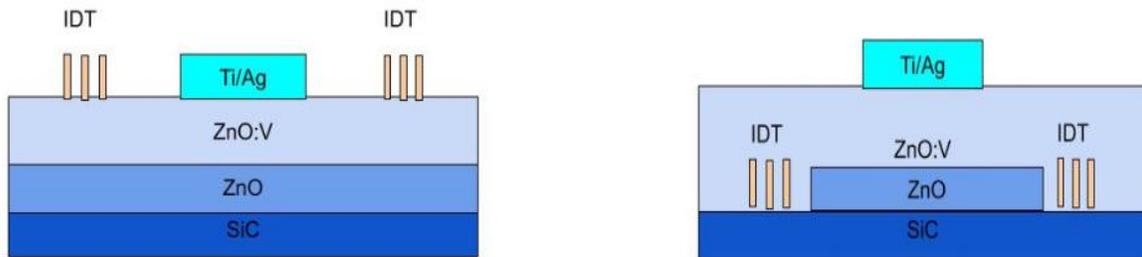


Figure 7 : Intégration de ZnO:V dans les composants SAW avec différentes configurations. A gauche) IDT exposées à l'air. A droite) IDT enterrées dans la couche de ZnO:V.

c. Détection de gaz

Le fonctionnement des capteurs de gaz à base d'un OTC se base sur l'absorption du gaz considéré à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celle-ci. Chaque capteur à base de semi conducteur se distingue par les performances suivantes : la sensibilité, limite de sensibilité, gaz interférents, temps de réponse et le temps de récupération. La molécule absorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. La sensibilité du capteur se définit comme Le rapport entre les résistivités avant et après l'absorption du gaz, le gaz à détecter peut venir seulement perturber les espèces oxygénées sans être adsorbé à la surface, les espèces présentes à la surface perturbent indirectement la résistivité électrique.

Des capteurs de l'éthanol et d'acétone peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de ZnO:V[59][60], leur sensibilité est améliorée grâce au dopage en vanadium. Ces capteurs souffrent d'un grand problème de sélectivité, ce qui les oriente aux applications qui ne demandent pas de grande précision.

d. Réflecteur infrarouge (transparent heat reflector THR)

Un réflecteur des rayonnements infrarouges pour les vitrages à isolation thermique, est un dispositif qui permet d'empêcher l'entrée de chaleur par l'extérieur et d'éviter toutes pertes de chaleur. Les rayonnements infrarouges thermiques qui sont transmis à l'intérieur sont réfléchis par la couche isolante et retransmis à l'intérieur du système. Afin de développer un réflecteur présentant les propriétés optiques nécessaires; le dispositif doit avoir une bonne transmission dans le visible et une grande réflectance dans l'infrarouge. Plusieurs études ont été menées en utilisant différents OTC[61]. La structure la plus utilisée est la structure diélectrique-métal-diélectrique[62]. L'or et l'argent montrent les meilleures performances comme métaux réflecteurs IR. Faute de leurs coûts, le cuivre est apparu comme le meilleur alternatif dont la production est moins coûteuse. L'oxydation de Cu reste le problème majeur qui affecte les performances des THRs lors de la synthèse du dispositif[63]. Nous avons initié une étude de la structure de ZnO:V/Cu/ZnO:V élaborée complètement par PLD. Il serait intéressant de continuer l'étude optique, En effet, il faut continuer à améliorer la transmission dans le visible tout en gardant une bonne réflectance dans l'infrarouge (**figure 8**), les paramètres à optimiser restent les suivants : l'épaisseur de la couche ZnO:V, celle de Cu, et le dopage en vanadium.

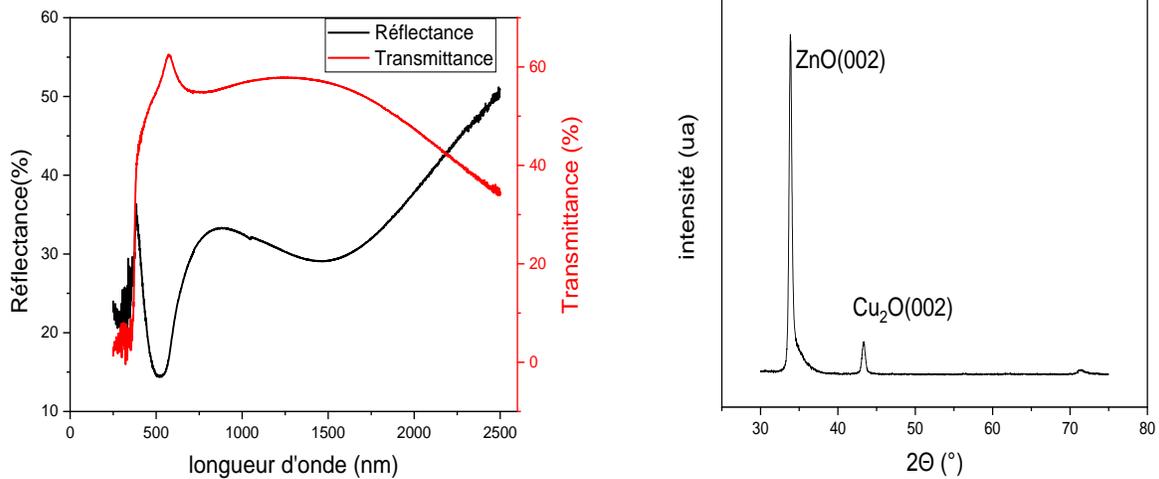


Figure 8 : Premiers résultats obtenus de la structure ZnO:V/Cu/ZnO:V a) Spectres de transmission et de réflectance b) Spectre de diffraction des rayons X.

4) Méthodes de dépôt des OTC

Après avoir détaillé les propriétés optiques et électriques des OTC et leurs applications et l'intérêt d'utiliser un OTC abondant, non toxique et plus stable thermiquement comme l'oxyde de zinc dopé vanadium ZnO:V afin de remplacer l'ITO, nous allons nous pencher sur les techniques de dépôt de ces OTC. En effet, de nombreuses techniques peuvent être utilisées influençant différemment les propriétés des couches déposées. Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'épaisseur a été réduite, déposé sur un autre matériau dit « substrat » de telle sorte qu'elle soit comprise entre quelques couches atomiques et une dizaine de micromètres d'épaisseur (généralement de 10 nm à 10 μm au maximum). Cette couche a des propriétés physico-chimiques différentes par rapport à l'état massif (on dit souvent qu'elle est fonctionnelle).

Les méthodes d'élaboration des OTC sont extrêmement nombreuses. Le dépôt de couches minces peut être effectué soit en phase liquide «bains électrolytiques», en phase vapeur « par voie physique "*physical vapor deposition PVD*" » ou « par voie chimique "*chemical vapor deposition CVD*" », Le revêtement avec les deux techniques en phase vapeur est mince "10μm", ces deux techniques sont les plus utilisées en

comparaison aux techniques par voie liquide, compte tenu des bons résultats d'adhérence, de pureté et de contrôle d'épaisseur.

Dépôt par CVD

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur se base sur le fait de provoquer une réaction chimique qui donne un composé solide en mettant un composé volatile du matériau à déposer en contact soit avec un gaz réactif au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface (fournir de l'énergie à la surface sous forme d'une énergie thermique permet de déclencher la réaction chimique). Les techniques CVD sont très nombreuses, elles se différencient selon la manière dont on fournit l'énergie aux réactions chimiques, les techniques les plus utilisées sont : la CVD assistée par plasma (PECVD), *Rapid thermal CVD* (RTCVD), Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD)... etc.

Les grands inconvénients pour ce mode de dépôt sont : la contamination des couches déposées par les résidus des précurseurs et les températures de la réaction chimique généralement très élevée.

Toutes les techniques citées dans la partie précédente peuvent être utilisées à basse pression qu'à pression atmosphérique.

Dépôt par PVD

Les procédés de dépôt par voie physique regroupent tous les systèmes de dépôt sous vide dont le matériau à déposer est transporté vers le substrat soit par évaporation, soit par pulvérisation ou par toutes autres méthodes non-chimiques. D'une façon générale, le transport du matériau s'effectue en lui donnant la quantité d'énergie cinétique nécessaire à son cheminement vers le substrat basée sur le fonctionnement d'évaporer ou pulvériser une cible de matériau afin de le déposer sur un substrat.

Les procédés PVD globalisent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans l'élaboration d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

1- La création de la phase vapeur, sous forme d'agglomérats d'atomes, d'ions et de molécules.

2- Le transfert de ces espèces vers le substrat.

3- Le dépôt de ces espèces sur le substrat et la croissance de la couche.

L'ablation laser pulsé PLD, que nous avons utilisée pour déposer nos couches de ZnO:V à basse pression, et la décharge à barrière diélectrique DBD double fréquence dont le réacteur a été conçu de telle façon à répondre au défi qui consiste de réaliser un procédé de dépôt purement physique à pression atmosphérique, feront l'objet d'une étude plus détaillée dans ce manuscrit.

a. L'ablation laser pulsé PLD

Le dépôt par ablation laser est mieux connu sous son acronyme anglais PLD (Pulsed Laser Deposition), cette technique consiste à utiliser un laser pulsé afin d'ablater une cible pour déposer le matériau composant la cible sur un substrat. Le montage expérimental de la PLD est détaillé sur la **figure 9**.

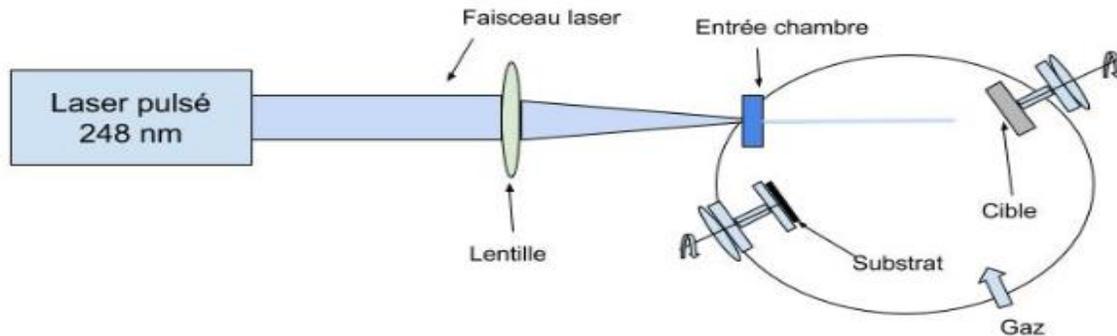


Figure 9 : Procédé PLD

Le fonctionnement de La PLD se base sur le fait d'utiliser un laser pour irradier une cible montée dans une enceinte mise sous vide. A chaque impulsion laser, il y a la formation d'un plasma si l'énergie est suffisante, ce dernier permet de transporter les espèces éjectées qui se déposent sur un substrat placé en face de la cible.

Ce procédé se développe en trois étapes :

- **Interaction laser-matière :** D'abord, les photons sont absorbés par le matériau de la cible, ce qui provoque une élévation rapide de la température au point d'impact. Une couche mince de matière se crée, appelée couche de Knudsen. Ensuite, si la température est très grande par rapport à la capacité du matériau de la cible à diffuser cette énergie, Le seuil d'ablation du matériau est alors atteint et la matière est éjectée.

- **Formation du plasma et son expansion:** La vaporisation de la couche de Knudsen crée une onde de choc qui se propage dans la cible. L'association de la réabsorption du faisceau laser par la vapeur avec le fort taux de collisions au voisinage de la cible engendre la création d'un plasma. Au sein du plasma, il est possible d'observer la formation des clusters d'atomes et de molécules. Durant l'expansion, La densité des espèces composant le plasma décroît rapidement.

- **Croissance des couches minces:** Les particules venant de la cible forment une région très dense où les collisions peuvent entraîner la condensation. Cette dernière peut aussi avoir lieu sur le substrat dans le cas d'un dépôt sous vide. Lorsque le taux de condensation est assez grand, la croissance de la couche peut commencer. L'ablation laser se diffère des autres techniques de dépôt sous vide pour deux raisons, le dépôt se fait d'une façon discontinue et le taux de dépôt par impulsion est élevé.

Paramètre des dépôts par ablation laser

La PLD permet de déposer tous types de matériaux. Le matériau de la cible est déposé différemment selon ses propriétés notamment thermiques et optiques. Si ce dernier a un taux d'absorption plus élevé à la longueur d'onde du laser, plus son taux du dépôt sera important. Aussi, il est plus facile d'ablater un matériau qui a conduit une mauvaise conduction thermique. Le laser joue un rôle très important dans la formation du plasma, sa longueur d'onde et la durée d'impulsion sont notamment deux paramètres majeurs. Dans notre cas, nous utilisons un laser à excimère KrF de longueur d'onde de 248 nm et d'une durée d'impulsion de 25 ns. Il est possible de faire varier d'autres paramètres tels que la fluence, la nature et la pression du gaz au sein de la chambre de dépôt, la température du substrat, et la distance entre la cible et le substrat.

- La **fluence** correspond à la densité énergétique (l'énergie délivrée par unité de surface, en $J \cdot cm^{-2}$). Afin de former un plasma, la fluence doit être supérieure à la fluence du seuil d'ablation du matériau de la cible.

- **la pression au sein de l'enceinte**: Il est possible de contrôler la pression à l'intérieur de l'enceinte et de faire des dépôts sous vide, avec des gaz neutres (ex : He et Ar) ou sous des gaz qui fournissent une atmosphère oxydante (ex : O_2) afin de modifier la morphologie du dépôt. Lorsque la pression de gaz augmente, le plasma est plus confiné, les particules ont moins d'énergie cinétique lorsqu'elles arrivent sur la surface, ce qui entraîne moins de diffusion de particules sur la surface, par conséquent, la couche déposée est poreuse.

- **La température du substrat** peut être contrôlée à l'aide d'un chauffe-substrat pour déposer le matériau à différentes températures et modifier sa phase de cristallinité. Généralement, les matériaux déposés à haute température ont la meilleure structure cristalline.

- **La distance entre la cible et le substrat** : on peut ajuster la distance entre la cible et le substrat afin de modifier le taux de dépôt. Plus le substrat est proche de la cible, plus le taux de dépôt est important. D'une manière générale, la distance cible-substrat rapportée dans la littérature est entre 5 et 7 cm.

Les principaux avantages de la PLD sont la possibilité d'obtenir des couches de haute densité en conservant la stœchiométrie de la cible et une épaisseur contrôlée. Même si son développement industriel reste limité, elle reste la technique la plus utilisée pour la synthèse et la recherche fondamentale de nouveaux matériaux.

Cependant, il existe un problème lié à la PLD qui est la présence des gouttelettes appelées « droplets », ces dernières sont à l'origine de la rugosité des couches déposées et rendent leurs utilisations très limitées dans l'industrie micro-électronique. Elles se présentent lors d'un chauffage local très important de la cible. L'utilisation du laser dit laser femtoseconde s'est manifestée comme une bonne solution pour s'affranchir de ce problème[64][65].

b. Dépôt par DBD à pression atmosphérique

Les plasmas basse pression ont un rôle dominant et bien ancré dans l'élaboration des couches minces, mais le désavantage de ces techniques à basse pression est

qu'elles exigent des systèmes de pompage coûteux. L'intérêt d'opérer à la pression atmosphérique provient du fait qu'il est possible d'effectuer des traitements à grande échelle (un enjeu industriel) avec le faible coût possible.

Récemment le dépôt par plasma à pression atmosphérique est devenu une technique très prometteuse en raison de ces avantages économiques, avec un intérêt croissant pour les décharges homogènes et luminescentes à pression atmosphérique (atmospheric pressure glow discharge APGD) dans les applications du dépôt. Ce mode de procédé nécessite une profonde connaissance des décharges électriques mises en place et les mécanismes physiques et chimiques afin de déterminer la meilleure fenêtre d'opération pour des dépôts à la même qualité de ceux à basse pression.

b.1 Généralité sur les DBD à pression atmosphérique

La physique des plasmas hors équilibre à pression atmosphérique fait actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche. Différents types de plasmas, manifestant des caractéristiques très différentes, peuvent être réalisés à pression atmosphérique en modifiant la forme de l'excitation électrique, la géométrie du réacteur ou celle des électrodes. Actuellement, les décharges à barrière diélectrique (DBD), les torches micro-ondes et les micro-décharges sont les plus étudiées à travers le monde.

Une décharge à barrières diélectriques DBD est un plasma généré entre deux électrodes séparées par un matériau diélectrique. L'ajout d'un diélectrique entre les électrodes métalliques permet d'augmenter le champ électrique sans thermaliser la décharge (sans passage à l'arc, [66]). La mise en place des DBD est relativement simple pour une grande gamme de condition de fonctionnement [67]. L'alimentation alternative est nécessaire pour faire fonctionner la DBD À cause de la présence des diélectriques qui, une fois polarisés, bloque le champ électrique, La fréquence de l'alimentation (période du signal sinusoïdal, triangulaire...etc., où la fréquence de répétition des impulsions électriques) doit être adéquate à l'application. Il existe différentes configurations de décharge à barrières diélectriques qui sont séparées en deux grandes familles [68][69]: les décharges en volume et les décharges de surface [70]. Pour une décharge en volume, le plasma parcourt un espace gazeux entre deux surfaces séparées par un gaz. Les géométries les plus communes sont les décharges

plan-plan, cylindre-cylindre et pointe-plan (**figure 10**). Dans une décharge dite de surface, les électrodes sont situées sur le même diélectrique et la décharge se propage le long de ce diélectrique.

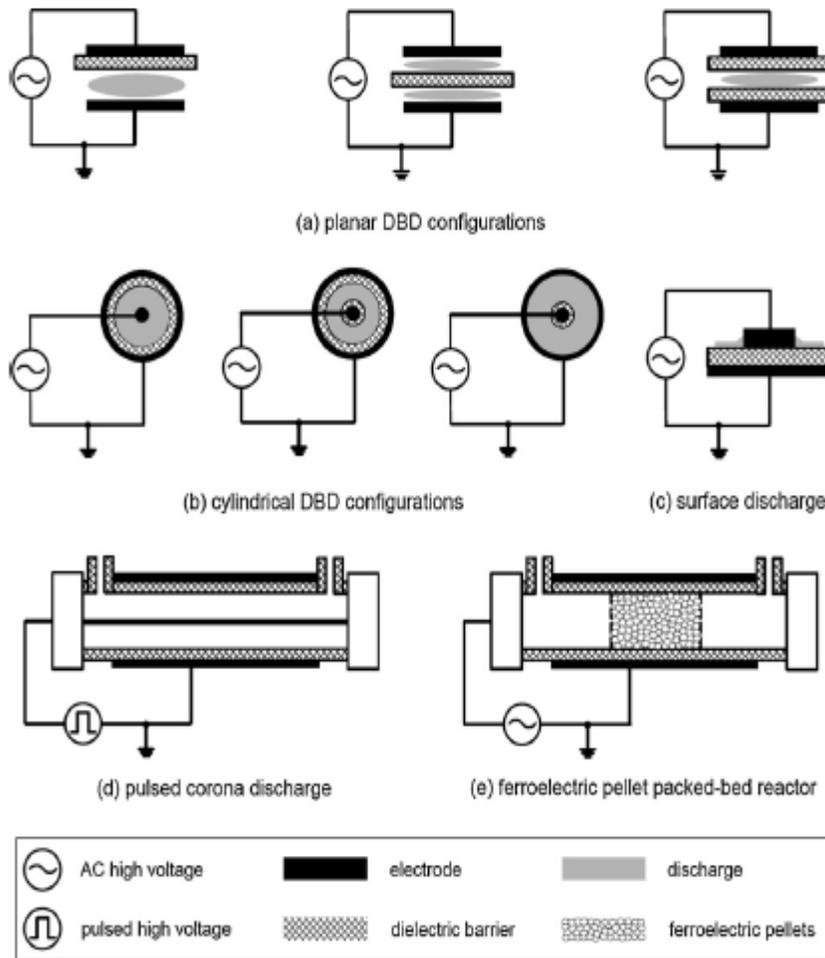


Figure 10: Différentes géométries des DBD[71]

Les DBD en volume peuvent fonctionner suivant deux régimes de décharge: les décharges filamenteuses et les décharges homogènes. La décharge de type filamenteuse est une décharge dite de type streamer (**Figure 11**) ([72]). Le streamer est décrit comme la formation successive de nuage d'ions positifs produits par des avalanches électroniques. La densité de charge positive peut créer un champ électrique du même ordre de grandeur que le champ géométrique appliqué. Des études optiques ont montré qu'une boule d'ionisation traverse par bonds l'espace inter-électrodes. En fait, le plasma génère des photons qui vont ioniser l'espace devant la charge d'espace ionique. Les électrons créés par photo-ionisation

entraînent de nouvelles avalanches électroniques. Ces avalanches vont neutraliser la charge d'espace positive précédente tout en laissant derrière eux une nouvelle zone de charge positive. Ce mode de décharge se fait pour des fortes valeurs du produit pression x distance ($> 1,3 \text{ Pa.m}$) [73]. Il n'est pas adapté pour les applications de dépôt comme la décharge est très localisée et ne permet pas de traiter de grandes surfaces.

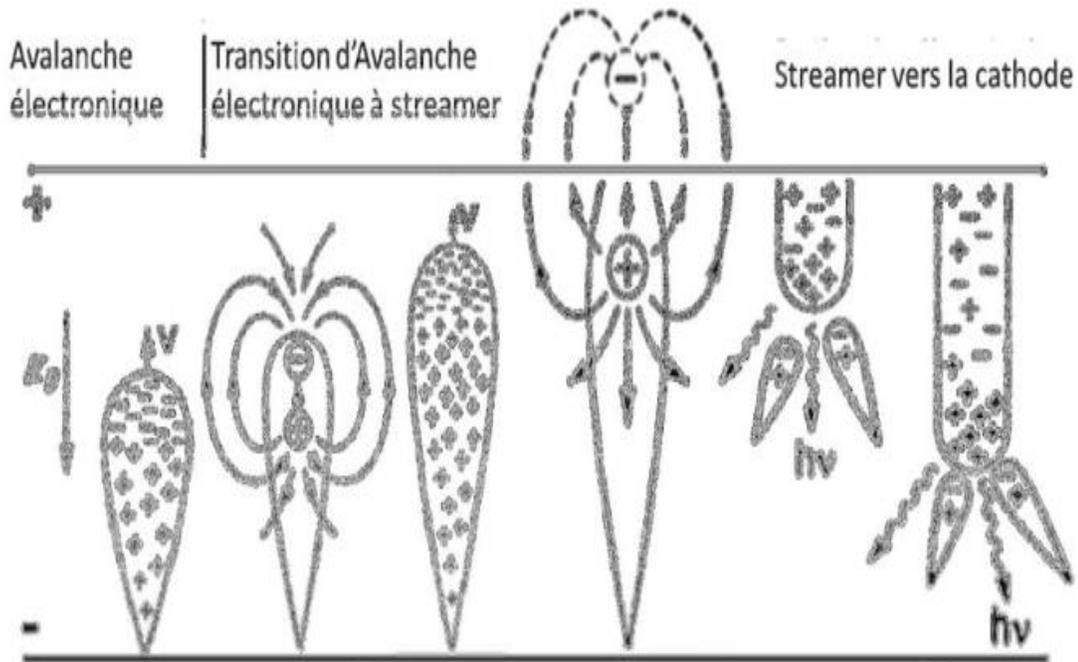


Figure 11: Développement d'une décharge filamenteuse [74]

Il existe deux types de DBD homogène selon le mécanisme de production des électrons secondaires [75]. Dans une DBD homogène de type Townsend (APT Atmospheric Pressure Townsend Discharge), l'émission des électrons secondaires qui maintient la décharge est due à l'impact des ions sur les diélectriques. Une DBD de type glow (APGD Atmospheric Pressure Glow Discharge) est induite par une émission des électrons secondaires par effet Penning (création des ions à partir des métastables) [76]. Ce mode de décharge apparaît dans les DBD pour des faibles produits pression x distance ($< 1,3 \text{ Pa.m}$ pour l'air) [73]. Le **tableau 2** récapitule les principales caractéristiques des deux modes de décharge.

	APTD	APGD
Durée d'allumage	Dizaine de μs	Quelques μs
Densité électronique (cm^{-3})	10^8	10^{10}
Densité métastable (cm^{-3})	10^{13}	10^{10}
Gaz	N2, Air	(He ou Ar)+ Mélange Penning
Fréquence	< 10 kHz	> 1 kHz
Puissance de décharge	$\approx 1 \text{ (W.cm}^{-3}\text{)}$	< 1 (W.cm^{-3})

Tableau 2: Principales caractéristiques de la APTD et la APGD [77][75]

Dans la suite de cette étude, seule la décharge de type homogène Glow sera considérée.

b.2 Alimentation de la DBD

Comme décrit précédemment, l'ionisation des gaz se fait par le transfert d'énergie entre les électrons dans un champ électromagnétique excitateur et les particules du gaz. La plupart des générateurs fonctionnent en courant alternatif, suivant la fréquence d'excitations du courant appliqué. On différencie trois types de plasmas :

- **Les plasmas basses fréquences BF (10-450 kHz):** Pour lesquels les ions et les électrons suivent les variations du champ électrique.

- **Les plasmas radio fréquence RF** (1 MHz-0,5 GHz): Pour lesquels les ions les plus lourds sont figés et ne suivent les variations de polarité, ils « voient » que le champ électrique moyen, alors que les électrons oscillent.

