

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

FACULTÉ : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : ELECTRONIQUE

N° : 2021/ INST/02



DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE : Électronique

OPTION : Instrumentation

Mémoire présenté pour l'obtention du
diplôme de Master Académique

Intitulé

**Étude comparative des effets de dopage et co-dopages (Mg, Mn, F)
sur les propriétés optoélectroniques des nanostructures de ZnO**

Présentée par :

Abdenour ELBAR et Salah Eddine MAILBI

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Etablissement	Qualité
Dr. Miloud BENTOUMI	Université de M'sila	Président
Dr. Noubel GUERMAT	Université de M'sila	Encadreur
Dr. Haddi BAKHTI	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de dopage (3%Mg) et co-dopages (3%Mg/1%Mn) et (3%Mg/1%Mn/6%F) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la méthode spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et les quatre pointes) montre que nos films sont polycristallines d'une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) situé autour de l'angle 34.16° . La valeur de la transmittance moyenne autour de 85.99% dans le domaine du visible. Les valeurs du gap optique sont dans la gamme de 2.27 -3.31 eV. L'analyse électrique montre que la conductivité électrique augmente avec le dopage 3%Mg ($5.04 (\Omega.cm)^{-1}$) et le co-dopage 3%Mg/1%Mn/6%F ($8.33 (\Omega.cm)^{-1}$) par rapport à la couche mine de ZnO pur ($0.27 (\Omega.cm)^{-1}$) avec une diminution de σ pour le film ZnO/3%Mg/1%Mn ($2.51 (\Omega.cm)^{-1}$) par rapport les films dopé et co-dopé. Suivant les résultats obtenus on peut l'utilisé le film co-dopé 3%Mg/1%Mn/6%F comme électrode transparent dans les cellules solaire à couche mince.

Mots clés : Couche mince, ZnO, %Mg/%Mn/%F, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité.

Abstract

In this work, we studied the influence of doping (3% Mg) and co-doping (3% Mg / 1% Mn) and (3% Mg / 1% Mn / 6% F) on structural, optical properties and electrical thin films based on Zinc Oxide (ZnO) deposited by the spray pyrolysis method. The results obtained during the various characterizations carried out (DRX, UV-Visible and the four tips) show that our films are polycrystalline with a hexagonal Wurtzite-type structure with a preferential orientation (002) located around the angle 34.16 °. The value of the average transmittance is around 85.99% in the visible range. The values of the optical gap are in the range of 2.27 -3.31 eV. Electrical analysis shows that the electrical conductivity increases with 3% Mg (5.04 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ doping and 3% Mg / 1% Mn / 6% F (8.33 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ co-doping) compared to the mine layer of pure ZnO (0.27 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹) with a decrease in σ for the ZnO film / 3% Mg / 1% Mn (2.51 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹) compared to doped and co-doped films Depending on the results obtained, the 3% Mg / 1% Mn / 6% F co-doped film can be used as a transparent electrode in thin-film solar cells.

Key words: Thin film, ZnO, % Mg /% Mn /% F, Spray pyrolysis, DRX, Transmittance, Conductivity.

ملخص

درسنا في هذا العمل تأثير تعاطي المنشطات (3%Mg) والمنشطات المشتركة (3%Mg/1%Mn) و (3%Mg/1%Mn/6%F) على الخواص التركيبية والبصرية والنحافة الكهربائية. الأفلام المعتمدة على أكسيد الزنك (ZnO) المترسبة بطريقة الانحلال الحراري بالرش. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التوصيفات المختلفة التي تم إجراؤها (DRX و UV-Visible والنصائح الأربعة) أن أفلامنا متعددة البلورات مع هيكل سداسي من نوع Wurtzite مع اتجاه تفضيلي (002) يقع حول الزاوية 34.16 درجة. تبلغ قيمة متوسط النفاذية حوالي 85.99% في النطاق المرئي. تتراوح قيم الفجوة الضوئية بين 2.27-3.31 فولت. أظهر التحليل الكهربائي أن الموصلية الكهربائية تزداد بنسبة 1- (5.04 (Ω.cm) 3Mg % منشطات و 3 / 1 % Mg / Mn انخفاض في σ لفيلم 3 / 1 % ZnO / 1 % Mg / 1 (2.51 (Ω.cm) -1) مقارنة بالأفلام المخدرة والمشاركة اعتمادًا على النتائج التي تم الحصول عليها ، يمكن استخدام الفيلم المخدر 3 Mg/1%Mn/6%F كقطب كهربائي شفاف في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.

، النفاذية ، DRX، رذاذ الانحلال الحراري ، F / % Mn / % Mg ، ZnO الكلمات المفتاحية: غشاء رقيق ، الموصلية.

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant, qui nous a accordé ses bénédictions visibles et cachées, nous a donné patience, volonté et courage pour surmonter les difficultés auxquelles nous sommes confrontés et nous a aidés à accomplir ce mémoire.

Nous remercions notre superviseur, Dr. Noubel GUERMAT de l'Université de M'sila, de nous avoir suggéré ce sujet et de nous avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et de sa disponibilité permanente. Il a toujours été prêt à nous fournir de précieux conseils.

Nous tenons également à remercier chaleureusement les membres du jury de l'Université de M'sila le précédent Dr. Miloud BENTOUMI et l'examineur Dr. Haddi BAKHTI HADDI pour leur acceptation de l'évaluation de ce travail.

Nous remercions également les professeurs qui nous ont enseigné de tout cœur et nous remercions le personnel administratif pour les installations et les instructions qu'ils nous ont fournies.

Dédicace

Je veux dédier cette note à ce que j'ai de plus précieux au monde, ce sont mon père et ma mère qui m'a donné force et soutien matériel et moral tout au long de mon parcours universitaire.

Je le dédie aussi à mon frère et mes sœurs que j'aime, à mes tantes qui m'encouragent toujours et à mes cousins Mourad et Khalil et Ayoub et à toute la famille ELBAR qui s'intéresse à la science.

Je le dédie également à tous ceux qui m'aiment et à mes amis, en particulier Bachir BOUHARRAG, qui Il avait un grand rôle dans mon parcours universitaire.

Abdenour ELBAR

Dédicace

je voudrais dédier ce travail :

*A mes chers parents pour leurs encouragements et leur soutien
tout au long de mes études de l'école primaire à l'université*

A mes frères et soeurs

A toute la famille Mailbi

A tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail de près ou de loin

A tous mes amis et ceux qui sont chers à mon coeur

Salah Eddine MAILBI

Liste des abréviations

ALE: Atomic Layer Epitaxy : ,Atomic Layer Epitaxy

BC : bande conduction : ,bande conduction

BV : la bande de valence

CVD: dépôt en phase vapeur chimique: ,Dépôt en phase vapeur chimique ,Chemical Vapor Deposition : ,Chemical Vapor Deposition : ,Chemical Vapor Deposition

DRX: diffraction de rayons X ,la diffraction de rayons X

MBE : Epitaxie par jets moléculaires: ,Epitaxie par jets moléculaires

PECVD : Plasma Enhanced Vapor Deposition

PLD : Pulsed Laser Deposition: ,Pulsed Laser Deposition

PVD: Physical Vapor Deposition ,Physical Vapor Deposition

TCO : Transparent Conductive Oxide

UHV: Ultra-High-Vacuum

UV : ultraviolet

ZnO: L 'oxyde de Zinc ,Oxyde de zinc

Liste des symboles

Φ_0 : l'intensité de la lumière incidente à la surface

Φ_A : l'intensité de la lumière absorbée

Φ_R : l'intensité de la lumière qui est réfléchie

Φ_T : l'intensité de la lumière transmise

A : absorbance ou facteur d'absorption

α_0^* : rayon de Bohr effectif du matériau.

d : Epaisseur du film considéré: ,épaisseur du film

D : Les tailles de cristallites: ,la taille des grains

E_g : gap optique

E_U Energie d'Urbach

F : Fluor

F_m : facteur de mérite

h : la constante de Planck

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

J : La densité de courant

k Voir: ,Coefficient d'extinction

m^* : la effective de l'électron dans le matériau charge

Mg : Magnésium

Mn : Manganèse

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

R_s : 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

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

ϵ_0 : la permittivité du vide

ϵ_r : la permittivité relative du matériau

θ : 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 : conductivité électrique.

