

DOPAGE ELECTROCHIMIQUE D'OXYDE DE ZINC PAR L'ERBIUM POUR L'APPLICATIONS AUX PHOTOVOLTAÏQUE

F. TOURI¹, A. SAHARI² and ,A. ZOUAOU³

Laboratoire de Croissance et de Caractérisation de Nouveaux Semi-Conducteurs, Université
de Sétif1, 19000, Algeria

faridatouri@gmail.com 5

ABSTRACT

Le ZnO présente également des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles. L'utilisation des éléments terres rares comme dopants pour objectif d'améliorer les propriétés optiques de ZnO. Dans le cas des cellules solaires photovoltaïques, ZnO dopé par les éléments terre rare est susceptible d'apporter une meilleure absorption des photons solaires perdus par thermalisation ou par transparence à travers la cellule photovoltaïque conventionnelle.

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnO et de ZnO dopé d'erbium (1%, 2%, 3%) Er par voie électrochimique. La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la diffraction des rayons X, la photoluminescence et la microscopie à force atomique (AFM). La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite avec une direction préférentielle suivant (002). La photoluminescence montre l'incorporation des ions d'erbium dans le réseau de ZnO.

Mot clé : ZnO, photoluminescence, photovoltaïques, électrodéposition, erbium, DRX.

Author Correspondence, e-mail: faridatouri@gmail.com

1. INTRODUCTION

Outre l'application du ZnO comme contact électrique et fenêtre d'entrée des cellules photovoltaïques, le ZnO est un candidat potentiel comme matrice pour l'ingénierie de conversion de photons à l'entrée des cellules. En effet, si la cellule solaire n'est munie que

d'une simple jonction p-n alors le rendement maximal atteignable est d'environ 30 % [1]. Seulement, ce rendement est une limite difficile à atteindre à cause de mécanismes réducteurs comme par exemple l'effet de thermalisation. L'idée de doper le ZnO de la fenêtre d'entrée par des terres rares est une solution possible pour rendre plus efficace les cellules solaires. Cette solution se base sur des mécanismes de transfert entre les photons incidents et les terres rares. Dans un système de conversion vers de plus basses énergies du photon (down-conversion ou de down-shifting), la couche de ZnO dopé absorbe le rayonnement solaire dans le domaine UV et transmet son énergie vers une terre rare qui réémettra dans le domaine du visible. Un système de type down-conversion utilise par exemple, l'ytterbium (Yb) car cette terre rare possède un niveau d'énergie très proche du gap du silicium [2]. Il est d'usage de codoper la matrice avec une autre lanthanide pour accroître l'efficacité de la down conversion. Nous pouvons citer en exemple le néodyme [3] ou encore le terbium [4].

2. RESULTS AND DISCUSSION

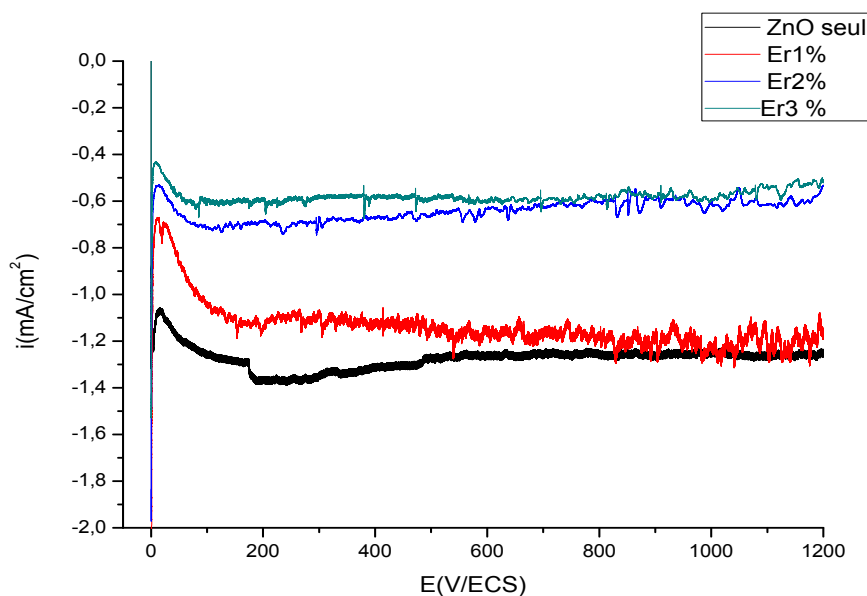


Fig.1. Courants de transition relatifs (a) ZnO seul (b) ZnO dopé 1% de Eu^{3+} (c) dopé 2% de Eu^{3+} (d) dopé 3% de Eu^{3+} sur ITO à un potentiel -1100 mV pendant 20 min à $T=80^{\circ}C$

La figure .1. montre une série de courbes correspondant au courant des transition réalisés a un potentiel constant de -1,1 V/ECS. On remarque que ces courants indiquent au début la formation de la nouvelle phase puis tendent identiquement vers un état stationnaire qui caractérise une germination de type 3D contrôlée par des phénomènes de diffusion [5-6-7].

