

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

N° : 01/INST/2023



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par:

Razika OUALI & Sarra ADIOUIRI

THÈME

**Étude de l'effet de molybdène et/ou nickle sur les propriétés
optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray
pyrolyse pour l'application photovoltaïque**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Haddi BAKHTI	Université Med Boudiaf –M'sila	Président
Prof. Noubel GUERMAT	Université Med Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. Miloud BEN TOUMI	Université Med Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 / 2023

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet des dopages 3% nickel (Ni) et/ou 3% molybdène (Mo) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces à partir d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et les quatre pointes) montre que nos films sont polycristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) avec aucune phase secondaire détectée. Une amélioration de la transmittance pour les films dopés 3%Ni et/ou 3%Mo avec une valeur élevée de l'ordre 85% pour le film co-dopé. Les valeurs du gap optique sont dans la gamme de 3.25 - 3.41 eV avec une large bande interdite pour le film ZnO:3%Ni:3%Mo. L'analyse électrique montre que la conductivité augmente avec le dopage (Ni ou Mo) et le co-dopage avec une grande valeur pour le film co-dopé de l'ordre de $17.523 \text{ } 8.34 \times 10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$

Mots clés : Couche mince, ZnO, ZnO:3%Ni, ZnO:3%Mo, ZnO:3%Ni:3%Mo, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité.

Abstract :

In this work we studied the effect of 3% nickel (Ni) and/or 3% molybdenum (Mo) doping on the structural, optical and electrical properties of thin films based on zinc oxide (ZnO) deposited by the spray pyrolysis method. The results obtained during the various characterizations carried out (XRD, UV-Visible and the four points) show that our films are polycrystalline with a hexagonal structure of the Wurtzite type with a preferential orientation (002) with no secondary phase detected. Improved transmittance for 3% Ni and/or 3% Mo doped films with a high value of around 85% for the Co-doped film. The optical gap values are in the range of 3.25 - 3.41 eV with a wide band gap for the ZnO:3%Ni:3%Mo film. The electrical analysis shows that the conductivity increases with the doping (Ni or Mo) and the Co-doping with a large value for the Co-doped film of the order of $17.523 \times 10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$.

Key words: Thin film, ZnO, ZnO:3%Ni, ZnO:3%Mo, ZnO:3%Ni:3%Mo, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance, Conductivity.

ملخص:

في هذا العمل ، درسنا تأثير 3% نيكل (Ni) و / او 3% موليبيدينوم (Mo) على الخواص التركيبية والبصرية و الكهربائية لطلاءات الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) التي ينتجها رذاذ الانحلال الحراري. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التوصيفات المختلفة التي تم إجراؤها (XRD و UV- Visible و النقاط الأربع) أن أفلامنا متعددة البلورات مع بنية سداسية من نوع Wurtzite مع اتجاه تفضيلي (002) مع عدم الكشف عن أي مرحلة ثانوية. نفاذية محسنة لأفلام 3% نيكل و / او 3% مو مخدر بقيمة عالية تبلغ حوالي 85% للفيلم المخدر المشترك. تتراوح قيم الفجوة الضوئية بين 3.25 - 3.41 فولت مع وجود فجوة واسعة في النطاق لـ ZnO: 3% Ni / 3% Mo film. يُظهر التحليل الكهربائي أن الموصلية تزداد مع المنشطات (Ni أو Mo) و Co-doping بقيمة عالية للفيلم Co-doped بترتيب $17.523 \times 10^{-1} \times 8.34$ (Ω.cm)

الكلمات الرئيسية: طبقات رقيقة، ZnO: 3% Mo، رذاذ الانحلال الحراري، XRD، 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 Noubel**, 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.

Dédicases

Avant toute chose, je remercie Dieu pour tout ce qu'Il a fait pour moi car sans Lui rien de tout cela ne serait possible. Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents, pour leur soutien, leur patience et pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse arriver à ce stade. À mon père ZIN EL ABIDINE qui est toujours disponible et prêt à nous aider, je lui confirme mon attachement et mon profond respect. À ma mère HALIMA SAADI qui m'a soutenu et encouragé durant mes années d'études. À mes sœurs RADHIA et MALAK et frères BELKASM et MOHAMED qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de mes études.

aussi sans oublier toute ma formidable famille.

À ma grand-mère et ma tante décédées, elles nous ont quitté mais leur amour est toujours présent et aussi fort, merci d'avoir fait de notre famille une équipe unie.

À mon encadreur le Prof. GUERMAT Noubel que Dieu vous donne la santé, le bonheur, le courage, et surtout la réussite.

Sans oublier mon binôme de mémoire SARAH pour leur soutien moral, leur patience et leur compréhension tout le long de ce projet. Je tiens à dédier ce modeste travail à mes Amis qui J'ai passé 5 ans avec eux à l'université (nousaibahadjer ,amira ,sarah , Aroua, Houda,Douaa, Manar, Fatima).

RAZIKA

Dédicases

« Louange à ALLAH, le seul et l'unique »

Ma Mère

Mon père

Merci pour votre encouragement et soutiens. J'espère que vous êtes tout simplement fiers de moi, que dieu vous garde pour moi .Je adresse nos sincères remerciements et notre reconnaissance au professeur superviseur Noubel Guermat pour tous les précieux conseils et informations qu'il nous ont contribué à compléter le sujet de notre étude.

A mes sœurs (Soumia, Asma, Fatima) et mes frères (Mohcen,Bilal) qui m'ont soutenu et aidé dans tout ce qu'ils ont et de tant de façons je vous présente cette recherche ,et j'espère qu'elle vous satisfera.

Je tiens à dédier ce modeste travail à mes Amis qui J'ai passé 5 ans avec eux à l'université Razika,Amina, Aroua, Houda,Douaa, Manar, Fatima,aya , Oumaima

A mes petites anges que je t'aimes trop (yahia ,ayoub, zaineb, tayem).

Pour la personne qui a cru en mes capacités, qui a restés à ma côté dans les moments les plus difficiles « Hichem ».A Tous mes enseignants de departement de Electronique .

Sarra

Liste des abréviations

TCO : Transparent Conductive Oxide

ZnO: Oxyde de zinc

MZO : oxyde de zinc dopé au molybdène

Mo : Molybdène

BC : bande conduction

BV : la bande de valence

PVD : Physical VaporDeposition

CVD : Dépôt en phase vapeur chimique,(Chemical VaporDeposition)

ALE : Atomic Layer Epitaxy

PLD : Pulsed Laser Deposition:

MBE : Epitaxie par jets moléculaires

UHV : Ultra-High-Vacuum

UV : ultraviolet

PECVD : Plasma Enhanced VaporDeposition

DRX : La diffraction de rayons X

Liste des symboles

Φ_0 : Intensité de la lumière incidente à la surface

Φ_A : Intensité de la lumière absorbée

Φ_R : Intensité de la lumière qui est réfléchi

Φ_T : Intensité de la lumière transmise

A : Absorbance ou facteur d'absorption

a_0 : Rayon de Bohr effectif du matériau.

d : Epaisseur du film considéré,

D : Les tailles de cristallites

E_g : Gap optique

E_U : Energie d'Urbach

F_m : Facteur de mérite

h : la constante de Planck

$h\nu$: énergie d'un photon.

J : La densité de courant

k : Coefficient d'extinction

m^* : La masse effective de l'électron dans le matériau chargé

Mo : Molybdène

n : L'indice de réfraction

p (%): La porosité volumique

q : La charge électrique élémentaire de l'électron

Q : Le facteur de qualité

r : Résistance carré

R : Coefficient de réflexion

RS : Résistance surfacique

t: Le temps de dépôt

T: Coefficient de transmission

α: Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde λ

A : Coefficient d'absorption

B : La largeur à mi-hauteur (FWHM) en radian.

ϵ_0 : La permittivité du vide

ϵ_r : La permittivité relative du matériau

$\Delta\theta$: L'angle de diffraction et $\Delta\theta$ (hkl) est la largeur à mi-hauteur

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayon X

μ : La mobilité

σ : La conductivité électrique.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les TCOs	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Les oxydes transparents et conducteurs(TCOs).....	5
I.2.1. Définition :	5
I.2.2. Critères de choix des oxydes transparent et conducteurs	5
I.2.3. Propriétés électriques et optiques des TCO.....	6
I.2.3.1. Les propriétés optiques	6
a. Facteur de transmission.....	6
b. Facteur de réflexion.....	7
c. Facteur d'absorption.....	7
d. Coefficient d'absorption (α).....	7
e. Coefficient d'extinction (k).....	7
I.2.3.2. Les propriétés électriques.....	7
I.2.3.2.1. La conductivité	7
a. Dopage de type n.....	8
b. Dopage de type p.....	8
c. Mobilité (μ).....	9
I.2.4. Applications des TCOs	9
I.3. Description sur les couches minces.....	10
I.3.1. Définition.....	10
I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	10
a. La condensation.....	11
b. Lanucléation.....	11
c. La coalescence	12
d. La croissance	12
I.3.3. Techniques de dépôt des couches minces	13
I.3.3.1. Les méthodes physiques	13
a. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	13
b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	15
c. Evaporation thermique.....	15
d. Epitaxie par jets moléculaires	16

I.3.3.2. Les méthodes chimiques	16
a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	17
b. Dépôt par spray.....	17
I.4. Oxyde de zinc (ZnO)	18
I.4.1. Les propriétés du ZnO	19
I.4.1.1. Propriétés structurales	19
I.4.1.2. Propriétés électriques	19
I.4.1.3. Propriétés optiques.....	21
I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc	22
I.4.2.a. Dopage de type n.....	23
I.4.2.b. Dopage de type p	23
I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc	24
I.4.3.1. Intérêt technologique de ZnO :.....	24
I.4.3.2. Application aux photopiles solaires :	25
I.5. Conclusion	26
I.6. Références bibliographiques du chapitre I.....	27
Chapitre II: Elaboration et caractérisations des films ZnO non dopé et dopés Mo	
II.1. Introduction	32
II.2. Procédé de spray pyrolyse	32
II.2.1. Préparation des solutions	32
II.2.2. Préparation des échantillons.....	34
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	35
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray.....	37
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	38
II.3 Méthodes de caractérisation	38
II.3.1 Caractérisations structurales	38
II.3.1.1 Diffraction de rayons X	38
a-Détermination de la taille des cristallites (D).....	40
II.3.2 Caractérisations optiques.....	41
II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible	41
II.3.2.2. Les spectres de transmittance.....	42
a. Le coefficient d'absorption	43
b. La largeur de la bande interdite (le gap optique).....	43
c. Energie d'Urbach (désordre, EU).....	44

II.3.3. Caractérisation électrique.....	45
II.3.3.a. Mesure par quatre pointes	47
II.4. Conclusion.....	48
II.5. Références bibliographiques du chapitre II.....	49
Chapitre III : Resultats et discussions	
III.1. Introduction.....	51
III.2. Vitesse de croissance.....	51
III.3. Caractérisation structurelle.....	53
a. La taille des cristallites des films de ZnO.....	53
III.4. Caractérisation optiques.....	55
a. Détermination d'énergie de Gap optique (E_g).....	58
b. Energie d'Urbach (désordre).....	58
c. Détermination de l'indice de réfraction (n)	59
d. Détermination de la porosité.....	60
III.5. Caractérisation électriques.....	61
III.6. Conclusion.....	62
III.7. Références bibliographiques du chapitre III.....	63
Conclusion générale	67

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Quelques Applications des TCOs.....	10
Figure I.2 : Schéma d'une couche mince déposé sur un substrat.....	11
Figure I.3 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.....	12
Figure I.4 : Schéma qui représente la coalescence	13
Figure I.5 : la croissance des couches minces (a) : étape après coalescence, (b) : la croissance	13
Figure I.6 : Classification des procédés de dépôt de couches minces	15
Figure I.7 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.....	15
Figure I.18 : Schéma Principe de l'ablation laser	16
Figure I.9 : Schéma de principe de l'évaporation thermique.....	16
Figure I.10 : Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur	18
Figure I.11 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	19
Figure I.12 : La structure cristallographique du ZnO de type Wurtzitemaill.....	20
Figure I.13 : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiqué en eV	23
Figure I.14 : Coupe d'une photopile solaire	25
Figure II.1 : Image de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	33
Figure II.2 : Image de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	33
Figure II.3 : Image de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	34
Figure II.4 : Procédure expérimentale utilisée pour élaborer nos échantillons via la technique chimique de spray pyrolyse.....	36
Figure II.5 : organigramme de la procédure de manipulation pour élaborer une couche mince	38
Figure II.6 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentane.....	39
Figure II.7 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, Type D8.....	39
Figure II.8 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	40
Figure II.9 : Représentation schématique de spectrophotomètre UV-Visible.....	42
Figure II.10 : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO pur.....	43
Figure II.11 : a: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Facteur de qualité σ/A pour quelques TCOs	7
Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO	21
Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	22
Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.....	33
Tableau III.1 : Variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films 100% ZnO,ZnO:3%Ni, ZnO:3%Mo et ZnO:3%Ni:3%Mo.....	51
Tableau III.2 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) de nos films élaborés.....	55
Tableau III.3 : Valeurs de la transmission (T(%)) pour une longueur d'onde = 800 nm pour nos films.....	57
Tableau III.4 : Valeurs du gap optique (E_g) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopages et co-dopage.....	58
Tableau III.5 : Valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.....	59
Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.....	59
Tableau III.7 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.....	60
Tableau III.8 : Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopés Nickel et/ou Molybdène pour une concentration = 3%.....	61

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs (en anglais : Transparent Conductive Oxide, TCOs) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. Un TCO doit présenter deux paramètres intéressants : une grande transparence optique et une faible résistivité électrique. L'existence de leur double propriété: conductivité électrique et transparence, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1-3]. Les principaux TCOs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été, pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO [4]. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Avec son large gap (3.37 eV), ce dernier est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques tels que le photovoltaïque comme électrode de contact ou comme dispositif pour la conversion des photons, la détection de gaz, les diodes électroluminescentes (LED), dans les fenêtres réfléchissant la chaleur ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans la fabrication des varistances. Un autre avantage majeur de l'oxyde de zinc est sa forte énergie de liaison de l'exciton qui permet de conserver les propriétés excitonique jusqu'à la température ambiante. L'énergie de cohésion de l'exciton est en effet deux fois plus grande dans le ZnO (60 meV) que dans le GaN (25 meV) et plus de dix fois supérieure que dans le GaAs (4.8 meV) [5]. Les transitions excitonique ont, de plus, une grande force d'oscillateur dans le ZnO, ce qui renforce l'interaction lumière-matière. Ces propriétés intéressantes ont fait de ce matériau un candidat prometteur pour diverses applications. Différents procédés technologiques physiques et chimiques peuvent être utilisés pour déposer l'oxyde de zinc en couches minces. Dans notre cas, nous utilisons la technique de spray pyrolyse. Cette méthode est simple d'utilisation et largement exploitée en milieu industriel. Plusieurs facteurs peuvent modifier les propriétés physicochimiques de ZnO. Parmi ces facteurs, le dopage et le co-dopage de ZnO par des éléments appropriés peuvent améliorer les caractéristiques optiques et électriques pour accélérer la course pour ses applications recherchées. Plusieurs études antérieures montrent que le ZnO dopé Nickel et le ZnO dopé Molybdène sont les oxydes les plus importants dans la famille des TCO grâce à leurs diverses caractéristiques optoélectroniques. Guermat et al. [5] ont déposés des couches minces ZnO dopé Ni par spray pyrolyse. La conductivité électrique est un peut améliorer par rapport au ZnO pur ($\sigma = 0.29 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) de l'ordre de $3.63 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ est obtenue pour le film mince ZnO/3%Ni. Le film de ZnO dopé 3%Ni offre une excellente transparence à la lumière visible égale à 93%. Par conséquent, le dopage des atomes de Mo augmentera le taux d'absorption et

Introduction générale

réduira la transmission de la lumière dans le domaine de la lumière visible [6]. Wang et al. [7] ont utilisé la pulvérisation magnétron DC pour fabriquer un film mince de ZnO dopé au Mo (MZO) avec une conductivité élevée et une large gamme spectrale.