Table des matières

Contenu

LISTE DES FIGURES.....	I
LISTE DES TABLEAUX	III
Introduction générale.....	1
<u>I.1.</u> Introduction	4
I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (OTCs) :.....	4
I.2.1. Définition :	4
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
I.2.3.2. Les propriétés électriques	8
I.2.4. Applications des TCOs	11
I.3. Description sur les couches minces	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	12
a. La condensation	13
b. La nucléation.....	13
c. La coalescence.....	14
d. La croissance	14
I.3.3. Techniques de dépôt des couches minces	15
I.3.3.1. Les méthodes physiques	16
I.3.3.2. Les méthodes chimiques	19
I.4. Oxyde de zinc (ZnO).....	20
I.4.1. Les propriétés du ZnO.....	20
I.4.1.1. Propriétés structurales.....	20
I.4.1.2. Propriétés électriques.....	21
I.4.1.3. Propriétés optiques.....	22
I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc	23
I.4.2.a. Dopage de type n.....	25
I.4.2.b. Dopage de type p	25
I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc	25

I.4.3.1. Intérêt technologique de ZnO :	25
I.4.3.2. Application aux photopiles solaires :	26
I.4.3.3. Utilisation de poudre de ZnO :	27
I.5. Conclusion	27
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.....	39
II.3.1 Caractérisations structurales	39
II.3.1.1 Diffraction de rayons X :	39
II.3.2 Caractérisations optiques	42
II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible	42
II.3.2.2. Les spectres de transmittance	43
II.3.3. Caractérisation électrique.....	46
II.3.3.1. Mesure par quatre pointes	47
II.4. Conclusion.....	48
III.1. Introduction	49
III.2. Vitesse de croissance.....	49
III.3. Caractérisation structurelles	50
a-Taille des cristallites	51
III.4. Caractérisation optiques	52
a-Détermination d'énergie de Gap optique E_g	54
b-Energie d'Urbach (déordre).....	55
c-Détermination de l'indice de réfraction et la porosité	56
d-Détermination de la porosité.....	57
III.5. Caractérisation électriques	58
III.6. Conclusion	58

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1.14 µm d'épaisseur [7].....	8
Figure I. 2: Quelques Applications des TCO[13].....	12
Figure I. 3: Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [15].	13
Figure I. 4: Schéma des mécanismes de nucléations homogène et hétérogène [17]	14
Figure I. 5 : schéma qui représente la coalescence [19]	14
Figure I.6 : Les différents modes de croissance des couches minces :(a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte [20].	15
Figure I.7 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [21].	15
Figure I.8 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [25]	17
Figure I.9 :Principe de l'évaporation thermique [27].	17
Figure I.10 : schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	19
Figure I. 11: La structure cristallographique du ZnO de type Wurtzite avec les paramètres de maille : a = 3.250 et c = 5.207 [29].	20
Figure I. 12: Transmission, réflexion, et absorption mesurée en fonction de la longueur d'onde pour ZnO [35].	23
Figure I. 13: Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV [37].....	24
Figure I.14 : Coupe d'une photopile solaire [12].	26
Figure II. 1: Image de Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	33
Figure II. 2: Image de Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	33
Figure II. 3: Image de NH ₄ F	34
Figure II. 4: Image de MnSO ₄	34
Figure II.5 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse [1]	36
Figure II. 6: Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film[1]	38
Figure II. 7: Géométrie (θ-2θ) pour la diffraction des rayons X [2].	39
Figure II. 8: Schéma d'un diffractomètre. [2]	40
Figure II. 9: diffractomètre de type (D8 ADVANCE) [2].	41
Figure II. 10: Spectre de diffraction des rayons X du film ZnO/3%Mg.	41
Figure II. 11: Représentation schématique du spectrophotomètre [03].	43
Figure II. 12: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO déposé par spray ultrasonique. [4].	44

Figure II. 13: 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. [4].	45
Figure II. 14: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [06].	46
Figure II. 15: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln \alpha$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de CZTS. [7]	46
Figure II. 16: Méthode des quatre pointes. [8]	47
Figure III. 1: Spectres de diffraction des rayons X des films ZnO pur, ZnO/3% Mg, ZnO/3% Mg/1%Mn et ZnO/3% Mg/1%Mn/6%F.	50
Figure III. 2: Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO pour différents taux de dopage de Mg, Mn et F.	52
Figure III. 3: Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films.	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Facteur de qualité σ / A pour quelques TCOs[3].....	5
Tableau I. 2: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de l'oxyde de zinc [29]21	
Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques de ZnO [29].....	22
Tableau I. 4: Quelques propriétés optiques de ZnO [36].....	23
Tableau III. 1: Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage et co-dopages (0%, 3%Mg, 3%Mg/3%Mn et 3%Mg/3%Mn/6%F).....	49
Tableau III. 2: Paramètres de structure des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage et co-dopages (0%, 3%Mg, 3%Mg/3%Mn et 3%Mg/3%Mn/6%F).....	51
Tableau III. 3: Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO en fonction de pourcentages de dopage et co-dopages (0%, 3%Mg, 3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F).....	53
Tableau III. 4: Valeurs de gap optique (E_g) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopages.....	54
Tableau III. 5: Valeurs de l'énergie d'Urbach (EU) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopages.....	55
Tableau III. 6: Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopages.....	56
Tableau III. 7: Les valeurs de la porosité des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopages.....	57
Tableau III. 8: Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages.....	58

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les études portées sur les semi-conducteurs à base des oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface, etc [1-3]. Un bon oxyde transparent et conducteur est défini par sa forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxide) les plus connus sont les Oxydes de Zinc, de Cadmium, d'Etain, d'Indium et de Gallium. Parmi ces oxydes transparents et conducteurs on intéresse dans ce travail à l'oxyde de zinc (sa formule chimique ZnO) avec ces propriétés physiques et chimiques peuvent être efficacement adaptées avec un élément de dopant pour une plus large gamme d'applications possibles. Ces dernières années [4], les chercheurs ont accordé une attention considérable au dopage d'une large gamme d'éléments (Ni, Fe, Mn, Ag, Cu, Al, La, Ce, etc) avec le ZnO. La sélection de l'élément dopant vise à améliorer les propriétés de ZnO pour une application particulière dans l'industrie optoélectronique tels que les écrans de téléphones portables ou de télévisions. Suivant la littérature, les propriétés de luminescence améliorée des couches minces de ZnO dopés avec l'indium (In) et le gallium (Ga). Cependant, ces dopants présentent des inconvénients importants tels que leur prix élevé et leur toxicité par rapport à d'autres métaux de transition comme le Mg, le Mn et le F. De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour déposer des films minces de ZnO avec des dopants tels que : Mg, Mn et F sur des substrats de verre ordinaire comme la méthode de sol-gel [5-6], la technique d'évaporation thermique [7], le dépôt laser pulsé [8], le dépôt à vapeur chimique (CVD : chemical vapor deposition) [9] et le spray pyrolyse [10-12]. Par rapport à d'autres techniques de dépôt, la technique de spray pyrolyse a été utilisée pour déposer des matériaux transparents et conducteurs pour les cellules solaires. Cette technique présente plusieurs avantages: elle peut être réalisée à haute surface; facilité de la manipulation des précurseurs avec le spray; c'est une technique simple et économique (peu coûteuse). L'objectif de cette étude est d'étudier les propriétés structurelles, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopée Mg et co-dopées Mg/Mn et Mg/Mn/F en tant que conducteurs électroniques transparents et de comparer leurs performances optoélectroniques avec celles obtenues

dans la littérature dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité structurale, optique et électrique.

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

- ✚ Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons effectué une étude bibliographique sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs (TCO) en général. Dans un premier temps, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, nous avons également cité quelques domaines d'applications des oxydes transparents et conducteurs tels que: les écrans plats et les cellules solaires, etc. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) qui fait l'objet de ce travail
- ✚ Le deuxième chapitre présent la technique de dépôt spray par lequel les couches minces de l'oxyde de zinc dopée Mg et co-dopées Mg/Mn et Mg/Mn/F ont été réalisées, nous reviendrons plus en détail sur son principe, les méthodes de caractérisation de ces couches minces seront également exposées.
- ✚ Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de caractérisation obtenus à partir des caractérisations structurale, optique et électrique, faite sur nos films ainsi qu'une interprétation des différents résultats.
- ✚ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

Bibliographiques

- [1] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, pp. 347 – 352, 2020.
- [2] X. Xu , Z.Qi P.Wang , H. Ming , J. Xu , H. Liu , C. Shi , G. Lu and W. Ge , “Formation mechanism of Zn₂SiO₄ crystal and amorphous SiO₂ in ZnO/Si system”, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 15, pp. 607–613, 2003.
- [3] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, pp. 6001-6005, 2019.[http://doi.org/10.21272/jnep.11\(6\).06001](http://doi.org/10.21272/jnep.11(6).06001)
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, pp. 129134, 2021.
- [5] P.K. Shishodia Dhruvashi, “Effect of cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, Vol. 612, pp. 55–60, 2016.
- [6] X.L. Zhang , K.S. Hui , F. Bin , K.N. Hui , L. Li , Y.R. Cho , R.S. Mane , W. Zhou , “Effect of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of Al–Ni co-doped ZnO thin films prepared using a sol-gel method”, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 261 pp. 149–155, 2015.
- [7] S.H. Chiu, J.C.A. Huang, “Chemical bath deposition of ZnO and Ni doped ZnO nanorod”, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 358, pp. 2453–2457, 2012.
- [8] X. Wang, L. Zhu, L. Zhang, J. Jiang, Z. Yang, Z. Yea, B. He, “Properties of Ni doped and Ni–Ga co-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 509, pp. 3282–3285, 2011.
- [9] Z.S. Min, Y.H. Lei, L.L. Sheng, C.X. Liang, L.S. Yun, H.Y. Ming, Y.R. Jian, L. Ning, “Magnetic Properties of Ni-doped ZnO Nanocombs by CVD Approach”, *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 5, pp. 1284–1288, 2010.
- [10] S. Yılmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, J. Cullen, R.K. Chellappan, “Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 525, pp. 72–76, 2012.
- [11] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, pp. 6001-6005, 2019.
- [12] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO₂ prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04.