- **Les plasmas hyperfréquence ou micro-onde** (500 MHz-quelques GHz): Pour lesquels les ions et électrons sont figés dans le plasma.

Des fréquences faibles du courant alternatif permettent d'avoir une énergie ionique élevée et par conséquent, un bombardement ionique important vers les électrodes polarisées. Ce fort flux ionique peut être utilisé dans la gravure ou dans la pulvérisation. D'autre part, une haute fréquence entraîne une augmentation de la densité électronique.

Les décharges RF fonctionnent suivant deux modes (alpha α et gamma γ)[78]. Ces deux modes dépendent principalement des mécanismes d'ionisations mis en jeu dans la décharge.

Mode α (ionisation en volume): c'est le régime observé généralement dans les décharges capacitives. Dans le volume du plasma, les électrons sont faiblement accélérés puisque le champ électrique est faible. La valeur du champ local est définie par les pertes aux parois. Il s'ajuste pour que les électrons aient l'énergie suffisante pour compenser leurs pertes aux parois ou par recombinaison ce qui permet à la décharge de se maintenir. Les électrons du volume sont accélérés par les oscillations des gaines (chauffage stochastique). L'extension de la gaine pousse les électrons vers le volume du plasma. Le profil de l'émission lumineuse est maximum près de l'interface plasma-gaine, mais il diminue en se dirigeant vers les parois tout comme vers le volume de la décharge [79][78].

Mode γ : Le fonctionnement du régime γ est basé sur les électrons secondaires émis à partir de collisions à l'interface gaz-solide. Pour des tensions très grandes, l'accélération des ions dans les gaines conduit à une augmentation significative de l'émission d'électron secondaire qui devient le mécanisme dominant. Le mode γ est alors atteint et l'ionisation se produit principalement dans les gaines. La distribution spatiale observée de la luminosité en régime γ est caractérisée par un maximum d'intensité dans la gaine et elle est beaucoup plus étroite qu'en régime α . la **figure 12** montre le comportement optique d'une décharge He dans les deux régimes.

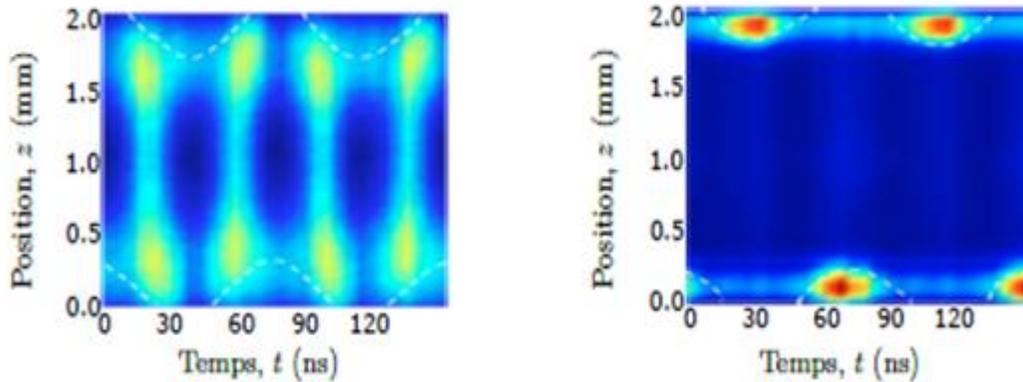


Figure 12: Comportement optique de la décharge dans l'hélium à 13,56 MHz. A gauche : régime α [79]. A droite : régime γ [80].

b.3 Dépôt par DBD

Le dépôt chimique en phase gazeuse à pression atmosphérique PEVCD est la technique la plus rapportée dans littérature pour la configuration DBD, avec un intérêt particulier à l'oxyde de silicium (SiO_2) qui reste le matériau le plus étudié[74][81].

Des travaux précédents ont montré la faisabilité de dépôt de couches minces antireflets et passivantes de nitrure de silicium denses et homogènes à pression atmosphérique à partir d'une excitation sinusoïdale à 50 kHz en mélange $\text{Ar}/\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ [74]. Bazinettes et al. ont réussi à déposer des couches de nitrure de silicium en utilisant différents régimes de décharge (GDBD, RF-DBD et la nano-second repetitive pulsed DBD « NRP-DBD »)[82].

Une autre solution qui s'avère efficace pour le dépôt avec une DBD à pression atmosphérique de couches homogènes sous forme d'un nanocomposite, est la modulation en fréquences appelée FSK (Frequency-shift keying)[83]. Cette modulation a pour but de faire alterner deux fréquences en choisissant la durée d'application de chacune ainsi que la fréquence de répétition. Quelles que soient les NPs à déposer, une fréquence faible de l'ordre du kHz doit être appliquée pour que les NPs puissent se déposer, et suivant le précurseur utilisé, une fréquence plus

importante doit être considérée. Grâce à cette modulation, il est possible de contrôler d'une façon indépendante le dépôt des NPs de celui de la matrice pour former un nanocomposite. Paul Brunet et al. ont réussi à déposer des couches homogènes de TiO_2 en utilisant la technique FSK (les NPs de TiO_2 ont été mises en suspension dans un mélange Ar/Isopropanol/ TiO_2)[84]. Fanelli *et al.* ont pu élaborer des couches super-hydrophobes à partir de NPs de ZnO utilisées dans une matrice organique[85].

Tous les dépôts déjà cités à pression atmosphérique sont répertoriés dans la grande famille des dépôts faits par CVD assistée par plasma (PECVD). Dans notre projet, le défi qui se pose consiste à élaborer des couches minces de ZnO:V par un procédé purement physique PVD, sans utiliser des liquides en suspension ou de précurseurs. Le principal verrou à soulever dans cette approche reste le faible taux de pulvérisation. Un réacteur basé sur ce concept innovant a été conçu et monté au laboratoire PROMES-CNRS.

b.4 Dépôt par DBD par voie physique

L'originalité de notre étude consiste à associer plusieurs fréquences en séparant le dépôt en deux zones de décharge isolées par un volume de transport des NPs pulvérisés, Le schéma de la **figure 13** symbolise un dépôt de PVD à pression atmosphérique. Les zones 1 et 2 correspondent aux zones montées au sein du laboratoire. A notre connaissance, cette association des fréquences dans le même réacteur DBD en configuration plan/plan (**figure 14A**) n'a jamais été étudiée.

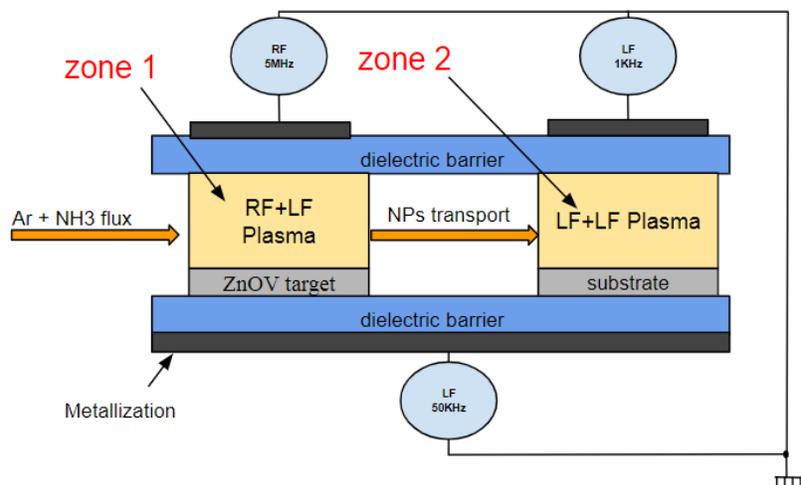


Figure 13: Dépôt physique par DBD à pression atmosphérique

La 1^{ère} zone correspond à la zone de pulvérisation, la décharge est alimentée par une source radiofréquence RF qui assure un plasma dense et puissant avec une forte densité électronique, et par la basse fréquence BF (low frequency LF) qui permet de contrôler le flux ionique vers la cible de ZnO:V. Un modèle numérique basé sur nos conditions expérimentales développé par Professeur Hagellar, LAPLACE Toulouse a permis de trouver le couple (fréquence, tension) pour les deux sources d'alimentation afin d'avoir un bon compromis entre la puissance injectée et le flux ionique à la cible (une décharge avec une puissance raisonnable qui ne fait pas chauffer trop notre support fait de polymère, **figure 14.B**).

La 2^{ème} zone est la zone du dépôt, l'objectif principal est de réussir à avoir un taux de dépôt très élevé avec une décharge double fréquence BF+BF tout en ayant un dépôt homogène. L'existence de la basse fréquence 50 kHz dans la deuxième zone (l'électrode alimentée par la 50 kHz est partagée dans les deux zones) permet de garder la charge électrique des NPs de ZnO:V gagnée dans la première zone. La basse fréquence 1kHz a été choisie en se basant sur des précédents travaux expérimentaux qui ont montré que le dépôt était efficace qu'avec des fréquences inférieures à 10 kHz.

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de matériaux est envisageable dont le dopage dans la cible reste contrôlable.

- Méthode simple sans faire appel aux précurseurs sous forme de liquides.
- Possibilité de faire du dépôt sur des grandes surfaces ($>1\text{cm}^2$).
- Elaboration des couches avec la bonne stœchiométrie (contaminées par les résidus des précurseurs dans le cas de la CVD à pression atmosphérique).
- Facilité de l'alimentation électrique des réacteurs de ce type.

Ce procédé a toutefois des inconvénients qui sont dus au faible taux de pulvérisation qui se traduit par un temps du dépôt important, et de l'uniformité du dépôt très limitée.

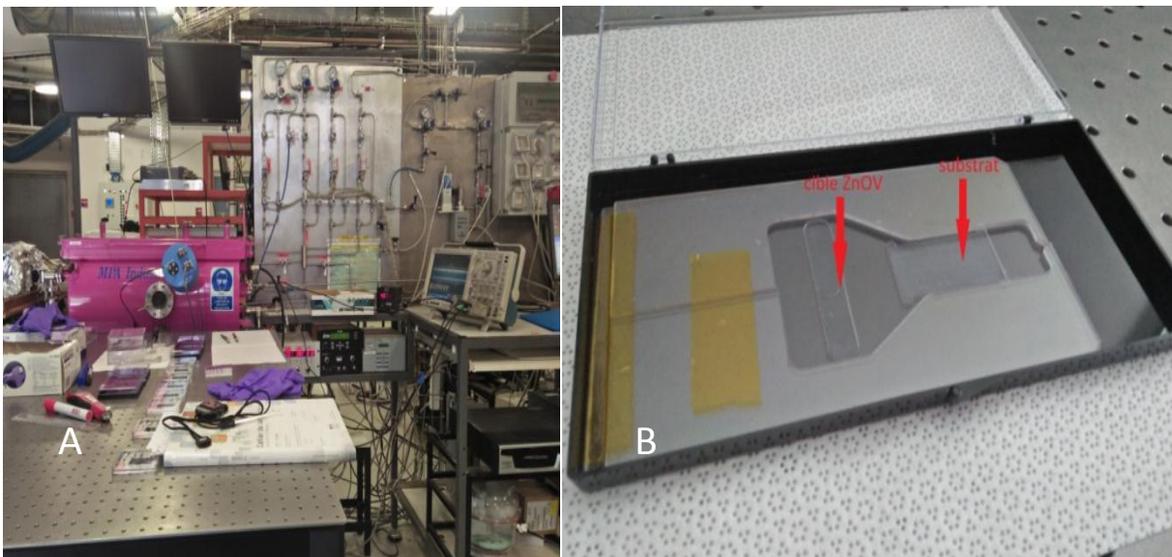


Figure 14: A) Réacteur PVD à pression atmosphérique monté à PROMES-CNRS. B) Support utilisé pour le dépôt

5) Objectifs et démarche scientifique

L'objectif de ce travail consiste à élaborer des couches minces de ZnO:V par deux techniques purement physiques PVD à basse pression et à pression atmosphérique.

A basse pression, nous avons utilisé la technique PLD, Le choix de ce procédé est justifié par des raisons liées à la haute qualité cristalline des couches déposées fournie par cette technique et la possibilité de contrôler la teneur en vanadium ($0 < x < 0.03$) dans nos couches pour définir les conditions optimales de leur élaboration dans l'optique de les intégrer dans une cellule photovoltaïque CIGS.

Le chapitre 2 qui suit cette introduction détaillera le dépôt par PLD, les méthodes de caractérisations structurales, électriques et optiques des couches déposées, et les résultats obtenus. L'objectif est de corréler les paramètres du dépôt par PLD avec les propriétés optoélectroniques des couches de ZnO:V. Tous les dépôts et leurs caractérisations sont réalisés au laboratoire LMN à l'INRS-EMT.

A pression atmosphérique, nous avons opté pour une approche originale qui consiste à étudier l'effet de l'association de plusieurs fréquences sur le dépôt de couches minces de ZnO:V par voie physique dans un même mélange gazeux et dans une même configuration. Les décharges mises en place sont contrôlées par barrière diélectrique avec une configuration plan/plan, adaptées pour développer ce type de procédé et compatibles avec un traitement en continu de très grandes surfaces (non envisageables à basse pression). Pour le gaz, nous avons utilisé pour le mélange Penning Ar-NH₃, convenable pour mettre en place des décharges homogènes à basse fréquence et en radiofréquence.

En raison des circonstances exceptionnelles résultant de l'épidémie liée au COVID-19, mon séjour à Perpignan a coïncidé avec le confinement instauré en France, ce qui nous a empêché d'entamer le travail expérimental. Néanmoins, nous avons pu réaliser des simulations en utilisant un modèle numérique 1D et basé sur nos conditions expérimentales. Ces simulations viennent donner un complément au travail expérimental prévu et de nous permettre de bien comprendre la physique des

décharges mises en œuvre, tester différentes configurations possibles et les comparer en terme d'efficacité.

Le chapitre 3 abordera les résultats des simulations effectuées. Nous détaillerons l'effet de la tension RF sur une décharge RF-5MHz seule, les paramètres qui déterminent la transition du régime α au régime γ de la décharge RF, et l'intérêt de l'ajout d'une BF à une décharge RF-5MHz et à une décharge BF-50kHz.

Chapitre 2 :

Etude des propriétés structurales,
optiques et électriques des couches
de ZnO:V élaborées par ablation
laser pulsé PLD

II. Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches de ZnO:V élaborées par ablation laser pulsé PLD

Dans un premier temps, nous allons décrire dans ce deuxième chapitre la technique PLD utilisée pour élaborer nos premières couches de ZnO:V, cette description sera suivie par une présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées.

Dans un second temps, nous comptons étudier l'effet des différents paramètres du dépôt; la teneur en vanadium dans la cible métallique de Zn, la pression O_2 , et la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches déposées.

1) L'ablation par laser pulsé (PLD)

Principe : L'ablation par laser pulsé consiste à focaliser un laser sur une cible fixée de quelques centimètres du substrat, Il s'agit d'une technique polyvalente qui permet d'élaborer des matériaux d'une grande pureté. Son avantage principal se réalise dans sa capacité de déposer des couches avec une stœchiométrie contrôlée.

L'inconvénient majeur qui limite l'industrialisation de la technique de dépôt par ablation laser réside dans l'éjection des particules de grandes tailles qui proviennent de la cible lorsque le laser est absorbé profondément dans la cible. Par ailleurs, il a été démontré que la présence de ces « droplets » peut être minimisée par l'utilisation des lasers femtoseconde. D'autres paramètres peuvent être optimisés afin de limiter l'existence des ces droplets dans les couches déposées tels que la fluence du laser, l'état de surface de la cible, et la mise en rotation de la cible, etc...

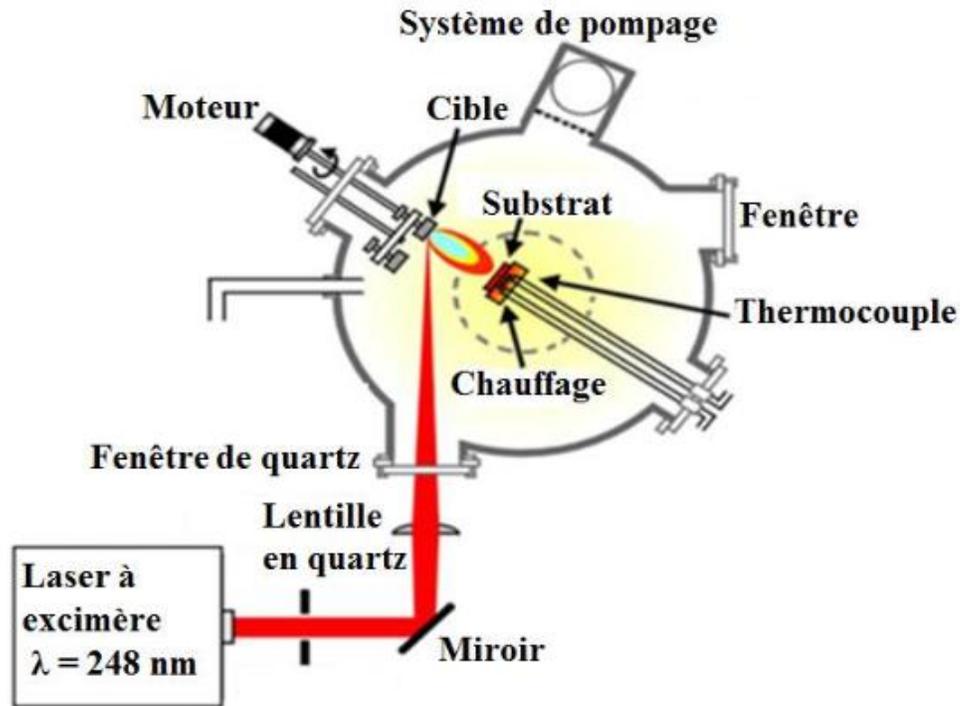


Figure 15 : Schéma de principe du système de dépôt par ablation laser pulsé utilisé à l'INRS-ÉMT (PLD-IPEX)[86].

Les différents paramètres qui influent sur le dépôt et ses propriétés sont les suivants : L'énergie, la fluence et la fréquence du laser, La température du substrat, L'état de la surface du substrat et ses orientations, La rugosité, le coefficient d'absorption du matériau de la cible, La pression dans l'enceinte, La distance cible-substrat.

Conditions expérimentales

Dans le cadre de cette étude, la source laser utilisée est un laser à gaz excimer (fluorure de krypton: KrF*) pulsé, générant des impulsions de durée τ égale à 25 ns. L'interaction du laser avec la cible produit des espèces éjectées qui ont une énergie cinétique très élevée, le laser est caractérisé par la longueur d'onde très courte des photons émis (248 nm), Il est focalisé par une lentille (longueur focale : 68 cm) sur la cible avec une fréquence f égale à 20 Hz.

Les cibles de Zn métalliques utilisées (diamètre = 2.5 cm pouce et épaisseur = 5 mm avec différentes concentrations en vanadium; 0, 1, et 3 %) sont toutes commerciales. Pour être en mesure de vaporiser la cible, la fluence du laser (rapport entre l'énergie

et la surface de la tache laser) doit être supérieure à l'énergie seuil d'ablation du matériau de la cible; généralement, elle est dans l'intervalle 1–7 J.cm⁻². Dans le cas d'un laser d'impulsion nanoseconde, la densité de puissance du laser est de l'ordre de ≈10⁸ W.cm⁻². L'énergie du laser par impulsion rapportée à la surface S du laser au niveau de la cible, nous a permis de calculer la fluence Φ du laser au niveau de la cible à partir de l'équation :

$$\Phi(W * cm^{-2}) = \frac{\text{Energie par impulsion (W)}}{\text{surface (cm}^2\text{)}} \quad (1)$$

La valeur de la fluence utilisée dans cette étude a été estimée à 2.2x10⁸ W/cm². Ceci correspond à une énergie de 64 mJ/impulsion au niveau de la cible. Afin d'assurer une ablation uniforme de la cible, cette dernière est mise en mouvement (translation et rotation) au cours du dépôt. Les dépôts ont été réalisés sous différentes pressions d'oxygène et sur deux types de substrats ; Al₂O₃ amorphe et le silicium (100) afin de faciliter les caractérisations futures. Enfin, le porte-substrat, aussi mis en mouvement de rotation pour homogénéiser le dépôt, a été placé à 6,5 cm de la cible, Le porte-substrat contient aussi un élément chauffant qui permet de chauffer le substrat jusqu'à 800 °C. Les substrats ont été nettoyés dans un bain ultrasonique à l'aide de l'acétone puis avec de l'IPA pendant une durée de 5 minutes, et enfin séchés avec un jet du gaz d'azote. Chaque dépôt s'effectue dans une durée de 30 minutes, suffisantes pour réaliser des couches dont leurs épaisseurs sont aux alentours de 200nm. Nous récapitulons dans ce tableau nos différents paramètres expérimentaux :

Paramètres expérimentaux	
Laser	KrF 248 nm 25 ns
Fluence	4 J/cm ²
Fréquence du laser	20 Hz
Distance cible-substrat	6,5 cm
pression O ₂	1, 5,10 et 20 mTorr
Température du substrat	20, 250, 400 et 600 °C

Tableau 3: Parametres experimentaux pour les dépôt par PLD

2) Méthodes de caractérisation

Pour analyser les propriétés structurales, morphologiques de nos couches déposées, nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes : la Microscopie électronique à balayage (MEB), la Diffraction par Rayons X (DRX), La réflectométrie des rayons X (RRX), et la microscopie à force atomique (AFM). La méthode de quatre pointes a été utilisée pour les mesures des propriétés électriques des couches minces, la spectrophotométrie, quant à elle, nous a permis d'analyser les propriétés optiques. La spectrométrie photo électronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour l'analyse compositionnelle des couches.

a. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'étudier la morphologie de nos couches minces de ZnO:V, des analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à faisceau d'électrons. Cette technique de caractérisation est très populaire grâce à son analyse non destructive. Par ailleurs, le principe de cette analyse est basé sur la détection des rayonnements émis par l'échantillon sous l'impact d'un faisceau monocinétique d'électrons qui balaye sa surface.

Généralement, les principaux signaux employés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie (**figure 16**).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par la désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à sa ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon.

Les images MEB des échantillons étudiés dans cette étude ont été obtenues principalement avec l'aide du microscope Jeol JSM-6300F de l'INRS-EMT.

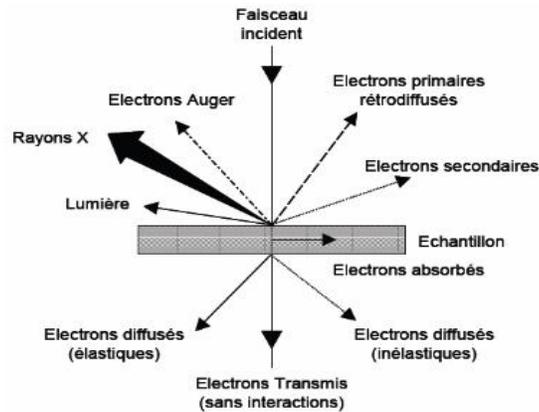


Figure 16: Principe de la Microscopie électronique à balayage[87]

b. La diffraction des rayons X (RDX)

Le principe de la diffraction des rayons X DRX est basé sur la diffraction des rayons X sur la matière à analyser. Ces rayons X sont générés à partir d'un bombardement de la surface d'une électrode souvent à la base du cuivre (le plus utilisé vu sa forte fluorescence) par un faisceau d'électrons de hautes tensions généré par un filament. Les interférences des rayons diffusés (Leur longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques de quelques Å) vont être alternativement constructives ou destructives. La condition de diffraction n'est satisfaite que dans le cas où ces interférences sont constructives. Cette diffraction est décrite par la relation de Bragg :

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

λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (en Å) qui correspond à la raie $K\alpha$ dans le cas du cuivre (1.5406 Å), θ représente le demi-angle de déviation (en rad) et d_{hkl} correspond à la distance inter-réticulaire (en Å) entre deux plans cristallographiques successifs aux indices h, k, l de Miller (**figure 17**).

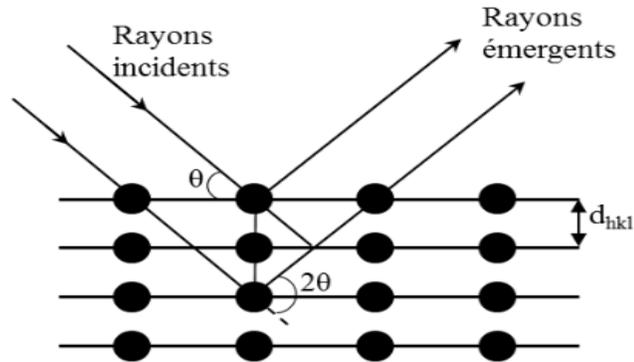


Figure 17 : Diffraction des rayons X[88]

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées suivant deux géométries différentes (**figure 18**): la géométrie ω - 2θ (incidence rasante, en anglais grazing incident GI) et la géométrie θ - 2θ (Bragg-Brentano). La GI est une technique qui permet de déterminer la distribution des différentes phases cristallines qui composent la surface d'une couche, et ceci se fait en variant la pénétration des rayons X avec l'angle d'incidence ω , nos mesures ont été effectuées avec un angle d'incidence de $0,5^\circ$. La géométrie θ - 2θ est le montage le plus courant et elle permet de récolter plus d'intensité. Le plan d'échantillon fait un angle θ tandis que celui du détecteur fait 2θ . Les spectres de diffraction vont être utilisés pour identifier nos couches analysées et déterminer les différents paramètres de maille de leur structure cristalline.