IV.2.2. Caractérisation morphologique par AFM.

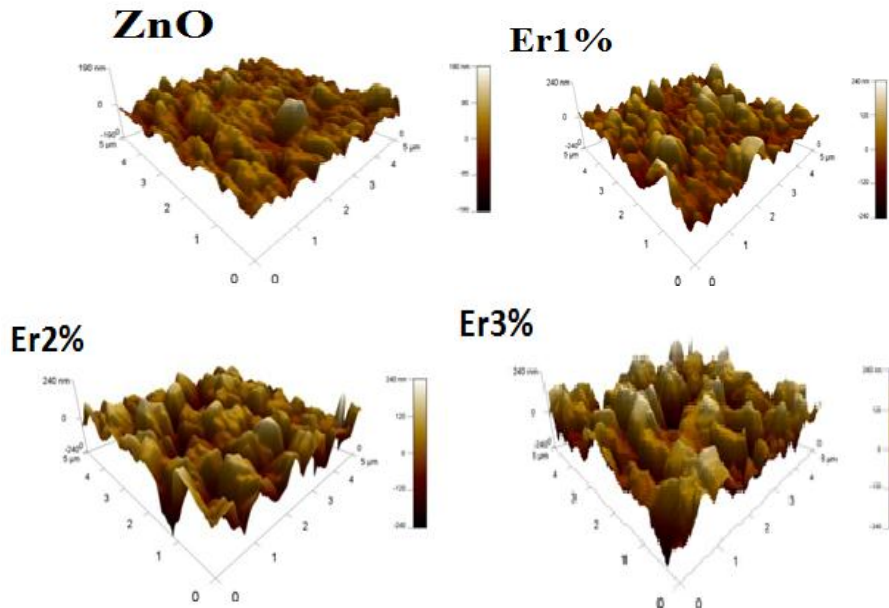


Fig.2. Images AFM 3D des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différentes taux de dopage d'Er.

La figure 2 illustre la topographie d'une section de $10.14\mu\text{m}$. Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses. Nous avons mesuré un RMS de 56.76nm pour l'échantillon dopé à 1% ; 17.41 nm pour la concentration de 2% et un RMS de 68.91 nm pour l'échantillon dopé à 3%.

IV.2.1.3. Caractérisation structurale par DRX

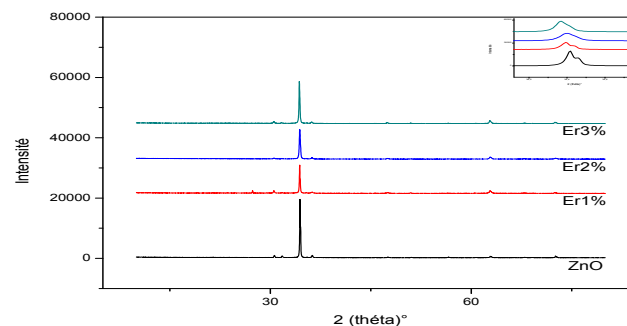


Fig.3. Spectres de rayons X de ZnO dopé par europium (0% , 1%, 3% et 3%) sur ITO à un potentiel -1,1V pendant 20 min et $T=80^{\circ}\text{C}$

Ce pic correspond à la réflexion des rayons X par la famille de plans réticulaires (002) du ZnO. Ceci indique une croissance préférentielle des films de ZnO:Eu suivant la direction [002]. Cette texturation du film de ZnO/Eu a déjà été observée par Tsuji et al. [8]. Toutefois, la position du pic (002) du ZnO:Eu n'est pas constante suivant le taux de dopage en europium. En effet, sur la Figure3, nous nous sommes focalisés sur le pic (002) du diagramme afin de présenter l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur. A première vue, un décalage du pic vers les plus petits angles est observé lorsque le taux de dopage augmente. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question.