Chapitre I

I.1. Introduction :

Le développement de la technologie, notamment dans les modules chimiques, a permis de distinguer un groupe de matériaux qui partagent certaines propriétés, et ces matériaux sont symbolisés par TCO (TCO : Transparent Conductive Oxide) car ces derniers sont à la fois transparents et conducteurs et cela les rend intéressants pour les chercheurs en raison : de à leurs diverses utilisations telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz et les écrans d'affichage.

Dans ce chapitre nous commençons par une étude bibliographique sur les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO), 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 et conducteurs (OTCs) :

I.2.1. Définition :

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [1]. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents et conducteurs (TCO). Ces TCOs possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCOs fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCOs conducteurs. De plus, le gap élevé des TCOs ($\sim 3 - 4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCOs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour l'application dans les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [2] qui est l'objectif de notre étude.

I.2.2. Critères de choix des oxydes transparent et conducteurs

Le facteur de qualité Q (appelé aussi facteur de mérite Fm) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport de la conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A .

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

Où

σ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$] conductivité électrique.

A [cm^{-1}] coefficient d'absorption

r [Ω_{sq}] résistance carré

T [%] transmission totale dans le visible.

R [%] réflexion totale dans le visible.

d [cm] épaisseur du film

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].

La diversité des TCOs et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle important dans le choix des TCOs [2].

I.2.3. Propriétés électriques et optiques des TCO

I.2.3.1. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques principales d'un matériau sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes sont 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

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Φ_T "l'intensité de la lumière transmise") et l'intensité de la lumière incidente à la surface (Φ_0 "l'intensité de la lumière incidente à la surface") à travers le matériau considéré [4].

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \text{ et } T\% = 100.T \dots\dots\dots (I.2)$$

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 "l'intensité de la lumière qui est réfléchi") par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0) [4].

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

c. Facteur d'absorption

L'absorbance optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (Φ_A "l'intensité de la lumière absorbée") et l'intensité lumineuse incidente (Φ_0) [4].

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \text{ et } A\% = 100.A \dots\dots\dots (I.4)$$

La conservation de flux est donnée par la relation suivante :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \dots\dots\dots (I.5)$$

En divisant la relation (I.4) par Φ_0 , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \dots\dots\dots (I.6)$$

d. Coefficient d'absorption (α)

Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation de Berr-Lambert [4] :

$$T=(1-R).e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (I.7)$$

Où :

T : Coefficient de transmission. (%)

R : Coefficient de réflexion. (%)

d : Epaisseur du film considéré. (nm)

α : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde λ . (nm)

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 [4].

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (I.8)$$

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO₂:F, est représenté sur la figure I.1 par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [5]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [6].

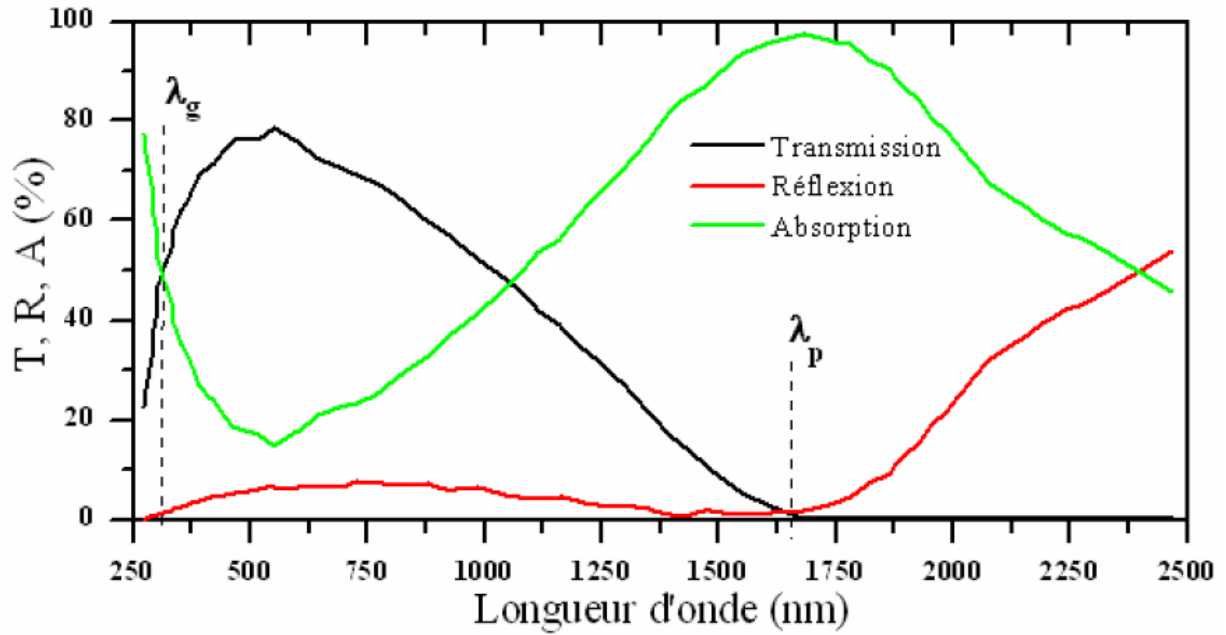


Figure I. 1: Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 μm d'épaisseur [7]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma:

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \dots\dots\dots (I.9)$$

où c : est la célérité de la lumière ($m \cdot s^{-1}$)

I.2.3.2. Les propriétés électriques

I.2.3.2.1. La conductivité :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité (σ) s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en cm^{-3} de la mobilité μ de ces charges en $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$ et de la

charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.10). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.cm$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots (I.10)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCOs est la résistance surfacique (R_s) définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation [11]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (I.11)$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_o apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :

$\rho_{SnO_2} \approx 10^{-2} \Omega.cm$ et $\rho_{In_2O_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega.cm$ [8]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zuger [9] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [10].

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 peut être dopé par du molybdène pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le Titane. 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'Etain donnant l'oxyde d'Indium dopé Etain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'Etain. Le dopage de l'oxyde de Zinc (ZnO) est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In,etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni, etc [11].

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 du ZnO et Ni-Co avec ZnO.

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au Fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂. 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 semi-conducteurs.

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC 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 [11].

b. Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCOs tels que le SnO₂ 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 différents dopages : ZnO:N, ZnO:Al-N et SnO₂:Sbetc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente [11].

c. Mobilité (μ)

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité (μ). Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée

directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée n_c . En dessous de n_c , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott défini selon la relation suivante [11]:

$$n_c^{1/2} \cdot a_0^* \approx 0.25 \dots\dots\dots (I.12)$$

Où : a_0^* : rayon de Bohr effectif du matériau. (Å)

Ce rayon s'exprime selon la relation suivante :

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi \cdot q^2 m^*} \dots\dots\dots (I.13)$$

Avec : h : la constante de Planck (m^2kg/s)

ϵ_0 : la permittivité du vide

ϵ_r : la permittivité relative du matériau

q : la charge électrique élémentaire de l'électron (C)

m^* : la effective de l'électron dans le matériau charge [11] (C)

I.2.4. Applications des TCOs

Les propriétés des matériaux de TCO en ont fait des éléments importants utilisés dans de nombreux domaines (voir la figure I.2). Nous citerons quelques applications qui dépendent de ces matériaux [12] :

- Ecrans plats.
- Fenêtres antigel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électro-chromiques.
- Ecrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires.



Figure I. 2: Quelques Applications des TCO[13]

I.3. Description sur les couches minces

I.3.1. Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

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

Trois étapes peuvent être considérées dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- a- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- b- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- c- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi.

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide se fait principalement en quatre temps [14].

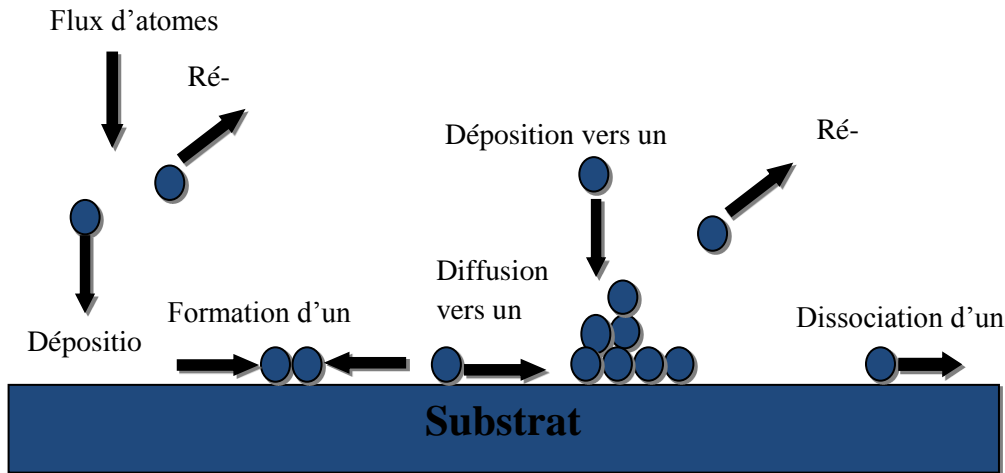


Figure I. 3: Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [15].

