

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE : Technologie
DEPARTEMENT : Electronique
N° : 2022/ INST/14



FILIÈRE : Electronique
OPTION : Instrumentation

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

Chihab MEFTAH et Salah Eddine MEFTAH

THÈME

**Étude comparative des effets des dopants Al, Ni et
Mo sur les propriétés optoélectroniques des poly-
cristallines de ZnO**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Mostefa TABBAKH	Université M^{ed} Boudiaf –M'sila	Président
Prof. Noubel GUERMAT	Université M^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur
MAA. Fayçal SAADA KHELKHAL	Université M^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

Résumé

Dans ce travail, nous avons caractérisé et étudié l'influence de l'ajoute de la concentration des dopants aux Aluminium (3%Al), Nickel (3%Ni) et Molybdène (3%Mo) sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO déposés par la méthode spray pyrolyse. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques. Les échantillons déposés montre que films élaborés par la méthode spray pyrolyse sont polycristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.97° , avec aucune autre phase n'est détectée. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que l'ajoute de 3%Ni améliore la transmittance d'une valeur de 87.66%. L'analyse électrique montre que tous les films dopés améliores la conductivité électrique du film 100% ZnO avec une valeur grande pour le film ZnO :3%Al égale à $29.52 (\Omega.cm)^{-1}$. D'après ce travail on peut l'utilisé les films de ZnO:3%Ni et ZnO:3%Al comme électrode transparente conductrice dans les cellules solaires en couche mince.

Mots clés : Couches minces, 100% ZnO, ZnO:3%Al, ZnO:3%Ni, ZnO:3%Mo, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité électrique.

Abstract

In this piece of work we have studied the influence of adding aluminum 3% AL ,Nickel 3% Ni Molybdène 3% Mo based dopants on The structural and optical and electrical properties of ZnO following the method spray pyrolyse , thus numerous techniques have been used in the process of realization of our films the diffraction of x-rays XRD for structural studies spectrophotometry for optical properties and the four points method for electrical properties the samples demonstrate that films realized using spray pyrolyse method or polycrystalline with hexagonal , wurtzite type of structure due to the existence of more intense peak relative to the orientation 002 located around the angle 34.97 with no other detected phases The spectrophotometry analysis shows that the addition of 3% NI Improves transmittance by 87.66% Whilst electrical analysis shows that all films improve conductivity of the 100% ZnO film with a large value for the ZnO 3% EL equaling 29.52 (cm) based on this work we are able to use ZnO3% NI And zno 3% al Films as conductive transparent electrodes in thin film solar cells.

Keywords : Thin film 100 % ZnO , ZnO 3% AL , ZnO3% Ni , ZnO 3% mo Spray pyrolyse XRD ,Transmittance electrical conductivity.

ملخص

في عملنا هذا نحن في حوض دراسة تأثير اضافة مواد محفزة مبنية على 3% al %3 ni 3% mo على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية لل ZnO في سبيل ذلك يتم استعمال التقنيات في تحديد خصائص الخلايا انكسار أشعة إكس للدراسة البنيوية قياس الطيف الضوئي دراسة الخصائص البصرية وطريقة أربع نقاط الخصائص الكهربائية العين تظهر أن الخلايا المعالجة بطريقة spray pyrolyse ذات طبيعة متعددة كرسطالين و ذات بنية سداسية من نوع wurtzite بسبب وجود ذروة حدة متعلقة بالتوجه 002 المتواجد حوالي الزاوية 34.97 مع عدم وجود أي تغيرات إضافية النتائج المحققة بتقنية قياس الطيف الضوئي تظهر ان إضافة 3ni تحسن من الناقلية بقيمة 87.66 الدراسة الكهربائية تظهر أن الخلايا المحفزة تحسن من قدرة التوصيل الكهربائي للخلية 100% ZnO بقيمة كبيرة للخلية 3%al ZnO مساوية ل 29,5 بناء على هذا العمل توصلنا إلى أنه يمكننا استعمال الخلايا ZnO 3% ni و ZnO 3%al كالكترودات موصلة في الخلايا الضوئية.

كلمات مفتاحية : طبقات رقيقة . ZnO،%ZnO، ZnO:3%Mo، ZnO:3%Ni، ZnO:3%Al ، رذاذ الانحلال الحراري، XDR ، النفاذية ، التوصيل.

Remerciements

*Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage
nécessaire à l'aboutissement de ce travail.*

*Ce mémoire a pu le jour grâce mon Dieu le tout puissant pour la volonté,
la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces années d'études et
pour réaliser ce mémoire.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur, le **Professeur
GUERMAT Noubeil**, pour m'avoir suggéré ce sujet et pour sa patience et pour
m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et de sa disponibilité
constante. Il a toujours été disponible pour me donner ses précieux conseils, son
aide et sa disponibilité lors de la préparation de ce travail. Je lui exprime ma
gratitude car il a été un excellent superviseur.*

*Je remercie également tous les membres du jury qui ont accepté de m'honorer
de leur présence et de juger mon travail.*

*Merci à tous les professeurs du département d'électronique, sans oublier tous les
ouvriers du même département. Et à tous ceux qui ont participé à mon
éducation du primaire à l'université.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin et tous ceux
qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Dédicaces

A nos pères et mères

A nous frères et sœurs

A nous familles

A tous nos proches

SOMMAIRE

Introduction générale	02
Chapitre I : Généralités sur les TCOs et les méthodes de dépôt	
I.1. Introduction.....	07
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)	07
I.2.1. Définition.....	07
I.2.2. Propriétés électriques et optiques des TCOs.....	07
I.2.3. Critères de choix des TCOs.....	09
I.2.4. Applications des TCOs.....	09
I.2.5. Principales approches pour modifier les propriétés des TCOs.....	10
I.3. Méthodes de dépôt de couches minces.....	11
I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	11
I.3.1.a. Pulvérisation.....	11
I.3.1.b. Épitaxie par faisceau moléculaire (MBE).....	12
I.3.1.c. Dépôt laser pulsé.....	13
I.3.2. Dépôt chimique.....	14
I.3.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	14
I.3.2.b. Sol-Gel.....	15
1. Spin-coating.....	16
2. Dip-coating.....	17
I.3.2.c. Spray pyrolyse.....	17
I.4. Oxyde de zinc (ZnO).....	18
I.4.1. Propriétés cristallographiques du ZnO.....	18
I.4.2. Propriétés électriques.....	20
I.4.3. Propriétés optiques.....	21
I.5. Applications de l'oxyde de zinc.....	22

I.5.1. Capteurs de gaz.....	22
I.5.2. Cellules solaires et photodétecteurs.....	24
I.5.2.a. Cellules solaires.....	24
I.5.2.b. Photodétecteurs.....	25
I.5.2.c. Photocatalyse.....	27
I.6. Conclusion.....	30
I.7. Références bibliographiques du chapitre I.....	31

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1. Introduction.....	36
II.2. Méthode de spray pyrolyse	36
II.2.1. Préparation des solutions	36
II.2.2. Préparation des échantillons	38
II.2.3. Technique de spray pyrolyse.....	39
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray	40
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	41
II.3. Les méthodes de caractérisation.....	42
II.3.1. Caractérisation structural	42
II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX).....	42
II.3.2. Caractérisation optique.....	45
II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible	45
II.3.2.2. Les spectres de transmittance	46
II.3.3. Caractérisation électriques	50
II.4. Conclusion	51

II.5. Références bibliographiques du chapitre II.....52

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....54

III.2. Vitesse de croissance.....54

III.3. Caractérisation structurelle.....55

 a- La taille des cristallites de nos films.....56

III.4. Caractérisation optiques.....57

 a. Détermination de l'énergie du Gap optique (E_g)59

 b. Détermination de l'énergie d'Urbach (d'ordre)60

 c. Détermination de l'indice de réfraction (n)60

 d. Détermination de la porosité.....61

III.5. Caractérisation électriques.....62

III.6. Conclusion.....63

III.7. Références bibliographiques du chapitre III.....64

Conclusion générale68

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) diffusion par les joints de grains et (b) diffusion par les impuretés.....	08
Figure I.2: Le principe de fonctionnement de la pulvérisation.....	11
Figure I.3: le principe de fonctionnement de MBE.....	12
Figure I.4: Schéma de principe de la technique Pulsed Laser Deposition (PLD)...	13
Figure I.5: Les principales étapes du dépôt par la méthode CVD.....	14
Figure I.6: Synthèse de différentes formes de matériaux par la méthode sol-gel...	15
Figure I.7: Les quatre étapes de dépôt par la technique du spin-coating.....	16
Figure I.8: Les différentes étapes de la technique du dip-coating.....	17
Figure I.9: Schéma de la technique de Spray pyrolyse.....	18
Figure I.10: Structures cristallines de ZnO : (a) Sel gemme cubique. (b) Blende de zinc cubique. (c) Wurtzite hexagonale (atomes de zinc en gris et d'oxygène en noir).....	19
Figure I.11 : Schéma d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique.....	23
Figure I.12 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (première génération).....	24
Figure I.13 : Représentation d'une cellule solaire à hétérojonction Cu ₂ O/ZnO	25
Figure I.14 : Mécanisme de fonctionnement de la jonction p-n de la photodiode...	26
Figure I.15 : Diagrammes schématiques des systèmes photocatalytiques que nous avons utilisés a) Photocatalyseur unique, (b) hétérojonction de type II. (PC I : photocatalyseur I, PC II : photocatalyseur II).....	28
Figure I.16 : Positions des bandes des semi-conducteurs couramment utilisés par rapport aux potentiels redox des espèces oxydantes.....	29
Figure II.1 : Image de Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O.....	37
Figure II.2 : Image de (NiCl ₂ .6H ₂ O).....	37
Figure II.3 : Image de (CoCl ₂ H ₂ O).....	38.
Figure II.4 : Image de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O.....	38
Figure II.5 : Schéma d'un processus de dépôt par Spray pyrolyse.....	40

Figure II.6 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	42
Figure II.7 : Montre le schéma du principe de cet appareil.....	43
Figure II.8: Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de 100%ZnO.....	44
Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	46
Figure II.10 : Le spectre de transmission d'une couche mince du 100%ZnO.....	47
Figure II.11 : Méthode de détermination du gap optique.	48
Figure II.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	49
Figure II.13 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	49
Figure II. 11: Méthode des quatre pointes.....	50
Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X de nos films.....	55
Figure III.2 : Spectres de transmission optique des films de ZnO non dopé et dopés aux 3%Al, 3%Ni et 3%Mo.....	57
Figure III.3 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films..	58
Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Quelques propriétés du ZnO dans la structure wurtzite.....	19
Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques du ZnO.....	20
Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques du ZnO.....	22
Tableau I.4 : Photodiodes à hétérojonction pn à base de ZnO.....	26
Tableau II.1 : Conditions de dépôt expérimental.....	36
Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de dopage 3%M (M= Al, Ni et Mo).....	54
Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et la taille des cristallites de nos films élaborés.....	56
Tableau III.3 : Valeurs de la transmittance (T%) obtenues pour les films à base de ZnO non dopé et dopés.....	58
Tableau III.4 : Valeurs du gap optique pour les films à base de ZnO non dopé et dopés.....	59
Tableau III.5 : Valeurs de l'énergie d'Urbach de nos films.....	60
Tableau III.6 : Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des films ZnO non dopé et dopés aux Al, Ni et Mo pour concentration = 3%.....	61
Tableau III.7 : Valeurs de la porosité des films ZnO non dopé et dopés (ZnO:3%Al, ZnO:3%Ni et ZnO:3%Mo).....	62
Tableau III.8 : Variation de la résistivité et la conductivité de nos films.....	62



Introduction générale



Introduction générale

Avec la nouvelle recherche technologique avancée, les nanomatériaux ont été au cœur de nombreuses études basées sur leurs propriétés optiques, électriques et mécaniques intéressantes qui ne peuvent pas être trouvées dans les matériaux en vrac normaux. Les nanomatériaux sont largement utilisés dans différentes applications telles que les cellules solaires, les photo-détecteurs, les capteurs de gaz, la photo-catalyse, etc [1–5].

Parmi les nanomatériaux, les oxydes conducteurs transparents (TCO : Transparent conducting oxides) sont les matériaux les plus étudiés en raison de la coexistence de propriétés électriques et optiques. En règle générale, les TCOs sont basés sur leur large bande interdite ($\geq 3\text{eV}$), leur conductivité électrique hautement efficace. Les TCOs peuvent être classés en deux types, le type n et le type p, le célèbre et le prometteur type n, l'oxyde de zinc bien connu. L'oxyde de zinc (ZnO) suscite beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés typiques telles qu'une stabilité chimique et mécanique élevée dans le plasma d'hydrogène, ainsi qu'une grande énergie de liaison d'excitation (60 meV), un faible coût, une non-toxicité et une facilité de dopage, avec une haute transparence optique dans le visible et le proche infrarouge [1-4]. En raison de ces propriétés, le ZnO est un matériau prometteur pour les applications électroniques ou optoélectroniques telles que les cellules solaires (revêtement antireflet et matériaux conducteurs transparents), les capteurs de gaz, les écrans à cristaux liquides, les miroirs thermiques, les dispositifs à ondes acoustiques de surface.

Dans l'ensemble, les films de ZnO peuvent être synthétisés par différentes techniques physiques et chimiques telles que la pulvérisation RF/DC, le dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions et le spray pyrolyse [6-8]. Le spray pyrolyse a été développé comme un outil puissant pour préparer divers types de films minces tels que les oxydes métalliques. Par rapport à d'autres techniques de dépôt chimique dans cette étude, nous avons utilisé, le spray pyrolyse présente plusieurs avantages, tels qu'une grande pureté et un excellent contrôle de l'uniformité chimique dans un système à plusieurs composants.

Pour contrôler la bande interdite, la conductivité électrique, et pour augmenter la concentration en porteurs, il est important de déterminer avec quel(s) élément(s) ZnO doit être dopé. Dernièrement, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur le dopage de ZnO avec des métaux de transition (TM) tels que Mn, Ni, Mg, Cu, Co et Cr en raison des applications potentielles en optoélectroniques.

Dans ce travail, nous rapportons les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO non dopé et dopés aux Nickel, Aluminium et Molybdène préparés par la technique spray pyrolyse et de comparer leurs performances optoélectroniques avec celles obtenues dans la littérature dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité structurale, optique et électrique.

Le manuscrit de cette mémoire se compose de trois chapitres avec au début par une introduction générale et se termine à la fin par une conclusion générale et quelques perspectives.

- ❖ Dans le premier chapitre, nous donnerons des informations sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs). Dans un premier temps, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés de ces oxydes avec leurs applications tels que: les capteurs à gaz et les cellules solaires, etc. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) qui fait l'objet de ce travail.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la technique de dépôt spray pyrolyse par lequel les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopée et dopées ont été réalisées. Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont également données.
- ❖ Le dernier chapitre relate les résultats obtenus avec une discussion des différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films minces à base de ZnO non dopée et dopées Ni (ZnO:%Ni), Al (ZnO:%Al) et Mo (ZnO:%Mo) préparés par la méthode spray pyrolyse et de comparer leurs performances optoélectroniques avec celles obtenues dans la littérature afin pour obtenir des couches de bonne qualité structurale, optique et électrique.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Références

- [1] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [2] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [3] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.
- [4] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 06001.
- [5] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, “Growth and characterization of molybdenum doped ZnO thin films by spray pyrolysis”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 74, (2013), pp. 418–425.
- [6] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Abderrahmane Herbadji, “Effect of Mo doping on physical properties of ZnO thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique”, 3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICEANS'22), 20-23 July 2022, Konya, Turkey, ISBN: 978-625-00-0830-0.
- [7] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Evolution of structural and optoelectronic properties in magnesium doped and magnesium-manganese-fluorine co-doped zinc oxide thin films”, 1st International Conference on Chemical Matters and Environment Preservation (IC-CMEP'22), 09 – 10 March 2022, Ouargla– Algeria.
- [8] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”,

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880.
ISSN: 2588-1760.