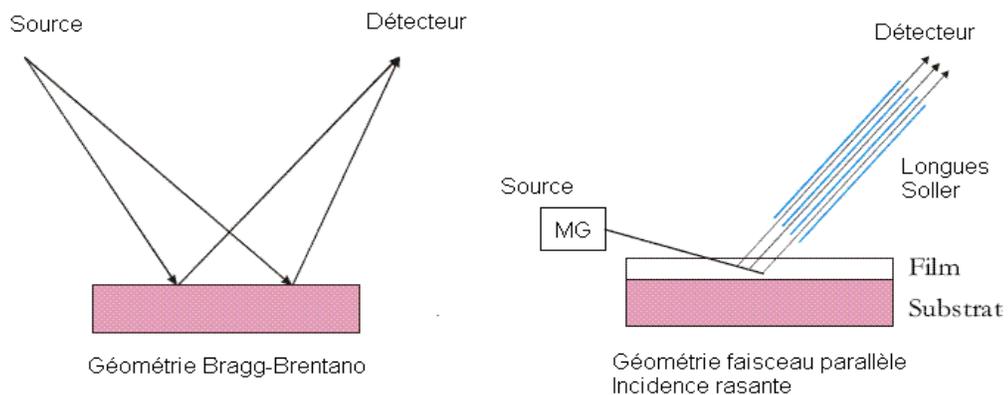


Figure 18: Les géométries Bragg-Brentano et l'incidence rasante utilisées[89]

Paramètres de maille

Dans le cas d'une structure hexagonale telle que celle de ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : le paramètre a , qui est la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal, et le paramètre c , défini comme la distance entre deux atomes de zinc dans deux plans parallèles (**figure18**).

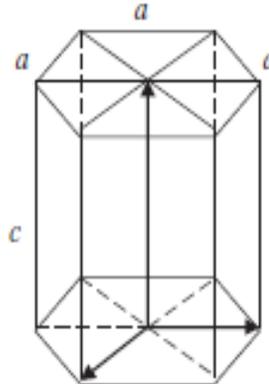


Figure 19: Schéma de la structure hexagonale du ZnO

Selon la loi de Bragg, les indices a et c se calculent suivant les deux relations suivantes :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin\theta (100)} \quad (3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta (002)} \quad (4)$$

Chaque spectre de diffraction est caractéristique du matériau. En utilisant la largeur à mi-hauteur ($\Delta\theta$) des pics, on peut estimer la taille des cristallites à partir de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

Contraintes de couche

Plusieurs études ont été faites pour évaluer les contraintes de couches minces élaborées par voie physique[90][91], parmi ces contraintes : les contraintes de croissance[92], la contrainte thermique, et la contrainte de cohérence [93].

Pour évaluer les contraintes d'une façon globale, nous avons utilisé la méthode Hall-Williamson, elle consiste à tracer $\Delta\theta * \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ en appliquant l'équation de Sherrer généralisée :

$$\Delta\theta * \cos\theta = \varepsilon * \sin\theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (6)$$

En traçant cette équation, on obtient une ligne droite dont la pente est (ε), la contrainte globale subi par la couche (en GPa), et qui intercepte l'axe des ordonnées à $\frac{K\lambda}{D}$, ceci correspond à la taille des cristallites. K est une constante qui a été prise égale à 1.

c. La réflectométrie des rayons X (RRX)

Le principe du fonctionnement de la réflectométrie des rayons X (RRX) est basé sur la réflexion d'un faisceau de rayons X sur la surface d'un échantillon. Il s'agit d'un phénomène optique qui, dans le domaine des longueurs d'onde des rayons X ($\lambda \approx 0,1$ nm), est observé pour de faibles valeurs de l'angle d'incidence ω .

Cette technique permet de déterminer les paramètres physiques des couches minces telles que la densité, la rugosité d'interface et l'épaisseur. Cette méthode est avantageuse d'être également non destructive. Comme la résolution de notre machine utilisée n'est pas adaptée pour les couches dont l'épaisseur dépasse les 200nm, et dont la rugosité est supérieure à 4 nm, nous l'avons utilisée seulement pour la mesure de la densité de nos couches déposées, cette dernière est liée directement à l'angle critique θ_c .

La relation qui lie l'angle critique θ_c à la densité des couches est :

$$\theta_c = \sqrt{2 * \delta} = \sqrt{\frac{r_0 * \lambda^2 * N_A * \sum (f_1 + f_2) * \rho}{\pi * A}} \quad (7)$$

Dont : $r_0 = 2.813 * 10^{-6}$ nm (rayon de Bohr de l'électron)

$\sum(f_1)$ = facteur de forme atomique (e^-/at)

A = masse molaire (g/mol) du matériau constituant la couche

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (at/mol), nombre d'Avogadro

$\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ pour le cuivre

θ_c = l'angle critique (rad) mesuré par $dI/d\theta$.

Les densités calculées seront comparées à la densité théorique de ZnO ($\rho = 5,61 \text{ g/cm}^3$) pour vérifier leur porosité, des densités proches de la valeur théorique sont l'image des couches compactes, adéquates pour l'application photovoltaïque.

d. Mesure quatre pointes

Pour mesurer la conductivité électrique de nos couches de ZnO:V, nous avons utilisé une méthode de mesure bien connue sous le nom de la méthode des quatre pointes (**figure 20**).

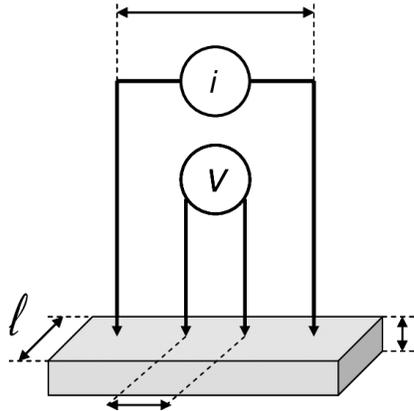


Figure 20: Principe de la mesure quatre pointes[94]

Pour faire la mesure, un courant I connu est imposé entre les deux pointes extérieures alors qu'un voltmètre est placé entre les deux pointes intérieures afin de pouvoir obtenir par lecture la tension recueillie V . Généralement, lors de la manipulation, il est courant d'utiliser pour les couches minces dont nous connaissons leurs épaisseurs « d », la formule suivante pour calculer la résistivité :

$$\rho = d * \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} \quad (8)$$

e. la spectrophotométrie

La spectrophotométrie UV-Vis-IR est une technique que nous avons utilisée pour caractériser et analyser les propriétés optiques de nos couches déposées. Son principe de fonctionnement se base sur l'émission d'un rayonnement dans le domaine de longueur d'onde UV-Vis-PIR, qui induit l'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents (**figure 21**).

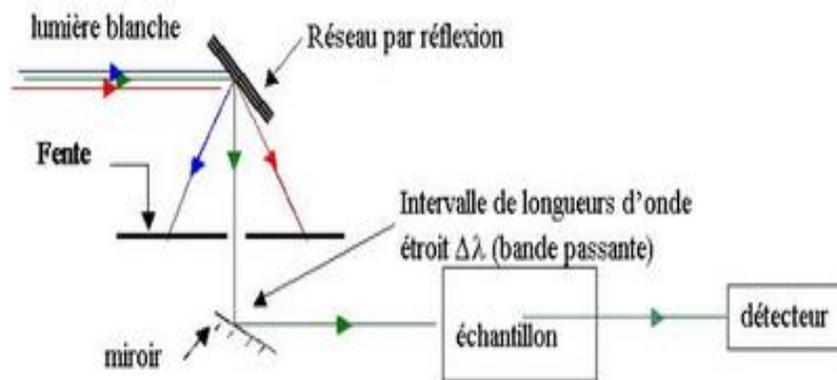


Figure 21: Principe de la spectrophotométrie[95]

Le graphique de la **figure 22** donne l'exemple d'un spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde de zinc dopé vanadium. On définit T_{moy} comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible. Dans notre exemple, T_{moy} égale à 90 % de 400 nm à 850 nm.

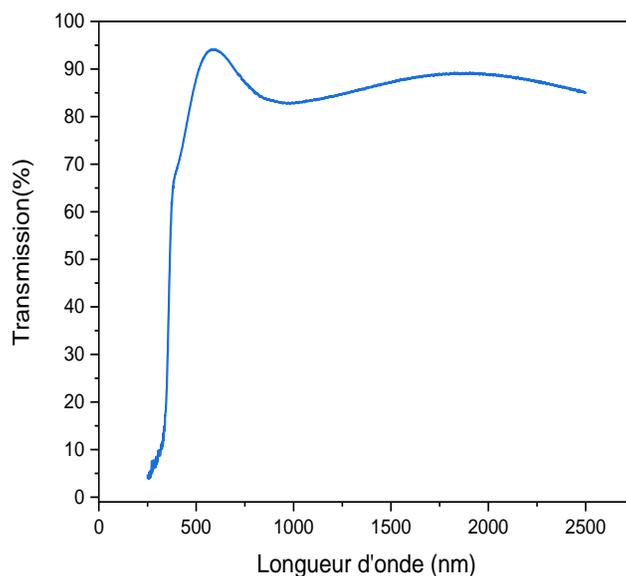


Figure 22: Transmission moyenne

Les spectres de transmission obtenus dans cette étude ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Carry7000 (UV)-visible-(NIR) [250 nm à 2500 nm]. Les mesures de transmission UV-vis ont été faites sur des couches déposées sur des substrats de quartz.

f. La spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoémission des rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy XPS en anglais) est une technique non-destructive qui permet d'analyser la composition chimique de la surface de l'échantillon dans une chambre gardée sous vide ($\approx 10^{-10}$ mbar). Cette méthode d'analyse de surface dont la profondeur de son analyse est de l'ordre de 10 nm consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X, ce qui induit l'émission des photons à plusieurs longueurs d'ondes caractéristiques de l'aluminium. Les photons émis par le XPS ont une énergie connue $h\nu$. Ainsi, lorsque les photons atteignent l'échantillon, les électrons des atomes composants la surface de l'échantillon absorbent les photons et montent en énergie. L'énergie nécessaire pour arracher l'électron d'un atome est l'énergie de liaison sommée au travail de sortie de l'atome. L'énergie des photons est généralement suffisamment importante pour que les électrons ainsi arrachés aient une énergie

cinétique E_c qui sera mesurée (**figure 23**). On peut donc remonter à l'énergie de liaison E_L connaissant l'énergie des photons et l'énergie cinétique des électrons arrachés E_c :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (9)$$

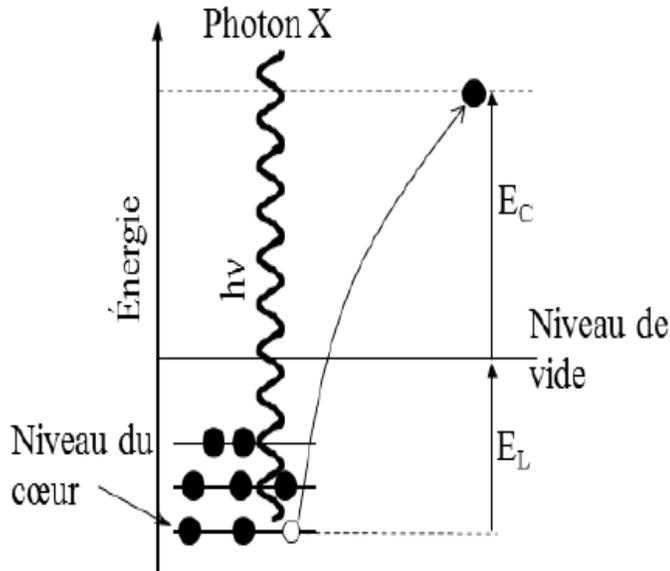


Figure 23: Diagramme énergétique de la photo émission[86]

L'appareil XPS utilisé est un Escalab 220i XL de la compagnie VG, muni d'une source monochromatique d'Al ($h\nu = 1486,6\text{eV}$). L'analyse des données XPS a été faite avec le logiciel CasaXPS afin d'obtenir les propriétés chimiques du matériau (stœchiométrie et le degré d'oxydation de vanadium).

g. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (atomic force microscopy AFM en anglais) est une technique d'analyse qui permet d'étudier la topographie des surfaces. Cette technique consiste à faire balayer la surface d'un échantillon en utilisant une pointe très fine dont le rayon de courbure est d'environ 30 nm, attachée à l'extrémité d'un levier « cantilevier » (**figure 24**). Il existe trois modes de fonctionnement de la AFM : le mode contact, basé sur les interactions répulsives de courte portée exercées par la surface de l'échantillon. Le mode non-contact se repose sur l'interaction de la pointe avec les forces de longue portée exercées par la surface de l'échantillon, et le mode

tapping, qui est un mode à mi-chemin entre le mode contact et mode non-contact, mouvement oscillatoire du cantilevier, il reste le plus utilisé. La AFM utilisé dans cette étude est un système EnviroScope Veeco (Digital Instruments).

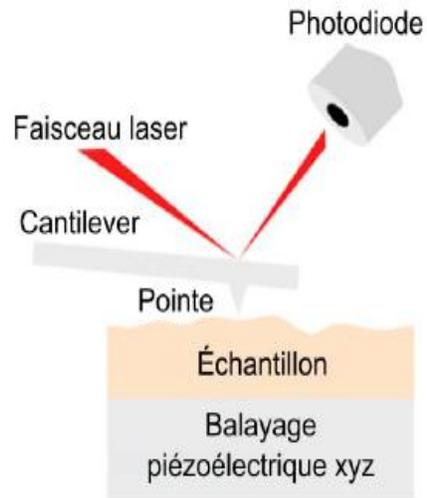


Figure 24 : Schéma du fonctionnement de l'AFM[96]

3) Résultats expérimentaux

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter les résultats issus des dépôts de couches de ZnO:V réalisées par PLD, Tous les outils nécessaires pour cette étude ont été décrit préalablement: la technique PLD et les outils de caractérisation.

Nous avons donc déposé des couches minces de ZnO:V par PLD sur deux types de substrats : Al₂O₃ amorphe et Si (001). Dans un premier temps, l'influence de la teneur en vanadium, la température du substrat et la pression d'oxygène dans la chambre de la PLD, sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos couches de ZnO:V seront étudiées. Puis dans un second temps, nous chercherons les trois conditions optimales (dopage en vanadium, la température du substrat et la pression d'oxygène) dans l'optique d'utiliser la couche avec les meilleures performances en tant qu'électrode transparente pour les cellules solaires CIGS.

a. Analyse structurale et morphologique

Les images de la morphologie de section, obtenues par une analyse MEB, de nos couches de ZnO et de ZnO:V déposées à différentes températures (à température ambiante, 250°, 400, et 600° C) pour différentes pressions d'oxygène (1,5, 10 et 20 mTorr) montrent que toutes nos couches ont une structure colonnaire avec des épaisseurs qui varient entre 180 et 280 nm.

L'image de l'analyse MEB du dépôt de ZnO:V fait à 250° pour 20 mTorr, et celle de ZnO:V (cible Zn:V(3%at)) sont représentées dans la **figure 25**.

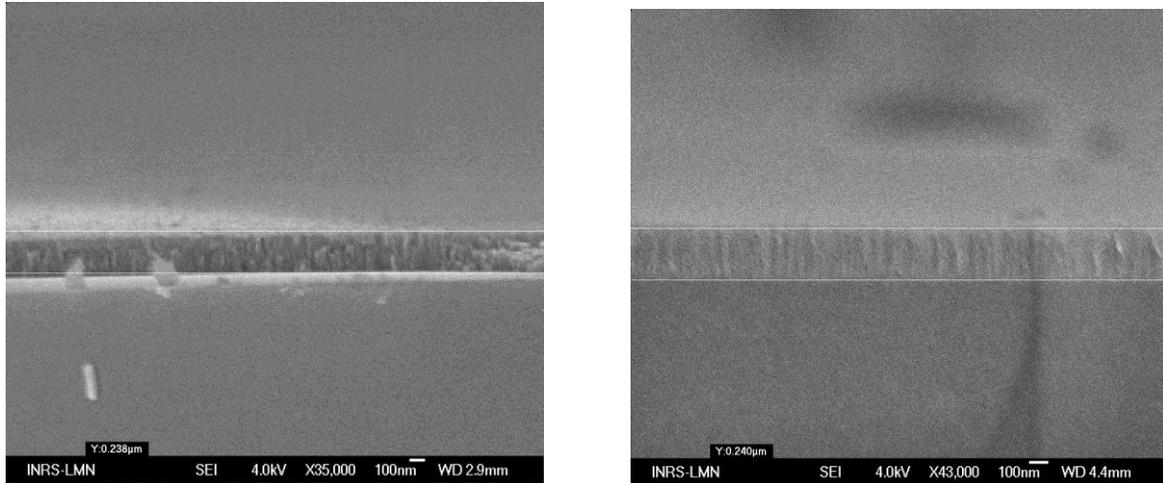


Figure 25: Morphologies de section de couches minces de ZnO:V déposées à 250 °C à gauche) 1 mTorr et à droite) 20 mTorr.

Diffraction des rayons x (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées suivant deux géométries différentes: la géométrie ω - 2θ (incidence rasante) et la géométrie θ - 2θ (Bragg-Brentano).

Effet du dopage au vanadium: Tous les diagrammes obtenus par la géométrie θ - 2θ suivent le même schéma que celui de la couche déposée non dopée à 250 °C (**figure 26**). Ils montrent la présence d'un seul pic situé à environ $2\theta = 34^\circ$. Ce pic correspond à la réflexion des rayons X par la famille des plans réticulaires (002) du ZnO. Ceci indique une croissance préférentielle des couches de ZnO:V suivant la direction [002]. La position du pic (002) du ZnO:V n'est pas altérée par le taux de dopage en vanadium. Aucune autre phase que le ZnO n'a été détectée. Cette texturation des couches minces de ZnO:V a déjà été observée par Medjnoun et al[97]. Aussi, nous constatons aussi une perte progressive de la cristallinité en augmentant la concentration du vanadium dans la cible ce qui traduit par une diminution de l'intensité du pic (002).

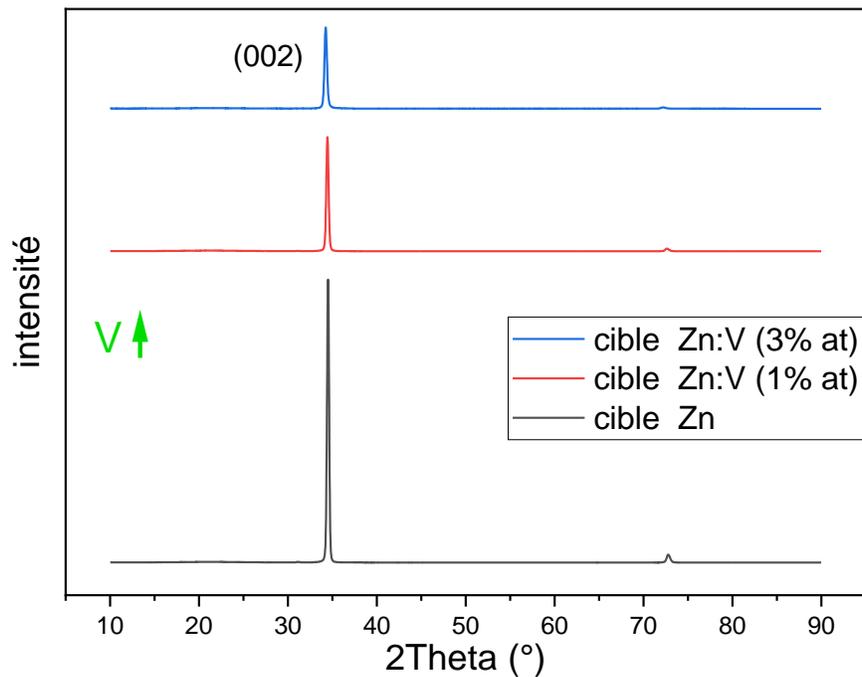


Figure 26 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé en V et non dopé

Effet de la température du substrat et du dopage en vanadium sur la taille des cristallites : A partir des diagrammes des mesures effectuées par géométrie θ - 2θ , de la FWHM, et de la formule de Scherrer, la taille des cristallites des dépôts réalisés avec différentes teneurs en vanadium dans la cible Zn:V ($0 < V < 3$ %) pour différentes températures du substrat, a été calculée et reportée dans la **figure 27**. Nous remarquons que cette dernière varie entre 12 et 32 nm. En effet, l'augmentation de la température du substrat, comme dans tout mécanisme de diffusion[98], mène à un grossissement des cristallites, la plus grande taille calculée est celle du dépôt réalisé à 600° non dopé. Nous constatons aussi que l'incorporation de vanadium dans la matrice de ZnO réduit le grossissement des cristallites. Madjnoun et al[97] ont trouvé des tailles similaires à les nôtres pour leurs couches de ZnO:V élaborées par la pulvérisation cathodique RF-magnétron.

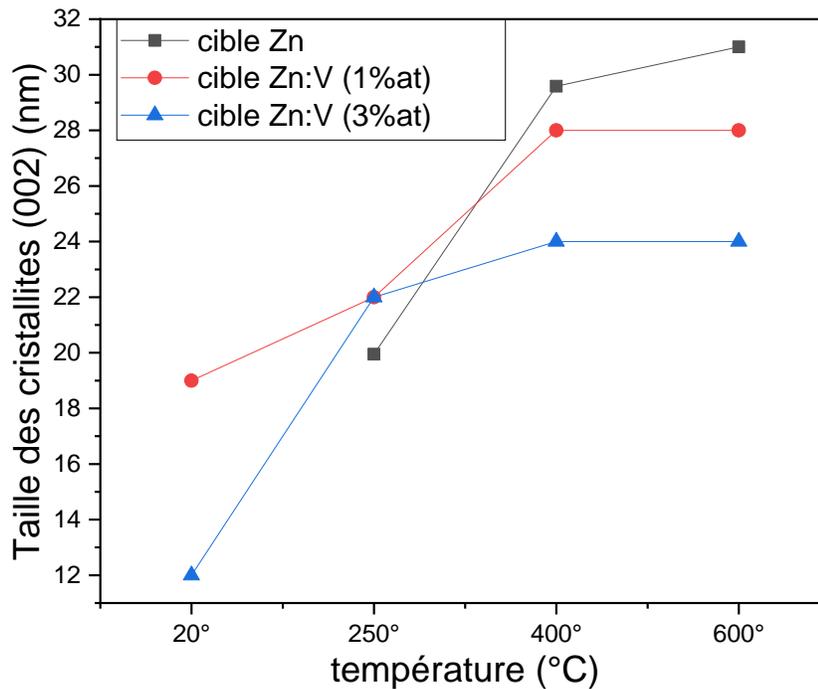


Figure 27: Taille des cristallites dans le volume des couches déposées à différentes températures à 20 mTorr

Géométrie ω - 2θ (incidence rasante GI) vs géométrie ϑ - 2ϑ (Bragg-Brentano): Après l'observation de nos couches déposées au (MEB) qui nous a donné une estimation d'épaisseurs de ces dernières, nous avons qualifié d'essentiel l'analyse des dépôts faits par la géométrie incidente rasante GI. Afin de limiter la pénétration de rayons X dans nos couches et de manifester le plus grand nombre possible de plans de diffraction, nous avons fixé l'angle d'incidence à $\omega=0,5^\circ$ avec un balayage de 2θ de 10° à 90° . Les diagrammes de diffraction en géométrie ω - 2θ (**Figure 28**) montrent l'apparition d'un autre pic de diffraction appartenant à la matrice de ZnO. En plus du pic (002), nous observons un autre pic situé à environ 62° . Ce pic correspond au plan (103).

Peu d'études ont été menées afin de comprendre les mécanismes de la croissance latérale (103) en surface des couches de ZnO, Wang et al[99] ont constaté le même phénomène des couches de ZnO dopé aluminium élaborées par la pulvérisation cathodique RF-magnétron. Ils expliquent l'apparition de ce pic par le fait que les

atomes à la surface sont très énergétiques, cela se traduit par une capacité de croître selon des directions moins stables que la croissance perpendiculaire (002). Cette caractéristique est intrinsèque pour le ZnO dopé ou non dopé.