L'objectif de notre travail consiste à :

- ✚ Elaborer des couches minces de ZnO pur, dopés avec 3% Molybdène (Mo) et 3% Nickel (Ni) et co-dopés 3% Mo/3% Ni par spray pyrolyse sur des substrats de verre ordinaire.
- ✚ Etudier l'effet de dopages et co-dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées.

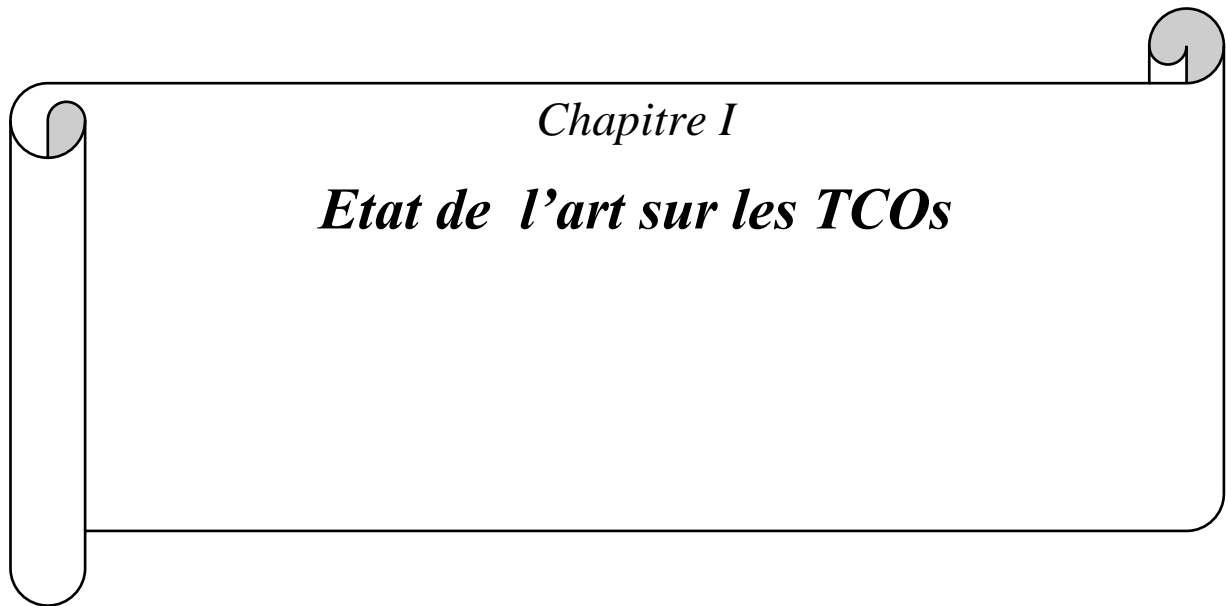
La présentation de notre mémoire comprend trois chapitres:

- Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCOs), notamment l'Oxyde de Zinc (ZnO) qui est l'objectif de notre travail et ses applications sous forme de couches minces.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode spray pyrolyse utilisés dans cette étude pour élaborer nos films (ZnO pure, ZnO/3%Ni, ZnO/3%Mo et ZnO/3%Ni/3%Mo) ainsi qu'une description des techniques de caractérisations utilisées dans cette mémoire.
- Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale et quelques perspectives

Références de l'introduction générale

- [1] W.Darenfad, N.Guermat, K.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, (2021), pp. 06016.
- [2] W.Darenfad, N.Guermat, K.Mirouh, “Investigating the effect of Mo doping on properties of n-type ZnO films”, *The International Conference of Advanced Technology in Electronic and Electrical Engineering (ICATEEE'22)*, 26 – 27 November 2022, M'sila, Algeria.
- [3] N.Guermat, W.Daranfed, K.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] N.Guermat, W.Darenfad, K.Mirouh, M.Khalfallah, M.Ghoumazi, “Super-hydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) Nanoflowers Deposited by Spray Pyrolysis Process for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 15, N°. 05, (2022), pp. 05013-1 - 05013-6.
- [5] N.Guermat, W.Daranfed, I.Bouchama, N.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.
- [6] A. Khorsand Zak, A. Ghanbari, T. Shekofteh Narm, “The effect of molybdenum on optical properties of ZnO nanoparticles in ultraviolet–Visible region”, *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, (2017), pp. 2980–2986.
- [7] Y. Wang, X. Zhang, X. Meng, “Simulation, fabrication, and application of transparent conductive Mo-doped ZnO film in a solar cell”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 145, (2015), pp. 171–179.



I.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique sur les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Par la suite nous donnerons une description des quelques applications et nous terminerons notre chapitre par les différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs

I.2.1. Définition

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCOs) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [1], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence. Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. Parmi les TCOs, on s'intéresse à l'oxyde de zinc (ZnO) qui l'objectif de notre étude. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV, les capteurs de gaz, les cellules solaires, etc.

I.2.2. Critères de choix des TCOs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible avec une conductivité électrique élevée. Des essais d'évaluation quantitatifs de la qualité d'un TCO ont été proposés sous forme de facteur de qualité (Q) s'exprimant en (Ω^{-1}) qui est défini comme le rapport de la conductivité électrique (σ) sur l'absorbance optique (A) donné par la relation suivante [2]:

$$Q = \frac{\sigma}{A} - \{r \ln(T + R)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \dots \dots \dots (I.1)$$

Où σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est la conductivité électrique et A (cm^{-1}). Rs (Ω) étant la résistance carrée et T (%) la transmission totale dans le visible. R (%) représente la réflectivité totale dans le visible et d (cm) l'épaisseur du film. Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

œuvres, jouent un rôle clé dans le choix des TCO [2]. Le tableau suivant résume les valeurs de qualité obtenues à partir de quelques matériaux TCOs suivant la littérature.

Qualité obtenue à partir de quelques matériaux TCOs suivant la littérature.

Matériau	Résistance par carré : (Ω_{sq})	Absorbance dans le visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO/F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO/Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ /Sn	6	0.04	4
SnO ₂ /F	8	0.04	3
ZnO/Ga	3	0.12	3
ZnO/B	8	0.06	2
SnO ₂ /Sb	20	0.12	0.4
ZnO/In	20	0.2	0.02

Tableau I.1 : Facteur de qualité σ/A pour quelques TCOs [3].

I.2.3. Propriétés électriques et optiques des TCOs

I.2.3.1. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption) [4].

a. Facteur de transmission

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (ϕ_0) [5] :

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \text{ et } T\% = 100.T \dots\dots\dots (I.2)$$

b. Facteur de réflexion

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (Φ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0) [6] :

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \text{ et } R\% = 100 \cdot R \dots\dots\dots(I.3)$$

c. Facteur d'absorption

L'absorbance optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (Φ_A) et l'intensité lumineuse incidente (Φ_0) [6]

d. Coefficient d'absorption (α)

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance d au coefficient d'absorption illustré par l'équation [7]:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(I.4)$$

Où T est la transmission du film TCO et α le coefficient d'absorption du film.

e. Coefficient d'extinction (k)

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde [7].

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(I.5)$$

I.2.3.2. Les propriétés électriques

I.2.3.2.1. La conductivité électrique (σ)

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité (σ), s'exprimant en $(S \cdot cm^{-1})$ ou $(\Omega \cdot cm)^{-1}$, est le produit de la densité de porteurs de charge, n_v (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge, μ ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron, q (C). La résistivité électrique (ρ), définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en $(\Omega \cdot cm)$ [8] :

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots(I.6)$$

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

a. Dopage de type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène).

Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'Indium (In) peut être dopé par du Molybdène (Mo) pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le Titane (Ti). Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'Étain donnant l'oxyde d'Indium dopé Etain (ITO). La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'Étain. Le dopage de ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In,etc. Il en est de même pour l'oxyde de l'étain (SnO_2) avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni[9].

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le Co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le Co-dopage Al-Ti/ZnO, Ni-Co/ZnO et Mg-F/ZnO et Mg-Mn-F/ZnO.

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au Fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO_2 . Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au Fluor mais aussi au Bore ou encore au Lithium. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCOs.

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC (bande de conduction) et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage [10].

b. Dopage de type p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCOs tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. [11] confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

différents dopages et Co-dopage : N/ZnO, Al-N/ZnO et Sb/SnO₂etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente [11].

c. Mobilité (μ)

La mobilité (μ) est un facteur important comme paramètre influençant la conductivité, elle est limitée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important plus μ sera basse [12] :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} = \dots\dots\dots (I.7)$$

Où : τ est le temps de relaxation entre deux collision et l le libre parcours moyen, V_f désigne la vitesse de l'électron, q la charge d'électron et m^* la masse effective de l'électron.

I.2.4 : Domaines d'applications des TCOs

Les propriétés des matériaux de TCO en ont fait des éléments importants utilisés dans de nombreux domaines (voir la figure I.1). Nous citerons quelques applications qui dépendent de ces matériaux [13] :

- ✚ Cellules solaires.
- ✚ Capteurs de gaz.
- ✚ Systèmes optoélectroniques.
- ✚ Miroirs et fenêtres électro-chromiques.
- ✚ Protection électromagnétique.
- ✚ Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).

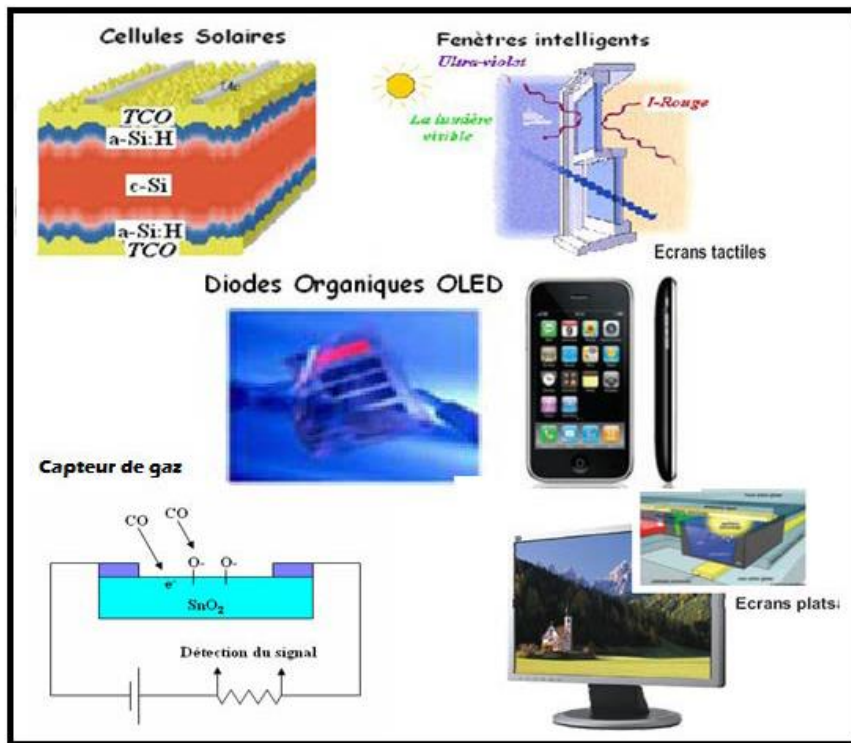


Figure I.1 : Les principales applications des TCOs [14].

I.3. Description sur les couches minces

I.3.1. Définition

Une couche mince (en anglais : Thin films) est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé " substrat ". En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur varie de quelque nm à quelque μm . Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface du film tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

- **Conductivité électrique** : métallisation de la surface, par exemple pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage (MEB).
- **Optique** : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infra-rouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement [15].

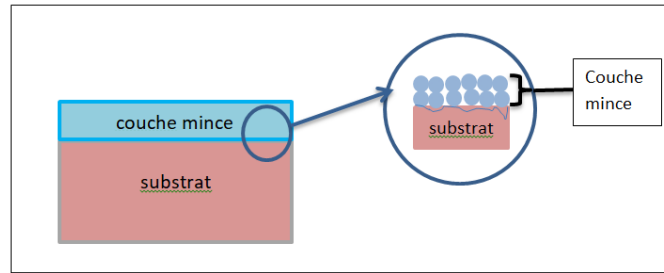


Figure I.2 : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat [16].

I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites comme étant [17] :

- ❖ Du type Iles (appelé Volmer-Weber).
- ❖ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- ❖ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

a. La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface [18].

b. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces

ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters"[19].

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se résorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure I.3.