Chapitre I : Généralités sur les TCOs et les Méthodes de dépôt



I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs) en raison de leur dualité optique et électrique, présente également des approches comprenant le dopage pour améliorer leurs propriétés. Par ailleurs, nous avons présenté les différents procédés physiques et chimiques de fabrication des couches minces.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

I.2.1. Définition

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) sont des matériaux à haute conductivité électrique combinés à une faible absorption visible. Les TCOs ont généralement une résistivité électrique (ρ) $\leq 10^{-4}$ Ω .cm, un coefficient d'absorption (α) inférieur à 10 cm^{-1} dans le domaine UV-Visible et plus précisément une énergie d'écart supérieure à 3.1 eV qui permettent la transmission des photons du spectre visible du fait de leur énergie inférieure à 3.1 eV [1].

Les TCOs sont découverts au début du XXe siècle par Baedeker [2] qui dépose la première couche de CdO. Ensuite, la recherche présente plusieurs matériaux pouvant être considérés comme des TCOs, les plus connus sont ZnO, In_2O_3 , SnO_2 , CdO, In_2O_3 dopé Sn (ITO) et SnO_2 dopé F (FTO). L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le plus utilisé pour la majorité des applications (cellules solaires, écrans plats...) depuis longtemps [3], mais le coût et l'abondance de l'indium ont poussé les chercheurs à rechercher un matériau pouvant remplacer l'ITO. L'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé est apparu comme un meilleur candidat pour sa plus grande transparence dans le visible et sa faible résistivité comparable à celles des couches minces d'ITO, ainsi que pour son faible coût, son abondance et sa non-toxicité [3].

I.2.2. Propriétés électriques et optiques des TCOs

Les TCOs sont caractérisés par leurs propriétés optiques et électriques, les propriétés électriques des TCOs peuvent être améliorées soit par des défauts dans la structure (déséquilibre en stœchiométrie) de l'oxyde soit par un dopage approprié [4]. Les conditions de préparation et la technique de dépôt utilisée affectent également les propriétés électriques d'un TCO.

La qualité cristalline des couches et la taille des grains jouent un rôle très important dans la compréhension du comportement de la mobilité (μ) des porteurs de charge, qui sont des électrons dans le cas du ZnO. μ est influencé par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le matériau et plus ce phénomène est important, plus μ sera faible. La répartition des porteurs de charge est principalement due à trois facteurs [5] :

Chapitre I: Généralités sur les TCOs et les méthodes de dépôt

- ✚ La présence d'impuretés ionisées ou neutres : plus il y a d'impuretés dans la couche de ZnO, plus elles font diffuser les porteurs de charge.
- ✚ La présence de joints de grains dans le matériau : ce type de diffusion ne se produit que dans les matériaux polycristallins. Les joints de grains représentent des barrières potentielles que les électrons doivent franchir. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc leur mobilité est réduite.
- ✚ La présence de phonons optiques ou acoustiques : les différentes vibrations du réseau atomique ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et ainsi réduire leur mobilité.

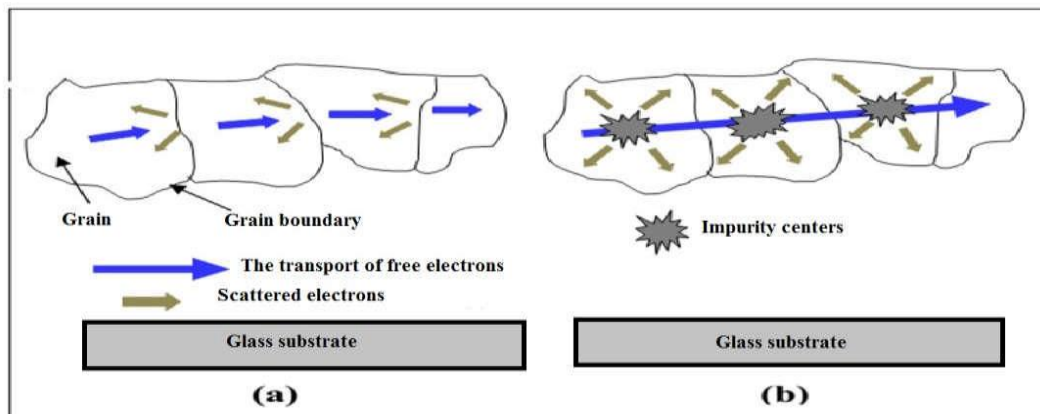


Figure I.1 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) diffusion par les joints de grains et (b) diffusion par les impuretés [5].

La figure I.1 montre le phénomène de diffusion des porteurs de charge en présence d'impuretés et les joints de grains dans le matériau, le choix du dopant et la concentration de dopant sont des paramètres très importants. Le dopant est introduit pour augmenter la densité des porteurs de charge mais dans le cas des TCOs est fortement dopé, la mobilité des porteurs est réduite par la diffusion des impuretés ionisées jusqu'à un certain point où la conductivité n'augmente plus.

Pour les propriétés optiques des TCOs, toutes les recherches sont faites pour améliorer les propriétés électriques tout en évitant la diminution des propriétés optiques.

I.2.3. Critères de choix des TCOs

L'appréciation quantitative de la performance d'un TCO est donnée par le facteur de qualité Q (facteur de mérite ou facteur de mérite) qui est défini comme le rapport Conductivité électrique (σ)/Absorbance optique dans le visible (α) selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{\delta}{\alpha} = - \left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} \right) \dots \dots \dots (I.1)$$

Où:

σ ($\Omega.cm$)⁻¹ : Conductivité.

α (cm⁻¹) : Coefficient d'absorption

Rsq: Résistance carré.

T (%) : Transmission totale.

R (%) : Réflexion totale.

Il est à noter que le facteur de mérite donne une bonne estimation des performances des TCOs de même microstructure [6], mais il existe d'autres paramètres qui déterminent le choix d'un TCO comme la stabilité du TCO (thermique, chimique et mécanique), la toxicité et la température de dépôt...

I.2.4. Applications des TCOs

Les TCOs sont des matériaux à haute transparence dans le domaine visible et à bonne conductivité et pour cette coexistence de propriétés électriques et optiques, les TCOs ont été attirés plus intentionnellement dans la recherche et l'industrie, ils sont à la base de nombreuses applications et de divers composants tels que [7-9] :

- Cellule photovoltaïque.
- Systèmes optoélectroniques.
- Capteurs de gaz.
- Écrans tactiles.
- Écrans plats.
- Miroirs et vitres électrochromes.

- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours...).

I.2.5. Principales approches pour modifier les propriétés des TCOs

Les propriétés électriques des oxydes métalliques transparents peuvent être modifiées en introduisant des dopants. Par dopage, on introduit des niveaux d'énergie proches du minimum de la bande de conduction afin d'obtenir un excès d'électrons libres (dopage de type n) ou en introduisant des niveaux d'énergie proches du maximum de la bande de valence et qu'il s'agit d'un p- type dopage. De nombreuses recherches ont été menées pour déterminer la quantité parfaite d'élément dopant nécessaire pour obtenir les propriétés optimales.

Le ZnO est un matériau TCO avec une énergie à large bande interdite et une bonne transparence, ainsi que des conductivités de type n et de type p, respectivement. La conductivité peut varier en cas de dopage avec différents éléments. Les dopants bien connus du ZnO sont les cations métalliques trivalents tels que l'aluminium, le gallium et l'indium. Le dopage a une limitation à des concentrations élevées ; la mobilité diminue du fait de la dispersion des porteurs libres et provoque la diminution de la conductivité.

L'effet du dopage sur les bandes d'énergie dans le ZnO, par exemple, lorsque le ZnO est fortement dopé de type n ; le bord de la bande d'énergie étant affecté et se déplaçant par augmentation de la concentration en porteurs, ce cas est connu par l'effet de Burstein - Moss [1][10].

Les mécanismes de conductivité sont basés sur la génération et le transport de porteurs libres. En cas de génération de porteurs libres, il faut considérer que les concentrations de dopants doivent être exercées de manière à ne pas dépasser la limite de solubilité des dopants, entraînant une séparation de phase ou une transformation de la structure cristalline [11]. Dans le cas du transport, la libre mobilité des transporteurs doit être prise en compte.

De nombreux chercheurs ont rapporté la quantité idéale d'éléments dopants pour obtenir les propriétés optimales de certains matériaux, en utilisant différentes conditions de préparation et bien sûr différentes méthodes de préparation. Du dopage au co-dopage en passant par les mélanges, binaires ou ternaires de différents matériaux, les chercheurs ont essayé plusieurs manières de rapporter les bonnes caractéristiques des différents matériaux afin d'obtenir le candidat TCO idéal.

I.3. Méthodes de dépôt de couches minces

Les procédés de production de films minces sont divisés en deux types, les procédés physiques et les procédés chimiques.

I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) comprend principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Les méthodes PVDs les plus utilisées sont l'épithaxie par jets moléculaires et la pulvérisation cathodique.

I.3.1.a. Pulvérisation

La pulvérisation cathodique est une technique utilisée pour déposer différents matériaux tels que les métaux, les matériaux réfractaires, les diélectriques et les céramiques. Le principe de cette technique est le bombardement du matériau à déposer (cible) par des ions de gaz neutre généralement de l'argon, sous l'effet du bombardement d'atomes arrachés à la cible et se déposant sur le substrat situé devant la cible. Si l'atmosphère (gaz) de la décharge est chimiquement neutre, la pulvérisation est dite simple. Cependant, s'il s'agit de gaz actifs tels que l'oxygène (O_2) ou l'azote (N_2), la pulvérisation est dite réactive. Le schéma de fonctionnement de base de la pulvérisation cathodique est illustré à la figure I.2.

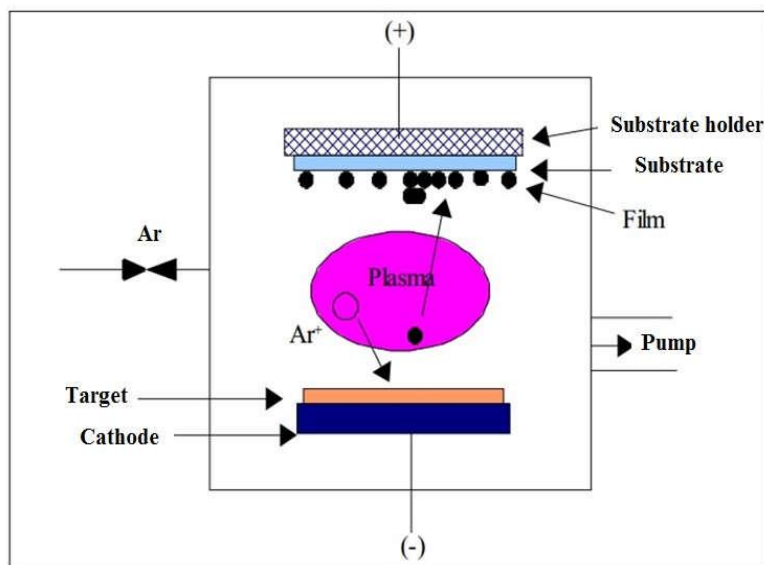


Figure I.2: Le principe de fonctionnement de la pulvérisation.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : la pulvérisation cathodique directe (DC) uniquement dans le cas de la pulvérisation de matériaux conducteurs et la pulvérisation radiofréquence (RF)

qui permet la projection de matériaux conducteurs ou de matériaux isolants. De nombreux paramètres affectent le processus de dépôt tels que le vide de base, la pression du gaz de pulvérisation lors du dépôt, la puissance de pulvérisation, la température de la cible et du substrat, etc. Le dispositif magnétron a été utilisé pour limiter les inconvénients et augmenter l'efficacité de la pulvérisation.

I.3.1.b. Épitaxie par faisceau moléculaire (MBE)

L'épitaxie est un composé de deux mots grecs Epi = on, Taxi = arrangement. Elle est définie comme la formation d'une couche monocristalline appelée (la couche épitaxiale) sur un substrat monocristallin [12].

L'épitaxie par jets moléculaires est une méthode d'élaboration de couches minces à basse température avec une excellente qualité cristalline et une très faible rugosité dans un vide très poussé ($<10^{-10}$ Torr).

Le principe de cette technique, figure I.3, repose sur la réaction de flux atomiques ou moléculaires sur un substrat monocristallin porté à une température adéquate [13].

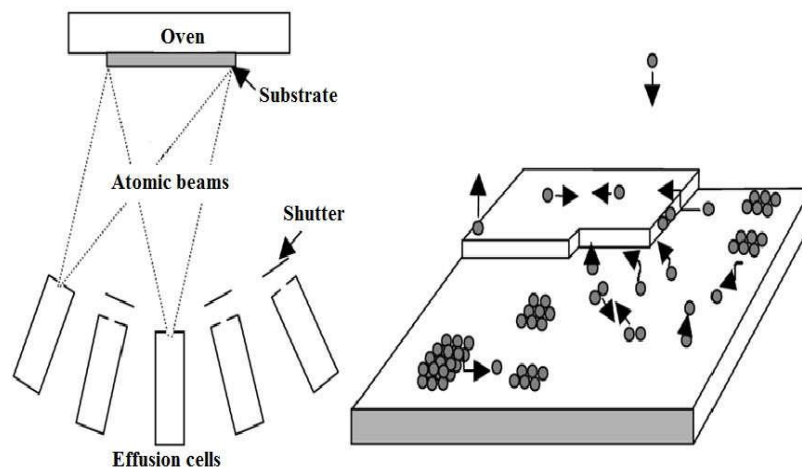


Figure I.3: le principe de fonctionnement de MBE.

Comme le montre la figure I.3, le processus de croissance de l'épitaxie par jet moléculaire peut être résumé dans les étapes suivantes :

- 1) Dépôt d'atomes à la surface du substrat.
- 2) Processus de nucléation (création d'îlots di-atomiques).
- 3) Croissance des îlots par coalescence.

4) Formation d'une couche par coalescence d'îlots.

L'épitaxie par jets moléculaires présente les avantages suivants [12] :

- ❖ Le faible taux de croissance qui permet le dopage au niveau atomique
- ❖ Contrôles éventuels et analyse in situ (RHEED ; Auger XPS).
- ❖ Contrôle très précis des épaisseurs des couches minces.
- ❖ La possibilité de contrôler automatiquement toutes les étapes.
- ❖ Pas de couche limite.

I.3.1.c. Dépôt laser pulsé

Le dépôt laser pulsé (PLD) est une technique de dépôt qui présente l'avantage de transférer la stoechiométrie de la cible sur la couche préparée, dans cette méthode un faisceau laser focalisé sur un matériau de dépôt (cible) placé dans une chambre à ultravide. Sous l'effet de ce faisceau laser, une quantité de matériau est arrachée à la cible sous forme d'une vapeur dense et légère (plasma) et déposée sur le substrat placé en face comme présenté à la figure I.4.