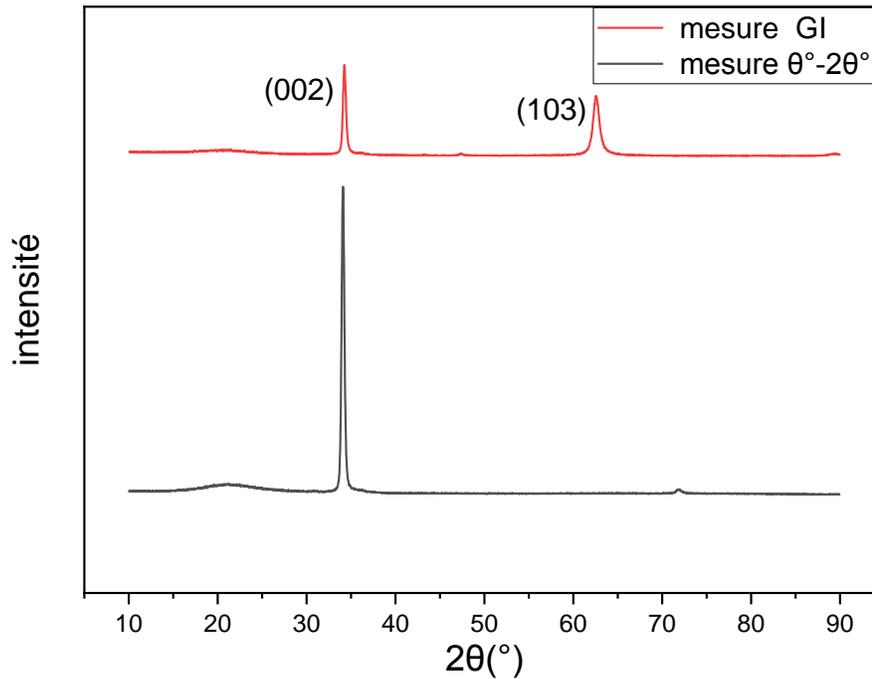


Figure 28: Spectres de diffraction X pour les deux techniques θ - 2θ et en incidence rasante (GI) conditions : 20 mTorr et 250°C

Dans la **figure 29**, les diagrammes obtenus par la géométrie GI des couches déposées à 250 °C pour la même teneur en vanadium dans la cible, montrent que l'augmentation de la pression d'oxygène favorise la croissance perpendiculaire suivant le plan (002) que celle suivant le plan (103). Ainsi, le rapport des intensités des deux pics ($\frac{I(103)}{I(002)}$) diminue. Nous avons observé la même tendance à 400 °C (**figure 30.A**). Néanmoins, nous constatons que l'augmentation de la pression de 1 mTorr à 20 mTorr induit une augmentation de rapport des intensités des deux pics ($\frac{I(103)}{I(002)}$) à une température de 600°C (**figure 30.B**), les mécanismes de croissance en surface à 600° C sont différents à ceux observés à 250 et à 400 °C.

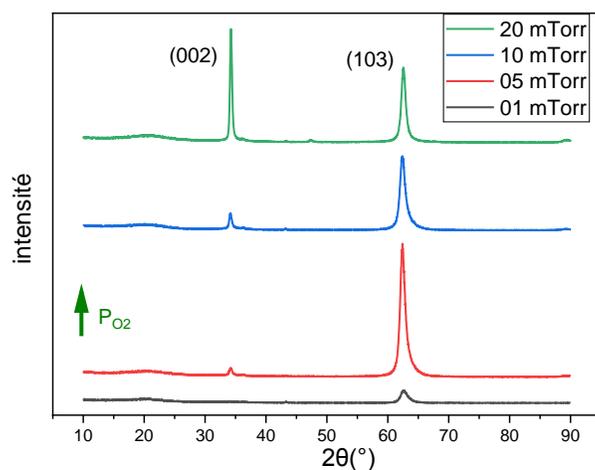


Figure 29: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO:V Déposées à 250° à différentes pressions en incidence rasante (cible Zn:V(3%at))

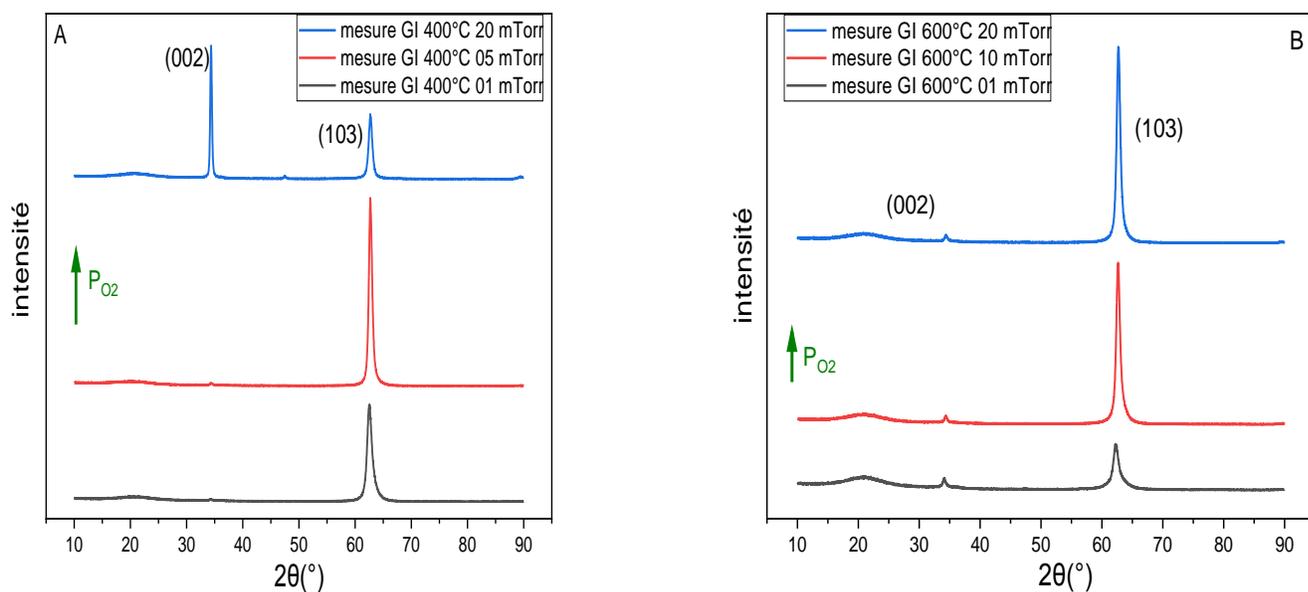


Figure 30 : Spectres de DRX en GI des couches déposées à 400° et à 600° C pour différentes pressions

Dans les deux figures 31.A et 32.B, nous constatons que le fait d'augmenter la pression de 1 mTorr à 5 mTorr ne donne pas lieu à la croissance perpendiculaire (002) pour une teneur à 1% en vanadium dans la cible de Zn. En revanche, la

croissance perpendiculaire se réalise en augmentant la teneur en vanadium dans la cible à 3%.

Nous pouvons conclure que toutes les couches déposées à 250°, 400° et 600 °C dans une plage de pression d'oxygène entre 1 mTorr et 20 mTorr manifestent des très bonnes propriétés structurales avec une absence totale d'impuretés. Les mesures montrent que la croissance en surface dépend principalement des trois paramètres (pression O₂, la température du substrat et la teneur en vanadium), tandis que celle en volume est quasi indépendante et elle se fait seulement suivant le plan (002).

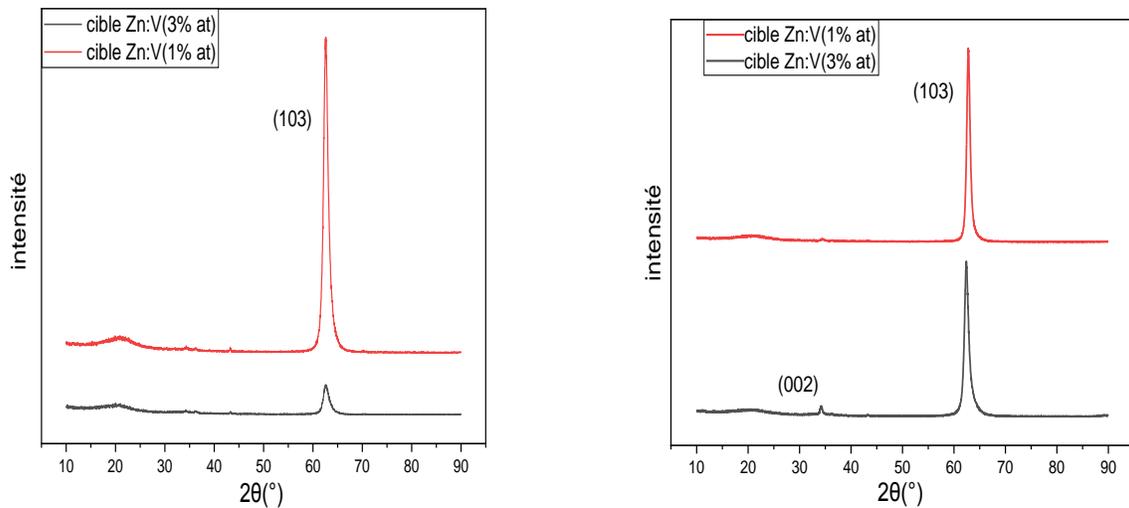


Figure 31 : influence de la teneur en vanadium sur la croissance des deux plans en surface

La **figure 32** montre l'effet de l'augmentation de la pression sur le paramètre de maille hexagonal "c". En augmentant la pression de l'oxygène de 1 à 20 mTorr, dans le cas des couches minces de ZnO non dopé, on observe une très légère diminution du paramètre de maille c de 5.23 à 5.19 Å pour les dépôts faits à 250°, et de 5,19 à 5,18 Å pour ceux faits à 400 °C. Dans le cas des couches minces de ZnO:V, la pression affecte peu le paramètre c. de l'autre coté, L'incorporation de vanadium dans la matrice de ZnO induit une augmentation du paramètre de maille « c » jusqu'a 5.24 Å à 20 mTorr pour les couches déposées à 250 °C, et jusqu'à 5.22 Å à 20 mTorr pour les couches déposées à 400 °C, nous constatons aussi que l'augmentation de la température de 250 °C à 400 °C fait diminuer la taille du paramètre c.

La **figure 33** montre l'effet de l'augmentation de la pression sur le paramètre de maille hexagonal "a". La température du substrat et la pression n'ont pas un grand effet sur le paramètre a, nous observons seulement une légère augmentation de ce dernier en augmentant la teneur en vanadium dans la cible.

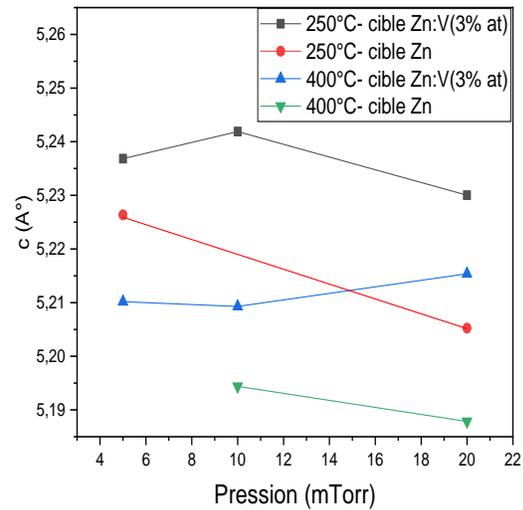
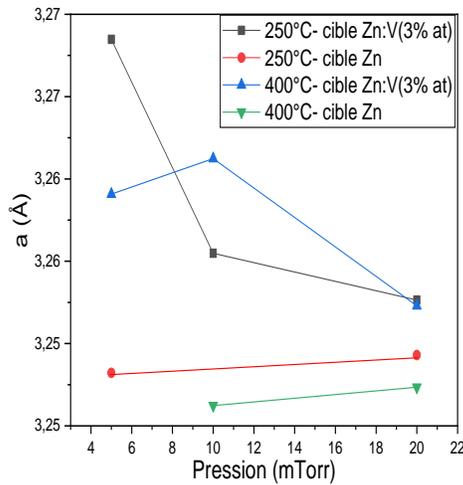


Figure 32 : Evolution de la taille du paramètre a **Figure 33: Evolution de la taille du paramètre c**

En comparant les valeurs des paramètres trouvées aux valeurs théoriques ($a=3.249\text{Å}$ et $C = 5.206\text{Å}$), nous pouvons en déduire que ces couches sont sous contraintes. Pour cela, un calcul de la contrainte résiduelle a été effectué en utilisant la méthode de Hall-Williamson. Pour les couches déposées aux températures de 250 °C, 400 °C et 600 °C, le signe de la contrainte résiduelle σ est positif ce qui signifie un état de traction perpendiculaire à l'axe c (**figure 34**). Aussi, nous constatons que le dopage en vanadium a tendance à augmenter la contrainte résiduelle dans les couches suivant la direction perpendiculaire (002).

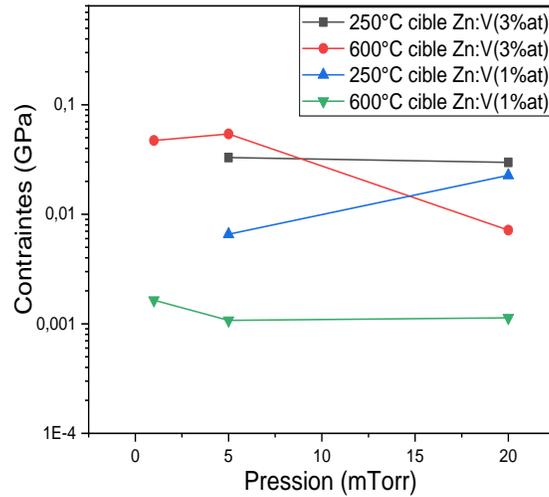


Figure 34: Variations des contraintes dans les films pour différentes pressions

La **figure 35** montre l'évolution du rapport c/a en fonction de la pression O_2 et de la température du substrat, pour une structure Wurtzite (hexagonal compact), ce rapport vaut théoriquement 1,63. Plus nous nous approchons de cette valeur, plus nos couches ont une meilleure qualité cristalline. Nous observons que le dopage en vanadium affecte peu ce rapport. Nous constatons aussi que nos couches dans leur globalité ont une bonne qualité cristalline. La meilleure couche a été enregistrée à 600° et à 5mTorr. Nous pouvons conclure qu'à une température de 250 °C, nous arrivons à déposer des couches minces bien structurées.

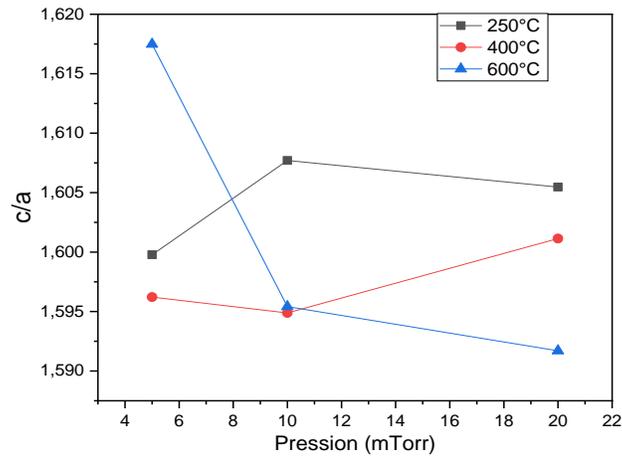


Figure 35: Variation du rapport c/a pour différentes pressions (cible Zn:V (3%at))

Les mesures RRX effectuées ont montré que la densité des couches déposées n'était pas influencée par les trois paramètres étudiés. Elle est très proche de la valeur théorique de ZnO (5,61 g/cm³). Nous récapitulons dans les **tableaux 4** et **5** les densités calculées pour nos couches déposées :

cible Zn:V(1%)		angle critique	densité calculée (g/cm ³)
Température °C	Pression mTorr	θ_c	ρ
250	5	0,3225	5,52
600	1	0,3225	5,52
600	20	0,3175	5,35

Tableau 4 : Calcul de la densité pour différentes conditions expérimentales pour la cible de Zn:V(1%).

cible Zn:V(3%)		angle critique	densité calculée (g/cm ³)
Température °C	Pression mTorr	θ_c	ρ
250	1	0,3225	5,52
250	5	0,3225	5,52
600	1	0,3225	5,52
600	20	0,3225	5,52

Tableau 5: Calcul de la densité pour différentes conditions expérimentales pour la cible de Zn:V(3%)

b. Caractérisation de surface par microscopie AFM

Afin d'analyser la topographie de la surface de nos échantillons et de vérifier l'homogénéité des couches, des mesures AFM ont été menées.

Les deux **figures 36** et **37** montrent la morphologie de surface de nos couches de ZnO:V déposées sur des substrats de quartz à 250°C et 600°C respectivement. Nos images AFM en 3D de nos couches minces montrent une structure très homogène, avec une surface lisse à 600° C.

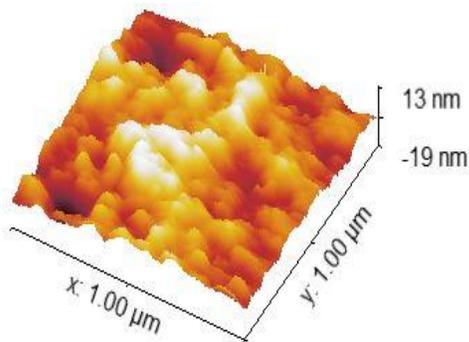


Figure 36 : Image AFM en 3D de la couche déposée à 250° C, P_{O2}= 5mTorr

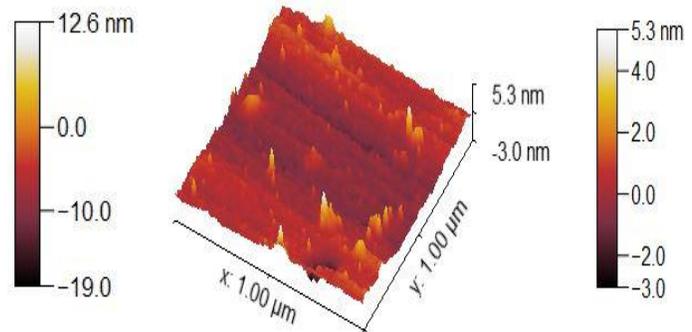


Figure 37 : Image AFM en 3D de la couche déposée à 600° C, P_{O2}= 20mTorr

La **figure 38** montre la variation de la rugosité moyenne RMS en fonction de la teneur en vanadium dans la cible pour différentes pressions des couches déposées à 250 °C. Dans les cas des deux pressions 1 mTorr et 5 mTorr, nous observons que l'augmentation de la teneur en vanadium dans la cible fait augmenter la rugosité moyenne RMS de 10 à 30 nm RMS, et de 6 à 16 nm respectivement. Dans le cas de 10 mTorr, nous constatons que le dopage induit une diminution de la rugosité RMS de 7 à 3 nm RMS des couches déposées, nous pouvons conclure, en prenant en compte l'incertitude des mesures de l'appareil utilisé, les couches déposées à haute pression et avec un grande teneur en vanadium dans la cible, ont des faibles rugosités.

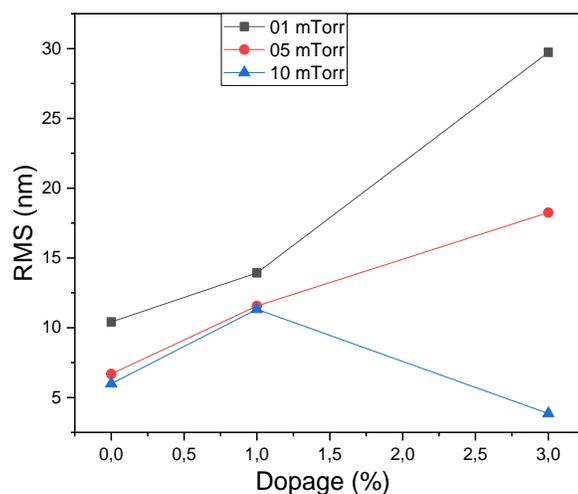


Figure 38 : Variation de RMS pour différentes concentrations à 250° C

Nous reportons dans la **figure 39** la variation de la rugosité moyenne RMS en fonction de la teneur en vanadium dans la cible pour différentes pressions des couches déposées à 600 °C. Nous constatons que l'augmentation du dopage en vanadium pour une pression de 1 mTorr, fait augmenter la rugosité des couches déposées de 8 à 18 nm. Dans le cas des deux pressions 5 et 20 mTorr, le dopage en vanadium dans la cible rend les couches déposées plus lisses et fait diminuer la rugosité RMS de 10 à 30 nm RMS, et de 6 à 16 nm respectivement.

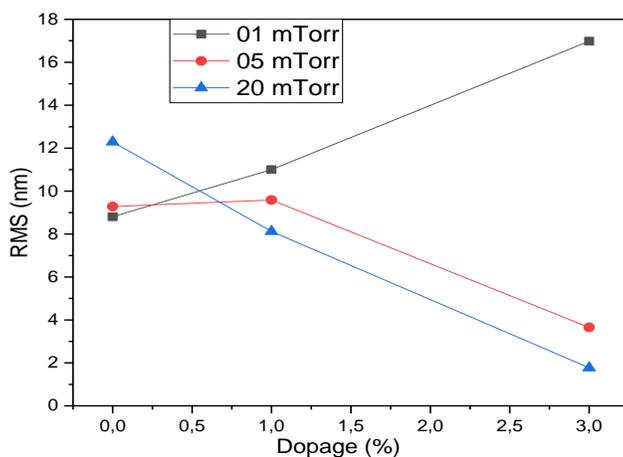


Figure 39 : Variation de RMS pour différentes pression O₂ en fonction de la teneur en vanadium dans la cible

c. Caractérisation optique

L'analyse des propriétés optiques des nos couches déposées est une étape très importante comme elles sont élaborées dans le but de les intégrer comme des électrodes transparentes conductrices dans des cellules photovoltaïques CISG.

Nous avons effectué des analyses par spectrophotométrie dans la gamme de UV-Visible-PIR afin d'évaluer les effets des paramètres du dépôt (la température du substrat, la pression O_2 et la teneur en vanadium dans la cible) sur les propriétés optiques de nos couches ZnO:V déposées. Les propriétés optiques des couches minces de ZnO :V sont obtenues à une température ambiante dans la gamme de 250 nm-2500 nm.

Effet du dopage: nous rapportons dans la **figure 40** la variation de la transmission optique dans la gamme 250-2500 nm de nos couches déposées à 250 °C et à 20 mTorr. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm correspond à l'absorption dans nos couches minces de ZnO:V qui est due à la transition entre La bande de valence et la bande de conduction (les gaps optiques calculés de nos couches de ZnO et ZnO:V varient entre 3,2 et 3,3 eV). Nous pouvons constater que les couches de ZnO manifestent la meilleure transmission dans le visible (>80%) tout en maintenant une bonne transmission dans le P-IR (>85%). Nous observons aussi que l'augmentation de la teneur en vanadium dans la cible fait diminuer la transmission dans le domaine du visible et dans le P-IR. Cette décroissance en transmission dans la gamme du P-IR est due au phénomène de la résonance de plasma[100], lié directement à l'augmentation de la concentration des porteurs libres. Le dopage a induit aussi un petit décalage de transmissions vers des petites longueurs d'onde, ce décalage peut être expliqué par L'effet Burstein-Moss. Nous remarquons des franges d'interférences dans le cas des couches élaborées à différentes températures. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les interfaces des couches, l'image d'une bonne homogénéité des films.

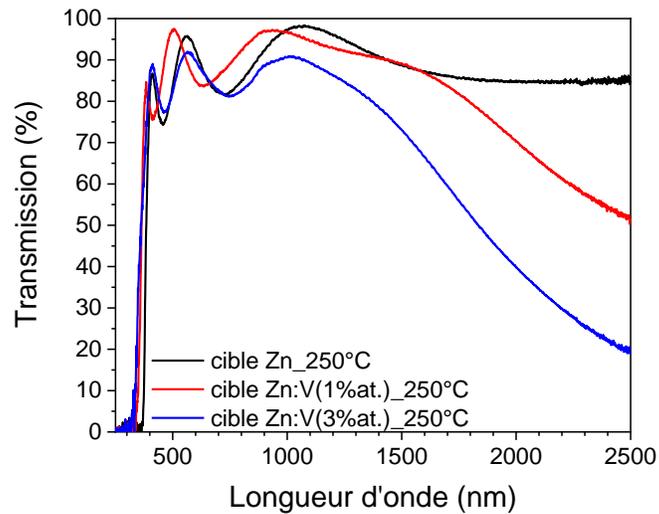


Figure 40: Spectres de transmission des couches minces de ZnO et ZnO:V déposées à 250° pour $P_{O_2} = 20$ mTorr

Effet de la température: la **figure 41** montre les spectres de transmission des couches de ZnO:V déposées à différentes température pour une pression de 20 mTorr et une teneur en vanadium de 3% dans la cible de Zn. Nous pouvons constater que la transmission dans le domaine du visible est peu affectée par la température, tandis que la transmission dans le P-IR augmente avec la température. Nous voulons aussi rappeler que Les couches déposées à 600 nm ont manifesté les faibles rugosités RMS, ce qui induit moins de lumière réfléchié et une bonne transparence.