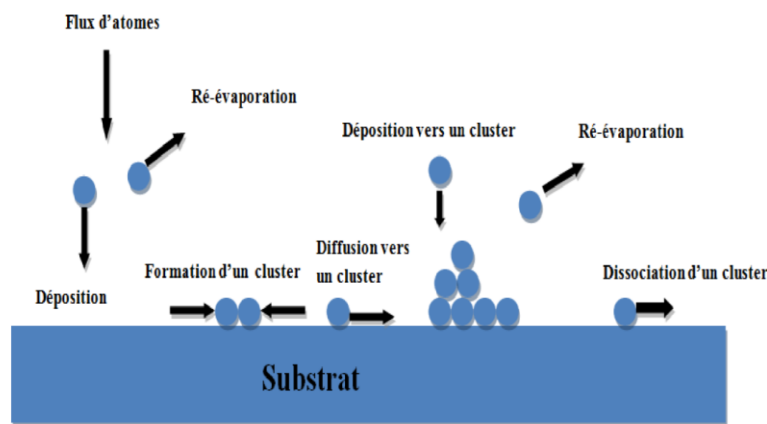


Figure I.3 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [20].

c. La coalescence

Les clusters (nucleis) croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucleis aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure I.4 représente la phase de la coalescence [21].

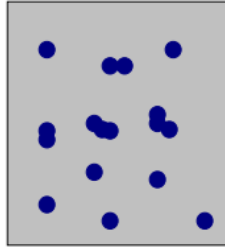


Figure I.4 : Schéma qui représente la coalescence [21].

d. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [22].

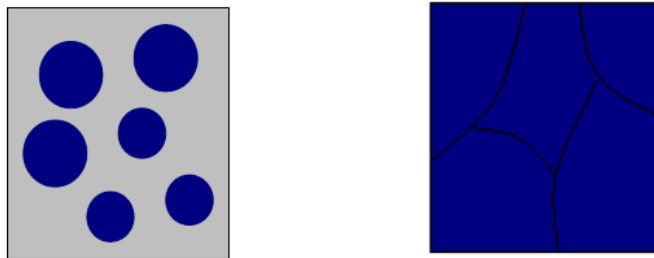


Figure I.5 : la croissance des couches minces (a) : étape après coalescence, (b): la croissance [22].

I.4. Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique comme illustré dans la figure I.6.

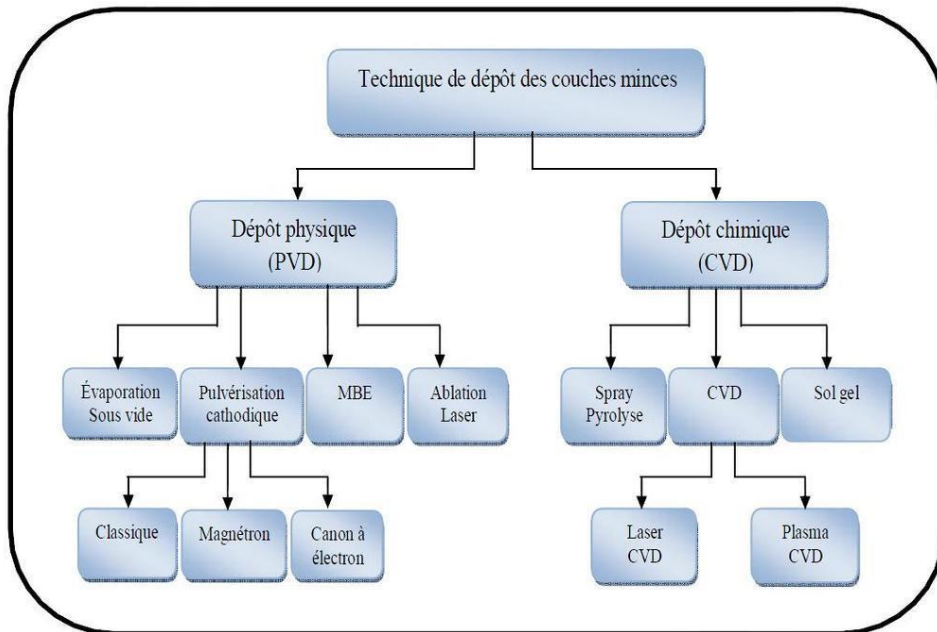


Figure I.6 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [23].

I.4.1. Les méthodes physiques

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [24]:

- ✓ La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ✓ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ✓ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

a. Dépôt par pulvérisation cathodique

Le principe de la technologie de pulvérisation cathodique réside dans la création d'une décharge luminescente entre deux électrodes (voir la figure I.7). Cette décharge, réalisée au sein d'une atmosphère raréfiée donc sous vide, permet la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions, photons) et de neutres (atomes).

Le champ électrique engendré par la différence de potentiel induit un mouvement des particules chargées positivement qui sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle. Ce bombardement provoque la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat. A l'échelle macroscopique, on pourrait comparer ce phénomène physique à la casse au billard.

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

Afin d'avoir une efficacité au niveau du taux de pulvérisation, le gaz plasmagène communément utilisé pour cette technologie est l'argon. Sa masse atomique, sa neutralité (couche de valence complète), ainsi que son coût en font le candidat idéal.

Les étapes principales sont :

- Collision des ions incidents sur la cible qui aboutit à un transfert d'énergie cinétique et de quantité de mouvements.
- Emission d'atomes ou d'agrégats avec une énergie cinétique donnée qui se déposent sur le substrat et font croître un film mince de matériau cible.

Cette technologie couramment utilisée dans le milieu des couches minces comme le semi-conducteur voit son nombre d'applications augmenter. En effet, étant une technologie propre, elle est une solution alternative réaliste et concrète aux traitements par voie humide.

Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge [25].

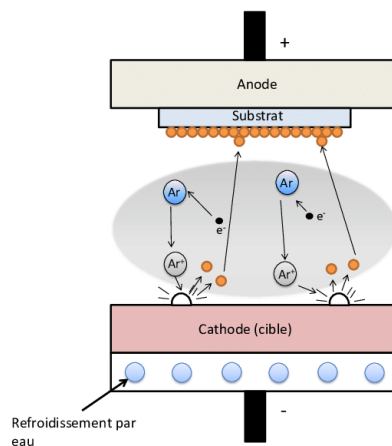


Figure I.7 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [26].

b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

L'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une méthode physique de dépôt en couches minces (figure I.8). La PLD consiste à focaliser un laser UV haute énergie sur une cible composée du matériau que l'on souhaite déposer sous la forme de film mince. L'absorption de ce faisceau laser par la cible va permettre d'ioniser les atomes de surface, puis de former une "plume" plasma perpendiculaire à la cible. Les particules éjectées

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

qui sont contenues dans la plume vont alors venir se condenser sur un substrat monocristallin positionné en face de la cible. Ces dépôts sont réalisés dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. Les films minces peuvent donc être élaborés sous vide poussé ou bien sous une pression partielle de gaz réactifs ou inertes [27].

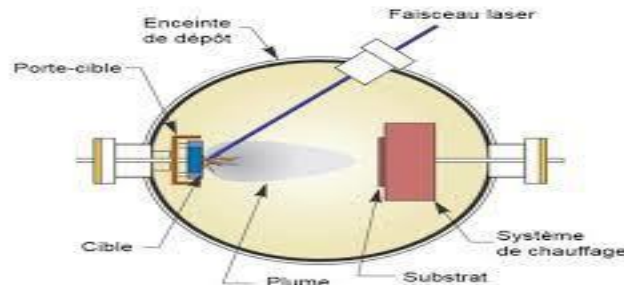


Figure I.8 : Schéma de principe de l'ablation laser [28].

b. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La figure I.10 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant [29].

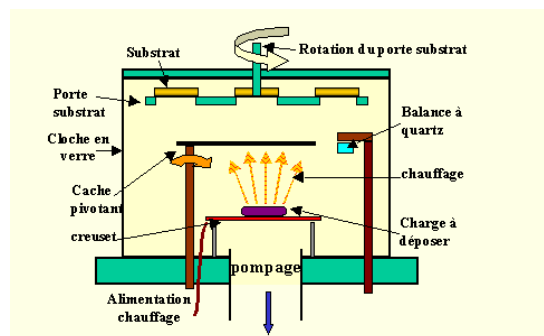


Figure I.9 : Schéma de principe de l'évaporation thermique [30].

c. Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600 °C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à 10^{-10} torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knuden) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance [31].

I.4.2. Les méthodes chimiques

a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats [32].

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction radiation thermique, ou laser. Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

1. A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
2. A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la figure I.10.

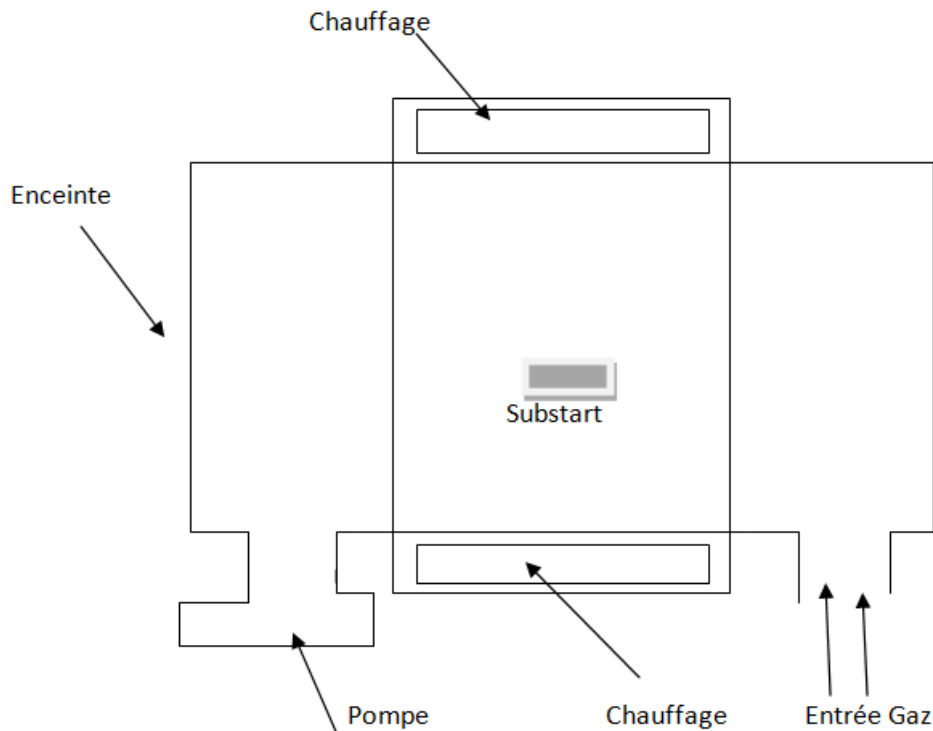


Figure I.10 : Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaude)

b. Dépôt par spray

Cette technique est une méthode chimique qui s'est développée dans les années 1960 en raison du besoin urgent d'une technologie moins coûteuse pour la préparation de couches minces avec une grande surface dans les industries photovoltaïques.

Les couches minces réalisées par la technique spray qui est une technique intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement. La technique spray pyrolyse est souvent utilisée avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée (voir la figure I.11). Cette méthode consiste à pulvériser une solution, le plus souvent alcoolique finement atomisée par un gaz vecteur (azote, air comprimé, argon) sur un substrat chauffé sur lequel les précurseurs réagissent pour former un film [33].

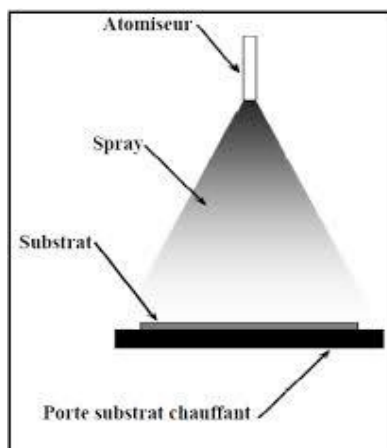


Figure I.11 :Diagramme schématique d'un équipement spray de dépôt par spray pyrolyse [34]

I.5. Oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), son large gap (3.37 eV), ce prometteur pour des applications technologiques tels que en optoélectronique, photoluminescence, électroluminescence et capteur de gaz.

Le ZnO est un semi-conducteur, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [35].

I.5.1. Les propriétés du ZnO

I.5.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc existe sous forme naturelle sous le nom de Zincite, également il existe à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle, la densité est 5.67 g/cm^3 , point de fusion est égal à $\approx 208 \text{ C}^\circ$, le ZnO a une structure de type wurtzite hexagonale, avec les paramètres de maille $a = 3.24 \text{ \AA}$ and $c = 5.20 \text{ \AA}$ et de carte Jointe Commette Powder Diffraction System (JCPDS carte No: 36-1451) à température ambiante [36]. Un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 8/3 = 1.633$). Ce type de ZnO se cristallise dans le groupe d'espace P63mc la structure würtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont: $\text{O}^{-2} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2);$ et $\text{Zn}^{+2}: (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)$, dans lequel les ions d'oxygènes O^{-2} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{+2} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voir la figure I.12). Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister aussi

sous deux autres phases de structures différentes; la première est la structure cubique qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la deuxième est la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevées. Nous intéresserons uniquement à la structure de type wurtzite dans le cadre de cette étude.

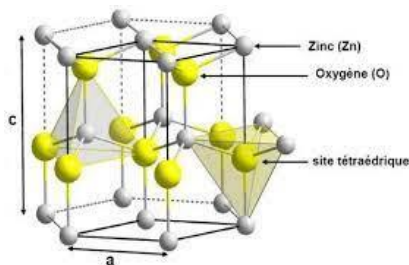


Figure I.12 : La structure cristallographique du ZnO de type Wurtzite [36].

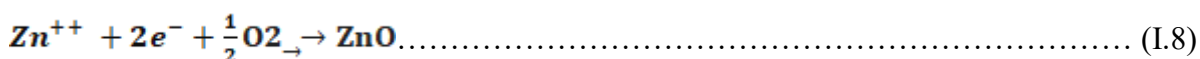
I.5.1.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe VI-II qui présente une bande interdite d'environ 3.3 eV à 300 K, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [37]. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O: 1s² 2s² 2p⁴

Zn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

Les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV. Cette valeur peut varier entre 3.17 eV et 3.39 eV, selon le mode de préparation et le taux de dopage [39]. D'autre part, le ZnO possède la bande excitonique la plus large dans la famille II-VI (60 MeV pour ZnO, 20 MeV pour ZnS et 21 MeV pour GaN), ce qui rend l'effet excitonique observable même à température ambiante. Le tableau I.2 résume quelques propriétés électriques de ZnO.

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

Largeur de la bande interdite à 300 K	3.4 ± 0.02 eV
Masse effective des électrons	0.28 m_0
Masse effective des trous	0.6 m_0
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	200 $\text{cm}^2/\text{V.s}$
Densité d'états dans BC	$3.71 \times 10^{18} \Omega.\text{cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \times 10^{19} \Omega.\text{cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^{-1} \Omega.\text{cm}^{-3}$

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO [38].