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 (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms 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 [16].

b. La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques [16].

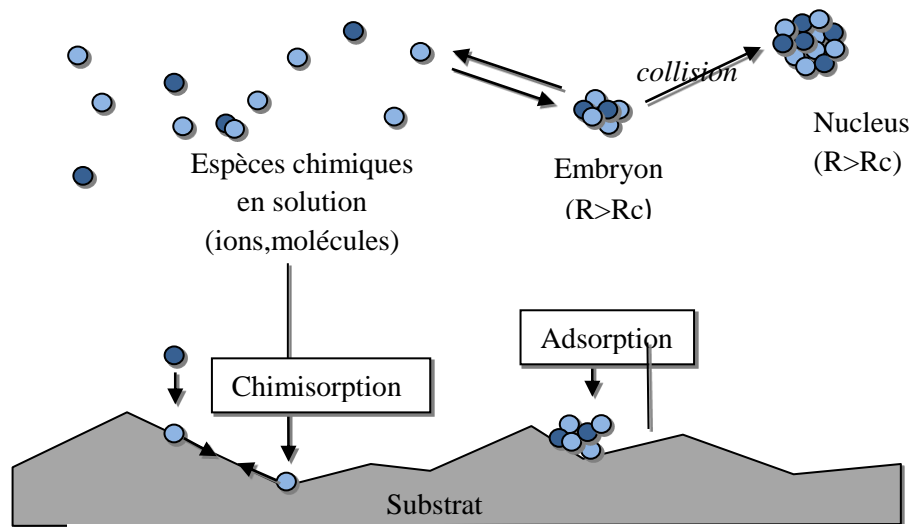


Figure I. 4: Schéma des mécanismes de nucléations homogène et hétérogène [17]

c. La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables à la croissance des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres [16].

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [18].

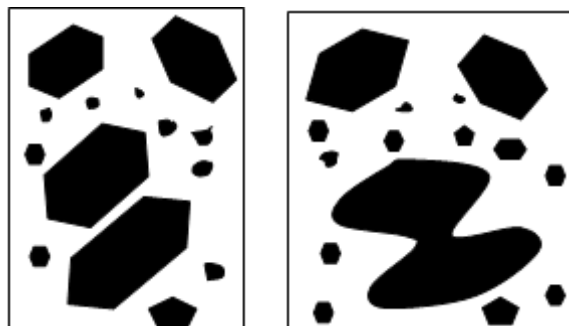


Figure I. 5 : schéma qui représente la coalescence [19]

d. La croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La

croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat [16].

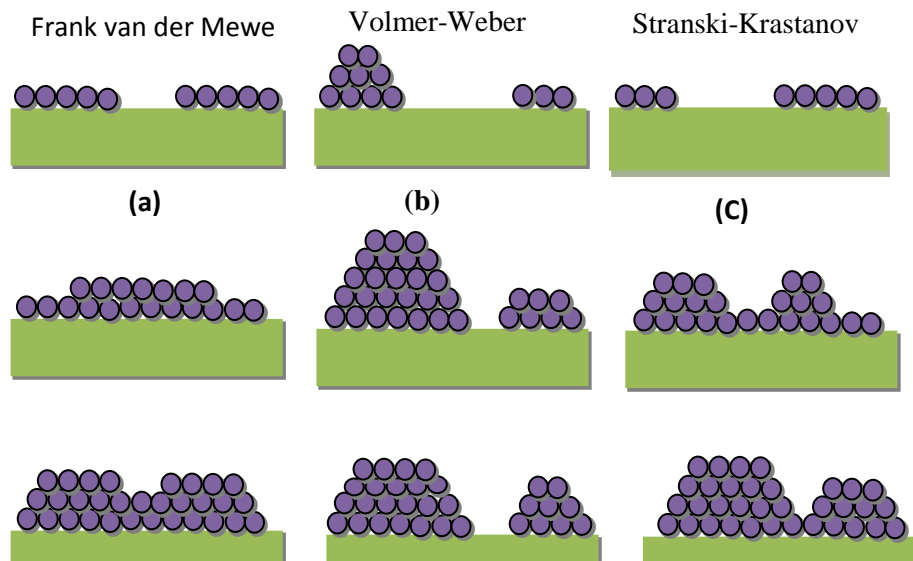


Figure I.6 : Les différents modes de croissance des couches minces :(a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte [20].

I.3.3. 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.

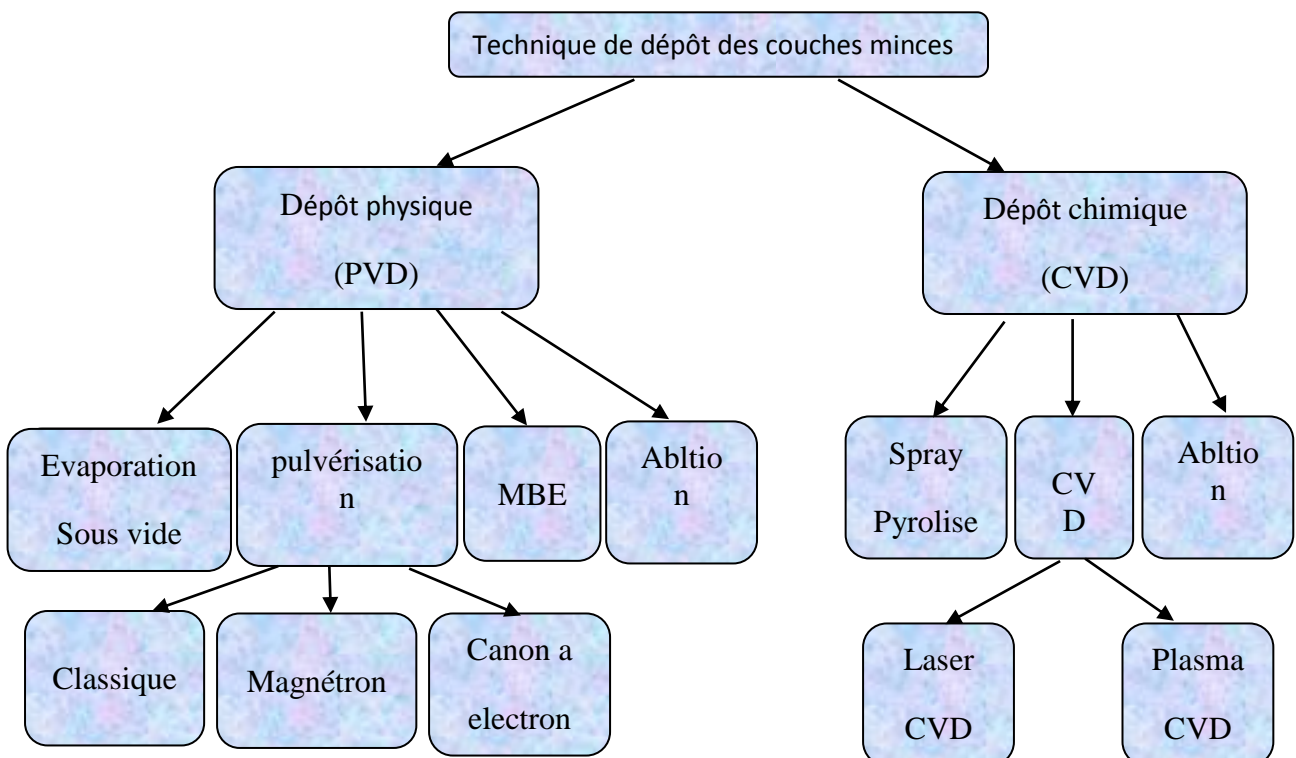


Figure I.7 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [21].

I.3.3.1. Les méthodes physiques

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (PVD : Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et l'épitaxie à couche atomique (ALE : Atomic Layer Epitaxy), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs [22].

a. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince.

Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. 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 [23].

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

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure I.8 ci-dessous. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de

puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV [24].

Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [25].

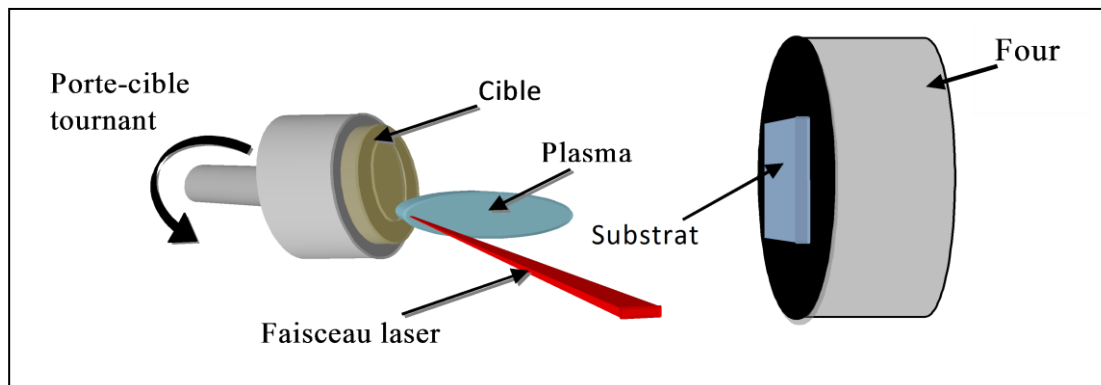


Figure I.8 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [25]

c. Évaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (voir la figure I.9). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [26]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [26].