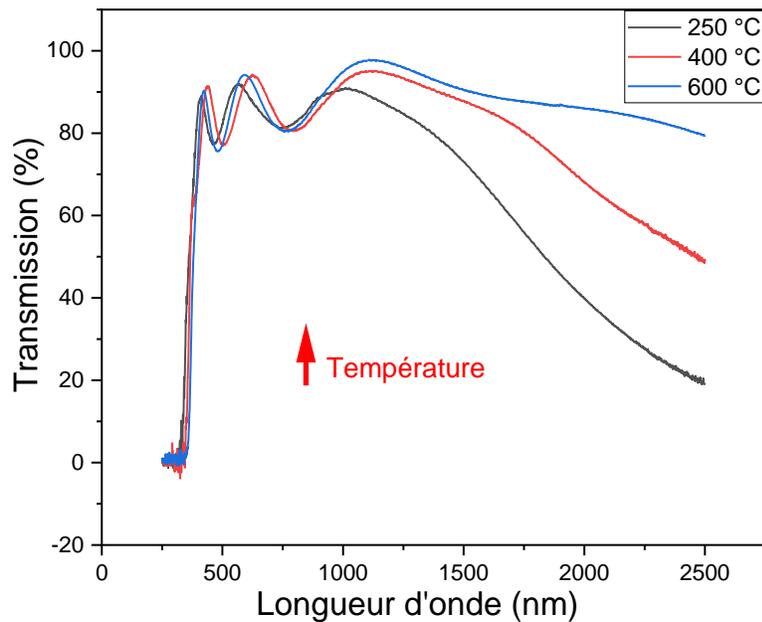


Figure 41: Spectres de transmission des couches minces de ZnO:V déposées à différentes températures à $P_{O_2}=20$ mTorr

Effet de la pression : nous rapportons dans la **figure 42** les spectres de transmission des couches de ZnO:V déposées à différentes pression pour une température du substrat de 250 °C et une teneur en vanadium de 3% dans la cible de Zn. la transmission des couches dans le domaine du visible et dans le P-IR augmente avec la pression de 60 à 80% pour une augmentation en pression de 1 à 20 mTorr. Cette amélioration dans la transmission s'accompagne avec une amélioration de la structure cristalline de la surface des couches déposée, vérifiée précédemment par la technique GI.

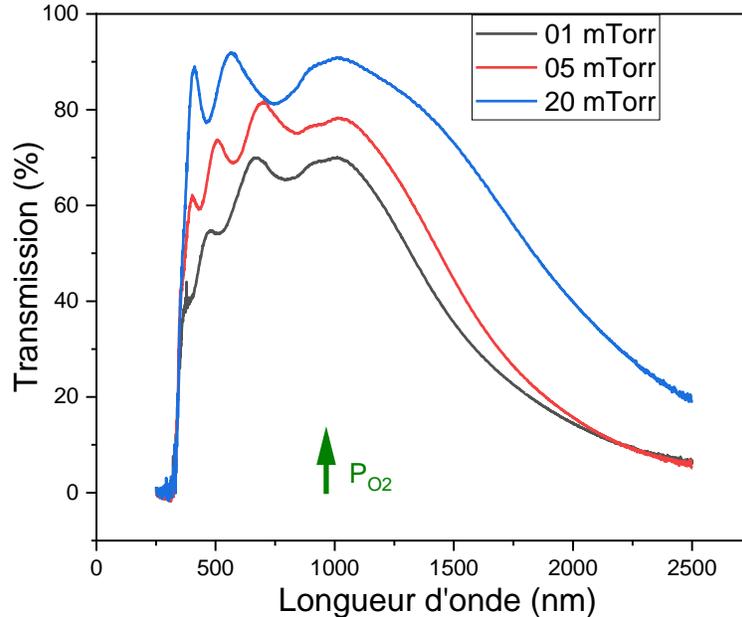


Figure 42: Spectres de transmission des couches minces de ZnO:V Déposées à différentes pressions à 250°C

d. Stœchiométrie des couches minces et degré d'oxydation de vanadium

Des mesures XPS ont été réalisées sur les différentes couches de ZnO:V déposées afin d'étudier leur composition chimique, estimer la teneur en vanadium dans les couches et évaluer le degré d'oxydation de ce dernier. Le spectre général (**figure 43**) des couches montre bien la présence d'oxygène, de zinc, de vanadium et de carbone. Ce dernier élément n'est présent que suite à la contamination de la surface lors de la remise à l'air après le dépôt. Un décapage à l'argon d'une durée de 3 minutes à une énergie de 3 keV a été réalisé avant les mesures pour enlever la couche suroxydée et les contaminants qui peuvent se trouver en surface. Le temps de décapage a été établi en surveillant l'intensité du pic C1s du carbone qui diminue lors du décapage. Par ailleurs, le vanadium est un élément qui s'oxyde facilement et rapidement.

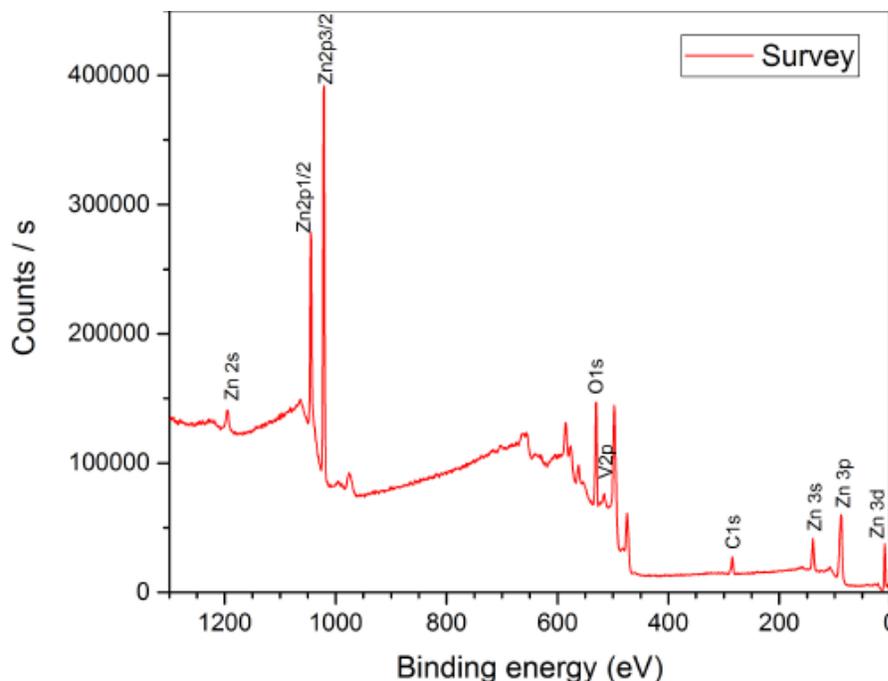


Figure 43: Survol annoté, cible Zn:V (3%), $T_s=250^\circ\text{C}$, $P_{O_2}=20\text{mTorr}$.

Pour déterminer la stœchiométrie des couches déposées, nous avons utilisé les pics de $Zn2p_{3/2}$, $O1s$, $V2p_{1/2}$ et $V2p_{3/2}$. Le pic $O1s$ possède deux composantes ; une métallique et une hydrocarbonée. Les deux sont prises en compte pour la quantification de l'oxygène. Nous reportons dans le **tableau 6** la stœchiométrie des couches déposées suivant à différentes pressions pour une température de 250°C , et dans le **tableau 7** la stœchiométrie des couches déposées à différentes températures du substrat pour une pression O_2 de 20 mTorr.

$P(O_2)$ (mTorr)	% Zn	% O	% V
1	60.2	37.7	2.1
5	57.34	40.39	2.27
10	59.29	38.39	2.33
20	62.27	35.96	1.77

Tableau 6 : Stœchiométrie des couches déposées à 250°C , cible Zn:V(3%at)

T (°C)	% Zn	% O	% V
20	57.76	40.05	2.20
250	57.34	40.39	2.27
400	56.58	40.51	2.91
600	58.20	38.64	3.16

Tableau 7 : Stœchiométrie des couches déposées à 20 mTorr, cible Zn:V(3%at)

Nous pouvons conclure que la pression et la température n'ont pas un grand effet sur la stœchiométrie des couches de ZnO:V.

Degré d'oxydation de vanadium : La méthode suivie pour définir le degré d'oxydation de vanadium que nous avons utilisée est de voir la différence d'énergie entre la composante métallique du pic O1s fixée à 530 eV et la position du pic V2p_{3/2}. D'une façon globale, lorsque le vanadium s'oxyde, il partage une énergie importante de liaison avec l'oxygène, plus il s'oxyde, plus cette énergie sera importante, ce qui se traduit par une diminution de cet écart énergétique [101]. La correspondance des nos valeurs expérimentales et celles reportées dans la littérature est cohérente : le degré d'oxydation V³⁺ correspond à des écarts énergétiques compris entre 14,2 et 14,8 eV pour des positions du pic V2p_{3/2} entre 515,3 et 515,8 eV, tandis que V⁴⁺ correspond à des écarts énergétiques compris entre 13,45 et 14,35 eV quand le pic V2p_{3/2} est compris entre 515,6 et 516,2 eV.

Pour quantifier les proportions de V³⁺ et V⁴⁺, nous avons ajouté deux nouvelles courbes sous le pic V2p_{3/2} de sorte à avoir deux sous-courbes liées aux proportions de V³⁺ et de V⁴⁺ et d'en déduire le degré d'oxydation majoritaire à la surface (**figure 44**). Elles sont ensuite contraintes à prendre des valeurs de FWHM et de position du maximum proches des valeurs reportées dans la littérature. Nous voulons noter que la composante V⁴⁺ est à énergie plus haute que la composante V³⁺ comme elle partage plus d'électrons que celle de V³⁺.

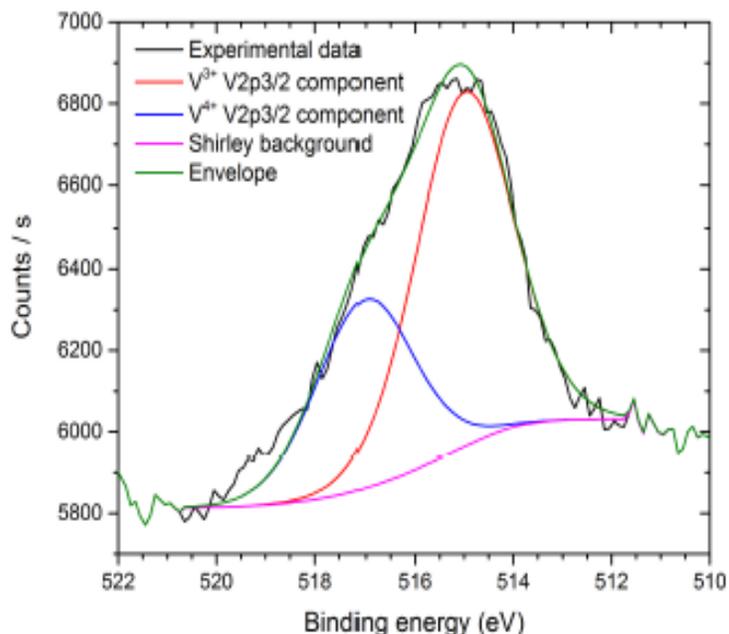


Figure 44 : Déconvolution du degré d'oxydation du vanadium échantillon

Nous récapitulons dans le **tableau 8** les degrés d'oxydation de vanadium dans nos couches de ZnO:V déposées à 250° pour différentes pressions, et dans le **tableau 9** les proportions de V³⁺ et de V⁴⁺ dans des couches élaborées à différentes températures pour une pression O₂ de 10 mTorr.

Pression (mTorr)	Cible Zn:V(1%at.)			Cible Zn:V(3%at.)		
	EV(2P _{3/2}) eV	ΔE(eV)	Degré d'oxydation de vanadium	EV(2P _{3/2}) eV	ΔE(eV)	Degré d'oxydation de Vanadium
1	516.9	13.1	4+	515.5	14.5	3+
5	515.6	14.45	3+	515.5	14.5	3+
10	515.9	14.13	4+	515.65	14.35	4+
20	515.9	14.1	4+	515.7	14.3	4+

Tableau 8 : Degré d'oxydation du vanadium correspondant à 250°C

Température °C	Cible Zn:V(1%at.)		Cible Zn:V(3%at.)	
	% V ³⁺ (V ₂ O ₃)	% V ⁴⁺ (VO ₂)	% V ³⁺ (V ₂ O ₃)	% V ⁴⁺ (VO ₂)
20	55.29	44.71	64.9	35.1
250	51.75	48.25	65.42	34.58
400	55.75	44.25	52.53	47.47

Tableau 9: Proportion de V³⁺ (V₂O₃) et de V⁴⁺ (VO₂) des couches déposées à 10 mTorr pour différentes températures

e. Caractérisation électrique

Nous rapportons dans la **figure 45** les valeurs des résistivités électriques des couches déposées à différentes pressions pour les deux températures 250 et 600 °C et pour les deux concentrations de vanadium dans la cible de Zn, 1 et 3 %. Ces valeurs ont été obtenues par la technique de «quatre pointes» et par le biais des caractéristiques courant-tension. La plus basse résistivité pour les couches de ZnO:V a été enregistrée pour une valeur de $4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ dans les conditions suivantes (cible Zn:V(3%), $T_s = 250^\circ \text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 5 \text{mTorr}$). Nous constatons que l'augmentation de la température de 250 °C à 600 °C fait augmenter la résistivité de 10^{-3} à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. la montée en pression dans la plage étudiée fait augmenter légèrement la résistivité.

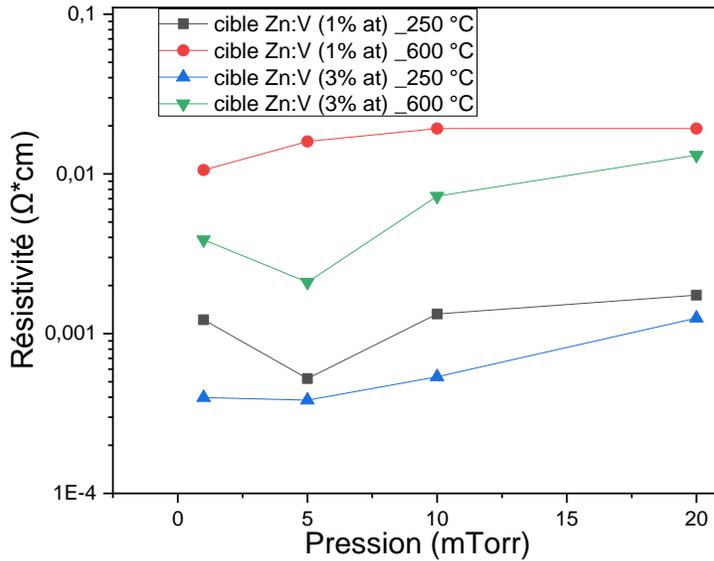


Figure 45 : Evolution de la résistivité des couches de ZnO:V pour différentes pressions, à 250°C et 600°C

Cette augmentation de la résistivité en augmentant la température et la pression O_2 des couches de ZnO:V déposées avec une cible Zn:V(3%) peut être liée à l'oxydation des atomes de vanadium lors du dépôt. Nous constatons que la résistivité est optimale quand le V^{3+} est majoritaire (**figure 46**). En effet, lors de l'expansion de la plume, des molécules oxydantes de V_xO_x sont déposées à la surface de la couche de ZnO:V, les ions d'oxygène entourant le vanadium vont piéger les électrons qui s'y trouvent. Ce phénomène se traduit par une forte diminution des porteurs libres dans le matériau et engendre une forte augmentation de la résistivité. Par conséquent, le rapport V^{4+}/V^{3+} contrôle la résistivité de nos couches déposées (**figure 47**).

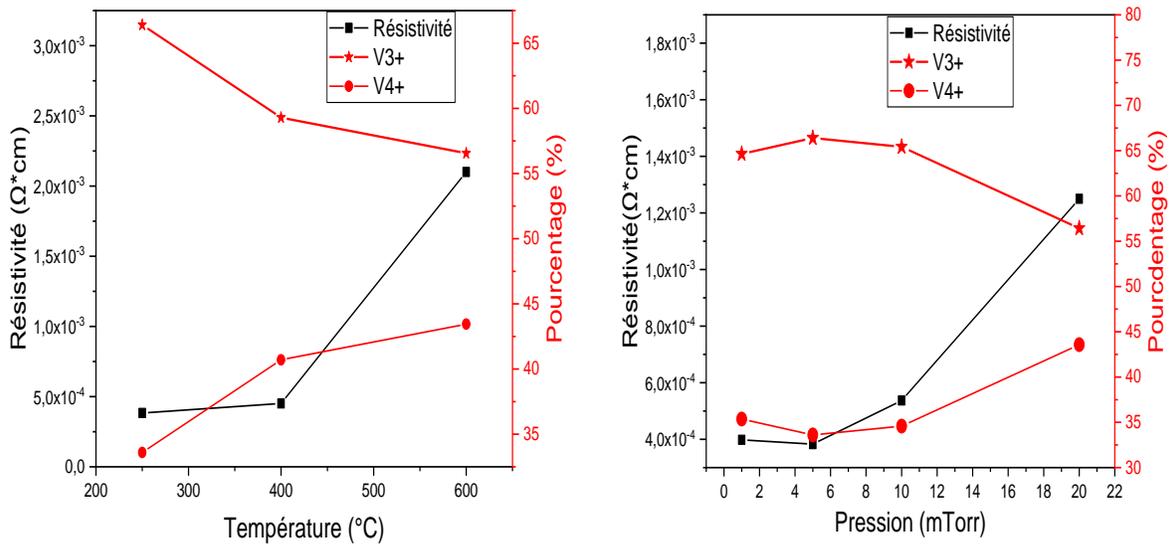


Figure 46 : a) Variations de ρ , V^{4+} et V^{3+} en fonction de la température à 5 mTorr. b) : Variations de ρ , V^{4+} et V^{3+} en fonction de la pression à 250 $^{\circ}\text{C}$.

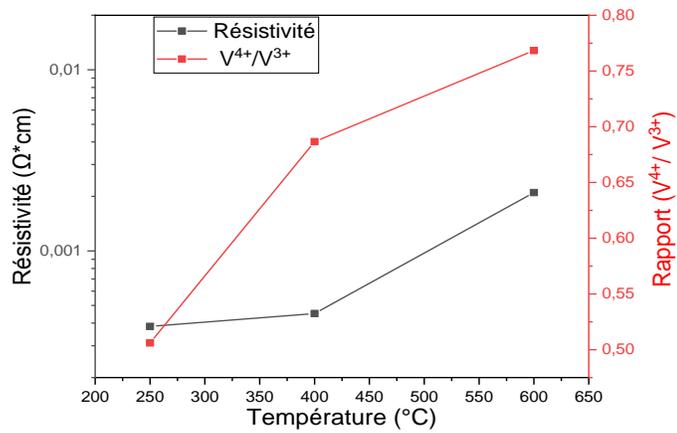


Figure 47 : a) Variations de ρ , et du rapport en fonction de la température à $P_{O_2} = 5 \text{ mTorr}$.

f. Conclusion

Les premiers résultats des dépôts effectués à basse pression par PLD (que nous considérons comme résultats de référence) élaborés avec des différents teneurs en vanadium dans les trois cibles métalliques Zn:V (0,1 et 3%), avec différentes températures du substrat 250 ,400 ,600 °C et avec différentes pressions O₂ 1,5,10 et 20 mTorr, ont montré une unique phase de cristallisation dans le volume qui est celle de ZnO orientée préférentiellement suivant le plan (002). Les mesures GI ont confirmé l'existence du plan (103) sur la surface de toutes les couches déposées. Dans le cas de 250° et 400 °C, le rapport des intensités des deux raies du plan (103) et celui du plan (002) $\left(\frac{I_{(103)}}{I_{(002)}}\right)$ décroît en augmentant la pression. Dans le cas de 600° C, cette tendance est inversée. Les analyses XPS ont montré la quasi stœchiométrie de ces couches déposées. Les mesures AFM nous ont permis de voir l'effet de la pression et la teneur en vanadium sur la rugosité des couches, dans le cas de 5 et 20 mTorr en pression O₂, augmenter la teneur en vanadium dans la cible rend les couches plus lisses. La densité calculée des couches déposées est invariante dans la plage de pression O₂ et de température du substrat étudiées (5,52g/cm³). Concernant les propriétés opto- électronique, Les valeurs moyennes des transmissions de ces couches dans la gamme de l'UV-Vis-PIR sont de l'ordre de 75-90 %, les couches déposées à 600° C manifestent de très haute transparence. Leur énergie de gap varie entre 3.2-3.3 eV. Les résistivités les plus faibles sont enregistrées à 250°C, l'analyse par XPS du degré d'oxydation de vanadium a montré la corrélation entre la bonne conductivité et l'existence de V³⁺(V₂O₃).

A partir des analyses précédentes, les paramètres suivants ont été déterminés comme les optimaux du point de vue des propriétés optoélectroniques des couches minces de ZnO:V :

- La température du substrat: 250 °C.
- La teneur en vanadium dans la cible de Zn : 3%.
- Pression O₂ : 5 mTorr.

La faisabilité de déposer par PLD à basse pression des couches de ZnO:V de haute qualité cristalline avec des propriétés électriques et optiques adéquates à l'application en électrodes transparentes de cellules solaires CIGS a été démontrée.

La prochaine étape sera de déposer ce matériau à pression atmosphérique avec un procédé innovant dans l'optique d'avoir des couches avec des propriétés électriques et optiques proches de celles déposées à basse pression.

Chapitre 3 :

Résultats des
Simulations du modèle 1D

III. Résultats des simulations du modèle 1D

Suites aux circonstances exceptionnelles liées au Covid 19 dans lesquelles s'est déroulé mon séjour à Perpignan, nous n'avons pas pu effectuer des dépôts de couches minces de ZnO:V à pression atmosphérique et les caractériser. Un travail à distance a été mis en place et nous avons pu réaliser des simulations numériques en utilisant un modèle unidimensionnelle 1D. Différentes configurations ont été analysées et comparées en termes de puissance injectées et de flux ionique vers la cathode.

Ce chapitre se décompose en 3 parties, la première partie est dédiée la à présentation du modèle 1D utilisé, les équations prises en compte et les hypothèses considérées. Dans la deuxième partie, nous présenterons les résultats de simulation de la zone de pulvérisation en commençant par voir l'influence de la tension RF sur une décharge RF-5MHz, puis nous allons étudier la transition RF- α à RF- γ de la même décharge. Nous finirons par voir l'effet de la polarisation de la contre électrode avec une basse fréquence BF-50kHz sur le comportement d'une décharge RF+BF et nous déterminerons les paramètres optimaux pour notre application. Dans la troisième partie, nous verrons les résultats de simulation de la zone du dépôt, le comportement d'une décharge BF-50kHz et l'effet de la polarisation la contre électrode avec une basse fréquence BF-5kHz sur le comportement d'une décharge BF+BF.

1) Description du modèle

On dénombre deux types de modèles pour la simulation des décharges électriques. Le premier se base sur la résolution des équations de Boltzmann pour toutes les espèces du gaz ionisé. Ces équations font appel à la fonction de distribution en vitesse des espèces et permettent de calculer la valeur des coefficients de réaction et de transport. Dans le présent travail, on n'utilise pas ce modèle. Nous utilisons plutôt un modèle fluide 1D, L'approche la plus utilisée dans la littérature. Ce modèle nécessite de pré-calculer les paramètres de transport des espèces chargées et les taux des réactions chimiques impliquant des électrons fourni

par Bolsig+[102], un solveur Boltzmann pour les électrons. Nous justifions un tel choix par le fait que le libre parcours moyen des particules (quelques μm pour les électrons) est très petit devant les dimensions du système (de l'ordre de quelques millimètres). Le comportement de chaque espèce est modélisé comme un fluide continu possédant ses propres caractéristiques (densité, vitesse et énergie) et réagissant avec les autres fluides par l'intermédiaire d'une cinétique réactionnel (incluant l'ionisation, l'attachement, la recombinaison, le détachement, ... etc.). Chaque fluide est soumis à l'action de forces électrique.

Dans cette simulation, Le modèle fluide d'ordre 2 a été pris pour les électrons, il couple les équations de conservation de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Pour les ions, le modèle fluide est limité à l'ordre 1 avec l'approximation dérive-diffusion. Ce modèle permet de calculer les densités d'ions et d'électrons, le potentiel et le champ électrique, et la température électronique.

Les équations pour les électrons

$$\frac{\delta n_e}{\delta t} + \nabla \Gamma_e = S_e \quad (1)$$

$$\Gamma_e = -\mu_n n_e E - D_e \nabla n_e \quad (2)$$

Avec n_e : la densité électronique, Γ_e : le flux électronique, S_e : le terme source pour les électrons, μ_n et D_e : coefficients de la mobilité et de la diffusion respectivement.

Les équations pour les ions

$$\frac{\delta n_i}{\delta t} + \nabla \Gamma_i = S_i \quad (3)$$

$$\Gamma_i = -\mu_i n_i E - D_i \nabla n_i \quad (4)$$

$$\varepsilon_0 \nabla E = -\varepsilon_0 \nabla^2 \phi = -en_e + \sum_i q_i n_i \quad (5)$$

Avec : ε_0 : la permittivité du vide, ϕ : le potentiel électrostatique, e : la charge élémentaire de l'électron et q_i : la charge élémentaire de l'ion.

L'équation de l'énergie des électrons

$$\frac{3}{2} \frac{\delta n_e k_B T_e}{\delta t} + \frac{5}{2} \nabla (\Gamma_e k_B T_e - n_e k_B \nabla T_e) = -e \Gamma_e \cdot E - C \quad (6)$$

Avec

k_B : Constante de Boltzmann,

C : La densité de puissance perdue en collision et dans les réactions chimiques.