I.5.1.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réactivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction (n) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des films. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2. L'amélioration de la stichométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [39].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la

photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [40].

Le tableau I.3 indique quelques propriétés optiques de ZnO :

Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 - 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO [41]

I.5.2. Dopage de l'oxyde de zinc

Durant cette dernière année, la recherche liée au ZnO a connu une croissance exponentielle. Cependant, l'enjeu majeur pour la conception de dispositifs à base de ZnO est la maîtrise du dopage p. En effet, ZnO, à l'état naturel, présente une conduction de type n. Cette conduction non intentionnelle est dû essentiellement à la présence de défauts ponctuels intrinsèques comme les lacunes, les interstitiels et les anti-sites.

Il a été montré que la présence d'impuretés résiduelles (par exemple : l'Aluminium ou l'Indium) introduites pendant la croissance contribuent aussi à la conduction de type n du ZnO. De plus, de nombreuses études ont révélés que l'hydrogène, qui est présent en abondance dans l'environnement de la croissance, joue un rôle important dans le dopage résiduel de type n. Par ailleurs, la faible solubilité et la grande énergie d'ionisation des dopants potentiels limitent l'obtention d'une conductivité de type p. Donc, il est important de comprendre et de maîtriser cette conduction résiduelle pour éviter tout phénomène de compensation lors de nos tentatives de dopage p.

Avant de sélectionner les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal de ZnO. La figure I.13 montre les principaux types de défauts pouvant se produire dans un simple cristal du ZnO, bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels. Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau.

Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

notamment les lacunes de zinc notées V_{Zn} en notation de Kröger et Vink (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène (V_O), les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement Zn_i et O_i et les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc O_{Zn} . Enfin, on notera également la présence d'atomes d'hydrogène en position interstitielle notés H_i dans la structure de ZnO, en tant que dopant extrinsèque non intentionnel [42].

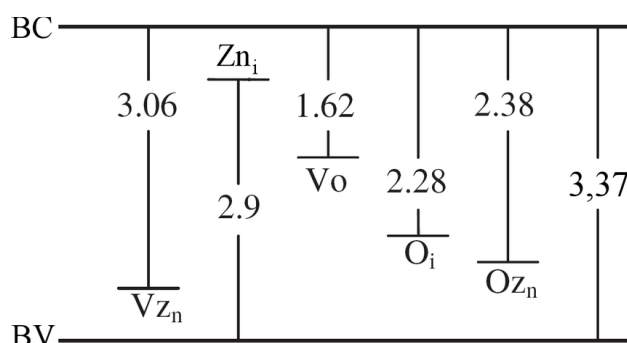


Figure I.13 : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV [43].

I.5.2.a. Dopage de type n

Généralement la conductivité électrique de type n de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe 3A (Al, Ga, In, etc.) comme substituant de zinc [44], ou par les éléments du groupe 7A (F, Br, etc.) comme substituant de l'oxygène. Les atomes dopants s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique de ZnO [44].

Dans ce cas de dopage avec les éléments du groupe 3A, les dopants vont remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO, 2 électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction.

Dans le cas des éléments du groupe 7A les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO.

Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 10^{20} cm^{-3} a été obtenue pour ZnO dopé Al et ZnO dopé Ga.

I.5.2.b. Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{Zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de

maille et des impuretés atomiques. Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs. Aussi, il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels.

Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [45]. Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille.

Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs.

I.5.3. Applications de l'oxyde de zinc

I.5.3.1. Intérêt technologique de ZnO

En raison de propriétés semi-conductrice, optique et piézoélectrique, ZnO en couches minces est largement utilisé dans le guidage d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différentes domaines d'applications scientifiques et technologiques telles que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, les varistors [47].

Dès les années 1920, ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Il a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 « Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

brevets à partir de la base de données « Orbit » en raison de ses propriétés fondamentales très attractives .

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui.

I.5.3.2. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure 1.14 :

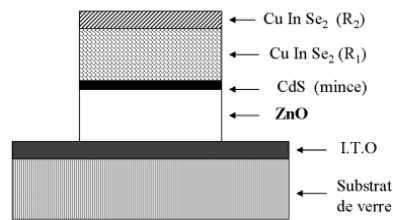


Figure 1.14 : Coupe d'une photopile solaire [48].

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant :

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O. Pour former la jonction, on dépose le CuInSe₂ en deux étapes [49] :
 - Une première couche R1 de grande résistivité ($\rho = 10 \Omega.cm$; $e = 1$ à $1.5 \mu m$) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
 - Une deuxième couche R2 de faible résistivité ($\rho = 10^{-1} \Omega.cm$; $e = 0.8$ à $1 \mu m$) permettant la prise de contact. Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit.

L'augmentation du photo-courant provient du fait que :

- ✚ Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- ✚ Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le photo-courant comme : les réflexions optiques, l'absorption optique

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

non désirée dans la couche frontale, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, la collecte incomplète des porteurs minoritaires. Pour y remédier, il faudrait améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO an de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma, réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe₂, utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans a région active du composant, améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

I.6. Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les TCOs et plus particulièrement l'oxyde de zinc (ZnO), nous avons fait une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de ZnO suivi par des notions générales sur les couches minces sont aussi présentées dans ce chapitre.

Références du chapitre I

- [1] Jérôme Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD Assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques" 'Thèse de Doctorat, Université de Paris, 2009.
- [2] Kenza Zerouti, Zineb Ziane, "Étude les propriétés des couches minces de SnO₂ dopées Cuivre déposées par spray pyrolyse", Mémoire de Master, Université de M'sila, 2020.
- [3] Fares Slimani, Nabil Tourir, "L'effet du cuivre sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In₂O₃) élaborées par spray ultrasonique", Mémoire de Master, Université De Biskra, 2021.
- [4] Hamadane Chaabi, Ramzi Amroune, "Étude les propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces de SnO₂ dopées Zinc élaborées par spray pyrolyse ", Mémoire de Master , Université de M'sila, 2020.
- [5] Israa Cheniti, "Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂) dopé au Cérium", Mémoire de Master, Université de Jijel, 2021.
- [6] Fazia Bouaraba, "Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO)", Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou ,2019.
- [7] Amina Zemouri, "Etude l'effet de molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films Minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l'application photovoltaïque ", Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.
- [8] Takieddine Taouririt, "L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse", mémoire de Master, université de Biskra, 2013.
- [9] Meriem Touati Tliba, "Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application", Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, 2019.
- [10] Fazia Bouaraba, "Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO)", Thèse de Doctorat, Université de Tizi-ouzou , 2019.
- [11] Samira Ammari, Baouia Raounek, "l'effet de dopage par l'étain sur les propriétés de ZnO en couche mince", Mémoire de Master, Université de Biskra, 2019.
- [12] Kahina Medjnoun, "Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche ", Mémoire de Magister, Université de Tizi-ouzou, 2009.

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

- [13] Baatout Chahrazed, “Les propriétés générales des TCO et leurs applications dans les cellules solaires”, Mémoire de Master, Université El-Oued, 2016.
- [14] Ahlam Kadri, Siham Ben Saoucha, “Elaboration et Caractérisation Des Couches Minces du SnO₂ Non Dopée et Dopées Fluor par Spray Pyrolyse” Mémoire de Master, Université de M'sila, 2019.
- [15] Halima Cheriet, “Caractérisations optiques de couches minces de sulfure de cadmium déposées par bain chimique”, Mémoire de Master, Université de Oum el Bouaghi, 2013.
- [16] Bochra Memeri, Lamia Zerari, “Préparation de couches semi-conductrices de ZnO par dip-coating : Application à la photodetection (UV) ”, Mémoire de Master, Université de Oum El-Boughi, 2020.
- [17] Mourad Khechba, “Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de Tungstène et un substrat d'acier ”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2008.
- [18] Guermat Nada, “L'effet de tension de polarisation du substrat sur les propriétés des couches minces de carbone déposées par pulvérisation magnétron”, Mémoire de Master, Université de Blida, 2020.
- [19] Farida Khadraoui, Fatna Louail, “Etude l'effet de l'ajout des dopants Ni, Zn ou F sur les propriétés optoélectroniques des nanocristallines de SnO₂”, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2021.
- [20] Ammar Derbali, “Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [21] Ouarda Daranfad, “Elaboration et Caractérisation des couche minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2017.
- [22] Habiba Benamra, “L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.
- [23] Oumaima Berkani, “Etude comparative de deux méthodes d'élaboration de couches minces :Sol-Gel et Spray Pyrolyse ”, Mémoire de Master, Université de Oum el Bouaghi , 2020.
- [24] Saâd Rahmane, “Elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pluverisationmagnetron”, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2008.
- [25] Boussaid Hind, “Conditions de Mise en Marche du pompage et du refroidissement dans un Pulvérisateur Cathodique”, Mémoire de Master, Université de Ouargla, 2016.

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

- [26] Nora Abdellaoui, “Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ions terres rares luminescents et des nanostructures métallique (Al, Ag) en vue D’application à la conversion spectrale UV-Visible”, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1, 2015.
- [27] <https://www.ipcms.fr>
- [28] Nazir Jaber, “Films Minces Combinatoires De BiFeO_3 – GaFeO_3 Déposés Par Ablation Laser Pulsée Propriétés Structurales, piézoélectriques et ferroélectriques”, Thèse de Doctorat, Université François Rabelais de tours, 2015.
- [29] Sarra Meddad, “Effet de la température de recuit sur les propriétés Physiques des couches minces ZnO-Mg-Ag réalisées par évaporation thermique sous vide”, Mémoire de Master, Université de Annaba, 2020.
- [30] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr>
- [31] Sidi Mohamed Zenagui, “Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO ”, Mémoire de Master, Université de Adrar, 2016.
- [32] Adel Taabouche, “Contribution à l’étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [33] Somia Gattal, “Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO_2 ”, Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2016.
- [34] Amina Abdellaoui, “Elaboration et caractérisation des couches nanostructures des oxydes semi-conducteurs ”, Mémoire de Master, Université de Oum el Bouaghi, 2020.
- [35] Touhami Mohamed Samy, Mahari Ali Bey, “Elaboration et caractérisation des couches minces à base d’oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique”, Mémoire de Master, Université de Blida, 2019.
- [36] Nour el houda Chergui, Zakia Kebaili, “Synthèse et Caractérisation des Couches Minces de ZnO dopées”, Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2018.
- [37] Souad Bencharif, Marwa Garsi, “Etude de l’effet tunnel dans une hétérostructure semi-conductrice $\text{ZnO}/(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ ”, Mémoire de Licence, Université de Nice Sophia Antipolis, 2014.
- [38] Amrouche Cylia, Feriel Benikhlef, “Caractérisation des poudres de ZnO pur et dopé europium élaborées dans l’isopropanol supercritique”, Mémoire de Master, Université de Bejaïa, 2020.

Chapitre I : Etat l'art sur les TCOs

- [39] Salima Laâlouche, Linda Bachar, “Élaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de ZnO: Sn élaborées par spray ultrasonique”, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2020.
- [40] Cylia Chikh, Yousra Taliouine, “Etude des propriétés des couches minces de ZnO dopées avec le cuivre et l'aluminium”, Mémoire de Master, Université de Bejaïa, 2020.
- [41] Z. Sofiani, “Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO”, Thèse de Doctorat, Université d'angers France, 2007.
- [42] Widad Belouadah, Aicha Bradcha, “Étude des Propriétés Des Couches minces à base de ZnO par évaporation”, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2018.
- [43] Emir Zehani, “ Etude du dopage dans nanofils d'oxyde de zinc”, Thèse de Doctorat, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2016.
- [44] Christian Davesne, “Fabrication and characterisation of doped ZnO films for optoelectronic applications”, Thèse de Doctorat, Université de France, 2014.
- [45] Abderrahmane Berchi, “Elaboration des couches minces de ZnO pures et dopées et étude de leurs caractéristiques électrochimiques, physiques et optiques”, Mémoire de Master, Université de Sétif, 2018.
- [46] M.Ammara Saad, “Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques”, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2015.
- [47] Hanane Belhani, Azzeddine Abderrahmane, “effet de la distance bec-substart sur ces propriétés structurales et optique des couches minces de ZnO élaborée par spray Pyrolyse”, Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2017.
- [48] <https://www.memoireonline.com>
- [49] Sihem Abed, “Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2011

Chapitre II

**Elaboration et caractérisations
Des films ZnO non dopé et
Dopés Mo Et Ni**

II.1. Introduction

La méthode de spray pyrolyse est un procédé de dépôt qui a été utilisée au cours de cette mémoire pour réaliser des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopé, dopés avec des concentrations de Nickel (ZnO:3%Ni) et de Molybdène (ZnO:3%Mo) et co-dopé de 3%Ni/3%Mo (ZnO:3%Ni:3%Mo). La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de la technique d'élaboration employée. La seconde partie traite les différentes techniques de caractérisation, qui nous ont permis d'analyser la structure, l'optique et l'électrique des films obtenus tels que la Diffraction des Rayons X (DRX), l'UV-visible et la méthode des quatre pointes.

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'avantage principal de la méthode spray pyrolyse utilisé dans ce mémoire par rapport aux autres techniques de dépôts chimique est la qualité de couche élaboré. L'objectif de notre étude est de réaliser des films minces homogènes et uniformes de ZnO non dopé, dopés et co-dopé et d'étudier l'influence de dopage avec le Nickel et/ou le Molybdène sur les propriétés physico-chimiques de nos échantillons obtenus pour l'utilisation comme électrode transparent conducteur dans les cellules solaire en couche mince.

II.2.1. Préparation des solutions

Les couches minces élaborées dans ce travail à partir de ZnO ont été déposées en fonction de différentes types de dopage avec une concentration fixe (3%Ni, 3%Mo et 3%Ni:3%Mo) par la méthode Spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, figure II.1) de masse égale à 2.2 g et de méthanol (CH_3OH) avec une source de Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, figure II.2) et/ou une source de Molybdène ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, figure II.3) pour un taux de dopage fixe à 3%. Les autres conditions expérimentales utilisées dans ce travail sont regroupés dans le tableau II.1 :

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Concentration de la solution	0.1 mol/l
Température de substrat	400 °C
Débit de la solution	1ml/min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

✚ Acétate du Zinc dihydraté

Nom: Acétate du Zinc dihydraté

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

Formule moléculaire : $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

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 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

✚ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$: Chlorure de nickel

Masse molaire : 129.5994 g/mol



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

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

Masse molaire : 1163.9 g/mol



Figure II.3 : 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 du 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.
- 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 nettoyé sur le port substrat de la résistance chauffante pour réaliser nos échantillons.