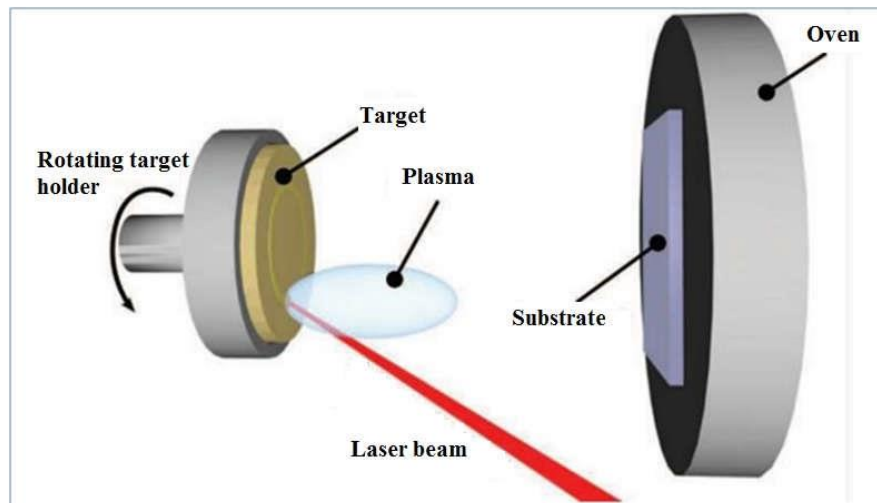


Figure I.4: Schéma de principe de la technique Pulsed Laser Deposition (PLD).

L'ablation laser présente de nombreux avantages, elle permet le dépôt à température ambiante et le revêtement de tous types de substrat [14], elle permet également la fabrication de la composition complexe de matériaux en couches minces.

I.3.2. Dépôt chimique

I.3.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD consiste à élaborer des matériaux sous forme de couches minces à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former ces couches sur un substrat chauffé [15], comme le montre la figure I.5. Le processus CVD peut être résumé en cinq étapes [14] :

- ✓ Transport d'espèces (ou d'espèces) gazeuses réactives vers le substrat.
- ✓ Adsorption des réactifs sur la surface.
- ✓ Réaction de surface et croissance du film.
- ✓ Désorption des produits secondaires volatils.
- ✓ Transport et évacuation des produits gazeux vers la sortie du réacteur.

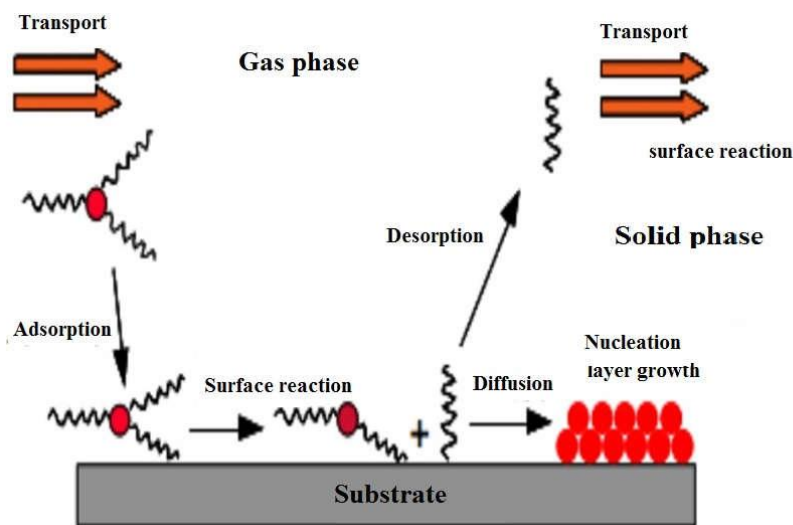


Figure I.5: Les principales étapes du dépôt par la méthode CVD.

L'amélioration de cette technique est de réduire la température de dépôt et la pression du réacteur et de remédier à la faible volatilité des précurseurs. Plusieurs techniques de type CVD peuvent être données [16] :

- ✓ APCVD : (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) dépôt sous pression atmosphérique ;
- ✓ LPCVD : (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) dépôt basse pression ;

Chapitre I: Généralités sur les TCOs et les méthodes de dépôt

- ✓ MOCVD : (Metal Organic CVD) l'utilisation de précurseurs organométalliques ;
- ✓ ACVD : (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) à l'aide d'un plasma.

I.3.2.b. Sol-Gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation "solution-gélation". La méthode sol-gel, figure I.6, permet de fabriquer divers matériaux tels que des céramiques, des poudres, des fibres et des films minces et est particulièrement bien adaptée à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [17]. Son principe repose sur des réactions chimiques d'un précurseur chimique constitué d'atomes métalliques du matériau que l'on veut déposer dans une solution (solvant) pour former un réseau d'oxydes à une viscosité infinie appelée "gel", selon la nature des précurseurs utilisé. On distingue deux voies synthétiques [18] :

- ✚ **Voie inorganique** : obtenue à partir de sels métalliques tels que nitrates, sulfates, chlorures ou acétates ; dissous dans une solution aqueuse.
- ✚ **Voie organométallique** : le précurseur le plus fréquemment utilisé est les alcoxydes métalliques en solution organique.

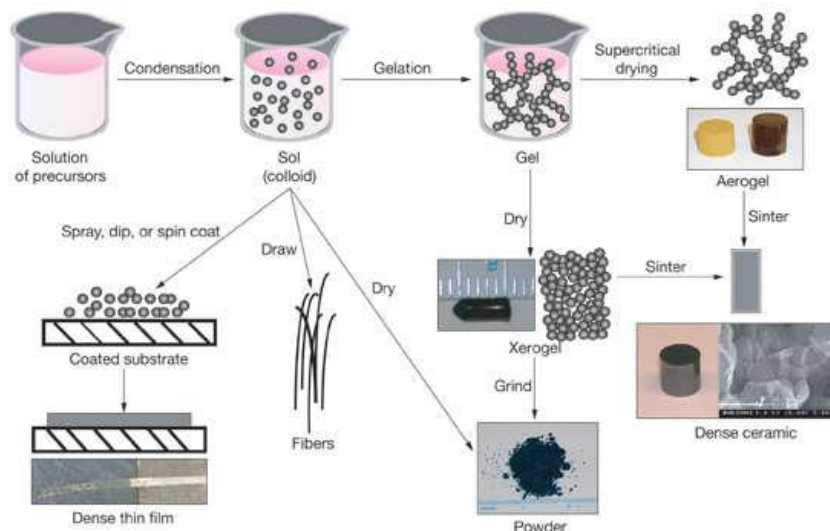


Figure I.6: Synthèse de différentes formes de matériaux par la méthode sol-gel.

Dans le domaine de la recherche, les couches minces préparées par le procédé sol-gel sont largement connues et sont utilisées dans diverses applications. Les techniques les plus utilisées sont le dip-coating et le spin-coating.

3. Spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Il a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et de plus il donne de très bons résultats sur des supports plats de petites surfaces (quelques cm²) pour des investissements modérés. On peut distinguer quatre étapes principales dans cette technique, comme le montre la figure I.7.

- 1) Le dépôt de la solution.
- 2) Au début de la rotation, la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- 3) La rotation à vitesse constante permet l'éjection du liquide en excès sous forme de gouttelettes et la réduction de l'épaisseur du film de manière uniforme.
- 4) Evaporation des solvants les plus volatils qui favorise la réduction de l'épaisseur du film déposé.

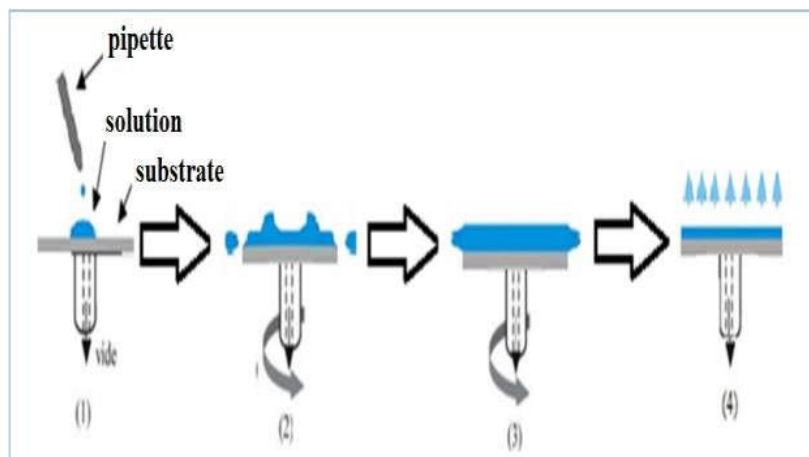


Figure I.7: Les quatre étapes de dépôt par la technique du spin-coating.

Les propriétés des films préparés par cette technique dépendent des paramètres intrinsèques de la solution (viscosité, densité, etc.) et des paramètres de dépôt (vitesse et durée de rotation, accélération, etc.).

4. Dip-coating

Cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution contenant le "sol" et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (voir la figure I.8). En général, le processus peut être séparé en trois étapes importantes :

- ✚ **Temps d'immersion et de séjour** : le substrat est plongé dans la solution de précurseur à une vitesse constante et suivi d'un certain temps de séjour pour permettre un temps d'interaction suffisant du substrat avec la solution.
- ✚ **Dépôt** : le substrat est tiré vers le haut à une vitesse constante (dépôt du film : l'excès de liquide s'écoulera de la surface).
- ✚ **Evaporation** : le solvant s'évapore par séchage à chaud pour former les films minces qui peuvent également être traités par un recuit à haute température pour améliorer leur cristallisation.

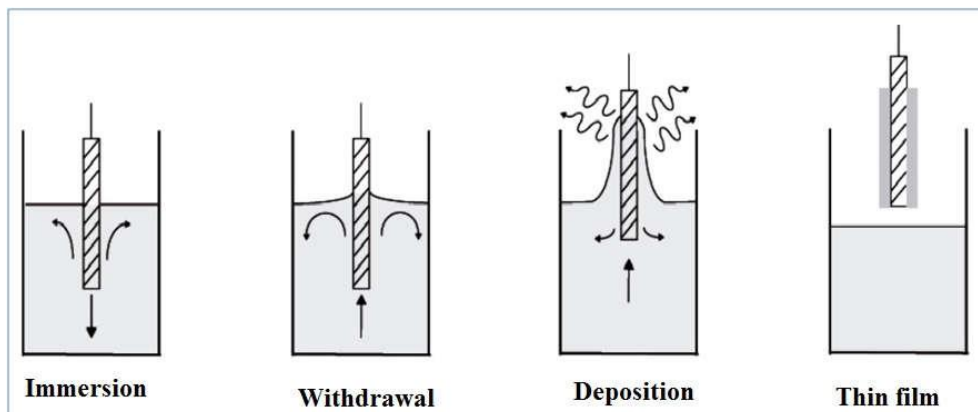


Figure I.8: Les différentes étapes de la technique du dip-coating.

I.3.2.c. Spray pyrolyse

Spray pyrolyse utilisée dans ce travail est une technique de dépôt utilisée pour préparer des couches minces et épaisses, des revêtements céramiques et des poudres [19]. Comme le montre la figure I.9, de fines gouttelettes de la solution de précurseur (contenant le matériau à déposer) sont pulvérisées avec un pulvérisateur (buse) sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'évaporation des solvants et active les réactions chimiques entre les composés pour former la couche souhaitée.

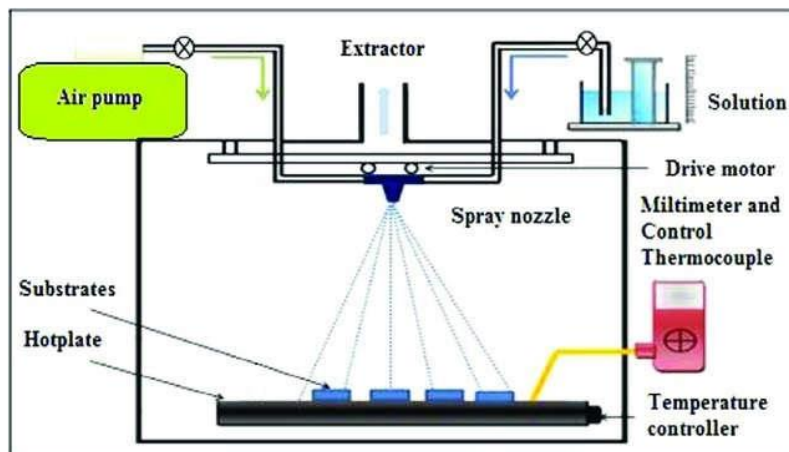


Figure I.9: Schéma de la technique de Spray pyrolyse.

Les paramètres qui influencent les propriétés des couches minces préparées par spray pyrolyse sont [20] :

- La température du support.
- La solution précurseur (le type de solvant, la viscosité de la solution, la concentration du composé dans la solution).
- La distance entre l'atomiseur et le substrat.
- Le gaz vecteur.

Les avantages du dépôt par le procédé de spray pyrolyse sont la faible consommation du matériau, le faible coût du matériau utilisé et la possibilité de dépôt sur de grandes surfaces à grande vitesse. Malgré cela, cette méthode présente certains inconvénients tels que les matériaux à déposer doivent être solubles, les effets de bord (plus grande épaisseur sur les bords du substrat) et le problème du nettoyage du dispositif laborieux [21].

I.4. Oxyde de zinc (ZnO)

I.4.1. Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) se trouve à l'état naturel sous le nom de Zincite, il peut cristalliser en trois phases cristallographiques comme le montre la figure I.10, selon les conditions d'élaboration : la structure cubique du sel gemme (NaCl), la structure hexagonale Structure wurtzite et la structure zinc blende.

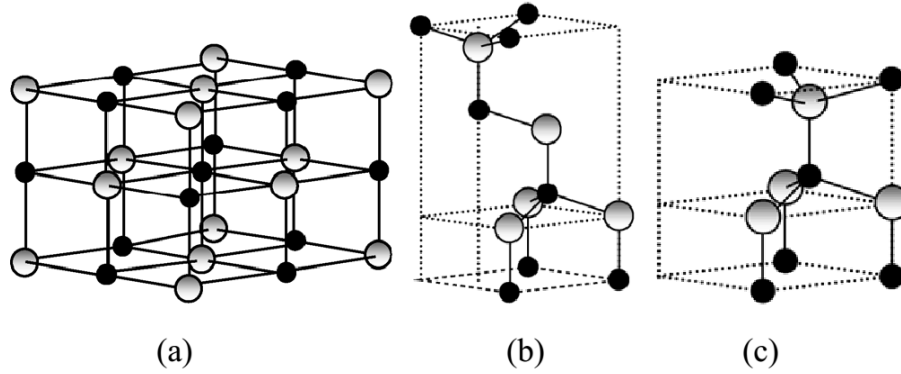


Figure I.10: Structures cristallines de ZnO : (a) Sel gemme cubique. (b) Blende de zinc cubique. (c) Wurtzite hexagonale (atomes de zinc en gris et d'oxygène en noir).

La structure Blende est obtenue lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, la structure Rocksalt est observée sous de très hautes pressions [~ 10 GPa], la structure thermodynamiquement stable à température ambiante est la structure hexagonale Wurtzite avec les paramètres de maille $a = b = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.204 \text{ \AA}$. Dans cette structure, chaque ion Zn est entouré de tétraèdres d'ions O, et inversement, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 \AA dans une direction parallèle à l'axe c [22]. Le tableau I.1 illustre certaines propriétés de la structure wurtzite de ZnO.

Propriétés	Paramètres (Valeur) à 300 K
Structure cristalline	wurtzite
Paramètres de réseau	$a=3.249 \text{ \AA}$ et $c=5.2042 \text{ \AA}$
Indice de réfraction	2.008 - 2.029
énergie de bande interdite	3.37 eV, directe
Point de fusion	1975 °C
Densité (g/cm^3)	5.606
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Énergie de liaison des excitons	60 meV

Tableau I.1 : Quelques propriétés du ZnO dans la structure wurtzite.

I.4.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI avec une large bande interdite directe de 3.3 eV à température ambiante. Généralement, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Le tableau I.2 présente quelques propriétés électriques du ZnO.