Conditions aux limites

Le potentiel est considéré nul aux parois.

$$\Gamma_e \cdot n = n_e v_{w,e} - \sum_i \gamma_i n_i v_{w,i} \quad (7)$$

$$\Gamma_i \cdot n = n_i v_{w,i} \quad (8)$$

Avec : n : le vecteur à la normale aux parois, $v_{w,e}$: la vitesse effective aux parois

Afin de simplifier le modèle numérique, un certain nombre d'hypothèses est retenu pour l'exécution du calcul. Le plasma considéré est d'argon pur. Les espèces présentes dans le modèle sont les électrons, les ions de Ar^+ et Ar_2^+ , et d'atomes excités Ar^* (les deux états de métastables et les deux états résonants et ils sont considérés complètement peuplés). Le coefficient d'émission secondaire est 0.05 dans notre modèle. La distance inter électrodes est de l'ordre de 2mm. Les espèces incluses dans le modèle sont listées dans le **tableau 10** :

1	$[e]+[Ar] \rightarrow [e]+[Ar^*]$	$f(Te)$
2	$[e]+[Ar] \rightarrow [e]+[e]+[Ar^+]$	$f(Te)$
3	$[Ar^+]+[Ar]+[Ar] \rightarrow [Ar_2^+]+[Ar]$	$k = 2.5 \times 10^{-43} m^6 s^{-1}$
4	$[e]+[Ar_2^+] \rightarrow [Ar^*]+[Ar]$	$k = 7.35 \times 10^{-14} \times Te^{-0.67} m^3 s^{-1}$
5	$[Ar^*] \rightarrow [e]+[Ar^+]$ (Simulation of NH3 Penning ionization)	$k = 2.06 \times 10^5 s^{-1}$
6	$[Ar^*] \rightarrow [Ar]$	$k = 1.5 \times 10^6 s^{-1}$
7	$[e]+[Ar^*] \rightarrow [e]+[e]+[Ar^+]$	$f(Te)$

8	$[e]+[Ar^*]\rightarrow[e]+[Ar]$	$k = 2 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
9	$[Ar^*]+[Ar^*]\rightarrow[e]+[Ar^+]+[Ar]$	$k = 6,4 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (branching ration 0.3)
10	$[Ar^*]+[Ar^*]\rightarrow[e]+[Ar_2^+]$	$k = 6,4 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (branching ration 0.7)

Tableau 10 : Simulation des réactions chimiques dans la décharge avec leurs coefficients de réaction.

La réaction 6 prend en considération tous les états excités, ils sont peuplés identiquement, le coefficient de cette réaction à été pris initialement $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [103]. Puis, en se basant sur des mesures d'émission de l'argon à la pression atmosphérique, ce coefficient a été élevé à $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour s'approcher autant que possible à la mesure expérimentale.

Après la description du modèle utilisé, nous allons présenter les résultats obtenus dans les deux zones de notre procédé.

2) La zone 1

a. L'influence de la tension RF

Nous avons reporté sur la **figure 48** l'évolution des densités des particules dans notre modèle. Nous observons que l'effet de la tension est très important. Lorsque la tension augmente de 300 à 1000V, les densités de toutes les particules ont tendance à croître, la densité des électrons croît de $8,4 \times 10^{16}$ à $9,5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, tandis que celle des métastables augmente de $2,8 \times 10^{16}$ à $1,8 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Cette figure suggère également que les métastables deviennent majoritaire à haute tension (à 1000V), avec un rapport de densités $(\frac{n_{Ar^*}}{n_e})$ égal à 2. La densité des particules Ar^+ est la plus faible comme la conversion $Ar^+ \rightarrow Ar_2^+$ est très rapide (réaction 3 dans le **tableau 10** des réactions).

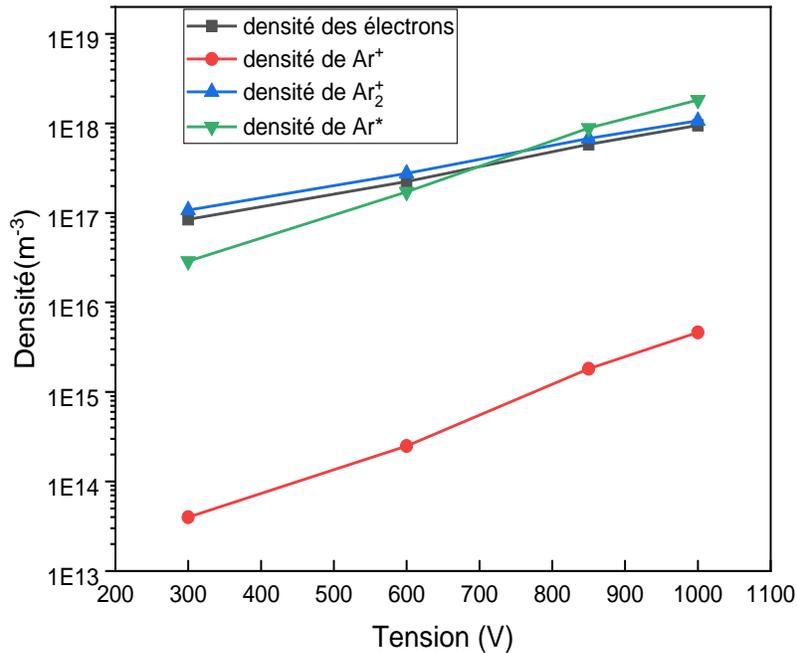


Figure 48: Evolution des densités des particules en fonction de la tension appliquée

La **figure 49** montre la distribution spatiale des densités moyennées dans une période RF des électrons et des états excités de l'argon, nous remarquons, d'après cette figure, la densité électronique est maximale dans le volume de la décharge, contrairement à la densité des métastables qui est maximale aux bordures de gaines. Au fur et à mesure que la tension croît de 300 V à 1000 V, la production des métastables près des parois devient très importante. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de la température électronique aux bordures des gaines et en conséquence l'augmentation du processus d'ionisation des atomes neutres (Ar) et excités (Ar*) suivant les réactions chimiques présentées dans le tableau (réaction 1,2 et 3).

La distribution axiale de la densité d'atomes métastables montre un plateau dans le centre de la décharge et des pics distincts au niveau des interfaces plasma-gaines. Ces deux pics sont dus à l'augmentation de la création des métastables près des électrodes où la température des électrons est élevée. Puisque les particules métastables ne sont pas influencées par le champ électrique, elles sont capables de diffuser au-delà de la région du plasma.

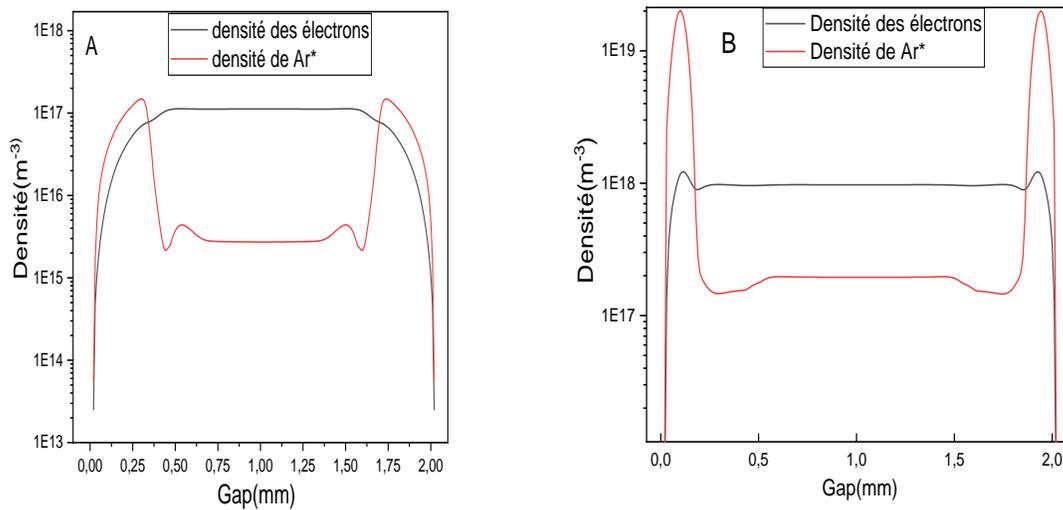


Figure 49: Distribution axiale de la densité des électrons et des métastable en fonction de la tension appliquée A) à 300 V, B) à 1000V.

La **figure 50** regroupe les cartographies spatio-temporelles des différents paramètres de la décharge suivants (champ électrique, la densité électronique, la densité des métastables, l'ionisation directe, l'ionisation Penning et la température électronique).

Le champ électrique: La **figure 50** (1^{ère} ligne) montre la variation spatio-temporelle du champ électrique E dans la décharge au cours d'un cycle RF pour une tension appliquée de 300 V et 1000 V respectivement. Dans les gaines, le champ électrique est très intense, ce qui permet de confiner les électrons dans le plasma et d'accélérer les ions vers les électrodes. À cause de la neutralité électrique du plasma, le champ E est très faible dans le milieu de la décharge. Aux électrodes, le champ électrique qui est par définition le gradient du potentiel, suit une variation sinusoïdale de même fréquence que la tension radiofréquence V_{RF} appliquée. En augmentant la tension appliquée de 300 V à 1000 V, le maximum du champ électrique croît de $7,5 \times 10^5$ à 6.4×10^6 V/m.

La densité électronique : La **figure 50** (2^{ème} ligne) illustre l'évolution spatio-temporelle de la densité électronique à 300 V et 1000 V respectivement. Durant la

première alternance du cycle RF, les électrons sont attirés vers l'électrode de haut en donnant une charge d'espace négative qui entraîne la contraction de la gaine et qui diminue le champ électrique au voisinage de cette électrode. Ensuite au cours de la deuxième alternance du cycle RF, les électrons sont repoussés vers le volume de la décharge ce qui conduit à une charge d'espace positive dans la gaine. Cette apparition de la charge positive au voisinage de l'électrode entraîne l'augmentation du champ électrique à cet endroit conduisant à l'établissement complet de la gaine. Nous rappelons que la tension radiofréquence V_{RF} est appliquée à l'électrode du haut ($x = 2 \text{ mm}$) tandis que l'électrode du bas est mise à la masse ($x = 0 \text{ cm}$).

Par conséquent, le mouvement des électrons dans une période du temps est la base de la formation de la charge d'espace positive et de l'oscillation de la gaine, Ainsi, l'épaisseur de la gaine varie en fonction du temps (modulée par le champ électrique).

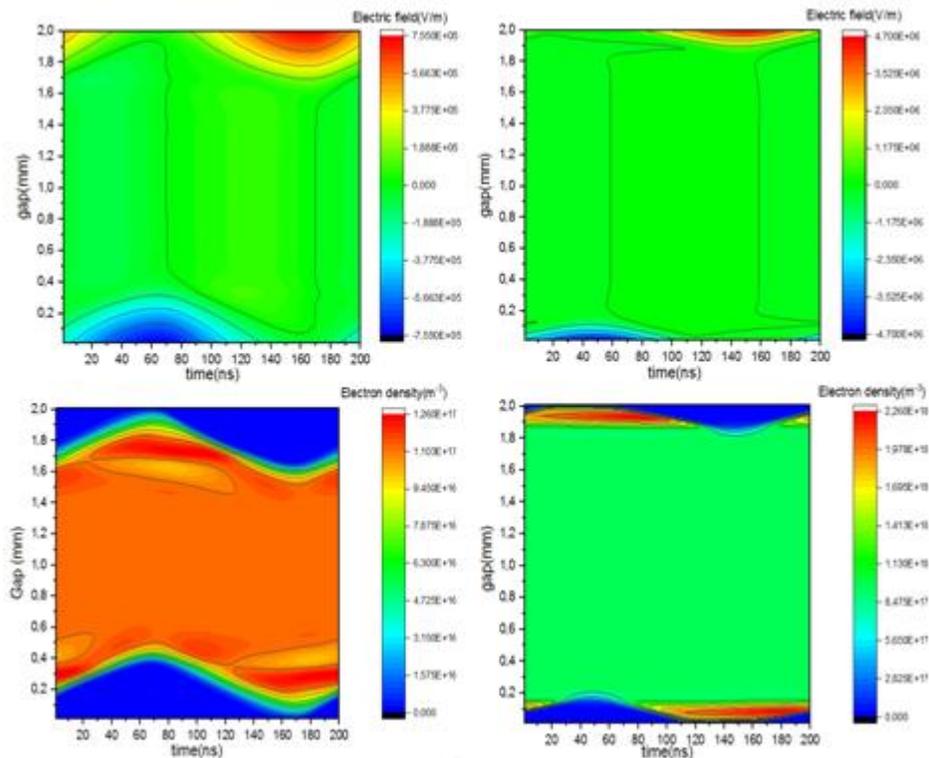
La densité des métastables: Nous remarquons d'après la **figure 50 (3^{ème} ligne)** que la densité des atomes d'argon excités produits à l'interface plasma-gaine est sous forme de bandes près des électrodes ($1.6 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ à 300 V et $2,3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ à 1000 V). Nous observons aussi que la bande d'Ar* se contracte en augmentant la tension et son maximum s'approche des électrodes comme la diffusion devient très importante.

L'ionisation Penning: Le profil du taux de l'ionisation Penning est représenté également sur la **figure 50 (4^{ème} ligne)**. Nous constatons qu'elle se fait principalement au niveau des interfaces gaine-plasma avec un taux maximal d'environ $3,4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 300V et $4,7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 1000 V. Nous observons aussi que cette ionisation est quasi inexistante au centre de la décharge, Nous voulons rappeler que l'ionisation Penning est le mécanisme principal de création des électrons à basses tensions.

L'ionisation directe: La figure **50 (5^{ème} ligne)** montre l'évolution spatio-temporelle du taux de l'ionisation directe à 300 et à 1000 V. Elle se déroule uniquement au niveau des gaines avec un taux maximal de l'ordre de $5,7 \times 10^{19} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 300V et $3,9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 1000 V. Par ailleurs, l'ionisation directe ne se fait pas dans le

volume de la décharge comme les électrons sont moins énergétiques et n'aboutissent pas le seuil d'énergie de 15,08 eV (l'énergie nécessaire pour ioniser l'Ar). Nous constatons aussi que le maximum du taux d'ionisation directe arrive plus tôt à 1000V qu'à 300V (à 40 ns à 1000 V et à 60ns à 300 V) dans une région plus étroite (diminution de la taille de la gaine à 1000 V).

La température électronique: La **figure 50 (6^{ème} ligne)** montre l'évolution spatio-temporelle de La température électronique ($\frac{2}{3}$ de l'énergie isotrope des électrons). Elle augmente avec la tension et atteint une valeur maximale de 5,08 eV à 1000 V. Aussi, Elle reste relativement uniforme dans le milieu du plasma (environ 2.4eV à 300V et 2,2 eV à 1000V), mais augmente brusquement dans les régions de gaines. Il est évident que le champ électrique dans le volume de la décharge est beaucoup plus faible que celui dans les gaines, par conséquent, la température électronique dans ces régions est supérieure à celle dans le plasma. A partir de cette figure, on peut voir également que la température électronique des électrons est plus élevée dans la gaine cathodique.



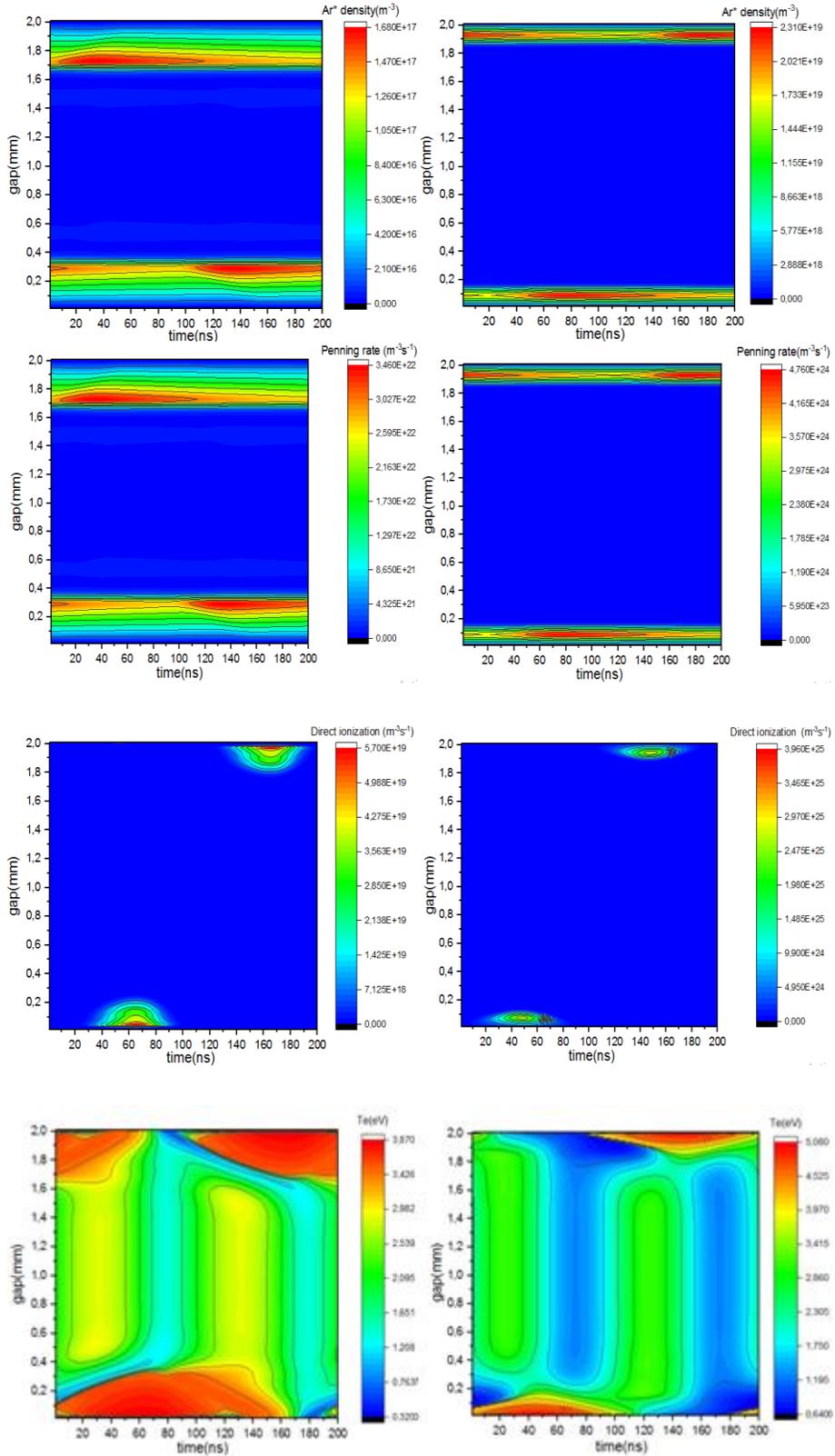


Figure 50: cartographie des différents paramètres de la décharge en fonction de la tension appliquée, A gauche, à 300V, A droite : à 1000V, du haut en bas : Champ électrique, la densité

b. Transition du régime RF- α au régime RF- γ

Suivant les conditions expérimentales appliquées, nous pouvons générer différents régimes de décharge. Les deux régimes α et γ sont obtenus dans une plage de fréquences de 1 à quelques dizaines de MHz. Le régime α est principalement le régime le plus observé dans les décharges capacitives. Généralement, l'augmentation de la tension du régime α induit une transition vers le régime γ . Pour identifier à partir de quelle tension cette transition se fait, il s'avère primordial de voir le changement dans les mécanismes principaux de création d'électrons dans la gaine. Pour cela, nous allons d'abord tracer la frontière entre la gaine et le plasma afin de voir comment le terme source pour les électrons γ évolue, et nous verrons d'autres critères qui peuvent nous informer mieux de cette transition.

Détermination de la taille de la gaine

Plusieurs théories classiques sur la détermination de la frontière plasma-gaine existent dans la littérature; le phénomène d'écrantage (à partir de la longueur de debye)[104], le critère de Bohm[105], et l'écart absolu à la neutralité, nous avons pris le choix d'utiliser ce dernier avec un écart de 15% à la neutralité.

La **figure 51** montre l'évolution de la taille de la gaine à trois instants (à 50 % et 75% de la période, et à l'instant où le champ électrique est maximal à la cathode) pour une tension de 300V. Le champ électrique devient plus intense dans la gaine avec l'augmentation de la tension. La taille de la gaine s'établit complètement à l'instant où le champ est maximal près de la cathode ($430 \mu\text{m}$ pour $7,4 \times 10^5 \text{ V/m}$). Le volume de la décharge (la colonne positive) augmente avec le champ accompagné par un rétrécissement de la gaine anodique. La gaine cathodique forme une barrière de potentiel que les électrons ne peuvent pas traverser que pendant la prochaine alternance où l'inversion de polarité se fait, la gaine cathodique devient anodique d'un côté et inversement sur l'autre électrode.

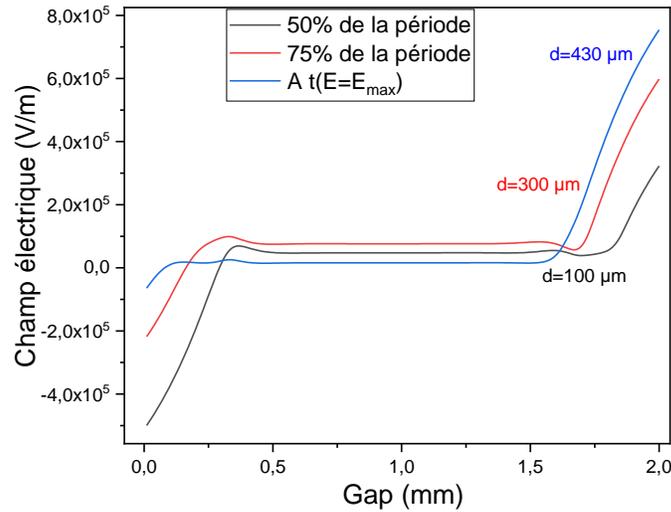


Figure 51: Evolution de la taille de la gaine

A la suite à cette étape, nous ne nous intéressons qu'à la taille de la gaine entièrement établie (c'est-à-dire à l'instant où le champ électrique est maximal à la cathode). Nous reportons dans La **figure 52** les valeurs de la taille de la gaine déjà calculées et les valeurs calculées théoriquement à partir de la longueur de debye en utilisant la formule suivante :

$$s = 10 \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad (9)$$

avec n_e : la densité électronique moyennée et T_e est la température électronique prise dans le volume de la décharge[104]. Cette formule est utilisée en supposant que La densité ionique est constante dans la gaine avec une densité électronique nulle et que le champ électrique varie linéairement ($E=0$ V/m près de l'interface plasma-gaine). Les valeurs calculées en prenant un écart à la neutralité de 15% sont proches des valeurs théoriques et elles suivent la même tendance. L'augmentation de la densité électronique induit par la tension fait étendre le volume de la décharge, par conséquent, la taille de la gaine diminue et elle a tendance à se resserrer.

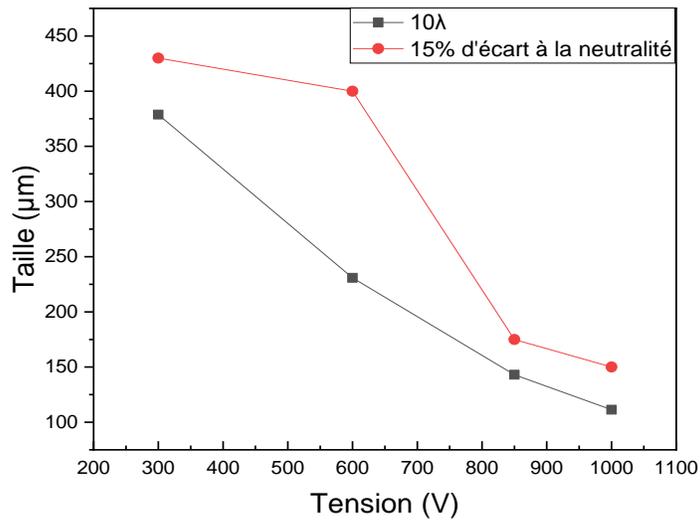
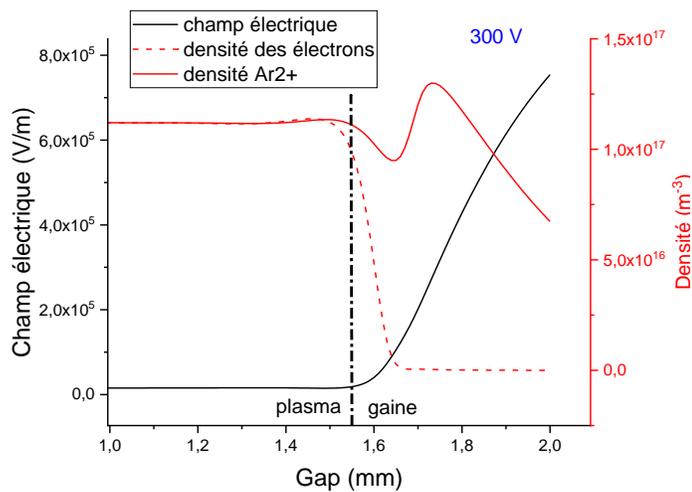


Figure 52: Évolution de la taille de la gaine en fonction de la tension appliquée

La figure 53 présente la limite plasma-gaine tracée quand la gaine est complètement établie pour 300 V et 1000 V respectivement. Nous constatons que l'augmentation de la tension de 300 à 1000 V a fait augmenter la densité du plasma d'un facteur de 10. Nous observons aussi que les ions sont majoritaires dans la gaine avec une faible densité électronique. Le fort champ électrique dans la gaine permet de limiter la dérive des électrons et d'accélérer les ions vers l'électrode afin de maintenir la continuité du courant.