II.2.3. Technique de spray pyrolyse

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots :

- ✚ "Spray" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ "Pyrolyse" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

La méthode spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique.

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale, comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr.

Généralement l'épaisseur de la couche déposée par cette méthode chimique dépend de la concentration du précurseur, du volume de la solution à pulvériser, la température du substrat et du temps de dépôt. Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer :

- Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- Vitesse de dépôt importante.

- Très faible consommation d'énergie.
- Équipement très simple, peu coûteux et rentable.

Le dispositif expérimental de dépôt utilisé dans ce travail pour élaborer nos échantillons est de type Holmarc (figure II.4).

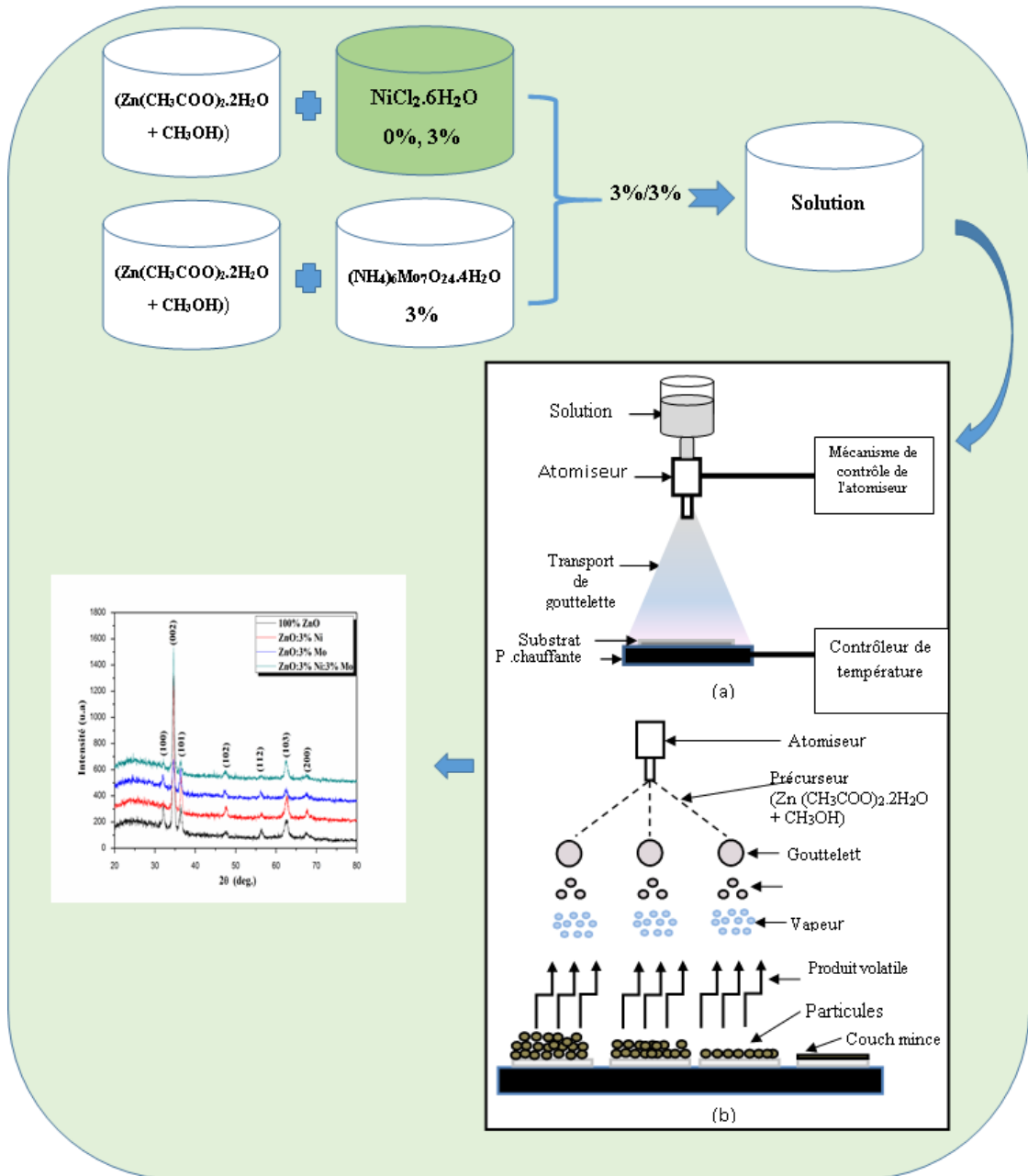


Figure II.4 : Procédure expérimentale utilisée pour élaborer nos échantillons via la technique chimique de spray pyrolyse.

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 2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ✓ **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- ✓ **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 contenant les différents constituants du matériau à déposer est Pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons [1]. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer Sur le substrat.

Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe Substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant D'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains de ces systèmes utilisent un Préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du Matériau à déposer.

Le choix de cette technique revient aux nombreux avantages quelle apporte et qui Sont [1]:

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray ;
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;

- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique ;

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

Le diagramme ci-dessous résume la procédure expérimentale utilisée pour déposer une couche mince par la technique spray pyrolyse.

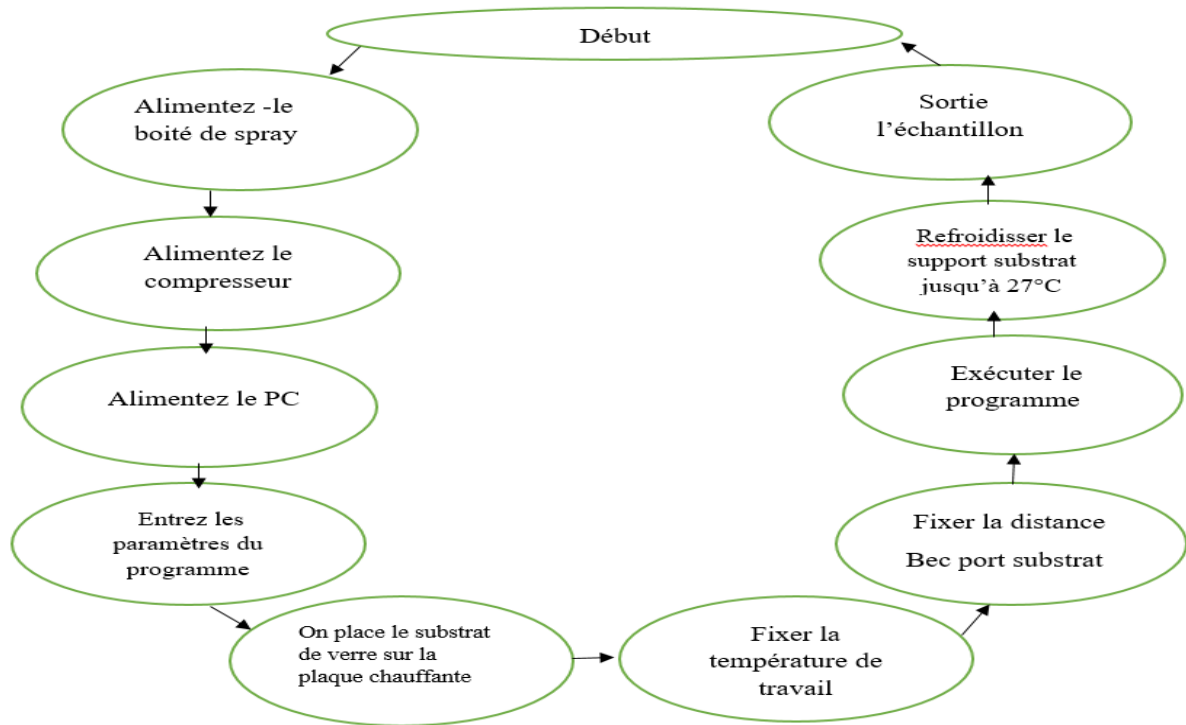


Figure II.5 : Organigramme de la procédure de manipulation pour élaborer une couche mince.

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

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard $\theta - 2\theta$ en géométrie

Classique de Bragg-Brentano (figure II.6); C'est le montage le plus courant. L'échantillon se

Présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une

Coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan [2].

Le détecteur effectue un angle 2θ alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un Angle θ .

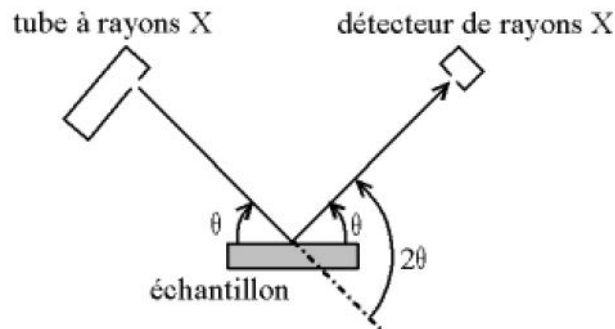


Figure II.6 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [2].

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ - 2θ) ou pour le tube à rayons X (θ - θ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure III.5), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



FigureII.7 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8 [2].

On utilise un faisceau incident la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenue par un Monochromateur germanium [2].

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la

Relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde ne sera réfléchi

Par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain

Angle dit angle de Bragg tel que [2]:

$$2dhkl \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

a-Détermination de la taille des cristallites (D)

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation [1]:

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

Où :

D: est la taille des cristallites (nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ

θ : est l'angle de diffraction en degrés

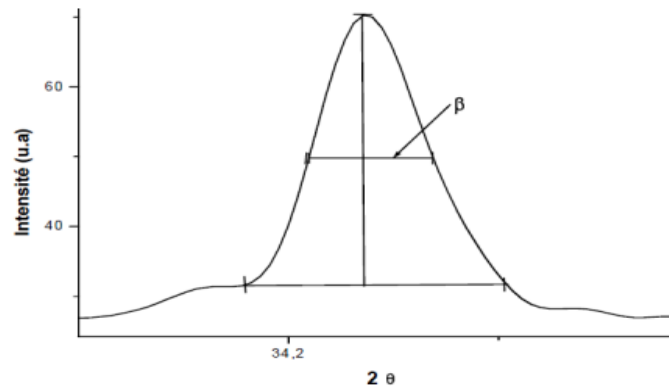
λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å)

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic.

Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées

D'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés [1].

La figure 8 : montre comment définir β à partir de la courbe de diffraction des rayons



X.

Figure II.8 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [1].

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 [3]:

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 photo-luminescence.

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 [3]. 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 [3].

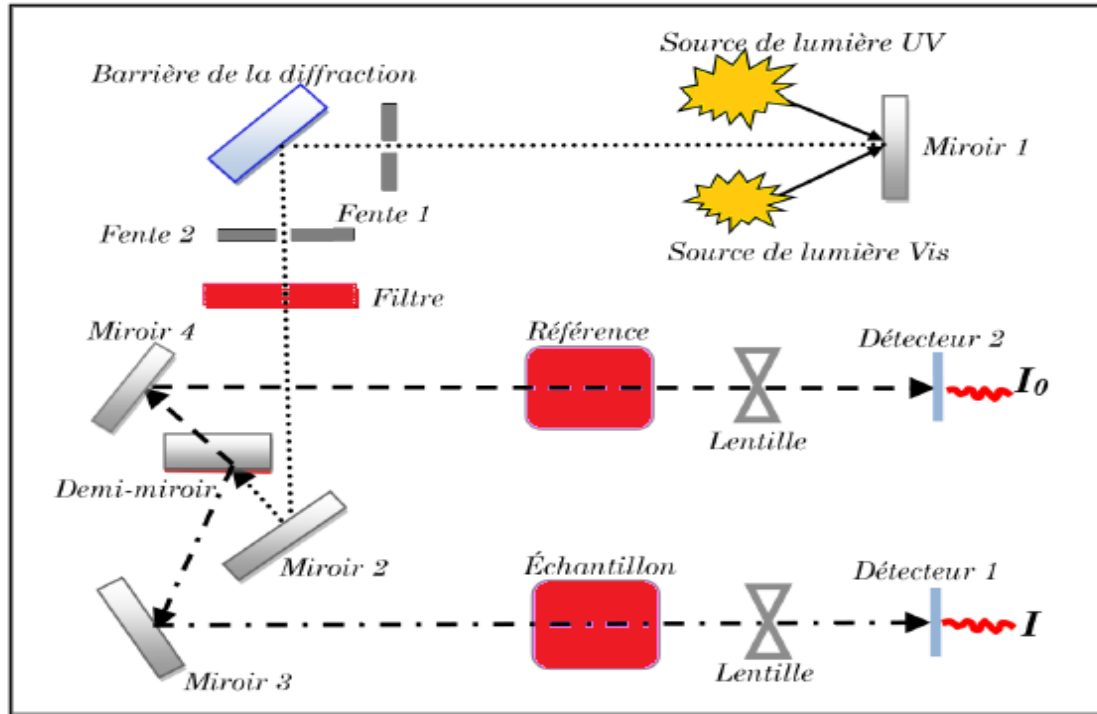


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.2.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient transmittance, ou transmittance T , est défini comme étant le Rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [4].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO pur et dopé, ont été Déposées sur les substrats en verre. 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 [4].

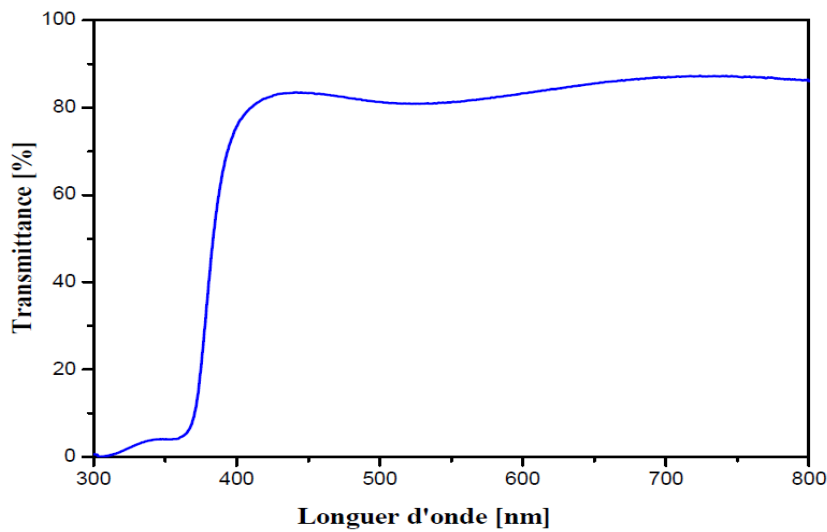


Figure II.10 : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO pur [4].

a-Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption « α » en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [3].