Propriétés	valeurs
Nature de la bande interdite	directe
La bande interdite à 300 k (eV)	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et p
Conductivité électrique ($(\Omega.cm)^{-1}$)	$10^{-6} - 10^2$
Densité de porteurs de charge (cm^{-3})	$10^{15} - 10^{21}$
Densité d'états dans BC (cm^{-3})	$3.71 \cdot 10^{18}$
Densité d'états dans BV (cm^{-3})	$1.16 \cdot 10^{19}$
Mobilité des électrons ($cm^2/V.s$)	0.2 - 200
Mobilité des trous ($cm^2/V.s$)	5 - 50
La masse effective des électrons	$0.28 m_0$
La masse effective des trous	$0.60 m_0$
Vitesse thermique des électrons ($cm.s^{-1}$)	$2.2 \cdot 10^7$
Vitesse thermique des trous ($cm.s^{-1}$)	$1.5 \cdot 10^7$
Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$	$\epsilon_{//} = 8.7$ et $\epsilon_{\perp} = 7.8$

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques du ZnO.

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration des porteurs de charge et la mobilité sont déterminées par des mesures à effet Hall. La résistivité électrique (ρ) d'un film mince de type n dépend de la densité électronique (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ) :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu_n \dots\dots\dots(I.2)$$

σ : conductivité. n : la densité d'électrons. μ_n : mobilité électronique.

Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [23]. L'hydrogène interstitiel est également un défaut donneur peu profond qui peut être responsable de la présence d'électrons libres [24].

Il est important de mentionner que la résistivité électrique de l'oxyde de zinc dépend de la méthode de dépôt et des conditions de préparation, notamment des traitements thermiques. Le ZnO de type n s'obtient facilement en substituant des atomes de zinc par des éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) et du groupe IV (Si, Ge et Zr) ou en remplaçant des atomes d'oxygène par un élément du groupe VII (F, Cl) , pour un dopage ZnO de type p avec des éléments du groupe I (Li, Na et K) mais il faut noter que le type p est difficile à obtenir par rapport au type n [25].

I.4.3. Propriétés optiques

Pour l'utilisation de l'oxyde de zinc dans diverses applications, ses différentes propriétés optiques telles que la transmission, l'absorption, le gap optique et la photoluminescence ont été étudiées par plusieurs auteurs, les résultats de la recherche montrent que sa propriété optique est liée à plusieurs paramètres que nous citons : l'épaisseur, le gap optique, la rugosité de surface, le dopage, la qualité cristalline du film et la méthode de dépôt [26].

L'oxyde de zinc est typiquement un matériau transparent dans le visible du fait de son large gap, l'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massive est égal à 2.0 [27] mais dans le cas de la forme couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient selon les conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie de 1.90 à 2.20 [28].

Propriétés	Valeurs
Transmission dans le visible (%)	80 - 90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Coefficient d'absorption (cm-1)	10^4
Gap optique (eV)	3.3

Tableau I.3 : donne quelques propriétés optiques du ZnO.

I.5. Applications de l'oxyde de zinc

I.5.1. Capteurs de gaz

En raison des préoccupations croissantes concernant la sécurité industrielle, le contrôle chimique et la pollution de l'environnement, des efforts continus sont déployés dans le développement de capteurs de gaz [29]. Les applications de l'oxyde métallique nanocristallin dans les capteurs de gaz ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs avantages tels que le faible coût, la synthèse facile, la taille compacte, la durabilité, la faible consommation d'énergie et la faible dérive du signal sur une longue période. De plus et plus important encore, une sensibilité élevée, une réponse rapide et une faible température de fonctionnement sont nécessaires pour le meilleur capteur de gaz candidat [30]. Récemment, les capteurs de gaz basés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que SnO₂, CdO, Fe₂O₃, NiO et ZnO se sont révélés très utiles pour détecter une grande variété de gaz au niveau ppm.

Le mécanisme de détection fondamental des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique repose sur une modification de la conductivité électrique due à l'adsorption/désorption du gaz cible dans un environnement donné.

Généralement, les gaz d'intérêt comprennent le CO, le H₂S, le H₂, le NH₃, le SO₂, le CO₂, le CH₄ et d'autres hydrocarbures. Ces gaz peuvent être nocifs pour la santé humaine s'ils sont présents au-delà d'une certaine concentration [31]. Ainsi, un capteur de gaz idéal est considéré comme sensible, sélectif, actif rapidement, non contaminant et à des températures de fonctionnement inférieures.

Un capteur à oxyde métallique est généralement composé de deux éléments comme le montre la figure I.11, un élément sensible (couche d'oxyde métallique) sur lequel s'effectue la

réaction avec les espèces gazeuses. Le second est un système de transducteur qui convertit l'interaction entre le gaz et l'élément de détection en un signal (électrique) mesurable.

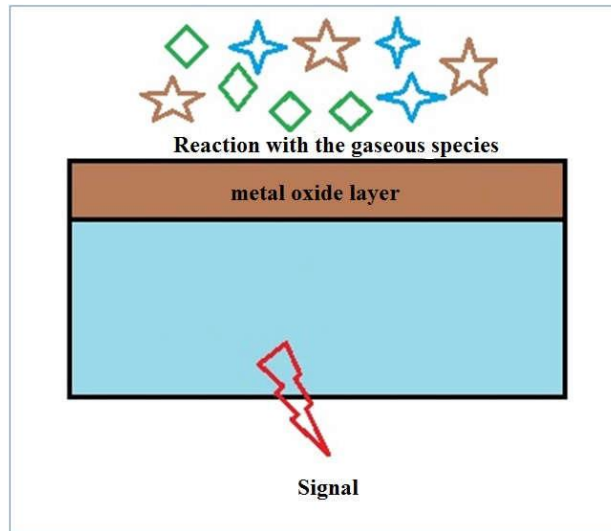


Figure I.11 : Schéma d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique.

Des capteurs de gaz ont été utilisés à divers endroits, de la détection de gaz à l'intérieur à la surveillance de la pollution de l'environnement et des processus industriels à différentes températures [30] tels que :

- Sécurité dans l'environnement domestique : détection de fuite de CO
- Hygiène dans l'environnement domestique : contrôle des odeurs
- Sécurité en milieu industriel : détection de solvant, risque d'explosion
- Lutte contre la pollution de l'air urbain : détection de CO dans les parkings souterrains et les tunnels.

Il existe d'autres paramètres qui affectent les performances du capteur de gaz nanométrique ; l'utilisation de différents structuraux (points quantiques, nanofils, nanofeuillet ou nanocomposite), également par le changement de la qualité structurale (la taille des grains), l'épaisseur, la morphologie de surface et la conductivité (le dopage). La création d'hétérostructure à l'aide de deux oxydes métalliques [32] est également une autre méthode intéressante dans d'autres applications comme la photocatalyse.

I.5.2. Cellules solaires et photodétecteurs

En général, les oxydes métalliques (MO) sont pour la plupart non toxiques avec une stabilisation chimique évidente et une abondance importante dans la nature, également fabriqués à l'aide de méthodes peu coûteuses dans des conditions ambiantes. Les appareils basés sur MO sont peu coûteux, très stables et sans danger pour l'environnement. Il y a 10 ans, il était difficile d'utiliser ces matériaux comme semi-conducteurs mais aujourd'hui beaucoup d'entreprises vendent des produits basés sur ces matériaux [33]. Ainsi, les semi-conducteurs à base de MO sont prometteurs pour les cellules solaires de troisième génération.

I.5.2.a. Cellules solaires

Les cellules photovoltaïques fonctionnent essentiellement en utilisant l'effet photovoltaïque qui se définit par la capacité d'un dispositif à jonction p-n à convertir la lumière solaire incidente en électricité. La jonction p-n est formée lorsqu'un matériau semi-conducteur de type p est mis en contact avec un matériau semi-conducteur de type n [34].

La figure I.12 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique dite de première génération.

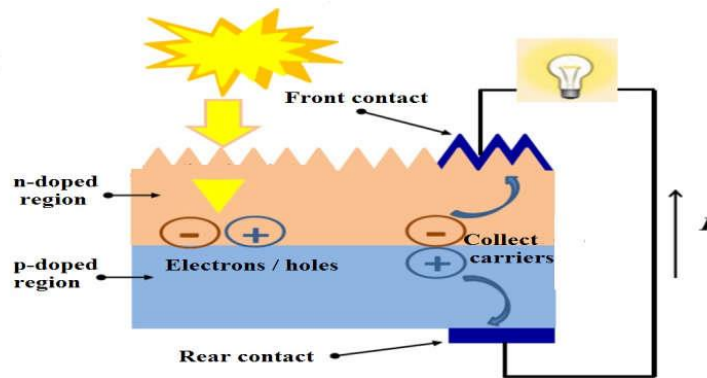


Figure I.12 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (première génération).

Lorsque les photons de la lumière incidente avec des énergies supérieures ou égales à la bande interdite du matériau semi-conducteur sont absorbés par la jonction p-n, des paires électron/trou sont créées.

Les électrons sont excités de la bande de valence dans la bande de conduction en laissant des trous au niveau de la bande de valence et en collectant ces charges, l'énergie électrique produira. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ est un exemple de cellule solaire à hétérojonction, où Cu_2O est spontanément de type p et ZnO est de type n, comme le montre la figure I.13. Cette jonction fonctionne bien car

les bords des bandes de conduction de Cu_2O et ZnO s'alignent bien. Cu_2O est un bon matériau de couche d'absorption et les nanofils de ZnO permettent un bon transport de charge, une bande interdite élevée et une grande interface, cette dernière permettant des films plus épais et donc une absorption plus élevée.

L'orientation cristallographique est importante pour obtenir une bonne photoréponse pour une cellule p- Cu_2O /n- ZnO [35]. Cependant, l'efficacité est encore très faible.

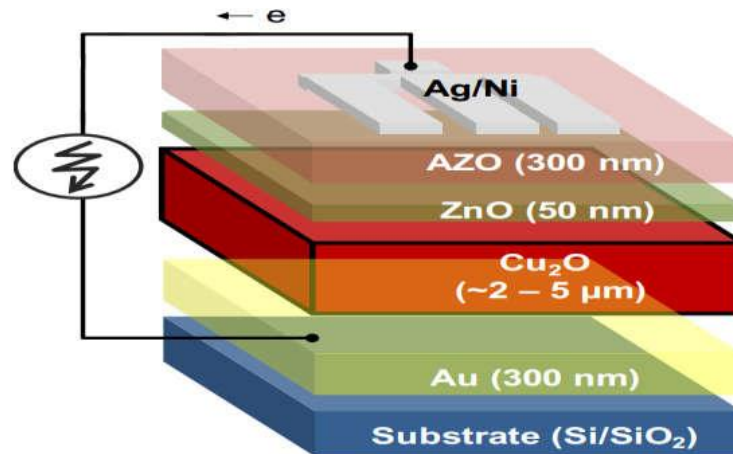


Figure I.13 : Représentation d'une cellule solaire à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ [35].

I.5.2.b. Photodétecteurs

Les photodétecteurs sont utilisés dans une variété d'applications dans de nombreux domaines comme les lecteurs de disques compacts, les communications par fibre optique, et la surveillance des fusées ou des missiles balistiques intercontinentaux, la télédétection.... Ce sont essentiellement des dispositifs à semi-conducteurs capables de détecter un signal optique et de le convertir en un signal électrique. Le fonctionnement d'un photodétecteur général fonctionne essentiellement comme une cellule solaire. La figure I.14 résume le mécanisme de fonctionnement sur trois processus : premièrement, génération de porteurs par la lumière incidente puis deuxièmement, transport et/ou multiplication de porteurs puis troisièmement, extraction de porteurs comme courant terminal pour fournir le signal de sortie [36]. Trois principaux types de photodétecteurs sont généralement utilisés : les photoconducteurs, les photodiodes et les phototransistors.

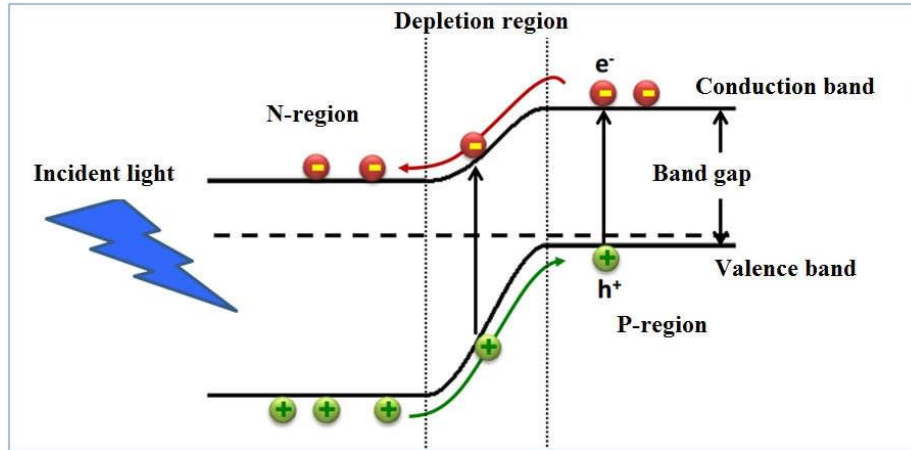


Figure I.14 : Mécanisme de fonctionnement de la jonction p-n de la photodiode.

Comme mentionné précédemment, le ZnO possède des propriétés importantes qui lui permettent également d'être considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour les photodétecteurs UV. La photoréponse UV dans les films de ZnO a été observée pour la première fois par Mollow dans les années 1940 [37]. Cependant, la recherche de photodétecteurs à base de ZnO a prospéré progressivement depuis les années 1980 [38]. Au début, les appareils ont généralement une structure simple et les propriétés ne sont pas très bonnes. Avec l'amélioration de la fabrication des films à base de ZnO utilisant différentes techniques, de nombreux photodétecteurs complexes à base de ZnO tels que le ZnO dopé, la jonction p-n, la jonction p-i-n et la jonction Schottky, avec des performances élevées ont été rapportés [37].

Comme les photodétecteurs ont des applications pratiques dans divers domaines, ils doivent satisfaire à des exigences appropriées telles qu'une sensibilité élevée à la longueur d'onde de fonctionnement, une bonne réponse en courant et un bruit minimum. Le tableau I.3 représente quelques résultats sur les propriétés des photodétecteurs des photodiodes à hétérojonction p-n à base de ZnO.

Structure	Méthode de dépôt	Plage de détection	Tension de seuil directe	Courant sombre	Réactivité
p-NiO/ i ZnO/n-ITO	Evaporation	UV	1 V	10 nA/cm ² (-5 V)	-
n-ITO/ i-ZnO/ p-NiO			2 V	100 nA/cm ² (-5 V)	
n-ZnO/p-Si	Sol gel	UV/Visible	1 V	7.6×10 ⁻⁵ A/cm ² (-5 V)	-

Chapitre I: Généralités sur les TCOs et les méthodes de dépôt

n-ZnO/SiO ₂ /p Si	Spray ultrasonique	UV/Visible	-	4.98×10^{-10} A (-1 V)	0.225–0.297 A/W a -1 V bias
Ni/n-ZnO/p-Si	DC magnetron sputtering	UV/Visible	-	1 μ A (-8 V)	210 A/W (390 nm) et 110 A/W (850 nm) a -5 V bias

Tableau I.4 : Photodiodes à hétérojonction pn à base de ZnO.

I.5.2.c. Photocatalyse

Les plus grands défis du 21^e siècle sont les problèmes environnementaux et énergétiques avec la croissance de la population mondiale et de l'industrie mondiale. Les contaminations environnementales deviennent un danger sérieux, en particulier la pollution de l'eau. Par conséquent, le développement de nouvelles technologies et méthodes respectueuses de l'environnement pour le nettoyage de l'environnement est devenu une tâche impérative. D'autre part, la prise de conscience croissante limitée de la disponibilité de combustibles fossiles abondants sur Terre a conduit de nombreux efforts pour trouver des alternatives durables à haut rendement des énergies renouvelables. Divers procédés ont fréquemment été utilisés pour la purification de l'eau, notamment l'adsorption, la biodégradation, l'électrocoagulation, la nanofiltration, la chloration, l'ozonation et l'oxydation avancée [37].

Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancés (AOP) sont largement utilisés comme moyen simple et économique de minéraliser les eaux polluantes sans générer de polluants secondaires nocifs, la photocatalyse hétérogène est un procédé oxydant avancé, qui présente un intérêt particulier car il peut dégrader une large gamme de polluants organiques [37]. Le procédé de photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes conventionnelles, Md. Tamez Uddin [39] a rapporté que : (i) les procédés peuvent être réalisés dans des conditions ambiantes (température et pression) ; (ii) le procédé utilise l'oxygène atmosphérique comme oxydant et aucun autre produit chimique oxydant coûteux n'est requis ; (iii) l'oxydant est puissant et moins sélectif, conduisant à une minéralisation complète de la quasi-totalité des polluants organiques dans les eaux usées ; (iv) ce procédé est appelé technologie verte car les produits de dégradation (dioxyde de carbone, eau et acides minéraux) ont une toxicité modérée ; (v) il ne reste aucun résidu du matériau d'origine et, par conséquent, aucune boue nécessitant une mise en décharge n'est produite au cours de ce processus ; (vi) les

photocatalyseurs sont : bon marché, non dangereux, stables, biologiquement et chimiquement inertes, insolubles dans la plupart des conditions et réutilisables.

Depuis que Fujishima et Honda ont signalé en 1972 la séparation de l'eau en H_2 et O_2 à l'aide d'une électrode de dioxyde de titane (TiO_2) [40], la photocatalyse à base de semi-conducteurs a suscité une attention considérable en raison de son potentiel d'application dans le traitement des eaux usées et la production d'hydrogène à l'aide d'énergie solaire ou solaire. lumière ultraviolette. Les semi-conducteurs de type P sont rarement utilisés dans les semi-conducteurs photocatalytiques et généralement, seuls les oxydes semi-conducteurs de type n sont utilisés. ZnO , CdS , Fe_2O_3 , oxyde de tungstène (WO_3) sont les plus connus de la photocatalyse des semi-conducteurs mais leur activité photocatalytique est inférieure à celle du dioxyde de titane (TiO_2) qui est le photocatalyseur le plus utile pour l'application environnementale.

Les semi-conducteurs photocatalyseurs sont essentiellement des semi-conducteurs à large bande interdite. Par conséquent, les photons doivent avoir des énergies élevées pour générer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. En général, ces photons appartiennent à la partie UV. Il existe de nombreuses approches pour obtenir un semi-conducteur à activité photocatalytique sous rayonnement solaire et différents systèmes photocatalytiques ont été utilisés. Nous avons l'intention d'utiliser les systèmes illustrés à la figure I.15(b).

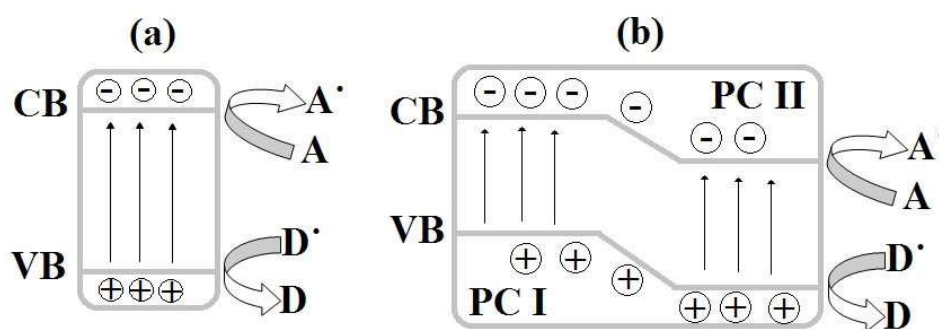


Figure I.15 : Diagrammes schématiques des systèmes photocatalytiques que nous avons utilisés
 a) Photocatalyseur unique, (b) hétérojonction de type II. (PC I : photocatalyseur I, PC II : photocatalyseur II).

De manière générale, les études portent sur le développement de matériaux photocatalytiques performants et tentent d'obtenir les caractéristiques suivantes [41] :

- ✚ Photocatalyseurs à haut rendement qui absorbent une grande quantité d'énergie solaire (capacité à générer des paires électron-trou)

Chapitre I: Généralités sur les TCOs et les méthodes de dépôt

- ✚ Séparation de charge élevée (paires électron-trou).
- ✚ Moins cher et plus facile à produire, non toxique et durable.

Principalement, la position du bord de la bande semi-conductrice est l'un des paramètres les plus importants et les plus utiles à prendre en compte pour une utilisation en tant que photocatalyseur. La figure I.16 montre les positions du bord de bande de plusieurs semi-conducteurs couramment utilisés. Il convient de noter un certain paramètre important tel que; la position de BV doit être inférieure au potentiel d'oxydation de l'oxygène et BC doit être supérieure à celle de l'hydrogène, aussi l'importance de la présence de joints de grains et d'états de surface sur le semi-conducteur pour permettre aux couples électrons/trous générés d'atteindre le polluant espèces.

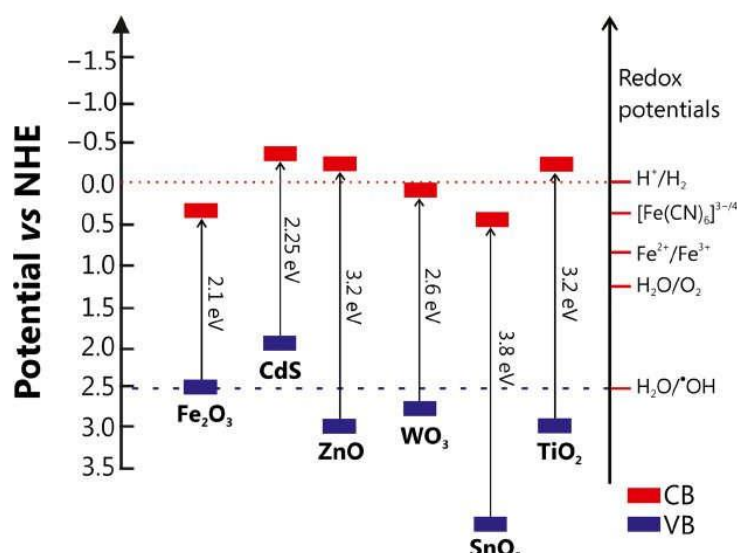


Figure I.16 : Positions des bandes des semi-conducteurs couramment utilisés par rapport aux potentiels redox des espèces oxydantes.

Afin de concevoir un photocatalyseur efficace, les systèmes à hétérojonction sont l'une des approches offrant une bonne séparation de charge, une recombinaison de charge réduite et une plage d'absorbance optique accrue, permettant de meilleures performances du photocatalyseur. La photocatalyse des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique fournit également une quantité considérable de sites par volume/masse qui favorise les réactions.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Les principales techniques les plus utilisées pour déposer des films minces à base de ZnO avec des notions générales sur les couches minces sont aussi présentées dans ce chapitre.

I.7. Références bibliographiques du chapitre I

- [1] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, “Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of materials*, Vol. 50, pp.52-105, 2005.
- [2] K. Badeker, “Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen”, *Annals of Physics*, Vol. 22, pp. 749-766, 1907.
- [3] F. Wang, X. Zhao, L. Duan, Y. Wang, H. Niu, A. Ali, “Structural , optical and electrical properties of Hf-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol –gel method,” *J. Alloys Compd*, vol. 623, pp. 290–297, 2015.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, pp. 129134, 2021.
- [5] S. Salam, M. Islam, A. Akram, “Sol – gel synthesis of intrinsic and aluminum doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 242–247, 2013.
- [6] G.J. Exarhos, X. Zhou, “Discovery-based design of transparent conducting oxide films”, *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 7025–7052, 2007.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, pp. 06016, 2021.
- [8] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, pp. 06001, 2019.
- [9] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, pp. 347 – 352, 2020.

Chapitre I: Généralités sur les TCOs et les méthodes de dépôt

- [10] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism, Vol. 5, Nr. 5, pp. 873-880, 2021. ISSN: 2588-1760.
- [11] G. J. Exarhos and X. Zhou, “Discovery-based design of transparent conducting oxide films”, Thin solid films, Vol. 515, pp. 7025–7052, 2007.
- [12] Hamid Khachab, “Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)”, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2010.
- [13] Gabriel Tourbot, “Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN”, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [14] Kheira Kefif, “Elaboration et caractérisation optique des semiconducteurs amorphes et nanocristallins de silicium (a-Si :H, nc-Si :H) et de carbure de silicium (a-SiC :H, nc-SiC :H)”, Thèse de Doctorat, Université d’Oran 1, 2015.
- [15] Maria Magdalena Şovar, “du tri-isopropoxyde aux oxides d’aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus”, Thèse de Doctorat, INP Toulouse et Université Polytechnique de Bucarest, 2006.
- [16] A. Mennad, “Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications”, Revue des Energies Renouvelables, vol. 18, pp. 713–719, 2015.
- [17] Gaudon Alexandre, “Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-zircone”, Thèse de Doctorat, Limoges, 2005.
- [18] J. Livage, “Sol-gel synthesis of solids, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry”, R. Bruce King and. John Wiley edition, NewYork, pp. 3836-3851, 1994.
- [19] Ammar Mosbah, “Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2009.
- [20] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.

- [21] Ibrahima Soumahoro, “Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au molybdène et à l’ytterbium, pour des applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V , 2012.
- [22] Noua Bouhssira, “Elaboration des films minces d’oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [23] Abdellah Moustaghfir, “Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc: Application à la photoprotection du polycarbonate”, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.
- [24] Van de Walle, Chris G, “Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide”, Physical review letters, Vol. 85. 5, pp. 1012, 2000.
- [25] S. Tu, “Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide”, Optical Materials, Vol. 30, pp. 292–310, 2007.
- [26] S. Singh, P. Chakrabarti, “Superlattices and Microstructures Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications”, Superlattices Microstruct, Vol. 64, pp. 283–293, 2013.
- [27] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, “Structural and optical properties of sputtered ZnO films”, Thin Solid Films, Vol. 348.1-2, pp. 165-172, 1999.
- [28] C. Gümü, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, “Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method”, J. Optoelectron. Adv. Mat., Vol. 8. 1, pp. 299–303, 2006.
- [29] Y. Hou, A. H. Jayatissa, “Low resistive gallium doped nanocrystalline zinc oxide for gas sensor application via sol – gel process”, Sensors and Actuators B : Chemical, Vol. 204, pp. 310–318, 2014.
- [30] H. Sefardjella, “Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d’étain”, Thèse de Doctorat, Université de Skikda, 2015.

- [31] M. K. Deore, “Synthesis, characterisation and gas sensing application of nano ZnO material”, *Inter. J. of Nanoparticles*, Vol. 7. 1, pp. 57–72, 2014.
- [32] S. Xu, D. Xiong, P. Yang, L. Wang, “Gas sensing properties of NiO/SnO₂ heterojunction thin film”, *Sensors Actuators B: Chem*, Vol. 252, pp. 1163-1168, 2017.
- [33] Francisco Anderson de Sousa Lima, “Application of transitionmetal-oxide-based nanostructured thin films on third generation solar cells”, Thèse de Doctorat, Université de Federal do Ceará, 2015.
- [34] D. Bhachu, “The synthesis and characterisation of metal oxide thin films”, Thèse de Doctorat, Université College de London, 2013.
- [35] K. Akimoto, S. Ishizuka, “Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells”, *Solar energy*, Vol. 80, pp. 715-722, 2006.
- [36] Sze, M. Simon, K. Kwok, “Physics of semiconductor devices”, John wiley & sons, 2006.
- [37] Abdelouahab Noua, “Preparation and characterization of thin films nanostructures based on ZnO and other oxides”, Thèse de Doctorat, Université de Oum el bouaghi, 2018.
- [38] Fabricius, H.; Skettrup, T.; Bisgaard, P. Ultraviolet Detectors in Thin Sputtered ZnO Films. *Appl. Opt*, vol.25, pp. 2764-2767, 1986.
- [39] Md. Tamez Uddin, “Metal Oxide Heterostructures for Efficient Photocatalysts”, Thèse de Doctorat, Technical University of Darmstadt- Germany, 2013.
- [40] Fujishima, Akira, Kenichi Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, Vol. 238, pp. 37, 1972.
- [41] Mathew Robert Waugh, “The Synthesis, Characterisation and Application of Transparent Conducting Thin Films”, Thèse de Doctorat, Université College de London, 2011.



Chapitre II: **Méthodes expérimentales**



II.1. Introduction

Dans ce chapitre, une description des méthodes expérimentales utilisées dans le présent travail est donnée. Tout d'abord, un compte rendu détaillé de la méthode de dépôt est donné suivi d'une brève description des techniques analytiques complémentaires utilisées pour la caractérisation des films déposés non dopé à base de ZnO et dopés Nickel, Aluminium et Molybdène par la méthode spray pyrolyse.

II.2. Méthode de spray pyrolyse

L'avantage principal de cette technique par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaboré [1]. L'objectif de ce travail est l'élaboration des films minces à base de ZnO pur et dopés (Ni, Al et Mo) homogènes et uniforme par la méthode spray pyrolyse et voir l'effet de ces dopages pour taux de pourcentage fixe à 3% sur la qualité des couches minces élaborées.

II.2.1. Préparation des solutions

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différentes types de dopage, dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de masse 2.2 g et de méthanol (CH_3OH) avec des sources de : Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et Molybdène ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.2 mol/litre et le temps de dépôt égal à 15 min (voir le tableau II.1).

Paramètres de dépôt	Conditions de dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CH_3OH $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Concentration de la solution	0.2 mol/l
Substrat	Verre ordinaire
Température de substrat	400 °C

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Débit de la solution	2 ml/min
Temps de dépôt	15 min
Débit de l'air	3 bar
Distance porte substrat-atomiseur	15 cm

Tableau II.1 : Conditions de dépôt expérimental.

✚ Acétate du Zinc dihydraté

Nom: Acétate du Zinc dihydraté

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 219.50 g/mol

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209.38 (g/mol)

Densité : 1.735 g/cm³ à 20°C

Point de fusion : 237°C.



Figure II.1 : Image de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

✚ $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$: Chlorure de nickel(II)



Figure II.2 : Image de $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

✚ Nitrate d'Aluminium Nonahydrate : $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$



Figure II.3 : Image de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

✚ $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Ammonium molybdate tétrahydrate



Figure II.4 : Image de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité de dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.2.3. Technique de spray pyrolyse

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisse.

- ✚ "Spray" est le mot anglais qui le jet indique d'un liquide (parfuk, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ "Pyrolyse" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.

- Le faible coût de la technique.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure suivante.

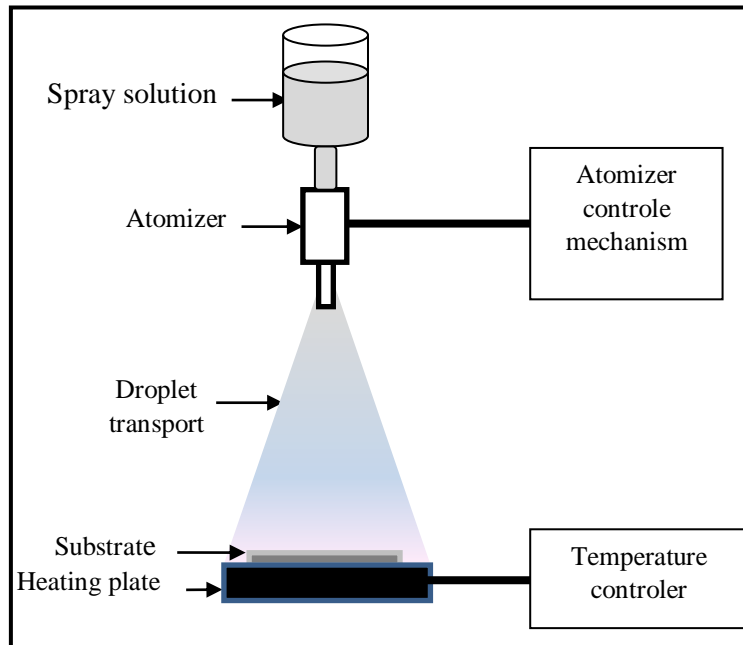


Figure II.5 : Schéma d'un processus de dépôt par Spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

- ✚ **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ✚ **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- ✚ **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- ✚ **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

II.2.3.a. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [1]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des

Chapitre II : Méthodes expérimentales

gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs.