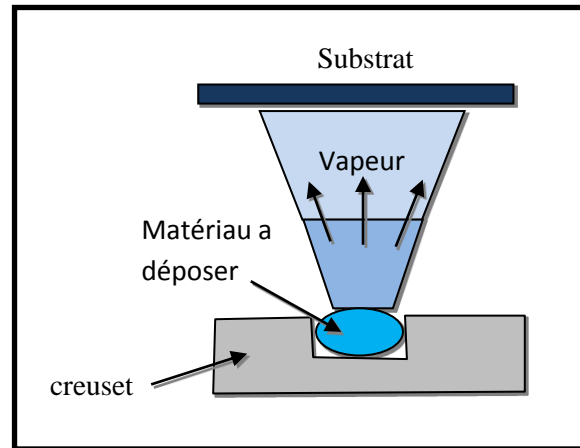


Figure I. 9 :Principe de l'évaporation thermique [27]

d. 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 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 Knudsen) 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 [28].

I.3.3.2. Les méthodes chimiques

a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans l'enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle CVD plasma ou (PECVD : Plasma Enhanced Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques.

Les avantages de ce procédé sont la facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, et la bonne qualité des couches. Cependant, elles sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD [28].

b. Dépôt par spray

Cette technique est une méthode chimique il s'est développé 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 [28].

De plus, le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

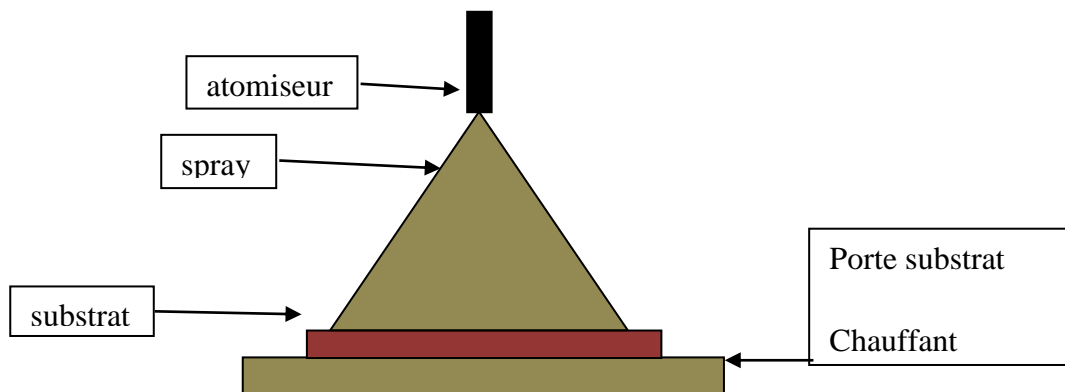


Figure I.10 : schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.4. Oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composant font de lui un candidat idéal comme film fenêtre ou contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. [29].

I.4.1. Les propriétés du ZnO

I.4.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire de type II-VI non toxique en comparaison avec le CdS. La cristallisation de l'oxyde de zinc se fait selon le système hexagonal de structure Wurtzite comme représentée dans la figure I.11 [29].

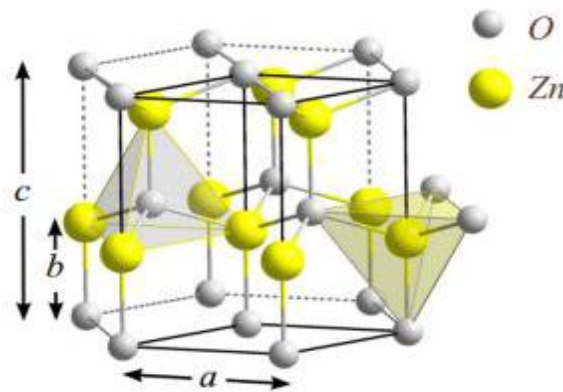


Figure I. 11: La structure cristallographique du ZnO de type Wurtzite avec les paramètres de maille : $a = 3.250$ et $c = 5.207$ [29].

Quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et entourent chaque atome de Zinc. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression et température 300 K sont $a=3.24 \text{ \AA}$ et $c=5.207 \text{ \AA}$. Le rapport de c/a est également. Dans la direction parallèle au c -axe, la distance de Zn-O est 0.1992 nm , et c'est 0.1973 nm dans toutes trois autres directions de l'arrangement tétraédrique des plus proches voisins.

Dans le tableau I.2 on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [29].

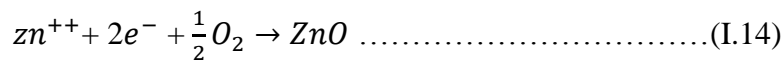
Réseau		Hexagonal, Wurtzite
Paramètre de maille		a = 3.25 Å c = 5.207 Å c/a = 1.602
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proche Voisins		Suivant l'axe c d= 1.992 Å Pour les trois autres d= 1.973 Å
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		$Zn^{2+} = 0.75 \text{ Å}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ Å}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1.31 Å O neutre = 0.66 Å $Zn^{2+} = 0.60 \text{ Å}$ $O^{2-} = 1.38 \text{ Å}$

Tableau I. 2: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de l'oxyde de zinc [29]

I.4.1.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm⁻³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm).

Une conductivité élevée ($> 5 \times 10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B0 et F) ou en combinaison [30]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.s$ [31]. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001. Le tableau I.3 résume quelques propriétés électriques de ZnO [29].

Nature de la bande interdite	Directe
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	$200 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$
Densité d'états dans BC	$3.71 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}^{-3}$
Résistivité maximale.	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques de ZnO [29].

I.4.1.3. Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dans le domaine visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. Ceci lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents et conducteurs lorsqu'il est dopé [32]. D'un autre côté, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [33].

Pour un semi-conducteur à gap direct tel que ZnO, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) pour une énergie des photons est défini par l'équation de Tauc [34]:

$(\alpha \times hv) = B (hv - E_g)^{1/2}$ Où hv est l'énergie des photons incidents, E_g est le gap optique et B est une constante.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir du coefficient de transmission, du coefficient de réflexion R (%) et de l'épaisseur d de la couche mince [34].

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \dots \dots \dots (I.15)$$

Dans la figure I.12 est représentée la transmittance optique, la réflexion, et l'absorption mesurée en fonction de la longueur d'onde (λ) pour le ZnO.

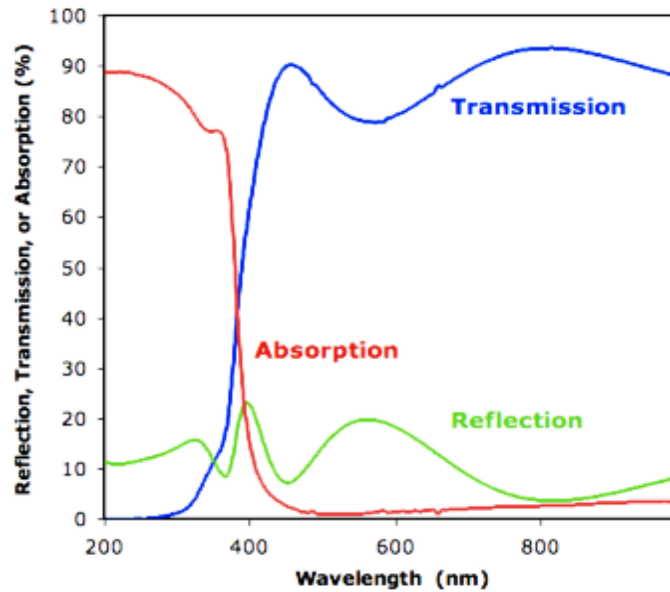


Figure I. 12: Transmission, réflexion, et absorption mesurée en fonction de la longueur d'onde pour ZnO [35].

Dans le tableau I.4 sont groupées quelques propriétés optiques de ZnO.

Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Constante diélectrique ϵ	8.7
Transmittance T (visible) 350 (°C)	80%

Tableau I. 4: Quelques propriétés optiques de ZnO [36].

I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance à partir des chercheurs pour beaucoup d'applications. 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 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 [37].