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

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par:

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

Où d est l'épaisseur du revêtement [3].

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

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [1]:

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

A : constant.

E_g : gap optique (eV).

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$

(sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$)

Et que 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 la valeur de E_g , (Figure II.11):

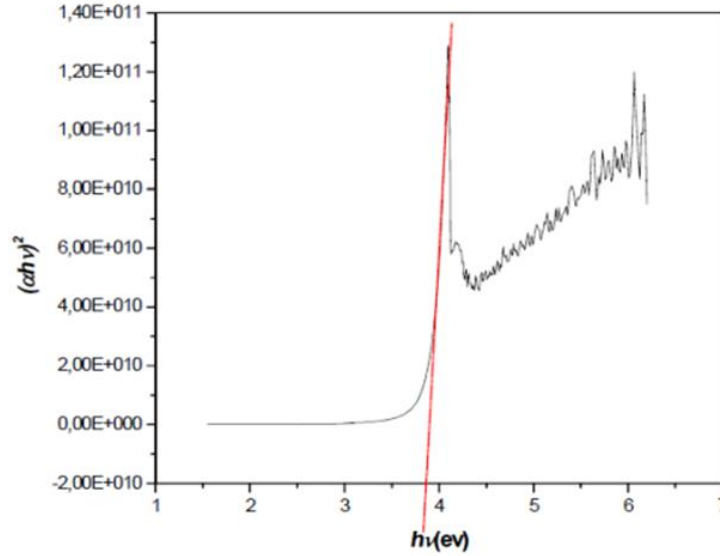


Figure II.11.a: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO [1].

c-Le désordre (Energie d'Urbach)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de Queue d'Urbache. Le Spray Pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du Film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent Se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne Sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de La liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre [6].

L'énergie de queue d'Urbach reflète l'état du désordre dans le matériau, elle est liée au coefficient d'absorption par l'expression suivante [6] :

$$a = a_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \dots\dots\dots (II.6)$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut déterminer la valeur de (E_0) comme il est indiqué sur la figure suivante :

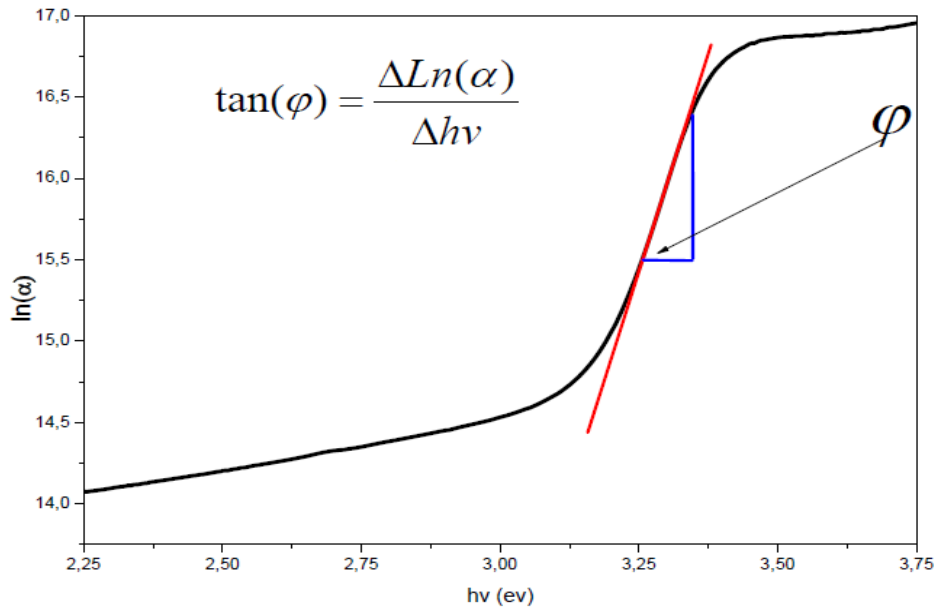


Figure II.12. Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ [6].

II.3.3. Caractérisation Electrique

Les mesures électriques sur les échantillons ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes sur une structure coplanaire. Ces mesures sont effectuées dans un cryostat, où on peut faire des mesures à différentes températures afin de déduire d'une part la conductivité de nos films et déduire leur énergie d'activation d'autre part [2].

La conductivité est l'inverse de la résistivité, elle traduit la capacité d'un film mince de conduire les porteurs électriques. Dans une couche métallique les porteurs sont les électrons, et dans un semi-conducteur les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p). La conductivité, dont l'unité de mesure est l'inverse de l'ohm.cm $(\Omega.cm)^{-1}$ est une propriété volumique du matériau. Elle est liée à la concentration n et de la mobilité des porteurs μ par la relation [2]:

$$\sigma = nq\mu \dots \dots \dots (II.7)$$

La préparation de la surface de la couche est un facteur très important avant le démarrage des mesures. Deux électrodes sont alignées et distantes du même espacement de 2mm, ces deux électrodes sont faites en or et les fils d'amenée de tension sont collés avec les

électrodes par la laque d'argent. Une tension U est appliquée sur l'échantillon créant ainsi une variation de courant I (mesure à l'aide d'un pico ampèremètre (Keithley)). La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de résistance. A partir de la loi d'ohm :

$$U = RI \dots\dots\dots (II.8)$$

Cette loi est interprétable au niveau atomique. Elle représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie, la résistance des échantillons est donnée par :

$$R \left(\frac{\rho \cdot e}{S} \right) \left(\frac{\rho \cdot e}{w \cdot d} \right) \left(\frac{1}{\sigma} \right) \cdot \left(\frac{e}{w \cdot d} \right) \dots\dots\dots (II.9)$$

Donc la conductivité est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma = \left(\frac{R \cdot w \cdot d}{e} \right) \dots\dots\dots (II.10)$$

Ou :

σ est la conductivité du film, R est la résistance, w est la hauteur de l'électrode, d est l'épaisseur du film à caractériser, e est la distance entre les deux électrodes (2 mm dans notre cas) et S la section du conducteur. On mesure alors la résistance R qui est égale au rapport de la tension appliquée entre les deux électrodes et le courant I. Les mesures sont effectuées dans l'obscurité à des différentes températures de l'ambiante à 200 °C. Ces températures peuvent être régulées avec un régulateur de température (figure II.13), À partir de la caractérisation ohmique $I=f(V)$, on peut déduire la résistance donc la conductivité à des différentes températures [2].

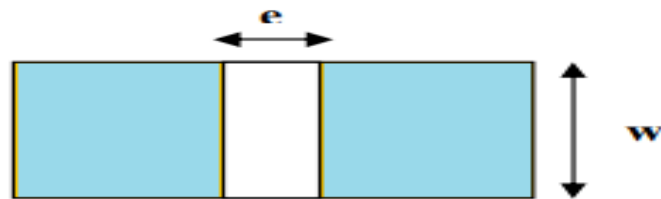
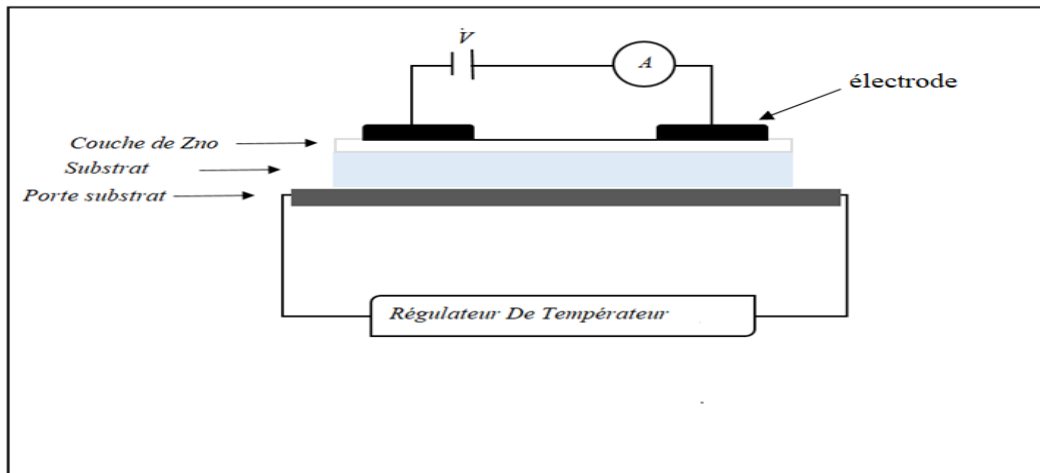


Figure II.13 : (a) Schéma électrique du système (b): Les dimensions de la couche

On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe $\ln \sigma = f(1/T)$, sachant que la conductivité électrique varie avec la température suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \dots \dots \dots (II.11)$$

D'où:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a / kT) \text{ ou encore } \ln \sigma = C - (E_a / kT)$$

Avec : E_a est l'énergie d'activation, K la constante de Boltzmann et C une constante.

II.3.3.a. Mesure par quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique RS , nous avons employé un **dispositif quatre pointes**. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures [5]. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance **a** entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [5]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{e} \dots \dots \dots (II.12)$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche

e : l'épaisseur.

Le rapport $\frac{\rho}{e}$ caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\frac{\ln(2)}{\pi}$.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \right) \cdot e = R_s \cdot e \dots \dots \dots (II.13)$$

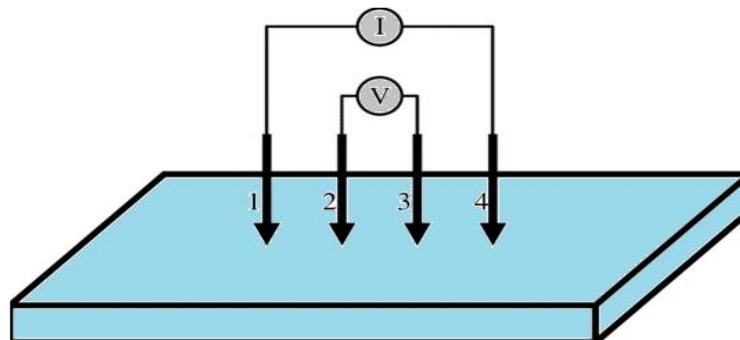


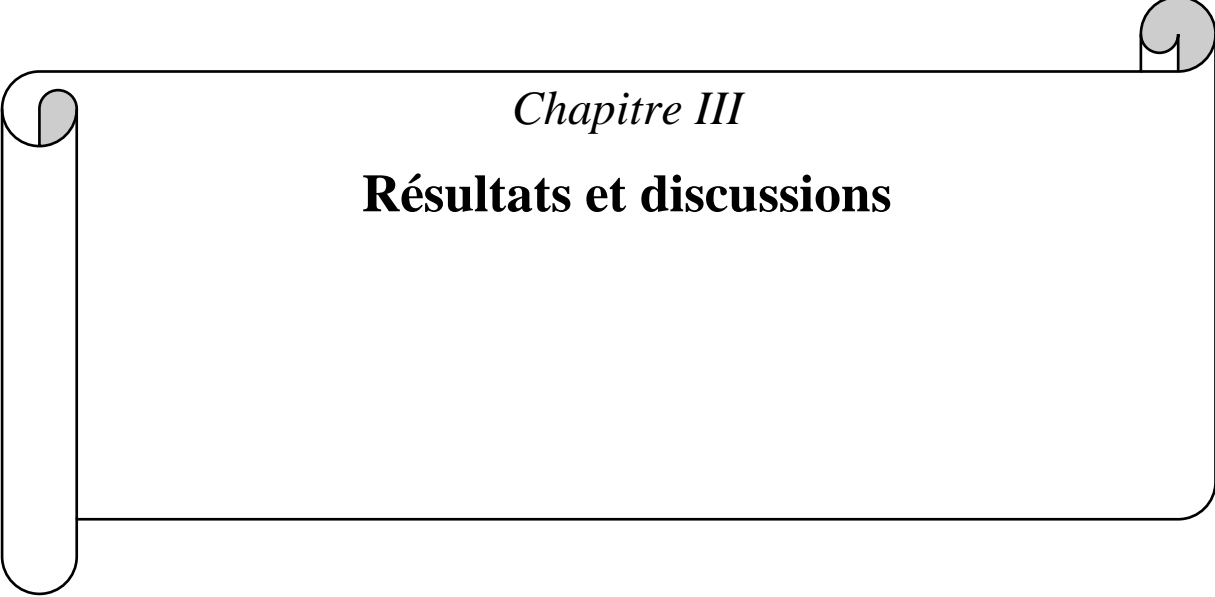
Figure II.14 : Schéma du dispositif de mesure 4 pointes sur couche mince.

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisée pour élaborer des couches minces à base de ZnO non dopée, dopées Molybdène (%Mo), Nickel (%Ni) et co-dopée %Mo/%Ni%, ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre ordinaire et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques utilisées pour caractériser nos films élaborés.

II.5. Références du chapitre II

- [1] Boubrik Nacer, “Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction”, Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, 2013.
- [2] Abed Sihem, “Elaboration et Caractérisation de Couches minces d’Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse”, Mémoire De Master, Université de Constantine,
- [3] Amina Zemouri, “Étude l’effet de Molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l’application photovoltaïque”, Mémoire de Master, Université de M’sila, 2022.
- [4] AichoucheBoualem Et Ghari Youcef, “Éffet de dopage et de co-dopage sur les propriétés des couches minces à base de ZnO élaborées par spray pyrolyse”,Mémoire de Master, Université de M’sila, 2019.
- [5] Gérôme Garnier, “Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat,l’École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [6] Boulmelh Salah, “Élaboration et caractérisation d’un dépôt de couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse”,Mémoire de Master, Université de Constantine, 2015.



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les résultats obtenus d'après les différentes techniques de caractérisations structurales, optiques et électriques. L'objectif est d'étudier l'effet des dopants Nickel (Ni) et/ou Molybdène (Mo) sur les propriétés physiques des films d'oxyde de Zinc (ZnO) déposés par latechnique spray pyrolyse. C'est une étude comparative sur les propriétés physico-chimiques de ces films pour une concentration fixée à 3%. Nous rappelons que les conditions d'élaboration utilisés dans ce travail sont maintenues constantes pour tous les couches minces élaboréestels que : la distance atomiseur-porte substrat = 17 cm, le temps de dépôt = 15 min, la molarité = 0.1 mol/litre et la température du substrat = 400 °C.

III.2. Vitesse de croissance

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

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

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Echantillon	Epaisseur, nm	Vitesse de croissance, (nm/min)
100% ZnO	472	31.46
ZnO:3% Ni	549	36.60
ZnO:3% Mo	365	24.33
ZnO:3%Ni:3%Mo	401	26.73

Tableau III.1 : Variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films 100% ZnO,ZnO:3%Ni, ZnO:3%Mo et ZnO:3%Ni:3%Mo.