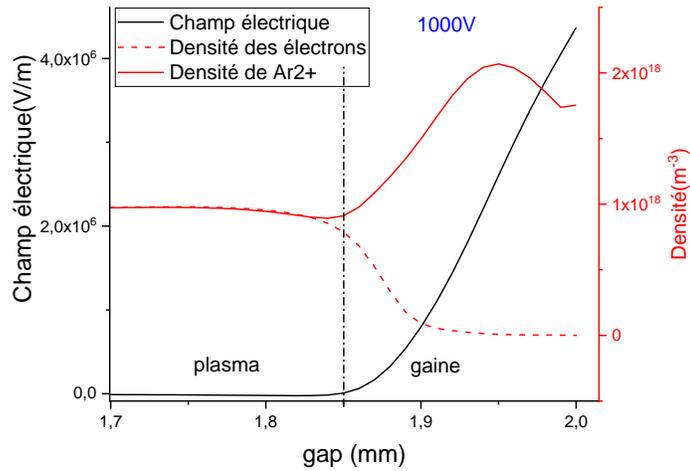


Figure 53: Evolution de la gaine et les densités des électrons et des ions en fonction de la tension appliquée au maximum du champ électrique.

Nous rapportons dans la **figure 63** l'évolution du terme source S_e pour les électrons, l'ionisation directe et l'ionisation Penning à l'instant où la gaine est entièrement établie à 300 V et à 1000 V respectivement. Nous notons que les deux importants mécanismes pour la création des électrons dans notre modèle sont l'ionisation directe et l'ionisation Penning. Nous observons que l'ionisation Penning est le mécanisme principal de création des électrons à 300 V avec un taux maximal $3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ dans la gaine. La contribution de l'ionisation directe est très faible. A 1000 V, le pic du terme source (S_e) se rapproche à l'électrode et la création des électrons devient de plus en plus localisée. La contribution de l'ionisation directe devient la plus importante avec un taux de $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, elle est deux fois plus grande que celle par l'ionisation Penning. Cette évolution de l'ionisation directe peut être liée à la température électronique qui devient plus importante à 1000 V et elle reflète un changement du régime de la décharge, notamment vers le régime γ . Les simulations que nous avons effectuées montrent que La transition α - γ se produit dans la plage de tension (600-850 V).

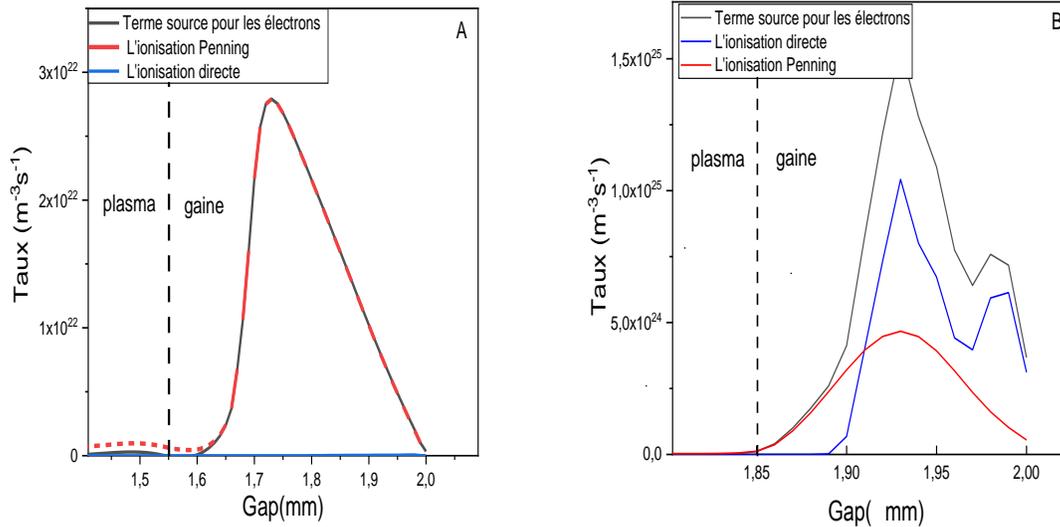


Figure 54: Evolution du terme source des électrons, le taux d'ionisation directe(en bleu) et l'ionisation Penning (en rouge) dans la gaine en fonction de la tension appliquée, A) à 300V, B) à 1000 V.

D'autres critères qui peuvent s'ajouter de ce nous avons vu comme mécanismes de création des électrons dans la gaine et de nous renseigner sur la transition α - γ , sont la densité de puissance moyennée gagnée par les toutes particules, et le rapport entre la puissance gagnée par les électrons dans la gaine et celle gagnée dans le volume. La **figure 64.A** montre la densité de puissance moyennée gagnée par les particules ($P_{\text{moy}} = \frac{P_e + P_{Ar} + P_{Ar \frac{1}{2}} + P_{Ar^*}}{v}$). La densité de puissance augmente avec la tension, elle croit de 2,5 W/cm³ à 300 V jusqu'à 50,3 W/cm³ à 1000 V. Cette étude montre l'existence d'une phase transitoire entre 600 V et 850 V où la densité de puissance moyennée se multiplie par un facteur de 3 en passant de 600 V à 850 V. Cette tendance est supportée par la **figure 64.B** qui présente le rapport entre la puissance gagnée par les électrons dans la gaine et celle gagnée dans le volume. Dans la plage de tension 600-850 V, la simulation montre que le rapport de puissances gagnées passe de 1 à 1,5, ce qui reflète un apport de puissance induit par l'émission secondaire.

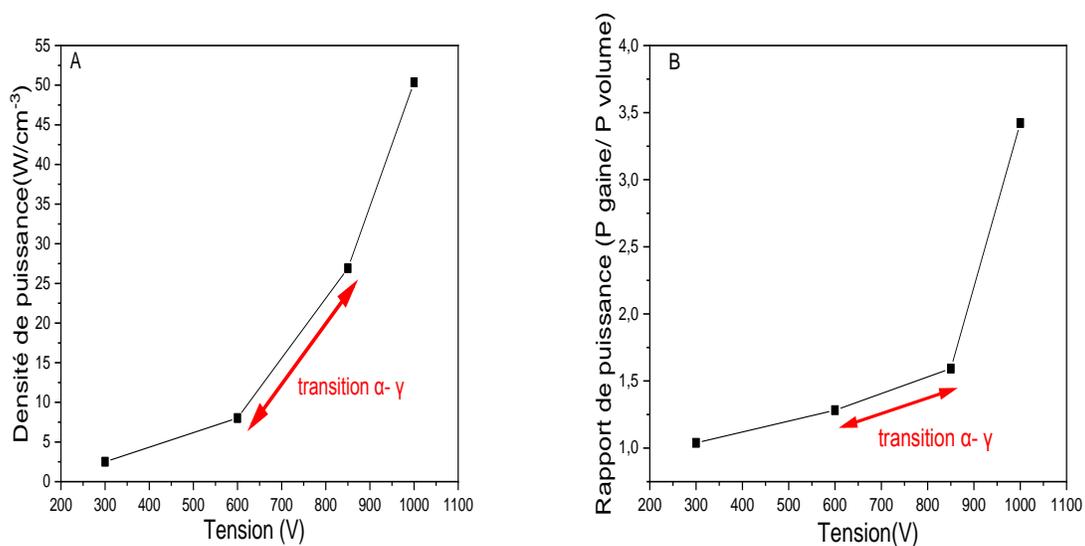


Figure 55: A) Variation de la puissance injectée moyennées sur toutes les particules en fonction de la tension appliquée. B) Variation du rapport entre la puissance gagnée par les électrons dans la gaine et celle gagnée dans le volume en fonction de la tension appliquée.

Nous voulons noter que notre objectif fixé est de réussir à avoir un régime de décharge avec une puissance pas trop élevée afin ne pas chauffer notre support fait de polymère, tout en essayant d'avoir le fort flux ionique possible à la cathode. Par conséquent, la solution qui s'avère répondre efficacement à notre problématique est la polarisation de la contre électrode par une alimentation basse fréquence BF. Elle fera l'objet d'étude de la partie suivante dans ce manuscrit.

c. Décharge double fréquence DF (RF+BF)

Cette partie a fait l'objet d'un article écrit par R.Magnan et al,[106]. Mon stage au laboratoire PROMES-CNRS à Perpignan aurait du être sa suite expérimentale. Cette étude a montré l'influence de la tension BF sur une décharge double fréquence RF-5MHz+ BF-50kHz. Les simulations ont montré l'existence de deux modes de décharge en fonction de la tension BF appliquée. Le premier mode correspond à une décharge dite RF- α affaiblie quand la tension BF est inférieure à 600V, ceci veut dire que les pertes en volume ne sont pas récompensées par l'émission secondaire. Quand la tension BF dépasse les 600 V, un deuxième mode aura lieu et il correspond à une

décharge RF α - γ dont la durée du régime γ est seulement $\frac{1}{5}$ de la demi-période BF 50 kHz. La simulation montre que même durant le mode RF- γ , la décharge reste homogène comme la densité électronique est suffisamment grande (10^{17} m^{-3}). Les densités de toutes les espèces augmentent et l'ionisation directe est favorisée dans une zone plus large, par conséquent, la zone plasma se rétrécit et un fort champ électrique se crée dans cette région.

Ce dernier mode est très intéressant pour les applications de dépôt à pression atmosphérique comme le flux ionique est très important ($2,2 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), un paramètre crucial dans le bombardement des cibles et la densification des couches minces. Nous détaillons dans les lignes qui suivent les principaux paramètres de ce mode.

Les deux **figures (65.A)** et **(65.B)** nous montrent la variation spatio-temporelle du champ électrique et de la densité électronique respectivement en mode DF, Les maximums du champ électrique, la densité électrique ont été multiplié par 3 et 4 respectivement par rapport à une décharge RF seule à 350V. Le maximum de la densité des métastables est atteint quand la densité des électrons est maximale et c'est observé seulement durant une demi-période BF (**figure 65.C**). Cette décharge a été caractérisée par spectroscopie d'émission optique (**figure 65.D**), le comportement de cette décharge est similaire à une décharge DBD-BF. La production des électrons est renforcée par l'ionisation directe qui représente 15% de la création totale, ceci est due au fait que les ions sont fortement attirés vers la cathode quand les polarités de la RF et BF sont identiques, ce qui rend l'émission secondaire à la cathode très importante. L'augmentation de la tension BF fait augmenter le flux ionique et l'émission secondaire aux parois, leurs maximums arrivent simultanément.

En ce qui concerne la gaine dans cette décharge DF, elle résulte de la superposition de la gaine RF avec celle de la BF. La taille de la gaine BF est contrôlée par la densité ionique et elles sont inversement proportionnelles. La taille de la gaine RF est modulée par la tension RF et c'est la gaine BF qui contrôle la position de l'oscillation.

Pour récapituler, l'ajout d'une polarisation BF avec une forte tension à une décharge RF permet de modifier la distribution du champ électrique en donnant

l'énergie suffisante aux ions pour induire une forte émission d'électron secondaire ce qui bascule la décharge en mode α - γ . Lorsque les polarités BF et RF sont identiques, l'énergie de bombardement des ions est très importante. Cette configuration s'est révélée comme la configuration la plus adéquate pour notre application puisque elle assure une décharge dont la puissance reste raisonnable et dont le flux ionique est le plus important possible.

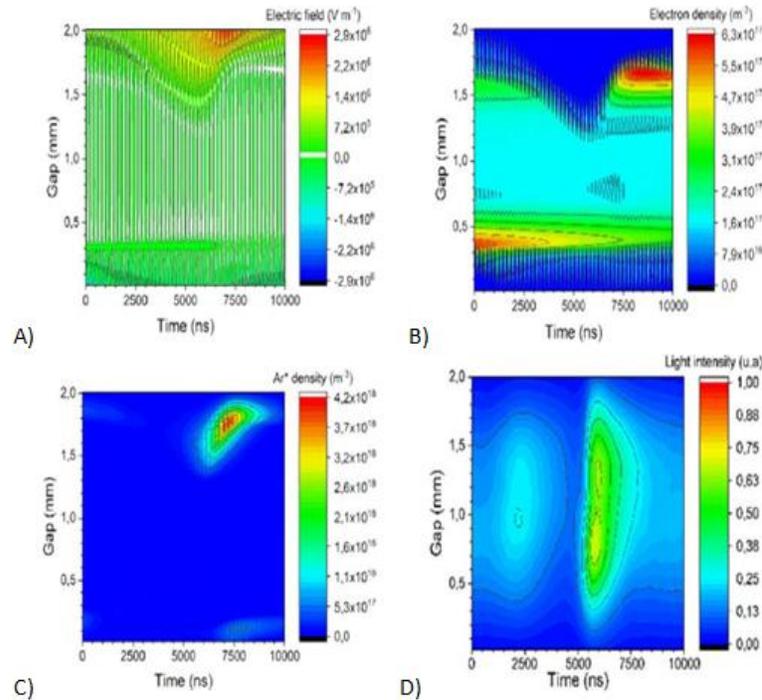


Figure 56: Cartographie des variations des paramètres de la décharge RF+BF, A) champ électrique, B) densité électronique, C) densité des métastables, D) l'intensité lumineuse

d. Synthèse

La première simulation effectuée dans ce travail concerne la première zone où la pulvérisation de la cible se fait. Les résultats sont donnés et résumés dans le **tableau 11** pour les trois configurations suivantes : une décharge RF- γ seule, une décharge double fréquence RF- γ +BF et une décharge double fréquence RF+BF avec une haute tension BF. Nous récapitulons dans ce dernier les paramètres suivants: la température électronique moyennée et maximale, la puissance délivrée aux différentes particules, le flux ionique et électronique maximaux et la vitesse ionique

maximale. Nous pouvons constater en premier lieu que le fait de polariser la contre électrode avec une basse fréquence BF n'a pas trop d'intérêt pour une décharge RF- γ , la puissance injectée dans les deux configurations est égale. Le flux ionique est moins important en RF- γ +BF qu'en RF- γ seul, il est deux fois moins fort qu'en RF- γ seul. La polarisation en BF a tendance à diminuer la différence de potentiel vu par les ions (vu que les deux potentiels sont du même ordre) ce qui réduit leur énergie de bombardement et par conséquent leur vitesse. Nous constatons aussi que la température électronique est similaire dans les trois configurations.

En ce qui concerne la configuration RF+BF avec une forte tension BF (mode 2 de l'article de R.Magnan[106]), la puissance injectée est dix fois moins grande que les autres configurations, l'image d'une décharge moins énergivore. De l'autre côté, nous constatons que le flux ionique est deux fois moins que celui d'une décharge RF- γ seule, et de même ordre que celui de la configuration RF- γ +BF, mais d'une vitesse ionique plus grande ($602,22 \text{ ms}^{-1}$ pour la RF+BF avec une grande tension BF et $435,5 \text{ ms}^{-1}$ pour la configuration RF- γ +BF). Ce résultat montre bien l'intérêt d'avoir d'une polarisation BF avec une forte tension tout en gardant un grand potentiel vu par les ions pour contrôler efficacement le bombardement ionique. D'un point de vue expérimental, il faut trouver un compromis entre la puissance injectée et l'efficacité du bombardement ionique de la cible d'une part, et de l'autre part, il faut avoir un régime de décharge qui n'échauffe pas énormément le polymère qui constitue le support de la cible NPs. Ainsi, le régime RF- γ n'est pas compatible. La configuration RF+BF est en régime γ seulement 30% de la demi-période BF). La configuration RF+BF avec une forte tension BF s'avère être la configuration la plus adéquate pour notre application.

	RF-γ 850 V	RF-γ850V+ BF 800V	RF 350 V+ BF 1200V
Puissance délivrée aux ions(W)	$1,64 \times 10^4$	$1,655 \times 10^4$	$2,37 \times 10^3$
Puissance délivrée aux électrons (W)	$3,71 \times 10^4$	$3,705 \times 10^4$	$4,09 \times 10^3$

Flux max des ions ($m^{-2} s^{-1}$)	5,4x10 ²⁰	2,93x10 ²⁰	2,22x10 ²⁰
Flux max des électrons ($m^{-2} s^{-1}$)	2,9x10 ²¹	2,95x10 ²¹	9,09x10 ²⁰
Vitesse max des ions(ms^{-1})	818,8	435,5	602,22
Température électronique maximale (eV)	4,75	4,18	4,54
Température électronique moyennée (eV)	2,29	2,30	1,87

Tableau 11 : Paramètres des trois configurations étudiées, une décharge RF- γ 850 V, une décharge RF- γ 850 V+ BF 800V et une décharge RF 350 V+ BF 1200V

3) La zone 2

a. Décharge basse fréquence à BF-50kHz

Dans cette partie, nous analysons les résultats de la simulation de la deuxième zone, la zone où le dépôt se fait, nous analysons en premier lieu une décharge BF-50KHz à 1200 V, puis nous étudions l'influence de la polarisation de la contre électrode avec une BF-5kHz sur la physique de la décharge et sur le flux ionique. Nous voulons rappeler qu'en expérience, cette polarisation BF-5kHz permet de déposer efficacement les NPs sur le substrat, une seule fréquence n'est pas suffisante pour permettre le dépôt de NPs qui restent confinées dans le plasma sans cette petite polarisation.

La **figure 66** nous montre les variations temporelles de la tension appliquée, la tension du gaz et le courant de la décharge. La tension d'amorçage correspond à la valeur maximale atteinte par la tension du gaz (703 V). Le claquage survient à chaque demi-période de la fréquence d'excitation. Nous constatons que le courant de décharge apparaît sous la forme d'un pic à chaque alternance de la tension, il atteint sa valeur maximale à $t=7\mu s$. A partir de cet instant, On est alors en alimentation en

courant, le courant de décharge est défini par le circuit extérieur (la capacité des diélectriques et la tension appliquée). Par conséquent, le maintien du courant est contrôlé par l'alimentation électrique et les diélectriques.

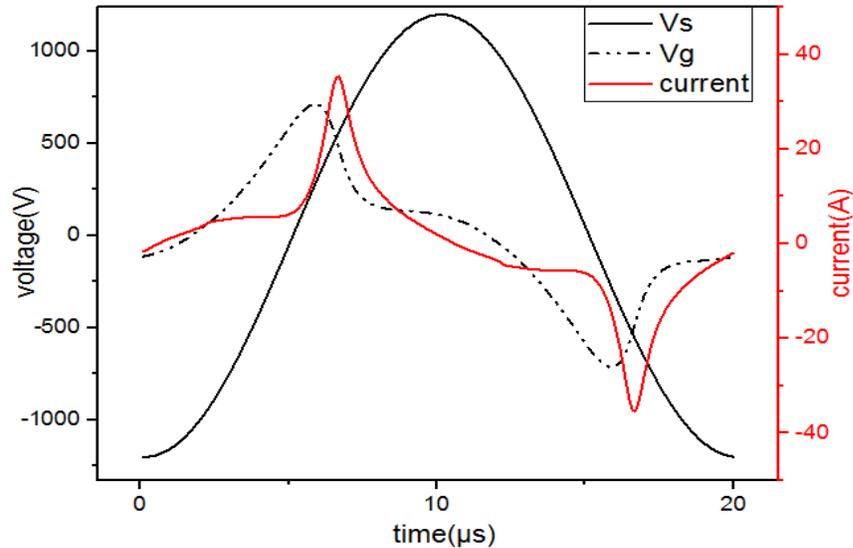


Figure 57 : Variation temporelle de la tension appliquée Vs, la tension du gaz Vg, et le courant de la décharge BF 50KHz 1200V

Nous regroupons dans la **figure 67** les variations spatio-temporelles des paramètres suivants (champ électrique, la densité électronique, la densité des métastables et la température électronique).

La **figure 67.A** montre la variation du champ électrique E dans la décharge au cours d'un cycle BF. Il suit une variation sinusoïdale de même fréquence que la tension V_{BF} appliquée. A cause de la neutralité électrique du plasma, le champ E est très faible dans le milieu de la décharge, il est maximal à la cathode $E=2,7 \times 10^6$ V/m à l'instant $t=15\mu s$. Le maximum de la densité électronique **figure (67.B)** et celui de la densité des métastables (**figure 67.C**) sont retardés par rapport au maximum du champ électrique. Le maximum de la densité électronique est $300\mu m$ loin de la cathode. La création des électrons est contrôlée principalement par l'ionisation Penning (75% par l'ionisation Penning et seulement 17% par l'ionisation directe). La température électronique (**figure 67.D**) augmente avec le courant et atteint son maximum (4,6 eV à l'instant $6\mu s$ et à $16\mu s$). A partir de $6\mu s$, la décharge devient une source de courant et la température électronique devient constante à 3,6 eV. Nous

observons aussi qu'en se dirigeant vers le volume de la décharge, la température électronique diminue jusqu'à elle s'annule en suivant la même tendance du champ électrique. Le maximum de la densité des métastables est très près de l'électrode où la température électronique est élevée ($6.26 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$). Comme les métastables ne voient pas les variations du champ électrique et elles ne sont pas confinées, leur diffusion est très importante, ceci peut expliquer leur existence dans la gaine.

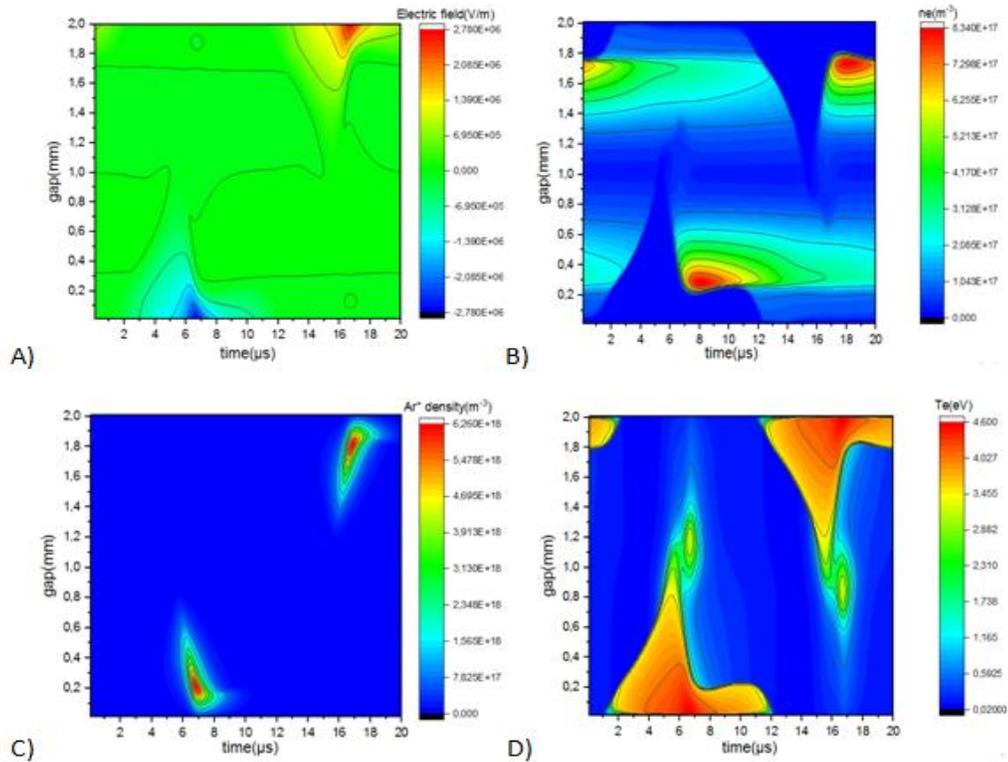


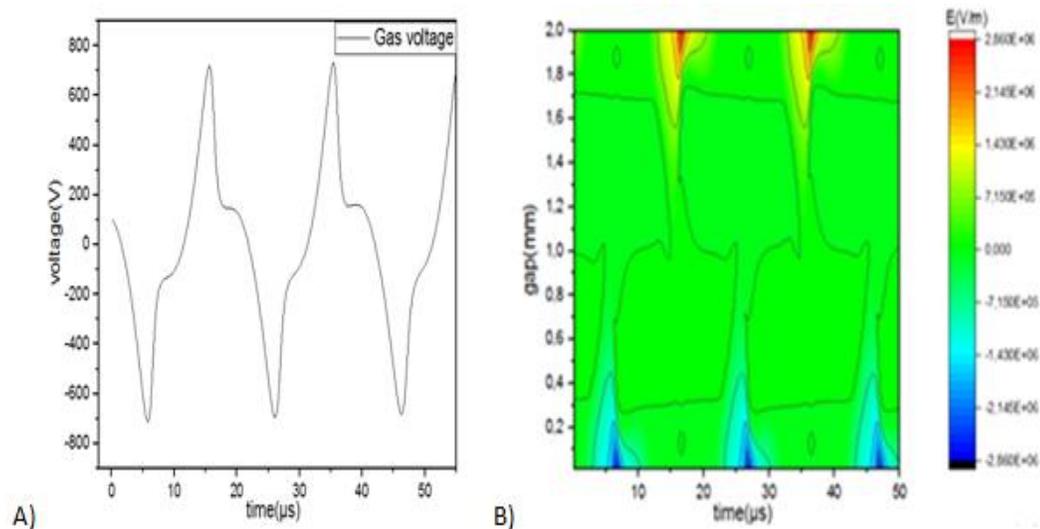
Figure 58 : Cartographie des variations des paramètres de la décharge BF 50kHz 1200 V, A) champ électrique, B) densité électronique, C) densité des métastables, D) la température électronique.

b. Décharge double fréquence BF-50kHz + BF-5kHz

Dans cette partie, nous analysons l'effet de l'ajout d'une polarisation BF-5kHz à une décharge BF-50kHz. Les résultats de la simulation montrent que la petite polarisation ajoutée à la décharge BF-50kHz ne change pas la physique de la décharge et tous ces paramètres sont contrôlés par la grande fréquence 50kHz. Nous remarquons une légère augmentation du flux ionique maximal à la cathode par 10% par rapport à une décharge BF-50kHz seule. En raison de la symétrie de la tension du

gaz, (**figure 68.A**), nous représentons les cartographies du champ électrique (**figure 68.B**), de la densité électronique (**figure 68.C**), la densité des métastables, (**figure 68.D**), l'ionisation Penning (**figure 68.E**) et l'ionisation directe (**figure 68.F**) seulement durant un quart de la période BF 5-kHz (50 μ s). A l'instant où le champ électrique est maximal à la cathode, la taille de la gaine complètement établie est égale à 320 μ m dans les deux configurations. Les résultats obtenus pour la double fréquence DF (BF+BF) sont similaires aux résultats d'une décharge BF 50kHz. La création des électrons est contrôlée principalement par l'ionisation Penning (75% par l'ionisation Penning et seulement 17% par l'ionisation directe). Les densités moyennées des électrons des ions Ar_2^+ , des métastables sont $1,39 \times 10^{17}$, $1,728 \times 10^{17}$ et $1,361 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ respectivement.