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [1].

- (a) changements de la température, due au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces :

Le diagramme ci-dessus résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour élaborer nos films.

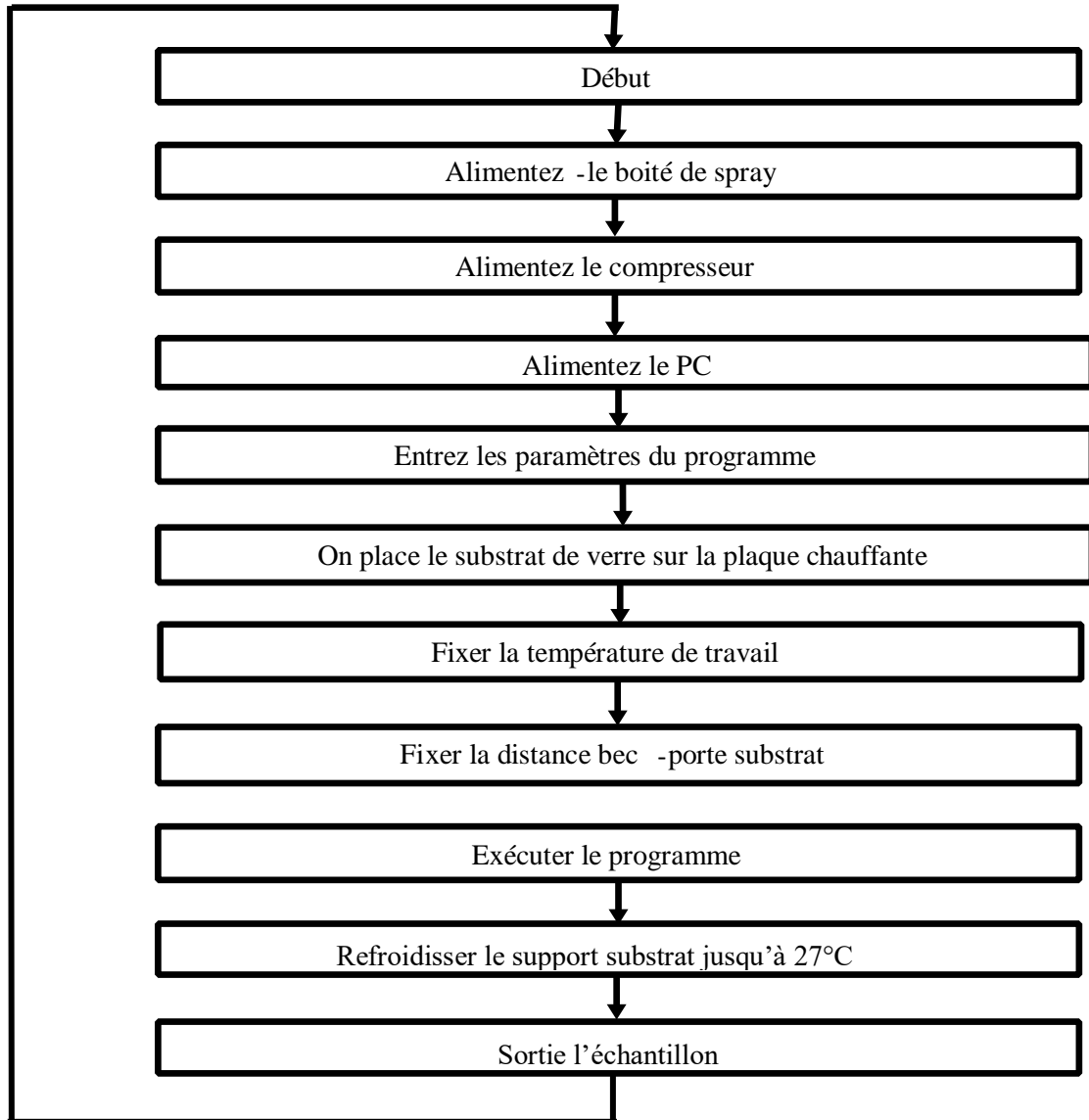


Figure II.6 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons $X(\theta, 2\theta)$ est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda= 0.1541$ nm.

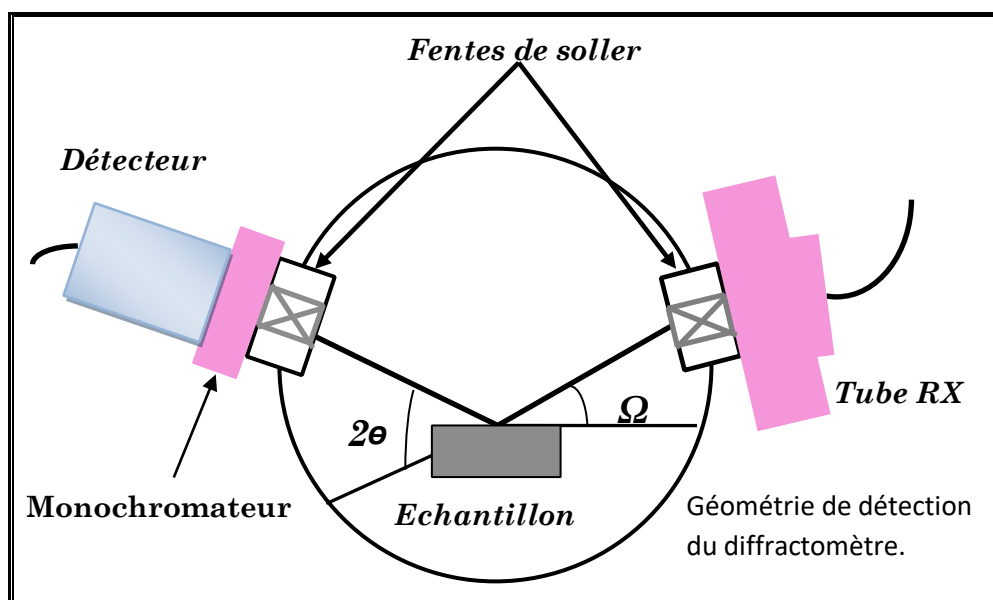


Figure II.7 : Montre le schéma du principe de cet appareil.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en préférentiel certaines directions suivant la loi de Bragg [1]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \dots\dots\dots(II.1)$$

d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ($\lambda= 0.1541$ nm correspondant à la raies $K\alpha$ du cuivre).

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position

angulaire (2θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X' Pert. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes.

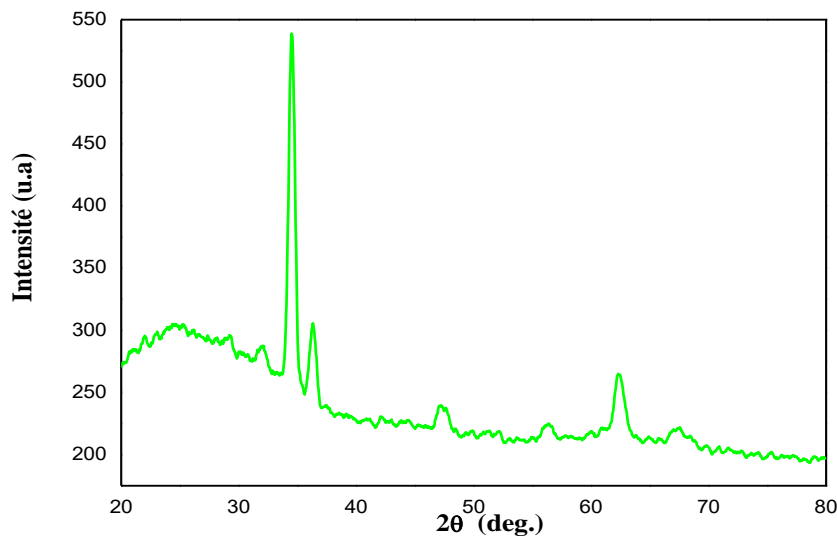


Figure II.8: Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de 100% ZnO.

Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS 36- 1451 [2-5]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO pur est présenté sur la figure II.8.

a-Détermination de la taille des cristallites (D)

La taille des cristallites (D) des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. Les valeurs de D sont calculées en utilisant la formule de Debye-Scherrer [3]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où : D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

II.3.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photoluminescence.

II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.9, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [1].

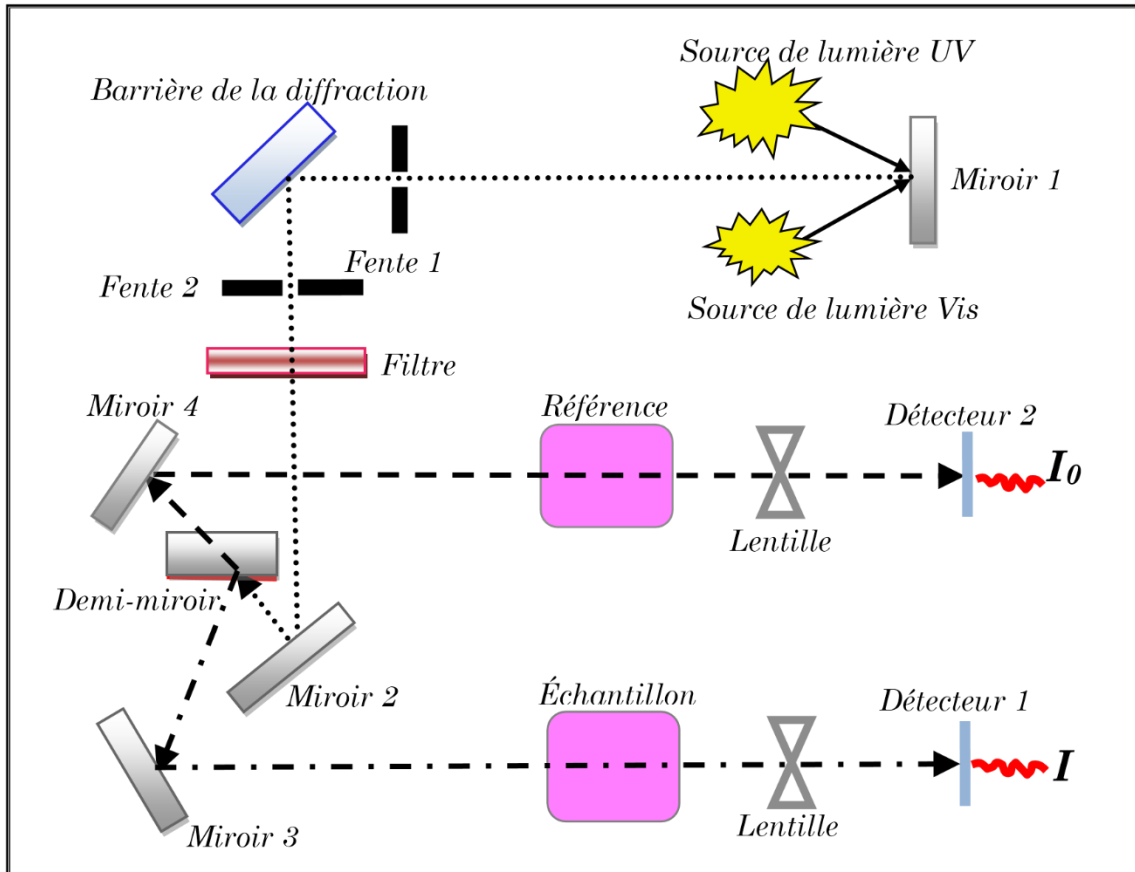


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [1].

II.3.2.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance (T), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [1].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO non dopées et dopées (Ni, Al et Mo), ont été déposées sur les substrats en verre ordinaire. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

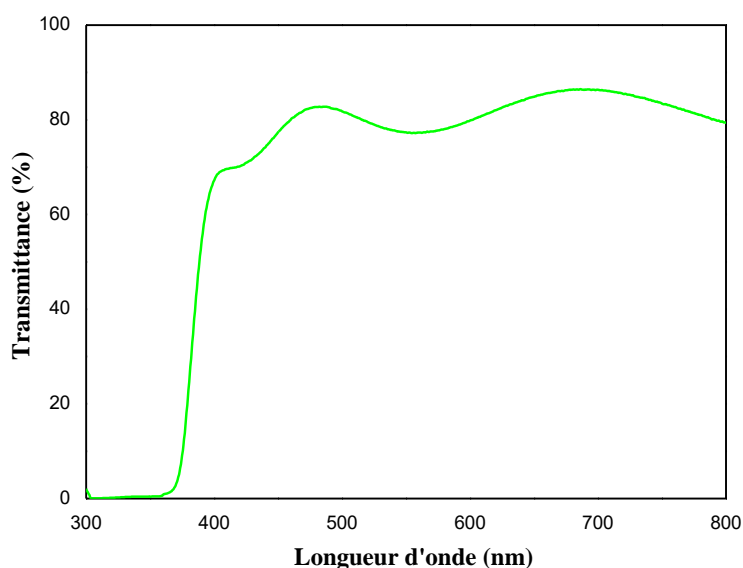


Figure II.10 : Le spectre de transmission d'une couche mince du 100%ZnO.

a- Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [1-2]:

$$T = \exp(-\alpha d) \dots \dots \dots (II.3)$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm-1) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [3].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (II.4)$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

b- La largeur de la bande interdite (le gap optique)

Pour un gap direct tel que celui de ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [1] :

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (II.5)$$

K : constant.

E_g (eV) : gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.11).