Sur le tableau III.1 nous avons regroupés la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance pour des films de ZnO non dopé, dopés Co et/ou Ni. D'après le tableau ci-dessous on observe que les valeurs de l'épaisseur sont dans l'intervalle de 365 jusqu'à 549 nm, d'une part. D'autre part, on remarque aussi que la vitesse de croissance variée entre 24.33 et 36.60 nm/min. Donc, on peut conclure que la vitesse de croissance (épaisseur) est affectéepar la nature chimique de chaque précurseur (nature du dopant).

III.3. Caractérisation structurelle

III. 3.1. Spectres de diffraction des rayons X

A partir des spectres du rayon X (DRX), on peut déterminer l'état des films élaborés de ZnO non dopé, dopés et co-dopé. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets des différents types de dopants pour trouver la composition optimale de précurseur afin d'utiliser dans la fabrication en cellule solaire, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces ZnO non-dopé (ZO), dopé avec 3%Nickel (NZO), dopé avec 3%Molybdène (MZO) et co-dopé avec 3%Ni:3%Mo (NMZO).

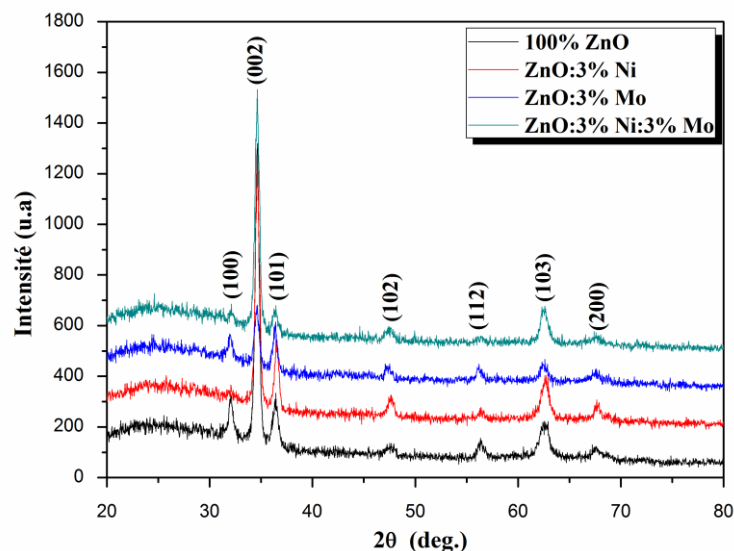


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films ZnO pur, ZnO:3%Ni, ZnO:3%Mo et ZnO:3%Ni:3% Mo.

Les spectres de diffraction des rayons X des films de ZO, NZO, MZO et NMZO sont représentés dans la figure III.1. L'indexation des pics de diffraction est toujours un sujet controversé. En effet, on remarque d'après la figure III.1 que tous les films présentent sept (7) pics de diffraction situés à 30.83° , 34.16° , 35.89° , 47.30° , 56.43° , 62.40° et 67.38° sont assignés soit : au plans (100), (002), (101), (102), (112), (103) et (200), respectivement. Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 36-1451 [1-7]), les couches élaborées 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 34.16° pour tous les films élaborés, avec aucune autre phase n'est détectée. Ainsi, la phase hexagonale de la matrice est bien maintenue quelle

que soit l'incorporation d'atomes de Ni et/ou Mo. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature [7-9].

Les résultats indiquent que le film présente une structure wurtzite même lors des dopages en Ni et/ou Mo. Selon ces mesures, nous soutenons que la plupart des atomes Mo et/ou Ni sont substitués dans les sites Zn dans les films MZO similaires à ceux trouvés pour les films ZnO/Ni/Co [7] et ZnO/Mg/Mn/F [10].

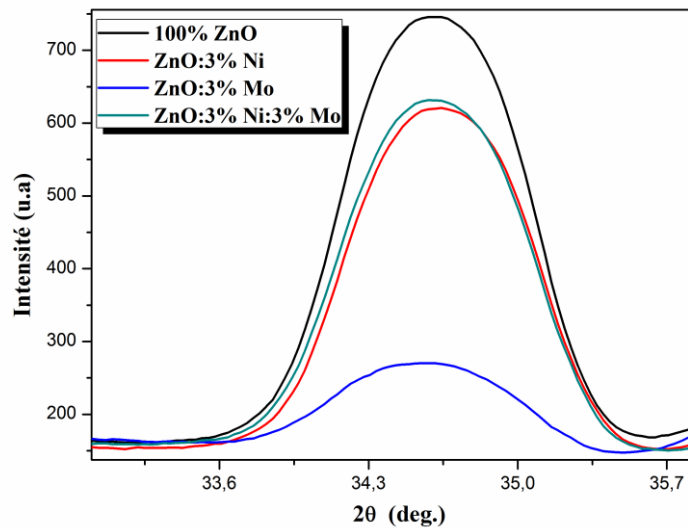


Figure III.2 : Variation de l'intensité du pic (002) pour les films ZnO pur, ZnO:3% Ni, ZnO:3% Mo et ZnO:3% Ni:3% Mo.

La figure III.2 montre la variation de l'intensité du pic (002) de nos films. Suivant la figure III.2, on constate une diminution de l'intensité du pic le plus intense (002) pour les films dopés (NZO et MZO) et co-dopé (NMZO) par rapport au film non dopé (ZO). Par contre, on remarque que cette intensité est croître pour film co-dopé par rapport aux films dopés. Cette augmentation est du probablement à l'amélioration de la cristallinité du film co-dopé.

III.3. Caractérisation structurale

a- La taille des cristallites de nos films

La taille des cristallites (D) d'après l'orientation du pic le plus intense (002) des films ZnO pur, ZnO:3% Ni, ZnO:3% Mo et ZnO:3% Ni:3% Mo à été calculée d'après

la formule de Scherrer suivante [11] :

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

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

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

Les valeurs de déformation (ϵ) de nos films pour le plan (002) ont été calculées à l'aide l'équation suivante [7]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots\dots\dots(III.3)$$

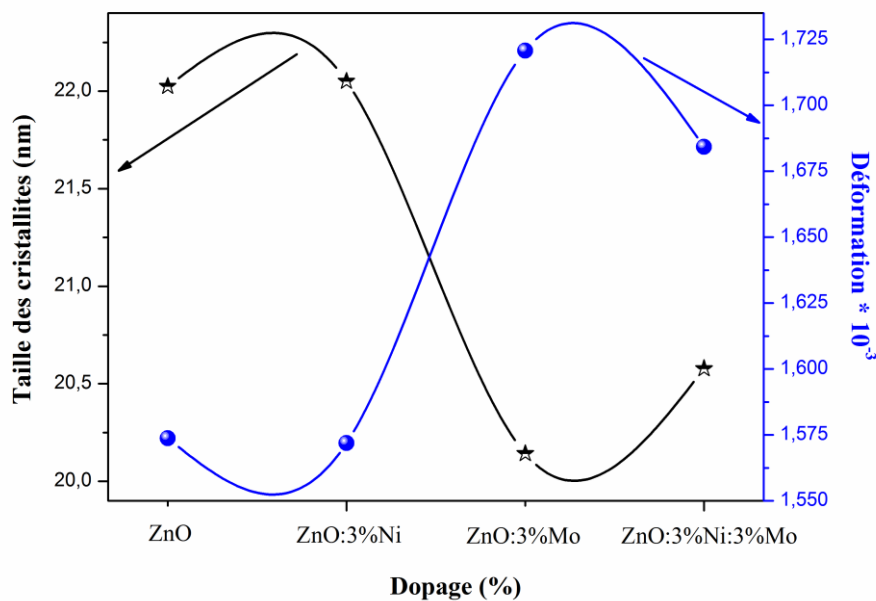


Figure III.3 : Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction de nos échantillons.

Les valeurs calculées de la taille des cristallites (D) et de la déformation (ϵ) sont illustrées dans la figure III.3. D'après cette figure, on observe que la taille des cristallites augmente, tandis que la déformation diminue pour l'échantillon ZnO:3%Ni (voir le tableau III.2). La réduction de la densité de déformation peut être attribuée à la cristallinité améliorée du film élaboré due à la diminution du désajustement du réseau dans le film [12]. La

croissance de la taille des cristallites peut être liée au plus grand rayon ionique de Ni^{+2} (0.068 nm) par rapport à Zn^{+2} (0.060 nm) [13]. Un résultat similaire a été observé dans des recherches antérieures sur le ZnO dopé au Ni [14][7]. Cependant, la taille des cristallites des échantillons MZO et NMZO se trouve faible par la suite la densité de déformation augmente par rapport aux autres échantillons non dopé et dopé 3%Ni car la densité de déformation est inversement proportionnelle à la taille des cristallites (Tableau III.2). Tirumalareddygar et al. [15] ont déposés des films minces de ZnO dopés Mo par la technique de dépôt spray pyrolyse, constatant que le dopage au molybdène entraîne une diminution de la taille des cristallites par rapport au ZnO non dopé. Cette diminution est due à la formation des contraintes (déformation) en raison de la différence de rayon ionique entre Mo (0.046 nm et 0.041 nm pour Mo^{+5} et Mo^{+6} respectivement) et Zn^{+2} (0.060 nm), et également à la ségrégation des atomes dopants aux joints de grains [15]. De plus, les rayons ioniques de Mo^{+5} et Mo^{+6} sont inférieurs à celui de Zn^{+2} de sorte que Mo se substitue facilement le Zn dans la matrice et occupe moins de positions interstitielles [15]. Donc on peut conclure que, le film ZnO:3%Ni présente la meilleure cristallinité par rapport aux autres films élaborés.

Echantillon	FWHM	D, (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$
100% ZnO	0.37804	22.0241	1.5737
ZnO:3% Ni	0.37756	22.0503	1.5719
ZnO:3% Mo	0.41333	20.1420	1.7208
ZnO:3%Ni:3%Mo	0.40457	20.5781	1.6843

Tableau III.2 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) de nos films élaborés.

III.4. Caractérisation optiques

L'utilisation des couches du ZnO comme électrode conducteur et couche tampon dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du ZnO pur et pour différents types de dopages et co-dopage (3%Ni, 3%Mo et 3%Ni: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 - 800 nm), et sont reportés dans la figure III.4.

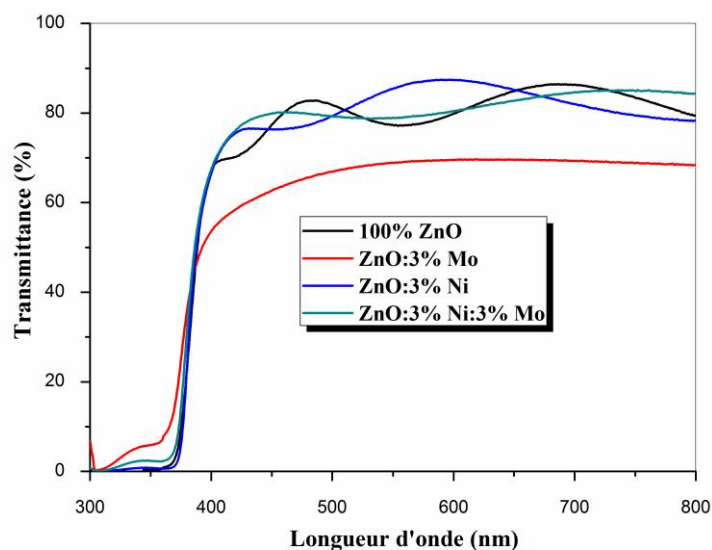


Figure III.4 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de ZnO pour différents types de dopages (3%Ni et 3%Mo) et co-dopage (3%Ni:3%Mo).

D'après la figure III.4, on constate une grande valeur de la transparence ($T = 85.57\%$) pour le film co-dopé avec des faibles valeurs de $T(\%)$ pour les films dopés ZnO:3%Ni ($T = 79.94\%$) et ZnO:3%Mo ($T = 70.60\%$) par rapport au ZnO pur ($T = 80.99\%$) (Voir le tableau III.3), d'une part. Le même comportement a été observé par Guermat et al. [7] on étudie des films à base de ZnO dopés 3%Ni et/ou 3%Co. Cette amélioration de la transmittance pour le film co-dopé indique la bonne incorporation de Nickel et de Molybdène dans la matrice de ZnO. D'autre part, on remarque aussi la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible pour les films ZnO non dopé, dopé 3%Ni et co-dopé. La haute transparence et la présence des franges d'interférence est du probablement à l'effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches et de la forte cristallinité apparente [7]. Malheureusement, la transmittance du film mince ZnO:3%Mo (MZO) est la plus faible dans la gamme de lumière visible (380–800 nm) par rapport aux autres films élaborés par spray pyrolyse (figure III.4). Ce comportement est confirmé par la dégradation de la qualité cristalline (Tableau III.2). Une observation similaire a été faite par Tirumalareddygari et al. [15] et Li et al. [16] pour les films de ZnO:Mo élaborés par la méthode spray pyrolyse et pulvérisation magnétron respectivement.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 800$ nm, (%)
100% ZnO	80.99
ZnO:3% Ni	79.94
ZnO:3% Mo	70.60
ZnO:3%Ni:3%Mo	85.57

Tableau III.3 : Valeurs de la transmission (T(%)) pour une longueur d'onde = 800 nm pour nos films.

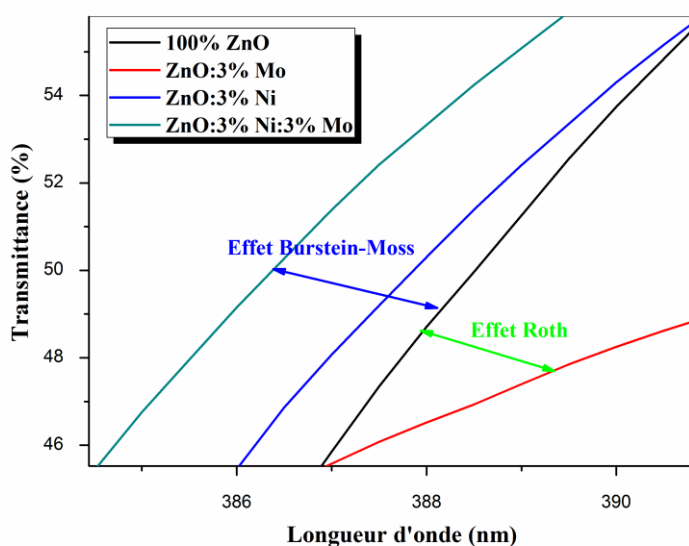


Figure III.5 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films.