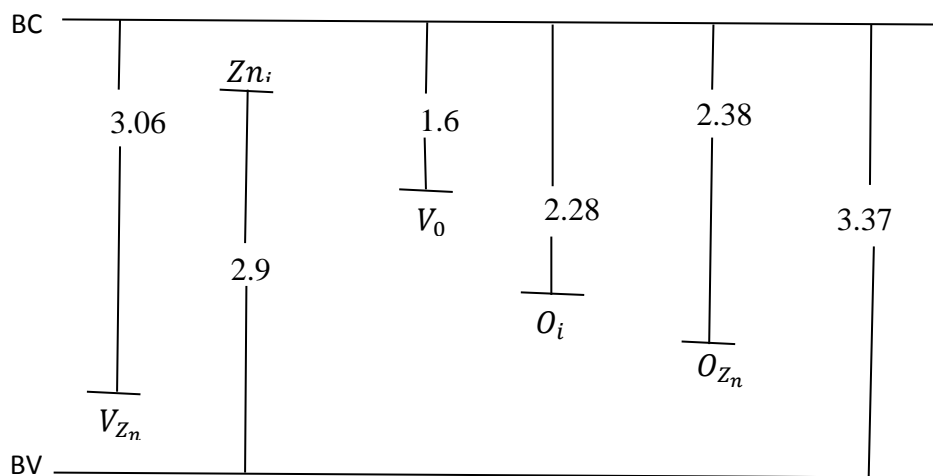


Figure I. 13: Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV [37]

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV. La figure 1.13 montre que les niveaux du type V_O , O_i et O_{Zn} sont trop profonds en énergie ($E > 1$ eV) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à V_{Zn} et Zn_i sont assez proches de la BC et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type-p et-n. Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charge au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

I.4.2.a. Dopage de type n

Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI présentant une large bande interdite de 3.37 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène V_O dans la matrice du ZnO. Il a été également suggéré que le dopage involontaire de ZnO est uniquement due à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité [38].

I.4.2.b. Dopage de type p

Le dopage du ZnO par le Cuivre (Cu) est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années [39] à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type p. Il apparaît finalement, que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type p du ZnO, appartiennent aux métaux de transition tels que V, Ni, Mn et Cu. Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat, il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du zinc (Zn^{+2}) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du zinc; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au Zinc.

I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc

I.4.3.1. Intérêt technologique de ZnO :

L'oxyde de zinc a plusieurs atouts tels que sa non toxicité, contrairement par exemple à l'Indium dans d'ITO, et ses composants sont très abondants sur terre, ce qui permet de réduire les coûts de production [12]. L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes, mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment [12].

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [40]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de ZnO peuvent être utilisés comme électrodes transparents dans

des cellules solaires [41] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [42]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [43]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [44]. Nanto et al [45] ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. De plus, selon les travaux de Mostaghfir et al [46], le ZnO est utilisé pour protéger les polymères contre la photo dégradation et augmenter leur durabilité.

I.4.3.2. Application aux photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables [12]. Le principe d'une cellule photovoltaïque réside dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. En effet, si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé, donc le milieu est transparent pour ces radiations. Dans le cas inverse, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par l'hétérojonction. L'oxyde joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collectée la transmission du signal électrique [12]. La structure de base d'une cellule solaire est présentée sur la figure I.15 :

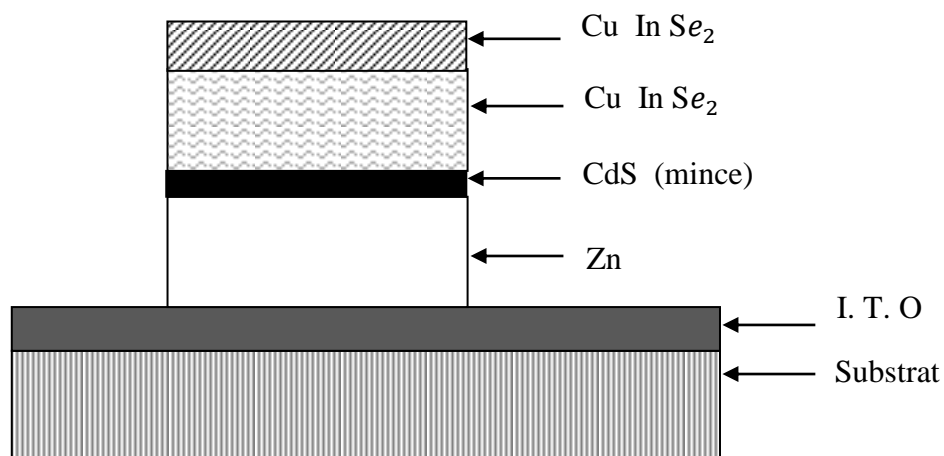


Figure I.14 : Coupe d'une photopile solaire [12].

I.4.3.3. Utilisation de poudre de ZnO :

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est largement utilisé dans l'industrie de la peinture. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché [47]. Une quantité de 20 à 30% ajoutée améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [47].

Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques, notamment dans les stations électriques à haute tension [48].

I.5. Conclusion

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

Bibliographiques

- [1] Wolfe, Daniel B., et al. "Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing." *Applied Physics Letters* 80.12: 2222-2224, (2002).
- [2] Kherchaoui née Ghomrani, Fatma-Zohra. *Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO : Al et ZnO: Al/TiO₂*. Diss. Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, 2012.
- [3] Daoudi, Kais. *Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'Indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux*. Diss. Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [4] Boulmelh, S.. *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse*. Mémoire de magister, univ. Frères Mentouri Constantin, 2015.
- [5] Elangovan, et all. "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films." *Applied surface science* 249.1-4: 183-196, (2005)..
- [6] F. J. Haug, *High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si*, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich, 2001.
- [7] Drude, Paul. "Zur elektronentheorie der metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte." *Annalen der physik* 308.11: 369-402, (1900)..
- [8] E. Savarimuthu, K. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan and C. a. J. M. Sanjeeviraja, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, p. 1380, 2007.
- [9] Kılıç, Çetin, and Alex Zunger. "Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂." *Physical Review Letters* 88.9: 095501, (2002).
- [10] A. Janotti and C. and Van De Walle, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, p. 165202, 2007.
- [11] Garnier, Jérôme. *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. Diss. Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [12] Bouhssira Noua, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés.", thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine1, 2013.

- [13] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films", thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [14] H. Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [15] J. F. Chang, L. Wang and M. H. Hon, *J. Cryst. Growth*, 211, 93 (2000).
- [16] Mahcène, F. Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO. Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2012).
- [17] M. Buffiere, Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires a base de Cu(In,Ga)Se₂ , thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2011).
- [18] Bryant, W. A. "The fundamentals of chemical vapour deposition." *Journal of Materials science* 12.7 : 1285-1306, (1977)..
- [19] Abed Sihem, Élaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [20] M. Gaidi, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique de Grenoble, (1999).
- [21] Hariech, Sana. "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)." (2009).
- [22] Ynineb, F.. Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO), Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [23] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [24] Schaaf, Peter. "Laser nitriding of metals." *Progress in materials science* 47.1: 1-161: 1-161, (2002).
- [25] S. Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008)

- [26] Tomasini, L. "Les traitements de surface sous vide." revue de metallurgie cahiers d information techniques 98.4: 411-418, (2001).
- [27] M. Khechba « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de magister, université Constantine, (2008).
- [28] Daranféd, O. Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine1, (2013).
- [29] Elbar, M. Etude par simulation numérique d'une cellule solaire en CIGS à multi-jonction par le logiciel Tcad Silvaco, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra), (2018).
- [30] Z. Sofian, Contributions a l' etude des proprietess optiques et nonlin eaires de nanoparticules en couches minces a base de ZnO, thèse PhD ,Université d' Angers - Univ. D'Ibn Tofail, 2007.
- [31] Z. C. Feng, Handbook of Zinc Oxide and Related Materials : Volume One, Materials. Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2013.
- [32] T. Brouri, Elaboration et etude des proprities et electriques des couches minces et des nanofils de ZnO, Thèse PhD, Univ. Paris-Est Champ, 2011
- [33] J. T. Chen et al., Applied Surface Science The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process, Appl. Surf. Sci., vol. 255, pp. 3959–3964, 2009.
- [34] K. F. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, and Y. A. P. Thevenin, Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating, Afrique Sci., vol. 6, no. 1, pp. 29–37, 2010.
- [35] I. Repins, S. Glynn, J. Duenow, T. J. Coutts, W. Metzger, and M. A. Contreras, Required materials properties for high-efficiency CIGS modules preprint, Proc. SPIE 7409, Thin. Film Sol. Technol. 74090M, no. July, 2009.
- [36] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat. en Sci. Univ. biskra, 2012.
- [37] Yoshiki, Hajime, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima. "Reaction mechanism of electroless metal deposition using ZnO thin film (I): process of catalyst formation." Journal of the Electrochemical Society 142.2: 428, (1995).

[38] DEBBAH, Messaoud, and Oussama SAADALLAH. Effets De Dopage Et De Co-Dopage Par Le Fluor Et Le Magnésium Sur Les Propriétés Des Couches Minces De ZnO Préparées Par Spray Pyrolyse. Diss. Univ M'sila, 2020.

[39]Kociniewski, Thierry. Homoépitaxie et dopage de type n du diamant. Diss. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2006.