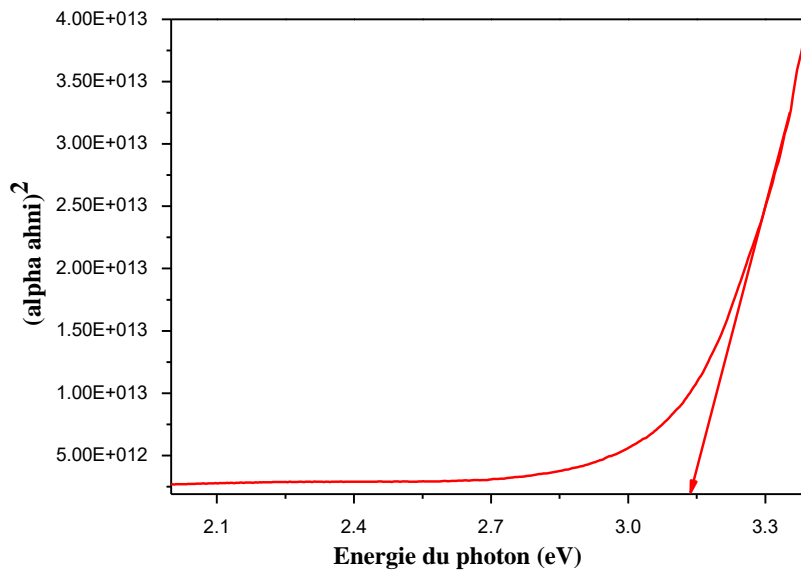


Figure II.11 : Méthode de détermination du gap optique.

c- Energie d'Urbach (désordre, E_U)

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.12). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

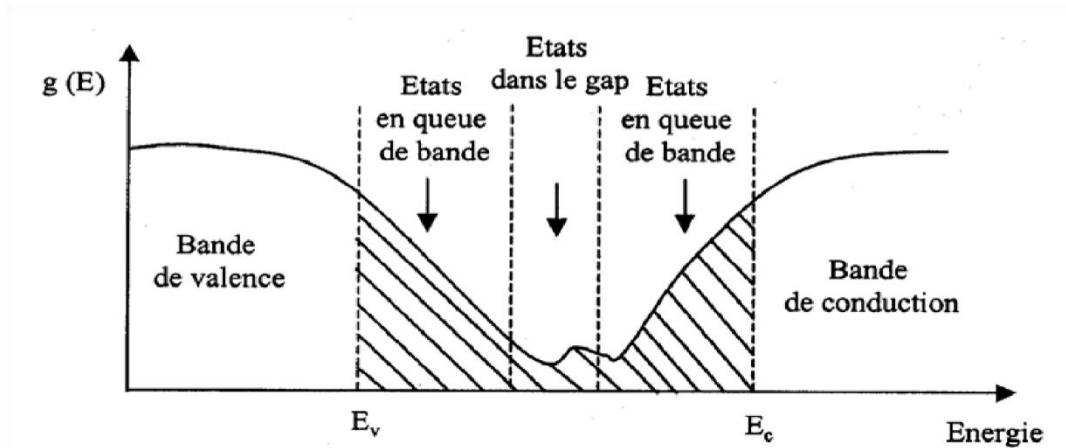


Figure II.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [1].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [1] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{\infty}}\right) \dots \dots \dots (II.6)$$

Pour déterminer la valeur de E_U ; en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (figure II.12).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{\infty}} \dots \dots \dots (II.7)$$

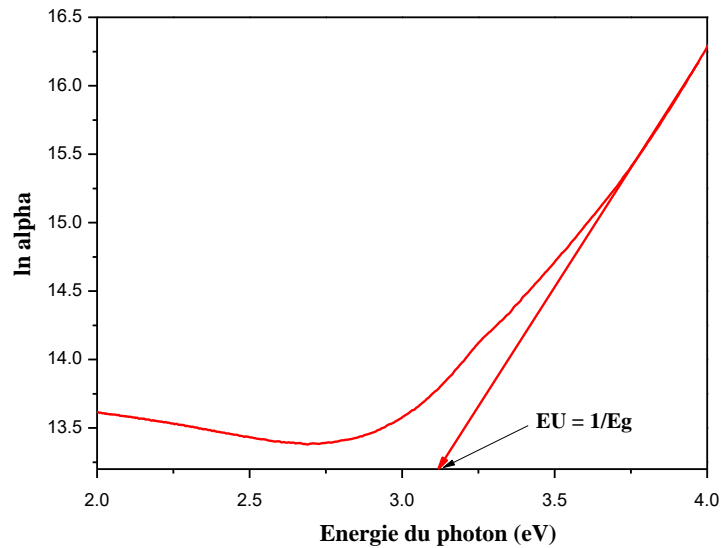


Figure II.13 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

II.3.3. Caractérisation électriques

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons. Parmi les propriétés électriques on s'intéresse à la résistivité électrique (conductivité électrique).

Parmi les techniques de caractérisation électrique on utilise dans ce travail la méthode des quatre pointes. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart s entre les pointes étant de 1 mm (figure II.11). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant i , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel ΔV [6].

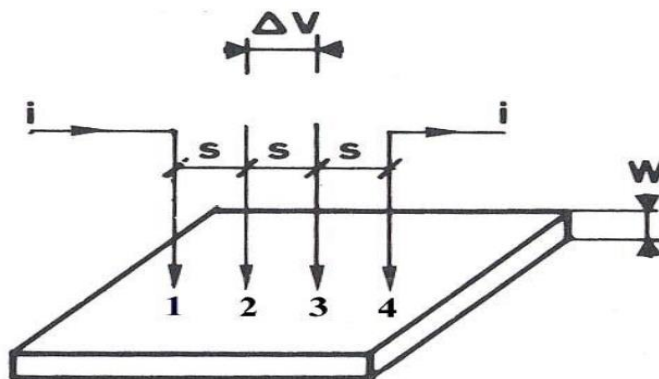


Figure II. 11: Méthode des quatre pointes [6].

On mesure le rapport $\Delta V/i$. Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur w est petite devant s), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [6].

La densité de courant à une distance r de la pointe vaut :

$$J = \frac{i}{2\pi\omega} \dots\dots\dots (II.8)$$

La chute de potentiel entre r et $r+dr$ vaut : $dV = -(\rho i)/(2\pi r w) dr$, ρ étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -\frac{(\rho i)}{(2\pi\omega r)} dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi\omega) \dots\dots\dots (II.9)$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultants du courant i extrait en 4 vaut :

$$v'_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi\omega) \dots\dots\dots (II.10)$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$p = (\pi/\ln 2)\omega(\Delta V/i) = 4.53(\Delta V/i)\dots\dots\dots(\text{II.11})$$

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la méthode spray pyrolyse utilisé dans ce travail pour élaborer des couches minces à base de 100%ZnO et dopées Nickel (%Ni), Aluminium (%Al) et Molybdène (%Mo), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques utilisés pour caractériser nos films élaborés.

II.5. Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [2] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [3] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism*, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [5] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Abderrahmane Herbadji, “Effect of Mo doping on physical properties of ZnO thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique”, 3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICEANS'22), 20-23 July 2022, Konya, Turkey, ISBN: 978-625-00-0830-0.
- [6] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, Investigation of properties thin films ZnO and SnO₂ prepared with spray pyrolysis, The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19), 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04.



Chapitre III :
Résultats et discussions



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentales obtenus de nos par les différents méthodes de caractérisations optiques et électriques. L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence des dopants Aluminium (Al), Nickel (Ni), et Molybdène (Mo) sur des films d'oxyde de zinc non dopé élaborés par la méthode spray pyrolyse. C'est une étude comparative sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO en fonction de différents dopants (Al, Ni et Mo) pour une concentration fixé à 3%. Nous rappelons que les conditions de dépôts utilisés dans ce travail sont maintenant constantes pour tous les couches minces déposées (Temps de dépôt = 15 min, Molarité = 0.2 mol/litre, Température de substrat = 400 °C et distance Bec (atomiseur)-porte substrat = 15 cm).

III.2. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.1)$$

Avec :

d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (min/nm)
100% ZnO	405	27
ZnO:3% Al	458	30.53
ZnO:3% Ni	486	32.4
ZnO:3% Mo	587	39.13

Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de dopage 3%M (M= Al, Ni et Mo).

Les valeurs de l'épaisseur des films de 100% ZnO et dopées (3%Al, 3%Ni et 3%Mo) sont regroupés dans le tableau III.1. D'après le tableau III.1, on observe les valeurs de l'épaisseur de

Chapitre III : Résultats et discussions

nos films varies entre 405 nm jusqu'à 587 nm en fonction de dopage avec les valeurs de l'épaisseur des films dopés sont supérieurs par rapport au film non dopé.

De plus, on remarque aussi toujours sur le tableau III.1, une croissance de la vitesse de dépôt (V_d) des films dopés (ZnO :3%Al, ZnO :3%Ni et ZnO :3%Mo) par rapport au 100% ZnO. Cette décroissance de V_d en fonction de dopage est du probablement à l'augmentation des molécules d'oxygène dans le solvant qui est insuffisant pour augmenter la vitesse de croissance. Donc, on peut conclure que nos films préparés avec différents dopages entraînent une augmentation de la vitesse de croissance et par conséquent une croissance de l'épaisseur de la couche mince par rapport au film ZnO non dopé.

III.3. Caractérisation structurelle

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des films élaborés, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X d'un diffractomètre de l'Université de Oum el Bouaghi de type BRUKER. Les mesures ont été faites sur une couche de ZnO non dopée élaborée à 400°C et sur des couches de ZnO dopées à différent types (Al, Ni et Mo) élaborées sous les mêmes conditions. A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO déposées, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, si elles sont cristallines, poly-cristallines ou bien amorphes.

La figure III.1 montre les spectres de diffraction des rayons X de nos films élaborés.

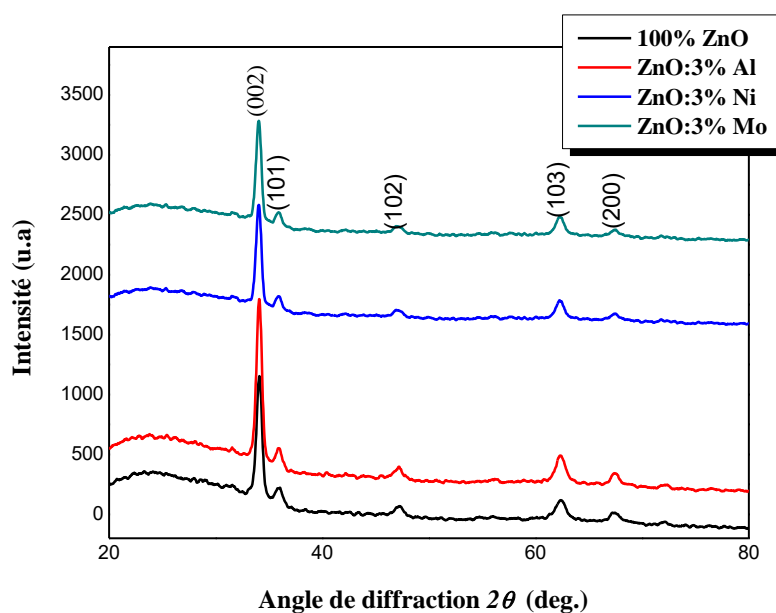


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X de nos films.

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après la figure III.1, on constate que tous les films élaborés sont poly-cristalline avec la présence des plusieurs pics selon les directions (002), (101), (102), (103) et (200) avec différentes intensités. Ces pics trouvés, soient pour les films de 100% ZnO ou dopées aux Al, Ni et Mo, sont en bonne accord avec les données du fichier ASTM références JCPDS 36- 1451 [1-9] qui confirmera la structure hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.97°. De plus, on remarque aussi aucune autre phase n'est détectée. Ceci indique que les ions Zn ont été substitués par les ions Al, Ni et Mo.

a- La taille des cristallites de nos films

La taille des cristallites (D) des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la détermination de la taille moyenne des cristallites dans un film. Le D pour l'orientation (002) est calculée à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [10-14]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(III.2)$$

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur (FWHM).

Les résultats de la variation de la taille des cristallites en fonction de différents types de dopage sont regroupés sur le tableau III.2 suivant :

Echantillon	FWHM	La taille des cristallites, (Å)
100% ZnO	0.4928	16.327
ZnO:3% Al	0.5120	15.441
ZnO:3% Ni	0.4705	16.405
ZnO:3% Mo	0.5002	16.290

Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et la taille des cristallites de nos films élaborés.

D'après le tableau III.2, on remarque une variation inverse entre la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur pour les films de ZnO non dopé et dopés (Al, Ni et Mo). Le même comportement à été trouvés par plusieurs Refs. [1, 7]. De plus, on constate aussi une décroissance

dans la valeur de la taille des cristallites pour les deux films dopés aux Aluminium et Molybdène est du probablement à l'augmentation des joint de grain. Autrement dit, on remarque toujours d'après le tableau III.2 aussi une croissance de la valeur de D pour le film ZnO:3%Ni par rapport au film de ZnO pur de 16.405 Å à 16.327 Å respectivement. Ce comportement est du à l'amélioration de la structure du film élaboré [1]. Donc on peut dire que la couche dopée à 3%Ni montre une meilleure cristallinité par rapport aux autres films dopées par le Al et le Mo.

III.4. Caractérisation optiques

L'utilisation des couches de ZnO comme conducteur d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires en couche mince demande des films ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions de nos couches à base de ZnO pur et dopés (3%Al, 3%Ni et 3%Mo) sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour nos films déposés sur les substrats en verre ordinaire sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm - 800 nm), et sont reportés dans la figure III.2. Le tableau III.3 regroupe les valeurs de la transmittance pour nos films élaborés par la méthode de spray pyrolyse.

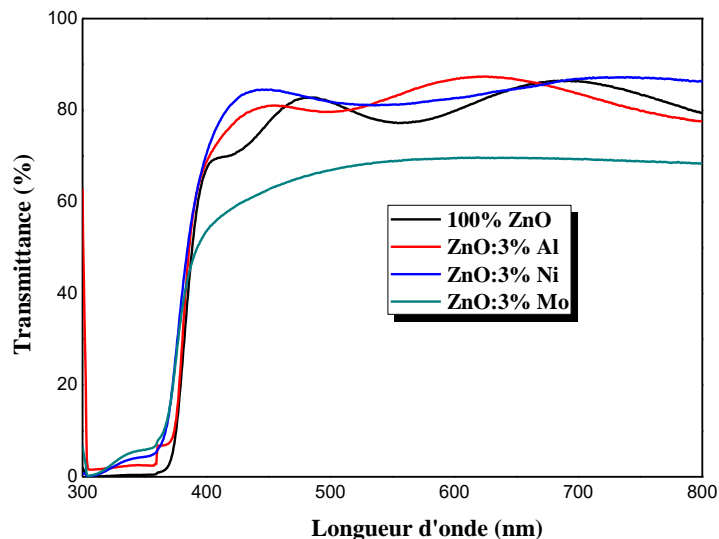


Figure III.2 : Spectres de transmission optique des films de ZnO non dopé et dopés aux 3% Al, 3% Ni et 3% Mo.

Chapitre III : Résultats et discussions

Echantillon	Transmittance, (T%) pour $\lambda = 700 \text{ nm}$
100% ZnO	80.78
ZnO:3% Al	77.68
ZnO:3% Ni	87.66
ZnO:3% Mo	70.40

Tableau III.3 : Valeurs de la transmittance (T%) obtenues pour les films à base de ZnO non dopé et dopés.

D'après le tableau III.3, on a une amélioration de la transmittance d'une valeur de 87.66% pour le dopage au 3%Ni par rapport au 100% ZnO ($T = 80.78\%$). On observe également une décroissance dans la valeur de la transmittance avec l'ajoute de Al ($T = 77.68\%$) et de Mo ($T = 70.40\%$) toujours par rapport au ZnO pur. De plus, sur la figure III.2, on constate la présence des franges d'interférences dans les spectres des films dopés aux Aluminium et Nickel sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces du film mince de ZnO, ce qui explique clairement l'homogénéité de nos couches avec des surfaces lisses et uniformes [10]. Par contre, pour le film ZnO:3%Mo on remarque l'absence des franges d'interférences. Ce comportement est du probablement à la non homogénéité, ce qui confirmé par la diminution de la taille des cristallites (tableau III.2).

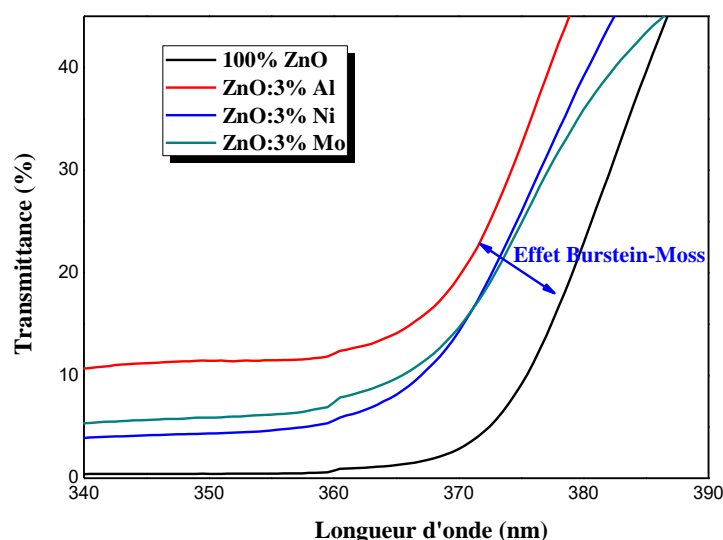


Figure III.3 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ de nos films.