Pour résumer, l'ajout d'une polarisation BF-5kHz ne change pas le comportement de la décharge BF-50kHz et il augmente légèrement le flux ionique maximal à la cathode.



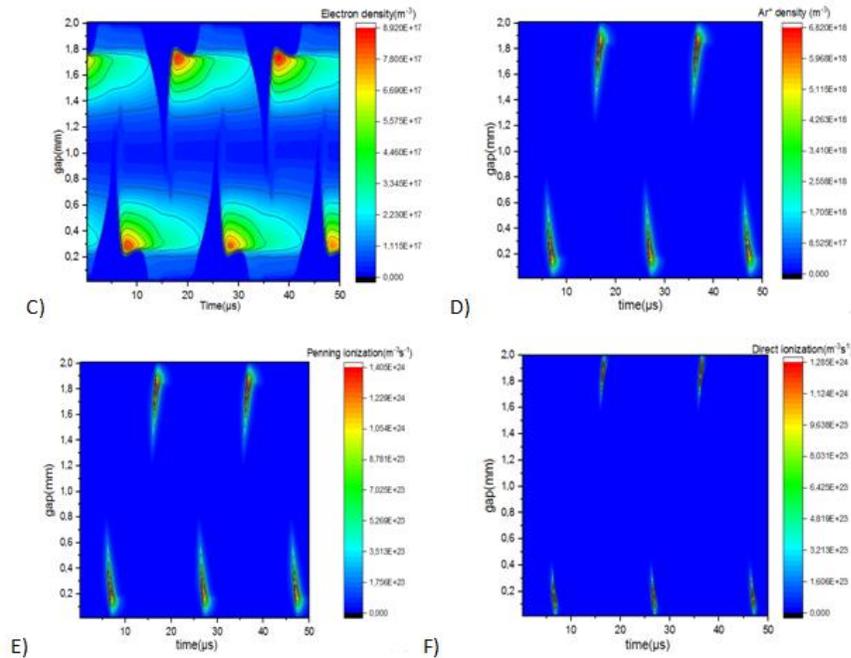


Figure 59 : Variation spatio-temporelle de la tension d'une décharge DF BF+BF et la cartographie des variations des paramètres, A) tension de la de la décharge, B) champ électrique, C) densité des électrons, D) densité des métastables, E) l'ionisation Penning, F) l'ionisation directe.

c. Synthèse

La deuxième simulation effectuée dans ce travail concerne la deuxième zone où le dépôt se fait. Compte tenu du dispositif expérimental, où nous avons l'électrode de bas partagée par les deux zones, et qui alimentée par une alimentation BF 50 KHz, le dépôt des NPs montre beaucoup de limitations en terme d'homogénéité et de quantité en utilisant une seule fréquence BF. Nous avons montré avec ces simulations que l'ajout d'une polarisation BF-5kHz dans la deuxième zone ne change pas le comportement de la décharge et il a tendance à augmenter légèrement le flux ionique par 10%. Quand les deux tensions BF s'additionnent, le potentiel vu par les ions devient grand, ceci rend leur vitesse de dérive très importante vers le substrat. Nous constatons aussi que le flux ionique dans une configuration BF+BF est plus grand que celui dans une configuration RF+BF Avec 30% ($2,22 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en RF+BF et $2,91 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Les résultats de la deuxième zone sont donnés et résumés dans le **tableau 12** pour les deux configurations.

	BF 50 kHz 1200V	DF (BF 50 kHz 1200 V +BF 5 kHz 500V)
Flux max des électrons ($m^{-2} s^{-1}$)	3,46x10 ²⁰	3,68x10 ²⁰
Flux max des Ar₂⁺ ($m^{-2} s^{-1}$)	2,64x10 ²⁰	2,91x10 ²⁰
Vitesse max des ions (ms^{-1})	649,27	667,78
Puissance délivrée aux ions (W)	2 x10 ³	2x10 ³
Puissance délivrée aux électrons (W)	1,167x10 ³	1,16 x10 ³
Température électronique maximale (eV)	4,59	4,62
Température électronique moyennée (eV)	0,97	0,97

Tableau 12 : Paramètres des deux configurations étudiées, une décharge BF-50 kHz 1200 V et une décharge DF (BF-50 KHz 1200 V +BF-5kHz 500V)

4) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de simulation des deux zones du procédé de dépôt à pression atmosphérique en utilisant un modèle 1D. Dans la première zone, nous avons observé l'effet de l'augmentation de la tension sur une décharge RF 5MHz, nous avons pu identifier la plage de tension où la transition RF- α à RF- γ se réalise. Nous avons montré l'intérêt de la polarisation de la contre électrode avec une basse fréquence BF. La configuration la plus optimale pour une

pulvérisation efficace qui a été trouvée est la configuration RF+BF polarisée avec une grande tension BF.

Dans la deuxième zone, les simulations nous ont permis d'approfondir notre compréhension du comportement d'une décharge BF+BF. L'ajout d'une polarisation BF-5kHz à une décharge BF-50kHz ne change pas la physique de la décharge. Le seul apport de l'ajout d'une polarisation BF est l'augmentation du flux ionique maximal par 10%.

IV. Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit a porté sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc dopé vanadium à basse pression et à pression atmosphérique en vue de réaliser des fenêtres optiques OTC pour les applications photovoltaïques.

Suite aux réglementations anti-pollution dont l'industrie photovoltaïque est soumise, l'utilisation de procédés physiques se révèle comme une alternative aux procédés chimiques écologiquement néfastes actuellement utilisés pour la production des cellules PV.

Deux procédés entièrement physiques ont été utilisés dans cette étude afin de déposer le ZnO:V en couches minces, un dépôt par laser pulsé PLD à basse pression et un procédé DBD double fréquence à pression atmosphérique.

En ce qui concerne les dépôts élaborés par PLD, nous avons réussi à montrer que les couches minces de ZnO:V élaborées à 250 °C avec une pression O_2 de 5 mTorr, sont de bons candidats pour les OTC utilisés actuellement dans les applications photovoltaïques. En effet, elles manifestent une très haute cristallisation suivant la structure hexagonale wurtzite, avec une orientation préférentielle dans le volume suivant le plan (002) dans la direction perpendiculaire au substrat suivant l'axe c, le plan (103) a été observé seulement en surface en utilisant la technique GI. Concernant leurs propriétés optoélectronique, La densité calculée des couches déposées est invariante dans la plage de pression O_2 et de température du substrat étudiées (5,52 g/cm³). Les valeurs moyennes des transmissions de ces couches dans la gamme de l'UV-Vis-PIR sont de l'ordre de 75-80 %., Les valeurs moyennes des transmissions de ces couches dans la gamme de l'UV-Vis-PIR sont de l'ordre de 75-84 %. Leur énergie de gap varie entre 3.2-3.3 eV. Les résistivités les plus faibles sont enregistrées à 250°C, l'analyse par XPS du degré d'oxydation de vanadium a montré la corrélation entre la bonne conductivité et l'existence de $V^{+3}(V_2O_3)$.

Pour les dépôts à pression atmosphérique, le travail n'a pas pu être initié suite au confinement instauré en raison de l'épidémie de COVID-19. Un travail à distance a été mis en place et nous avons pu réaliser des simulations numériques en utilisant un

modèle unidimensionnelle 1D basé sur nos conditions expérimentales à pression atmosphérique.

Les résultats de simulation de la décharge de la première zone (la zone de la pulvérisation) avec différentes configurations ont permis de voir en premier lieu l'effet de l'augmentation de la tension sur la physique de la décharge RF et sur ces caractéristiques (champ électrique, densités des particules, la température électronique et les taux de réactions principales). Ensuite, nous avons pu déterminer la plage de tension où la transition α - γ se fait. Nous avons étudié aussi l'effet de l'ajout d'une alimentation BF 50 kHz à une décharge RF. Afin d'avoir un compromis entre la puissance injectée le flux ionique à la cathode, La configuration RF+BF avec une forte tension BF s'est avérée comme la configuration la plus adéquate à notre procédé.

Les simulations de la deuxième zone, la zone du dépôt, ont approfondi notre compréhension du comportement d'une décharge BF+BF. L'ajout d'une polarisation BF 5 KHz à une décharge BF 50 kHz ne change pas la physique de la décharge, ce qui vient confirmer l'observation expérimentale. Le seul apport de l'ajout d'une polarisation BF est l'augmentation du flux ionique par 10%.

Suite à la première série de nos dépôts effectués à pression atmosphérique, de nombreux paramètres restent à optimiser afin d'avoir un dépôt plus homogène, les premiers photos prises par microscopie oculaire montrent un mode de dépôt linéaire dans la direction du flux du gaz. En dehors du photovoltaïque, ce mode pourrait être intéressant pour l'élaboration de nanocomposites composés d'une matrice poreuse et de NPs déposés à pression atmosphérique (Ex : des NPs pour la photocatalyse ou pour la détection des gaz).

Il serait également très intéressant d'effectuer la suite des caractérisations interrompues en raison de COVID19, telle que l'étude de densité et de mobilité des porteurs de charges pour essayer de comprendre profondément les propriétés électriques. L'étude en photoluminescence mériterait d'être développée aussi par comprendre la contribution des lacunes d'oxygène dans la conductivité électrique.

Des analyses de cathodoluminescence pourraient nous bien confirmer la qualité cristalline de nos couches déposées par PLD.

Nous avons également mis en évidence la possibilité d'intégrer le ZnO:V dans les réflecteurs de chaleur HR, des études profondes des propriétés optiques de ZnO:V dans l'infrarouge permettraient de mieux comprendre ce matériau. Les résultats obtenus avec la structure ZnO:V/Cu/ZnO:V dans le visible-PIR sont encourageants, mais ils nécessitent d'être optimisés afin d'avoir la meilleure transmission dans le visible tout en gardant une bonne réflectance dans l'IR.

Des perspectives concernant la modification du modèle sont envisagées. Un travail de modification du schéma cinétique des particules est engagée afin de prendre en considération les états excités de l'Ar₂ dont leur participation dans la réaction de trois corps ($[Ar^*] + 2[Ar] \rightarrow [Ar_2^*] + [Ar]$ $[Ar_2^*] \rightarrow 2[Ar] + hv$) est très importante, et de déterminer la durée de vie des Ar* ce qui nous permettrait de comparer les résultats du modèle avec les mesures expérimentales d'émission. L'ajout de cette réaction pourrait décaler la transition α - γ vers des tensions plus basses que celles trouvées avec l'ancien schéma cinétique des particules qui ne prend pas en considération l'effet des photons VUV dans l'émission secondaire aux parois. Des modifications devraient être aussi faites pour réduire la durée de calcul à basses fréquences et pour permettre de monter à des tensions très hautes en configuration BF+BF, ce qui est possible d'un point de vue expérimental.

- [1] M. Howe, "www.mining.com/how-long-before-the-earths-bounty-runs-out-a-future-history-61042/," 2012. .
- [2] "www.nrel.gov," 2020. .
- [3] K. Badeker et al, "Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds," *Ann. Phys*, 1957.
- [4] T. Minami, "New n-type transparent conducting oxides," *MRS Bull.*, 2000.
- [5] "www.nanomarkets.net." .
- [6] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques," Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [7] "www.maxicours.com/se/cours/conducteurs-semi-conducteurs-supraconducteurs/," 2020. .
- [8] D. Ghosh et al, "Transparent electrodes based on ultrathin metals," *Opt. Lett.*, 2009.
- [9] "<http://www.edu.upmc.fr/physique/phys325/Documents/Conducteurs.pdf>," 2020. .
- [10] J. Dekkers, "Transparent conducting oxides on polymeric substrates by Pulsed Laser Deposition," University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2007.
- [11] T. Coutts et al, "Characterization of transparent conducting oxides," *MRS Bull.*, 2000.
- [12] S. Parthiban et al, "High near-infrared transparent molybdenum-doped indium oxide thin films for nanocrystalline silicon solar cell applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009.
- [13] M. Van Hest et al, "Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor," *Appl. Phys. Lett.*, 2005.
- [14] R. Bel Hadj Tahar et al, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *J. Appl. Phys.*, 1998.
- [15] E. Assunçao et al, "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, 2003.
- [16] P. Nunes et al, "Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films," *Vacuum*, 2002.
- [17] K. Kim et al, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *J. Appl.*

- Phys.*, 1997.
- [18] C. Terrier et al, "Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, 1997.
 - [19] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, "Ordered mesoporous Sb-, Nb-and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity," *ACS Nano*, 2009.
 - [20] G. Korotcenkov and S. Hana, "(Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure," *Mater. Chem. Phys.*, 2009.
 - [21] M. Jiang and M. Liu, "Structural, electrical and optical properties of Al-Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, 2008.
 - [22] S. Zhang, S. Wei, and A. Zunger, "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO," *Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001.
 - [23] T. Barnes, K. Olson, and C. Wolden, "On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide," *Appl. Phys. Lett.*, 2005.
 - [24] J. Lu et al, "p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films," *Appl. Phys. Lett*, 2004.
 - [25] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, "Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films," *Acta Mater.*, 2009.
 - [26] T. LE Bahers, "Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience," Université Pierre et Marie Curie, Ecole Doctorale Chimie Physique et Analytique de Paris VI, 2011.
 - [27] C. Klingshirn et al, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer H. London, New york, 2010.
 - [28] N. Mika et al, "Porphyrin adsorbed on the (10[1 with combining macron]0) surface of the wurtzite structure of ZnO – conformation induced effects on the electron transfer characteristics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013.
 - [29] "www.scopus.com." .
 - [30] S. Irvine, *Materials Challenges: Inorganic Photovoltaic Solar Energy*. 2015.
 - [31] D. Weng, "Fabrication and characterization of ZnO related materials thin films for optical device," application, Ph.D. Thesis, Department of Electronic and Photonic System and Engineering, University Kochi, Japan, 2012.
 - [32] N. Alvi et al, "The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes," *Nanoscale Res. Lett.*, 2011.

- [33] N. Nickel, *Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*. 2005.
- [34] L. Gong, "Conductive Ga doped ZnO/Cu/Ga doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering at room temperature for flexible electronics," *Thin Solid Films*, 2011.
- [35] C. Bundesmann et al, "Infrared dielectric functions and phonon modes of wurtzite MgZnO," *Appl. Phys. Lett.*, 2002.
- [36] C. Bundesmann and al, "Infrared optical properties of Mg_xZn_{1-x}O thin films (0<x<1): Long-wavelength optical phonons and dielectric constants," *J. Appl. Phys.*, 2006.
- [37] M. Lange et al, "Luminescence properties of ZnO/Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO double heterostructures," *J. Appl. Phys.*, 2010.
- [38] A. Mukta and V. Limaye, "Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: Microwave-assisted synthesis," *J. Solid State Chem.*, 2011.
- [39] A. Gruzintsev, V. Volkov, and E. Yakimov, "Photoelectric properties of ZnO films doped with Cu and Ag acceptor impurities," *Semiconductors*, 2003.
- [40] D. GINLEY, *Handbook of Transparent Conductors*. 2010.
- [41] Y. Igasaki et al, "The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f. reactive sputtering," *Thin Solid Films*, 1991.
- [42] I. Trenque, "Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR," Université Bordeaux 1, 2013.
- [43] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, "Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films," *Solid State Commun.*, 2001.
- [44] L. Wang, L. Meng, V. Teixeira, S. Song, Z. Xu, and X. Xu, "Structure and optical properties of ZnO:V thin films with different doping concentrations," *Thin Solid Film.*, 2009.
- [45] S. Naydenova et al, "Influence of vanadium concentration on the microstructure and magnetic properties of V-doped ZnO thin films," *Thin Solid Films*, 2010.
- [46] L. El Mir et al, "Multifunctional ZnO:V thin films deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material," *Thin Solid Films*, 2011.
- [47] K. W. Shuhei Okuda, Takuya Matsuo, Hiroshi Chiba, Tatsuya Mori, "Conductive and transparent V-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, 2014.

- [48] K. Medjnoun *et al.*, “Characteristics of nanostructured Zn_{1-x}V_xO thin films with high vanadium content elaborated by rf-magnetron sputtering,” *Superlattices Microstruct.*, 2015.
- [49] J. Luo, X. Zhu, B. Fan, F. Zeng, and F. Pan, “Microstructure and photoluminescence study of vanadium-doped ZnO films,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2009.
- [50] V. Froget, “Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques,” Institut des Sciences et technologies , Paris Tec, 2012.
- [51] R. de Bettignies, “CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES DÉRIVÉES DE NOUVEAUX SYSTÈMES CONJUGUÉS,” Université d’Angers, 2003.
- [52] “www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_habitat_127.pdf,” 2020. .
- [53] “<https://total.direct-energie.com/particuliers/parlons-energie/dossiers-energie/energie-renouvelable/les-differents-types-de-cellules-photovoltaïques>,” 2019.
- [54] D. P. Morgan., “History of saw devices. IEEE International Frequency Control Symposium, pp.,” vol. 439–460, 1998.
- [55] Y. Yang, C. Song, X. Wang, and F. Zeng, “Giant piezoelectric coefficient D33 ferroelectric vanadium doped ZnO films,” *Appl. Phys. Lett.*, 2008.
- [56] Y. Yang, C. Song, X. Wang, F. Zeng, and F. Pana, “High-frequency V-doped ZnO/SiC surface acoustic wave devices with enhanced electromechanical coupling coefficient,” *Appl. Phys. Lett.*, 2019.
- [57] Y. Yoshino, T. Makino, Y. Katayama, and T. Hata, “Optimization of zinc oxide thin for surface acoustic wave filters by radio frequency sputtering,” *Vacuum*, 2000.
- [58] R. Li *et al*, “Tunable SAW Devices Based on Ni:ZnO/ZnO/GaN Structures with Buried IDTs,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017.
- [59] A. Mhamdi *et al*, “Impedance spectroscopy and sensors under ethanol vapors application of sprayed vanadium-doped ZnO compounds,” *J. Alloys Compd.*, 2015.
- [60] Z. Khalidi, C. Elisabetta, and H. Bouchaib, “Effect of vanadium doping on ZnO sensing properties synthesized by spray pyrolysis,” *Mater. Des.*, 2018.
- [61] S. Tonchev *et al*, “Periodically structured ZnO thin films for optical gas sensor application.,” *Sensors and Actuators*, 2007.
- [62] G. K. Dalapati *et al*, “Color tunable low cost transparent heat reflector using copper and titanium oxide for energy saving application,” *Sci. Rep.*, 2016.
- [63] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, and P. Yianoulis, “Integrated low-emittance-

- electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductors.," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000.
- [64] C. Liu et al, "Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass: Particulate and ICPMS Measurements," *Anal. Chem*, 2004.
- [65] E. Gamaly et al, "Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *Phys. Plasmas*, 2002.
- [66] T. Manley, "The Electric Characteristics of the ozonator Discharge.," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 84, 1943.
- [67] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "Dielectric-barrier discharges : Principle and Applications," *J. Phys. IV*, vol. 7, 1997.
- [68] U. Kogelschatz, "Collective phenomena in volume and surface barrier discharges.," *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010.
- [69] V. Gibalov and G. Pietsch, "The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2000.
- [70] H. Wagner et al, "The barrier discharge : basic properties and application to surface treatment," *Vacuum*, vol. 71, 2003.
- [71] A. Arne et al, "Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement," *J. Hazard. Mater.*, 2011.
- [72] A. Chirokov et al, "Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges.," *Pure Appl. Chem.*, 2005.
- [73] J. Choi et al, "Investigation of the transition between glow and streamer discharge in atmospheric air," *Plasma Source Sci. Technol.*, vol. 15, 2006.
- [74] R. Bazinette, "effet de la forme d'excitation électrique sur une décharge contrôlée par barrière diélectrique (dbd) à la pression atmosphérique et application au dépôt de couche mince," L'université De Pau Et Des Pays De L'adour, 2016.
- [75] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, "Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges.," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2009.
- [76] F. Massines et al, "Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier," *J. Appl. Phys.*, 1998.
- [77] N. Naudé, "Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience", Université Paul Sabatier Toulouse III, 2005.
- [78] J. Kong et al, "Mechanisms of the alpha and gamma modes in radio-frequency atmospheric glow discharges," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, 2004.

- [79] J. Park, I. Henins, et al, "Discharge phenomena of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, 2001.
- [80] D. Liu, F. Iza, and M. Kong, "Electron heating in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, 2008.
- [81] P. Lecouvreur, "Etude des propriétés antireflectives et passivantes de couches de SiNx :Hy élaborées par plasma à pression atmosphérique pour application photovoltaïque," École doctorale Énergie environnement (Perpignan), 2011.
- [82] R. Bazinette, J.-F. Lelièvre, G. Laura, and F. Massines, "Influence of the discharge mode on the optical and passivation properties of SiNx:H deposited by PECVD at atmospheric pressure," *Energ. Procedia*, 2016.
- [83] P. Brunet, "Procédé de dépôt de couches minces nanocomposites par Décharge à Barrière Diélectrique : De l'aérosol d'une suspension colloïdale à la morphologie du dépôt," UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA, 2017.
- [84] P. Brunet et al, "Control of composite thin film made in an Ar/isopropanol/TiO2 nanoparticles Dielectric Barrier Discharge by the excitation frequency," *Plasma Process Polym*, 2017.
- [85] F. Fanelli et al, "Aerosol-Assisted Atmospheric Cold Plasma Deposition and Characterization of Superhydrophobic Organic-Inorganic Nanocomposite Thin Films," *Langmuir*, 2014.
- [86] T. HAJLAOUI, "Synthèse et étude des couches minces composites multiferroïques à base des bronzes de tungstène quadratiques," Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, 2017.
- [87] "wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission," 2020. .
- [88] "www.culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml," 2020. .
- [89] http://plateforme.chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=principe_de_la_mesure_e_n_incidence_rasante," 2016. .
- [90] J. H. Jou et al, "Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films" *J. Appl. Phys.*, 1992.
- [91] A. Debelle, "Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique: modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques."
- [92] F. M. D'Heurle, "Aluminum films deposited by rf sputtering, *Metall. Trans.*" *Trans.*, 1970.

- [93] A. Debelle, "Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique: modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques," l'Université de Poitiers, 2005.
- [94] G. Orveillon, "Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport ER," L'UNIVERSITE BORDEAUX 1, 2008.
- [95] "www.montblancsciences.free.fr/terms/chimie/cours/c04e.htm," 2020.
- [96] N. Émond, "synthèse et caractérisation de couches minces de VO_2 et de WxV1-xO_2 pour des applications dans les domaines infrarouge et térahertz" Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique (INRS), 2017.
- [97] K. Medjnoun, "Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des applications photovoltaïques," universite de Perpignan Via Domitia et l'universite de Tizi-Ouzou, Algerie, 2015.
- [98] M. Lemiti et al, "Evolution de la taille des grains du silicium polycristallin pendant des traitements thermiques ou oxydation," *Phys Appl*, 1989.
- [99] K. Lovchinov, H. Nicher, O. Agelou, M. Sendova-Vassileva, V. Mikhg, and D. Dimova-Malinovska, "Structural, optical and electrical properties of V doped ZnO thin films deposited by rf-magnetron sputtering," *J. Phys*, 2010.
- [100] A. Kumar *et al*, "Role of Growth Temperature on the Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films," *J. Alloys Compd.*, 2015.
- [101] E. Hryha, E. Rutqvist, et L. Nyborg, "Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS," *Surf. Interface Anal.*, 2012.
- [102] G. Hagelaar and L. Pitchford, "Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models Plasma." *Sources Sci. Technol*, 2005.
- [103] N. Balcon, G. Hagelaar, and J. Boeuf, "Numerical Model of an Argon Atmospheric Pressure RF Discharge," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, 2008.
- [104] P. Chabert and N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. 2011.
- [105] M. Moisan and J. Pelletier, *Plasmas collisionnels - Physique des décharges RF et micro-onde*. 2014.
- [106] R. Magnan et al, "Atmospheric pressure dual RF-LF frequency discharge: Influence of LF voltage amplitude on the RF discharge behavior," *Plasma Sources Sci. Technol*, 2020.