[40] Dal Corso, Andrea, et al. "Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO." *Physical Review B* 50.15 : 10715, (1994).

[41] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Integrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.

[42] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85: 2595, (1999).

[43] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrasound. Ferroelectric. Freq. Control*, 48 1 (2001) 249.

[44] Müller, J., and S. Weissenrieder. "ZnO-thin film chemical sensors." *Fresenius' journal of analytical chemistry* 349.5: 380-384, (1994).

[45] Nanto, H., et al. "Zinc oxide thin-film chemical sensors in conjunction with neural network pattern recognition for trimethylamine and dimethylamine gases." *Journal of materials science* 29.24: 6529-6532, (1994).

[46] Rahmane, Saâd. laboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Diss. Université Mohamed Khider Biskra, 2008.

[47] Perl, Allen S. "Zinc oxide." *American Ceramic Society bulletin* 72.6 : 122-123 ,(1993).

[48] Mukae, Kazuo. "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide." *American Ceramic Society Bulletin* 66.9: 1329-1331, (1987).

Chapitre II

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de ZnO dopée Magnésium et co-dopées Mg/Mn et Mg/Mn/F en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques expérimentales structurelle (le spectre de diffraction des rayons), optique (UV-visible) et électrique (les quatre pointes) utilisés pour caractériser nos films élaborés.

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'avantage principal de la technique spray pyrolyse par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaborée. L'objectif de notre étude est d'étudier l'effet de dopage Fluor ou Magnésium et co-dopage Fluor/Magnésium pour différents pourcentages sur les propriétés des couches minces élaborées par la méthode spray pyrolyse.

II.2.1. Préparation des solutions

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différents taux de dopage (0%, 3%Mg, 3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de masse 2.2 g et de méthanol (CH_3OH) avec une source de Magnésiums ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), une source de Fluor (NH_4F) et une source de Manganèse (Mn), et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.1 mol/litre, le temps de dépôt égal à 10 min, la distance atomiseur-substrat égal à 17 cm et la température du substrat égal à 400 °C.

Dans ce travail nous avons choisi comme source d'étain, le Nickel, le Zinc et le Fluor qui présente les propriétés physiques et chimiques suivantes :

Acétate du Zinc dihydraté

Nom: Acétate du Zinc dihydraté

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

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

Masse molaire : 219.50 g/mol

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209.38 (g/mol)

Densité : 1.735 g/cm³ à 20°C

Point de fusion : 237°C.



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

✚ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Molar Mass Calculator Formula



Figure II. 2: Image de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

+ NH₄F : Ammonium fluoride**Figure II. 3:** Image de NH₄F**+ MnSO₄ : Manganèse sulfate****Figure II. 4:** Image de MnSO₄**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 sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.2.3. Technique de spray pyrolyse

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

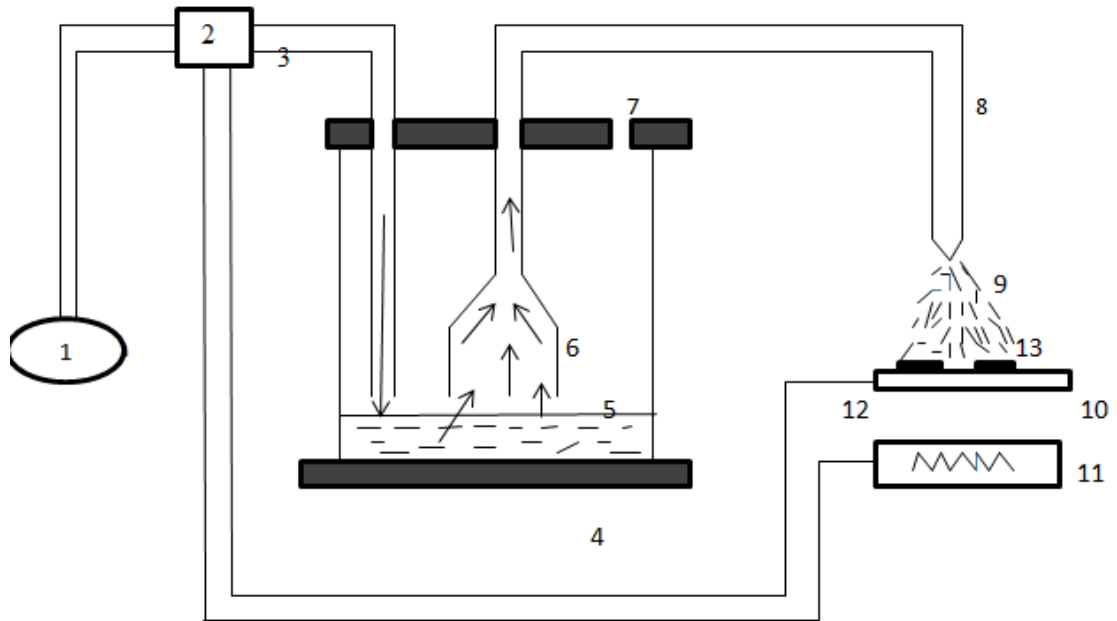
"**Spray**" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [1].

Parmi les avantages de cette technique, on peut citer [1] :

- Une large gamme de précurseurs peut être sélectionnée, le composé doit être soluble dans le solvant peut donc être une solution d'atomisation.
- Rapidité et simplicité de mise en œuvre.
- Un moyen simple de fournir des précurseurs avec un spray.
- Excellentes couches de surface.
- Un bon contrôle de la composition chimique de la substance à obtenir

Le dispositif de dépôt expérimental utilisé dans notre travail est représenté dans la figure suivante :



- 1- Compresseur.
- 2- Boîtier de contrôle.
- 3- Entré d'air.
- 4- Chambre porte solution.
- 5- La solution utilisée.
- 6- Collecteur.
- 7- Soupape de control de pression dans la chambre.
- 8- Bec (nozzle).
- 9- Le jet.
- 10- porte substrat.
- 11- Résistance.
- 12- Thermocouple.
- 13- Substrat en verre.

Figure II.5 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse [1]

Les principaux éléments du spray pyrolyse 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.
- ❖ **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- ❖ **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** [1].
- ❖ **II.2.3.a. Principe général du procédé Spray**

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d'un gaz. La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisé à l'air libre ou dans une enceinte (sous vide). 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 (entre 250 et 600°C) 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 [1].

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

Le diagramme suivant résume la procédure de dépôt expérimentale utilisée pour déposer nos films :

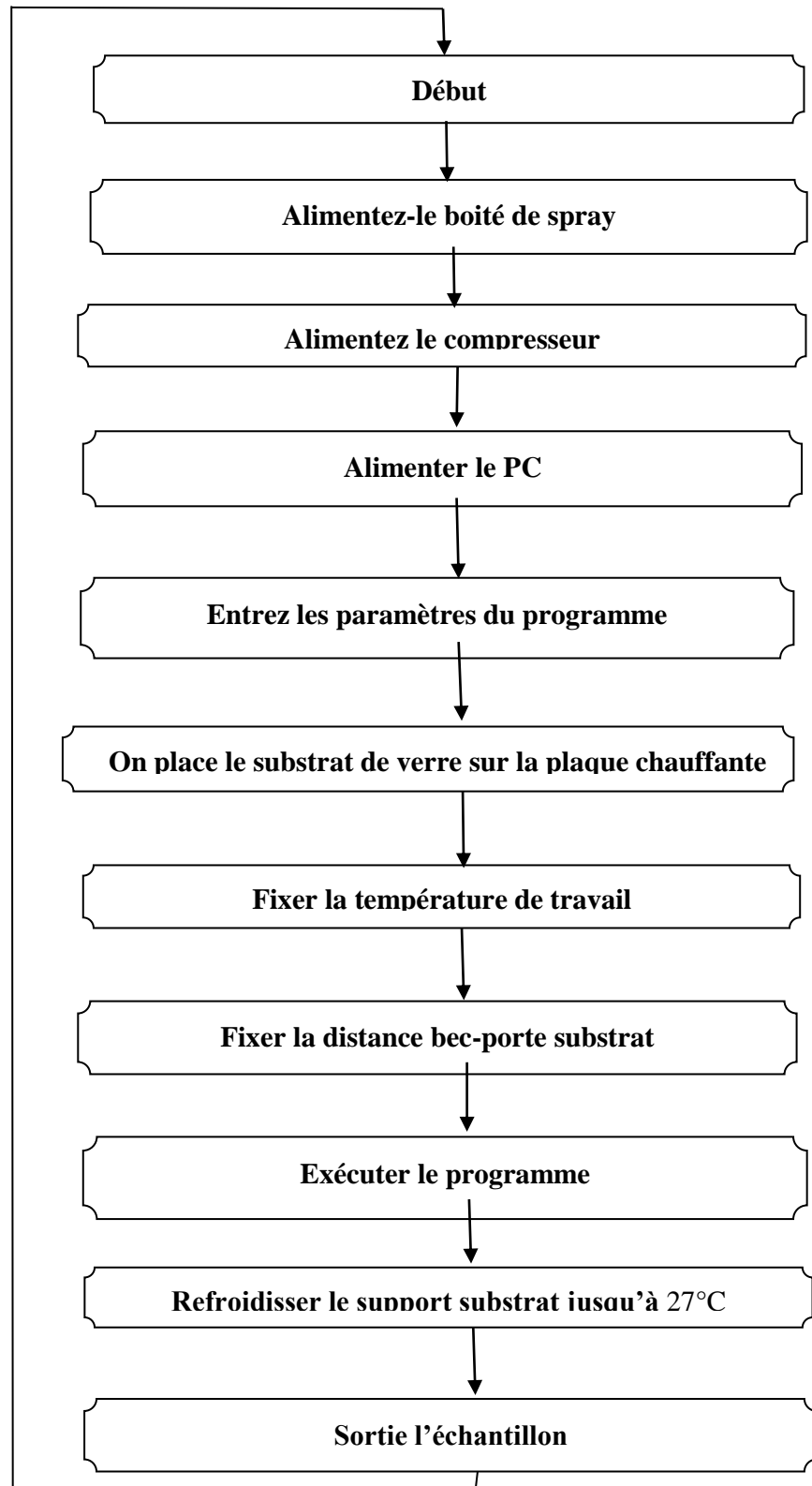


Figure II. 6: Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film[1]