Pour mieux voir l'effet des dopages et de co-dopage sur le comportement des films de ZnO nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs ≤ 400 nm comme le montre la figure III.5. Pour une longueur 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 vers les courtes longueurs d'onde pour les films de ZnO dopé à 3%Ni et co-dopé qui traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [7] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Donc on peut conclure que, le dopage avec le Nickel et le co-dopage (3%Ni/3%Mo) améliore la transmittance de ZnO pur. Toujours à partir de la figure III.5 on remarque aussi l'effet inverse, un shift de la queue d'absorption vers les

grandes longueurs d'onde est observé pour le film ZnO:3%Mo, ce shift se traduit l'effet Roth [7].

a. Détermination d'énergie de Gap optique (Eg)

La valeur de gap optique des couches minces du ZnO est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (Eg) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. La valeur Eg est déterminée en traçant $(\alpha hv)^2$ en fonction (hv) et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(\alpha hv)^2 = 0$) (voir le tableau III.4).

Echantillon	Gap optique, (eV)
100% ZnO	3.25
ZnO:3% Ni	3.29
ZnO:3% Mo	3.41
ZnO:3%Ni:3%Mo	3.26

Tableau III.4 : Valeurs du gap optique (Eg) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopages et co-dopage.

D'après le tableau III.4 on constate que les valeurs de Eg obtenus sont dans la gamme de 3.25 jusqu'à 3.41 eV de nos films. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [10]. De plus, suivant le même tableau on remarque aussi que l'ajoute de Nickel et Molybdène avec le ZnO traduit une augmentation de la bande interdite par rapport au ZnO pur avec une valeur maximale de 3.41 eV pour le film ZnO:3%Mo. Ce comportement de déplacement du gap optique vers les hautes énergies (Blue shift) traduit par l'effet Burstein-Moss, où le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage.

b. Energie d'Urbach (déordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) des couches minces de ZnO pur et dopés (Ni et Mo) et co-dopé (Ni:Mo) sont regroupés dans le tableau III.5.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
100% ZnO	334
ZnO:3% Ni	328
ZnO:3% Mo	321
ZnO:3%Ni:3%Mo	339

Tableau III.5 : Valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.

L'énergie d'Urbach est variée avec le type de concentration du dopage et le co-dopage et montre une valeur minimale de 321 meV avec une valeur élevée de 339 meV pour les films MZO et NMZO respectivement. Ce comportement est du probablement aux atomes de Mo et Ni pour le film NMZO n'ont pas le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables, ce qui entraîne l'apparition d'une grande densité de défauts de structure caractérisés par une forte énergie d'Urbach dans le réseau de films.

c. Détermination de l'indice de réfraction

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 opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les couches ZnO pur, dopés (3%Ni et 3%Mo) et co-dopé (3%Ni: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 [17-18] :

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

(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.5.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
100% ZnO	3.25	2.276
ZnO:3% Ni	3.29	2.265
ZnO:3% Mo	3.41	2.233
ZnO:3%Ni:3%Mo	3.26	2.273

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

D'après le tableau III.5 on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopages et co-dopage par rapport au film ZnO non dopé, d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation de l'indice de réfraction du film co-dopé par rapport les films dopés. Ce comportement est du que l'indice de réfraction est fortement lié à la bande d'énergie interdite (E_g) et l'évolution de n est inversement proportionnelle au gap optique. Donc, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction.

d. 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 [19-20]:

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

Où $N = 2$.

D'après le tableau III.6 on remarque une variation de la porosité entre 14.117% et 16.436% pour nos films, est due probablement à la variation de l'indice de réfraction.

Echantillon	Indice de réfraction	Porosité
100% ZnO	2.276	16.436
ZnO:3% Ni	2.233	14.117
ZnO:3% Mo	2.271	16.171
ZnO:3%Ni:3%Mo	2.273	16.277

Tableau III.7 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

III.5. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé, dopés Nickel et/ou Molybdène pour une concentration = 3%, ont été caractérisées par la technique de quatre pointes.

Echantillon	Résistivité, ($\Omega.cm$)	Conductivité, ($\Omega.cm$) ⁻¹
100% ZnO	1.199×10^1	8.34×10^{-2}
ZnO:3% Ni	9.216×10^{-1}	1.085
ZnO:3% Mo	6.558×10^{-2}	15.247
ZnO:3%Ni:3%Mo	5.706×10^{-2}	17.523

Tableau III.8 : Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopés Nickel et/ou Molybdène pour une concentration = 3%.

La résistivité électrique (ρ) et la conductivité électrique (σ) de divers échantillons de couches minces sont regroupés dans le tableau III.7. On peut voir que les valeurs de la conductivité des films ZnO:3%Ni (NZO), ZnO:3%Mo (MZO) et ZnO:3%Ni:3%Mo(MNZO) sont évidemment améliorées après dopage au Ni et/ou Mo. Normalement, les performances électriques du film mince pulvérisé dépendaient de l'état cristallin et la qualité de la surface. Après avoir dopé en Ni, la qualité cristalline du film NZO s'améliore et la planéité de la surface est améliorée [7]. Par conséquent, la diffusion aux joints de grains, les défauts du réseau et les défauts électroniques dans les films sont considérablement réduits, augmentant ainsi la concentration et la mobilité des porteurs et réduisant la résistivité du film NZO. Comparé à l'atome Ni, le dopage de l'atome Mo peut réduire efficacement la résistivité des films MZO et MNZO et améliorer leur mobilité et leur concentration des porteurs. L'amélioration de la conductivité électrique pour l'échantillon dopé Ni par rapport au ZnO non dopé due au dopage est compréhensible, car certains atomes de Zn créent des états près du bas de la bande conductrice. Cet ajout d'états de bande de conduction accueillera plus d'électrons de conduction et donc réduisant la résistivité électrique [12]. Le même comportement a été observé par d'autres chercheurs [7][12]. Pour la haute valeur de la conductivité du film MZO par rapport au film NZO est que Mo^{+6} peut fournir plus d'électrons libres que Ni^{+3} , améliorant ainsi considérablement la concentration des porteurs. Ce qui est confirmé, c'est que les états de valence des ions Mo^{+6} et Zn^{+2} sont assez différents, chaque atome de Mo dopé peut apporter quatre électrons libres au réseau de ZnO. Même une petite quantité de dopage Mo peut fournir

suffisamment de porteurs libres au réseau de ZnO, ce qui peut améliorer efficacement la conductivité des films minces de ZnO et réduire l'effet de diffusion des ions d'impuretés [16]. De plus, le rayon atomique de Mo^{+6} (0.059 nm) est inférieur à celui de Zn^{+2} (0.075 nm), ce qui facilite le dopage au Mo. Par conséquent, l'atome de Mo est considéré comme l'un des dopants potentiels pour améliorer la conductivité des couches minces de ZnO. Li [21], Jia [22] et [16] ont étudié l'effet du dopage Mo sur les propriétés physiques du ZnO. Ces résultats ont montré que MZO est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite plus large et une conductivité plus élevée. Pour le co-dopage Ni/Mo, la conductivité électrique a augmenté de manière significative avec l'ajoute de Mo au film NZO est du probablement à l'augmentation de la concentration en porteurs. Cependant, l'augmentation de la concentration d'atomes co-dopés améliore la diffusion des impuretés dans le film MNZO c'est la raison principale de la valeur élevée de la conductivité obtenue dans ce travail par rapport aux autres couche déposées par spray pyrolyse. Donc, le dopage avec l'atome Mo peut augmenter efficacement la conductivité électrique des films ZnO et NZO et leur concentration des porteurs.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats trouvés à base des films d'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopés 3%Ni et/ou 3%Mo élaborées par la technique spray pyrolyse, après nous avons caractérisés ces films sur le plan structural, optique et électrique. L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces déposées ont une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle suivant le plan (002). La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre que la couche dopée à 3%Ni présente la taille des cristallites la plus grande (22.0503 nm) montre ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres films élaborés. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont transparence élevée d'une valeur de 85.57 % pour le film co-dopé avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible pour les films de ZnO, NZO et MNZO. La caractérisation électrique montre que le co-dopage améliore la conductivité électrique (de $17.523 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour le film MNZO par rapport ZnO pur $8.34 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$).

III.7. Références du chapitre III

- [1] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, Investigating the effect of Mo doping on properties of n-type ZnO films, The International Conference of Advanced Technology in Electronic and Electrical Engineering (ICATEEE'22), 26 – 27 November 2022, M'sila, Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04
- [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 Darenfad, 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 Darenfad, 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.
- [5] Maksym Buryi, Vladimir Babin, Anna Artemenko, Zdenek Remes, Katerina Decka, Júlia Micova, Hydrothermally grown ZnO:Monanorods exposed to X-ray: Luminescence and charge trapping phenomena, Applied Surface Science, Vol. 585, (2022), pp. 152682.
- [6] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnONanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications, Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.
- [7] Noubel Guermat, Warda Darenfad, 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.
- [8] Lolly Maria Jose, Susmi Anna Thomas, ArunAravind, Yuan-Ron Ma, Sujit Anil Kadam, Effect of Ni doping on the adsorption and visible light photocatalytic activity of ZnO hexagonal nanorods, Inorganic Chemistry Communications 147 (2023) 110208.

- [9] Guifeng Chen, Xiaoli Zhao, Hui Zhang, Feifei Liu, Yong Wang, Haitao Wang, Jianbo Gao, Yanmin Zhao, Wei Li, Junguang Tao, Effect of growth rate on the structure and physical properties of Mo doped ZnO films, *Superlattices and Microstructures* 99 (2016) 175-181.
- [10] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study, *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [11] Zehira Belamri, Warda Darenfad, Noubel Guermat, Impact of Annealing Temperature on Surface Reactivity of ZnO Nanostructured Thin Films Deposited on Aluminum Substrate, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 02026.
- [12] M. Younus Ali, M.K.R. Khan, A.M.M. Tanveer Karim, M. Mozibur Rahman, M. Kamruzzaman, Effect of Ni doping on structure, morphology and opto-transport properties of spray pyrolysed ZnO nano-fiber, *Heliyon* 6 (2020) e03588.
- [13] Barikara Shivaraj, M.C. Prabhakara, H.S. Bhojya Naik, E. Indrajith Naik, R. Viswanath, M. Shashank, B.E. Kumara Swamy, Optical, bio-sensing, and antibacterial studies on Ni-doped ZnO nanorods, fabricated by chemical co-precipitation method, *Inorganic Chemistry Communications* 134 (2021) 109049.
- [14] Lolly Maria Jose, Susmi Anna Thomas, Arun Aravind, Yuan-Ron Ma, Sujit Anil Kadam, Effect of Ni doping on the adsorption and visible light photocatalytic activity of ZnO hexagonal nanorods, *Inorganic Chemistry Communications* 147 (2023) 110208.
- [15] Sreenivasulu Reddy Tirumalareddygari, Phaneendra Reddy Guddeti, K.T. Ramakrishna Reddy, A critical study of the optical and electrical properties of transparent and conductive Mo-doped ZnO films by adjustment of Mo concentration, *Applied Surface Science* 458 (2018) 333–343.
- [16] Zhaoyang Li, Jiwen Li, Mei Xiong, Jinkun Lei, Yiyi Chen, Shengkang Zhang, Effects of Mo single-doping and Mo-Al co-doping on ZnO transparent conductive films, *Applied Surface Science* 584 (2022) 152588.
- [17] Amina Zamouri, Étude l'effet de Molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l'application photovoltaïque, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2022.

[18] Chihab Meftah , Salah Eddine Meftah, Étude comparative des effets des dopants Al, Ni et Mo sur les propriétés optoélectroniques des poly-cristallines de ZnO, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2022.

[19] Abdenour Elbar, SalaheddineMailbi, Étude comparative des effets de dopage et co-dopages (Mg, Mn, F) sur les propriétés optoélectroniques des nanostructures de ZnO, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2021.

[20] Hala Chebabhi, AchouakMahroug, Étude de l'effet de la température de dépôt sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de ZnOco-dopées F, Co et Mg, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2021.

[21] Z. Li, J. Li, J. Lei, M. Xiong, N. Wang, S. Zhang, First-principles study of structure, electrical and optical properties of Al and Mo co-doped ZnO, Vacuum 186 (2021) 110062.

[22] X. Jia, Q. Huo, C. Zhao, Effect of Mo dopingconcentration on the physical properties of ZnO studied by first principles, ActaPhysicaSinica 66 (2017) 067401.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couchesminces d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la technique spray pyrolyse afin d'étudierl'effet du dopage en Nickel (NZO) et en Molybdène (MZO) et du co-dopage en Nickel/Molybdène (NMZO) sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparé nos films à base de ZnO à partir de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Le Nickel à partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le Molybdène à partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un temps de dépôt égal à 15 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 17 cm et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Le taux de dopage (%Ni et %Mo) et de co-dopage (%Ni/%Mo) fixé dans ce travail égal à 3%.

Les résultats essentiels obtenus à partir de cette étude pour nos films élaborés et caractérisés par différentes techniques sont :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montrent que tous les films élaborés présentent sept (7) pics de diffraction situés à 30.83° , 34.16° , 35.89° , 47.30° , 56.43° , 62.40° et 67.38° sont assignés au plans (100), (002), (101), (102), (112), (103) et (200), respectivement. De plus, les couches élaborées sont polycristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite avec uneorientation préférentielle (002).
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches élaborées. Les échantillons déposés ont présenté une bonne transmittance avec une grande valeur de 85.57% pour le film co-dopé (NMZO). De plus, des franges d'interférence obtenus dans le domaine du visible pour les films ZnO non dopé, ZnO:3%Ni et ZnO:3%Ni:3%Mo. Autrement dit, les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de de 3.25 jusqu'à 3.41 eV avec une large bande interdite pour le film MZO (3.41 eV). Les valeurs de l'indice de réfraction et laporosité sont fortement liée au gap optique.
- ✚ L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité électrique après dopage au Ni et/ou Mo avec une grande valeur obtenu dans ce travail pour le film ZnO:3%Ni:3%Mo égale à $17.523 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Après les résultats trouvés dans cette étude on peut conclure que la condition optimale est obtenue pour le film co-dopé (NMZO), qui peut être utilisé pour fabriquer un électrode transparent conducteur dans la cellule solaire en couche mince.

Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques de nos films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (la source de précurseur, la molarité, le taux de dopage, le temps du dépôt, la technique d'élaboration,...).

Conclusion générale