Chapitre III : Résultats et discussions

Pour mieux voir l'effet de dopage sur le comportement de nos films (100% ZnO et dopés aux Al, Ni et Mo), nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm comme illustré dans la figure III.3. Dans cette région des longueurs d'onde ≤ 400 nm, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé avec l'ajoute de différents dopants, ce shift se traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [1] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Ce comportement a été illustré par plusieurs travaux [10-11]. Il est claire de dire un tel effet se compte positif dans le cas des cellules solaires en couche mince utilisant le ZnO comme électrode transparent car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.

e. Détermination de l'énergie du Gap optique (E_g)

La valeur de gap optique de nos films à base de 100% ZnO pur et dopés aux Al, Ni et Mo est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des films élaborés. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. Le tableau III.4 regroupe les valeurs de E_g en fonction de dopage qui ont est déterminée par le trace $(ah\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(ah\nu)^2 = 0$).

Echantillon	Gap optique (E_g), eV
100% ZnO	3.27
ZnO:3% Al	3.52
ZnO:3% Ni	3.34
ZnO:3% Mo	3.30

Tableau III.4 : Valeurs du gap optique pour les films à base de ZnO non dopé et dopés.

D'après le tableau III.4, on constate que le gap optique (E_g) pour le film de ZnO pur augmente avec l'ajoute des dopants. Le comportement trouvé est en bon accord avec la littérature [1]. Ce comportement est du probablement attribuée aux différentes types de dopants, à la variation d'épaisseur et aux conditions expérimentales telles que la pression de travail et la température de dépôt. De plus, cette augmentation du gap optique traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [15]. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant

ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau [16].

f. Détermination de l'énergie d'Urbach (déordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) des films de 100% ZnO, ZnO:3%Al, ZnO:3%Ni et ZnO:3%Mo sont regroupés dans le tableau III.5.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
100% ZnO	318
ZnO:3% Al	353
ZnO:3% Ni	330
ZnO:3% Mo	326

Tableau III.5 : Valeurs de l'énergie d'Urbach de nos films.

L'énergie d'Urbach est variée en fonction de l'ajoute de différents dopants (3%Al, 3%Ni et 3%Mo) au ZnO et montre une augmentation de E_U par rapport au 100% ZnO (voir le tableau III.5). De plus, on remarque aussi une valeur minimale de l'énergie d'Urbach de 326 meV pour le film ZnO:3%Mo par rapport aux autres films dopés (ZnO:3%Al et ZnO:3%Ni). Ce comportement est du probablement à la faible densité de défauts de structure caractérisés par une faible énergie d'Urbach dans le réseau de films (voir la figure III.4) [17]. Par conséquent, l'évolution de l'énergie d'Urbach est contrôlée par la variation du gap optique. Ce résultat est en bon accord avec Qi et al. [15].

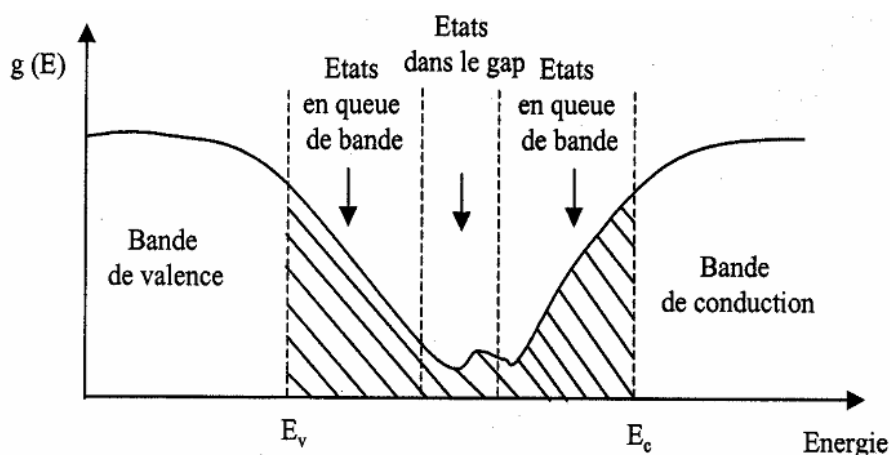


Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [19].

g. Détermination de l'indice de réfraction (n)

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les films de 100% ZnO et dopés aux 3%Al, 3%Ni et 3%Mo, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [20-21] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg + B} \right)^2} \dots\dots\dots (III.3)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.6.

Echantillon	Gap optique (Eg), eV	Indice de réfraction
100% ZnO	3.27	2.271
ZnO:3% Al	3.52	2.205
ZnO:3% Ni	3.34	2.252
ZnO:3% Mo	3.30	2.262

Tableau III.6 : Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des films ZnO non dopé et dopés aux Al, Ni et Mo pour concentration = 3%.

D'après le tableau III.6, on remarque que les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.205 et 2.271, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite (100% ZnO) a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. Donc on peut conclure que l'évolution de l'indice de réfraction est inversement proportionnelle au gap optique. De plus, l'ajoute de différents dopants diminue l'indice de réfraction de la couche ZnO pur (tableau III.6).

h. Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p(%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz Lorentz [20-21]:

Chapitre III : Résultats et discussions

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

Où N = 2, les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont présentées dans le tableau III.7.

Echantillon	Porosité
100% ZnO	16.171
ZnO:3% Al	12.562
ZnO:3% Ni	15.152
ZnO:3% Mo	15.690

Tableau III.7 : Valeurs de la porosité des films ZnO non dopé et dopés (ZnO:3%Al, ZnO:3%Ni et ZnO:3%Mo).

D'après le tableau III.7, on constate une diminution de la porosité de 16.171% (100% ZnO) jusqu'à 12.562%, 15.152% et 15.690% avec l'addition des dopants 3%Al, 3%Ni et 3%Mo, respectivement. Ce comportement est dû à la variation de l'indice de réfraction des films élaborés.

III.5. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé, dopées aux Aluminium, Nickel et Molybdène pour un tau de pour centration égale à 3%, ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Echantillon	Résistivité, ($\Omega.cm$)	Conductivité, ($\Omega.cm$) ⁻¹
100% ZnO	108	0.009
ZnO:3% Al	0.0339	29.52
ZnO:3% Ni	0.07337	13.63
ZnO:3% Mo	1.68	0.595

Tableau III.8 : Variation de la résistivité et la conductivité de nos films.

Le tableau III.8 regroupe les valeurs de la résistivité (ρ) et la conductivité (σ) des films. D'après le tableau III.8, on remarque que la conductivité (la résistivité) augmente (diminue) de

$0.009 (\Omega.cm)^{-1}$ à $29.52 (\Omega.cm)^{-1}$, $13.63 (\Omega.cm)^{-1}$ et $0.595 (\Omega.cm)^{-1}$ (de $108 \Omega.cm$ à $0.0339 \Omega.cm$, $0.07337 \Omega.cm$ et $1.68 \Omega.cm$) avec les dopants 3%Al, 3%Ni et 3%Mo respectivement. La diminution de la résistivité électrique de ZnO pur avec l'ajoute des Aluminium et Nickel a été également constatée par Refs. [1, 22]. Autrement dit, le film de ZnO:3%Al présente la valeur minimale de la résistivité électrique comparée avec les autres films élaborés. Cela veut dire que la couche ZnO:3%Al est plus conductrice par rapport aux autres couches déposées.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé, les résultats expérimentaux concernant des couches minces de ZnO non dopé et dopés aux Aluminium (Al), Nickel (Ni) et Molybdène (Mo) déposées par la méthode spray pyrolyse. Nous avons étudié l'influence du dopage Al, Ni et Mo sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés. L'épaisseur, ainsi que la vitesse de croissance des films élaborés diminue avec l'ajoute des dopants 3%Al, 3%Ni et 3%Mo. D'après l'analyse par DRX ces films sont poly-cristallines avec une hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.97° , avec aucune autre phase n'est détectée. De plus, l'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que l'addition de 3%Ni améliore la transmittance par contre l'ajoute de 3% Al ou 3%Mo diminue la transmittance de ZnO pur. La caractérisation électrique montre que les films dopés aux Aluminium, Nickel et Molybdène améliore la conductivité électrique du film ZnO non dopé ($\sigma = 0.009 (\Omega.cm)^{-1}$) avec le film ZnO:3%Al présente la grande valeur de la conductivité ($\sigma = 29.52 (\Omega.cm)^{-1}$).

III.7. Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [2] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism*, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880.
- [3] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO₂ prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, pp. 01 – 04, ISBN : 978-1-7281-5356-8.
- [5] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Abderrahmane Herbadji, “Effect of Mo doping on physical properties of ZnO thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique”, *3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICEANS'22)*, 20-23 July 2022, Konya, Turkey, ISBN: 978-625-00-0830-0.
- [6] Maksym Buryi, Vladimir Babin, Anna Artemenko, Zdenek Remes, Katerina Decka, Júlia Micova, “Hydrothermally grown ZnO:Mo nanorods exposed to X-ray: Luminescence and charge trapping phenomena”, *Applied Surface Science*, Vol. 585, (2022), pp. 152682.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.
- [8] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Evolution of structural and optoelectronic properties in magnesium doped and magnesium-manganese-fluorine co-doped zinc

Chapitre III : Résultats et discussions

oxide thin films”, 1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation (IC-CMEP’22), 09 – 10 March 2022, Ouargla– Algeria.

[9] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “A comparative study on the optoelectronic performance of pure, Mg-doped and F/Mg codoped ZnO thin films”, 1ère Conférence National sur la Physique des Matériaux et leurs Applications (CNPMA’21), 04 - 05 Décembre 2021, Alger – Algérie.

[10] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, “Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films”, The European Physical Journal Applied Physics (EPJAP), Vol. 97, N°. 02, (2022), pp. 17.

[11] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Daranfede, Nadir Bouarissa, Haddi Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis”, Physica Scripta, Vol. 95, N°. 09, (2020), pp. 095805.

[12] Warda Daranfede, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co₃O₄ thin films used as solar absorbers”, Annales de Chimie - Science des Matériaux, Vol. 44, N°. 02, (2020), pp. 121 – 126.

[13] W. Daranfede, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 06001, doi: 10.21272/jnep.11(6).06001

[14] Warda Daranfede, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18), 17-18 December 2018, El Oued – Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5, pp. 01-04. doi:10.1109/CCEE.2018.8634557.

[15] B.Fatima Zohra, “Caractérisation et optimisations des dépôts des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) en vue d’applications dans les énergies renouvelables”, Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, 2015.

Chapitre III : Résultats et discussions

- [16] Atmane Benhaoua, Achour Rahal, Boubaker Benhaoua, Mohamed Jlassid, “Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic”, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 70, pp. 61-69, 2014.
- [17] Noubel Guermat, Warda Darenfad and Kamel Mirouh, “Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and Nickel”, *The 2nd Algerian-German International Conference on New Technologies and their applications*, 21–23 September 2019, Setif – Algeria.
- [18] Q. Qi, Z. Tong, L. li, Z. Xuejun, Y. Qingjiang, Z. Yi and Y. Haibin, “Selective acetone sensor based on dumbbell-like ZnO with rapid response and recovery”, *Sens. Actu. B: Chem.*, 134, (2008), pp. 166–170.
- [19] Zili Zhang, Chenbo Yin, Liu Yang, Jin Jiang, Yu Guo, “Optimizing the gas sensing characteristics of Co-doped SnO₂ thin film based hydrogen sensor”, *Journal of Alloys and Compounds*, 785, (2019), pp. 819-825.
- [20] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Analysis of the effect of copper concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of Cu:SnO₂ thin films”, *1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS’22)*, 10-13 May 2022, Konya, Turkey, ISBN: 978-625-00-9278-1.
- [21] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Comparative studies of undoped/Ni-doped/Zn-doped/F-doped SnO₂ transparent conducting oxide thin films”, *3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICEANS’22)*, 20-23 July 2022, Konya, Turkey, ISBN: 978-625-00-0830-0.
- [22] Abdelkader Hafdallah, “Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique”, *Mémoire de Magister, Université de Constantine 1*, 2007.



Conclusion générale



Conclusion générale

Dans cette étude du mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopée et dopées aux Aluminium (ZnO:3%Al), Nickel (ZnO:3%Ni) et Molybdène (ZnO:3%Mo) afin d'étudier l'effet de l'ajout de concentration de ses dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO. Dans cette étude, on a fixé les paramètres de dépôt tels que : la température de substrat = 400 °C, la distance bec (atomiseur)-porte substrat = 15 cm, le temps de dépôt = 10 min, le temps de dépôt = 15 min et la molarité = 0.2 mol/litre.

Plusieurs méthode de caractérisation de nos films ont été utilisées dans ce travail pour tels que : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques.

A partir les résultats obtenus en fonction de différents types de dopages (3%Al, 3%Ni et 3%Mo) avec différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

- L'analyse par DRX a montré que films déposés par la méthode spray pyrolyse sont poly-cristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.97° , avec aucune autre phase n'est détectée.
- La largeur à la mi-hauteur (FWHM) varie inversement avec la taille des cristallites (D) pour le plan (002) en fonction de différents dopants. Autrement dit, une augmentation de D pour le film ZnO:3%Ni (D = 16.405 nm) avec une diminution de la taille des cristallites pour les films ZnO:3%Al (D = 15.441 nm) et ZnO:3%Mo (D = 16.290 nm) par rapport au 100% ZnO (D = 16.327 nm). Donc on peut dire que la couche dopée à 3%Ni montre une meilleure cristallinité par rapport aux autres films dopées par le Al et le Mo.
- L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que l'ajoute de 3%Ni améliore la transmittance ($T(3\%Ni) = 87.66\%$) par contre l'addition de 3%Al ($T(3\%Al) = 77.68\%$) ou 3%Mo ($T(3\%Mo) = 70.40\%$) diminue la transmittance de 100% ZnO ($T(100\% ZnO) = 80.78\%$). Autrement dit, le gap optique (E_g) augmente de 3.27 eV pour le film non dopé à 3.52 eV, 3.34 eV et 3.30 eV pour les films ZnO:3%Al, ZnO:3%Ni et ZnO:3%Mo respectivement. Donc, l'ajoute des dopants Al, Ni et Mo améliore le gap optique.

- L'analyse électrique montre que les films dopés améliorent la conductivité électrique du film ZnO non dopé ($\sigma = 0.009 \text{ } (\Omega.\text{cm})^{-1}$) avec une valeur grande pour le film dopé au 3% Al ($\sigma = 29.52 \text{ } (\Omega.\text{cm})^{-1}$).

Après les résultats trouvés dans ce travail, on peut conclure que l'ajoute de 3%Ni améliore la transmittance et l'addition de 3%Al améliore la conductivité électrique pour le film de ZnO déposé par la méthode spray pyrolyse.

Comme perspective, pour améliorer la transmittance et pourquoi pas la conductivité électrique de nos films à base de 100% ZnO et toujours pour les mêmes concentrations et les mêmes types de dopants aux Al, Ni et Mo on peut changer certaines conditions tels que : les précurseurs (de ZnO, de Al, de Ni et de Mo), le temps de dépôt (5 min, 10 min, 15 min, ...), la température de substrat (300°C, 400°C, 450 °C et 500°C), la molarité (0.1 mol/l, 0.2 mol/l, ...), la distance substrat-atomiseur (10 cm, 12 cm, 15 cm, ...), la méthode de dépôt (sol gel, CVD,...) afin d'étudier l'effet de ces conditions sur les propriétés physiques des films élaborés.