IV.3.2 Analyse par photoluminescence

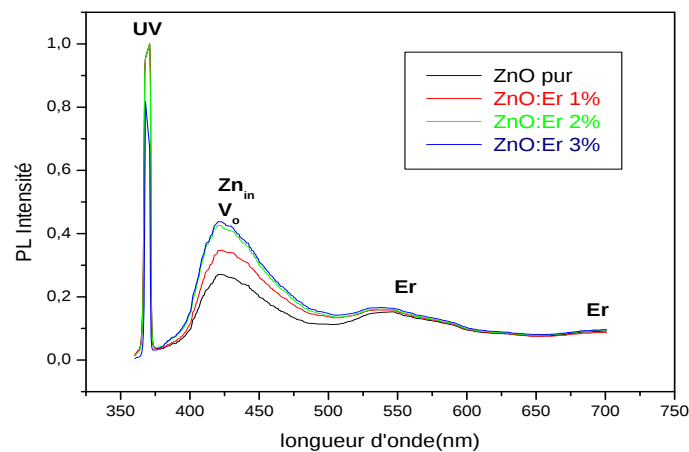


Fig.4. Spectre de photoluminescence

Il est bien clair que tous les échantillons présentent une très bonne réponse dans le visible. Le spectre de PL montre qu'il y a des pics UV, Violé-Bleu, Vert et Rouge.

*Le pic UV est autour de 375 nm, due à la transition de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

*Une large bande autour de (400-460nm) due aux sites vacants d'oxygène V_o et Zn interstitiel Zn_{in} .

*Une large bande dans le vert autour 550nm due à la transition dans les niveaux d'énergie d'Er et en plus nos échantillons sont de haute qualité (le rapport UV-Visible est très grand).

*Le spectre le plus intense est celui de l'échantillon dopé de 3% d'erbium, ce qui signifie qu'elle est de très bonne qualité optique.

3. EXPERIMENTAL

La technique suivie est l'électrodéposition directe (Chronoamérométrie). Pour réaliser nos dépôts de ZnO par cette méthode on a utilisé un bain de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) de concentration 10^{-2} Mol/L. Cette solution est secondée par une autre de KNO_3 10 fois concentrée utilisée comme électrolyte support. La concentration en Zn^{2+} ainsi que la température d'élaboration sont maintenues constantes soit pour l'élaboration de ZnO seul (individuel) ou soit dopé. Les dopants utilisés sont l'erbium. On a varié sa concentration de 1 jusqu'à 3%.

4. CONCLUSION

D'après la partie expérimentale, nous avons vu les différentes propriétés des nanostructures de l'oxyde de zinc obtenues par dip-coating sur un substrat d'ITO.

Les résultats les plus marquants sont les suivants :

- L'analyse par diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons de ZnO non dopé et dopé à l'Er ont une structure hexagonale de type wurtzite
- Les caractérisations morphologiques des dépôts de ZnO pur et dopé à l'Er ont été réalisées par AFM. Les résultats expérimentaux à partir d'images AFM montrent que le dopage à l'Er entraîne une surface rugueuse.

Les spectres de photoluminescence présentent une très bonne réponse dans le visible.

5. REFERENCES

- [1] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, Journal of Applied Physics 32 (1961) (3), pp. 510–519
- [2] M. Balestrieri, G. Ferblantier, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui and A. Dinia, Structural and optical properties of Yb-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering for photon conversion, Solar Energy Materials and Solar Cells 117 (2013), pp. 363–371
- [3] D. Chen, Y. Yu, H. Lin, P. Huang, Z. Shan and Y. Wang, Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of Nd^{3+} - Yb^{3+} couple, Optics Letters 35 (2010) (2), pp. 220–2

- [4] I. A. A. Terra, L. J. Borrero-González, T. R. Figueredo, J. M. P. Almeida, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes and O. L. Malta, Down-conversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped Calibo glasses, *Journal of Luminescence* 132 (2012) (7), pp. 1678–1682
- [5] T. Mahalingam, V.S. John, M. Raja, Y.K. Su, P.J. Sebastian, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 88 (2005) 227.
- [6] O. Lupan, V.M. Guerin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 211 (2010) 65.
- [7] R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra, "Handbook of Semiconductor Electrodeposition", Marcel Dekker Inc., New York, (1996). *J. Chem. Pharm. Res.*, 2014, 6(12):274-279
- [8] T. Tsuji, Y. Terai, M. H. B. Kamarudin, K. Yoshida and Y. Fujiwara, Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Luminescence* 132 (2012) (12), pp. 3125 – 3128