II.3 Méthodes de caractérisation

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées :

la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-visible, on utilisant spectrophotomètre Ultraviolet-visible pour déterminer l'étude des propriétés optiques, et pour étudier les propriétés électriques nous avons utilisé la technique de quatre pointes.

II.3.1 Caractérisations structurales

II.3.1.1 Diffraction de rayons X :

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches et calculer la taille des cristallites.]

a. Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (Figure II.7), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée [2].

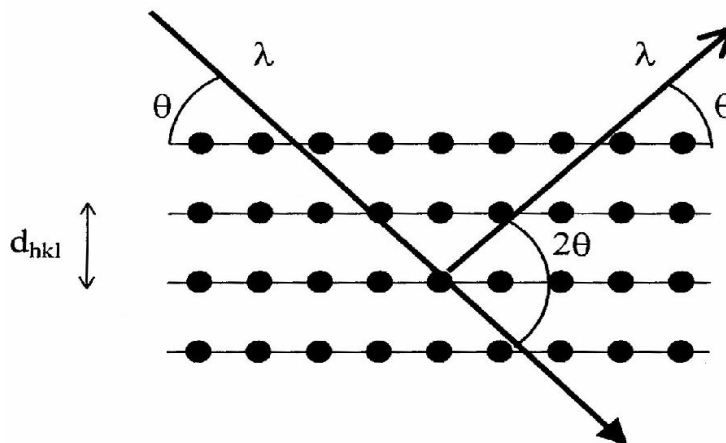


Figure II. 7: Géométrie (θ - 2θ) pour la diffraction des rayons X [2].

Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par :

$$2.d. \sin \Theta = n\lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

$n=1,2,\dots$ ordre de la diffraction

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

- La ou les phases cristallines (position des pics);
- La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);

- Les défauts d'empilement (forme des pics);
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [2].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [2]

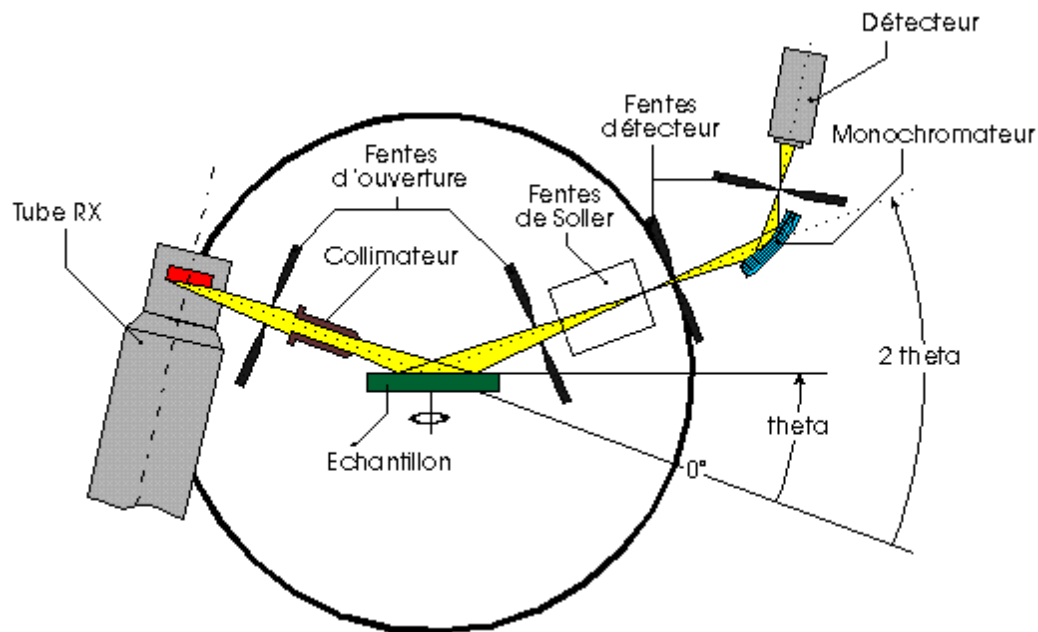


Figure II. 8: Schéma d'un diffractomètre. [2]

Dans notre étude, on a été utilisés : diffractomètre **D8 ADVANCE** (figure (II.8)); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation C_{uk} à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$. [2]



Figure II. 9: diffractomètre de type (D8 ADVANCE) [2]

La figure ci-dessous représente le spectre de couche mince de ZnO/3% Mg, obtenu par le diffractomètre.

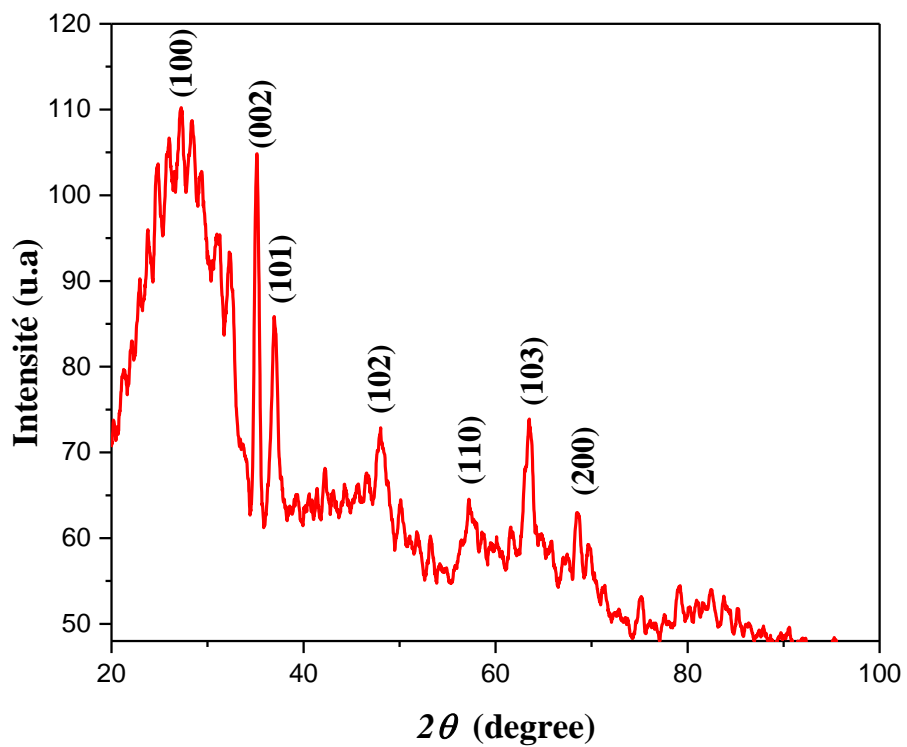


Figure II. 10: Spectre de diffraction des rayons X du film ZnO/3%Mg.

b. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille des cristallites de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [2]:

$$D = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où : D est la taille des grains

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X est la longueur d'onde du faisceau de rayons X

θ est l'angle de diffraction et $\Delta\theta_{(hkl)}$ est la largeur à mi-hauteur est l'angle de diffraction et $\Delta\theta_{hkl}$ est la largeur à mi-hauteur (exprimée en radian) [02]

II.3.2 Caractérisations optiques

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.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- * Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.

- * Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique et le désordre [02].

II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible

L'instrument utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible est appelé spectrophotomètre Ultraviolet-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_0). Le rapport I / I_0 est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (T %).

Dans notre cas nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux, qui offre les possibilités les plus étendues (par rapport au spectrophotomètre monofaisceau), dont le schéma de principe est donné en figure (II.11) : le faisceau issu de la source est dédoublé de façon à pouvoir traverser l'échantillon et la référence. Ce type de montage optique permet de comparer directement, à même longueur d'onde, les

intensités lumineuses transmises par la référence et par l'échantillon. Le spectre d'absorption du composé analysé est alors déterminé par calcul du rapport de ces intensités. Le dédoublement du faisceau est obtenu grâce à deux miroirs tournants en forme de secteurs.

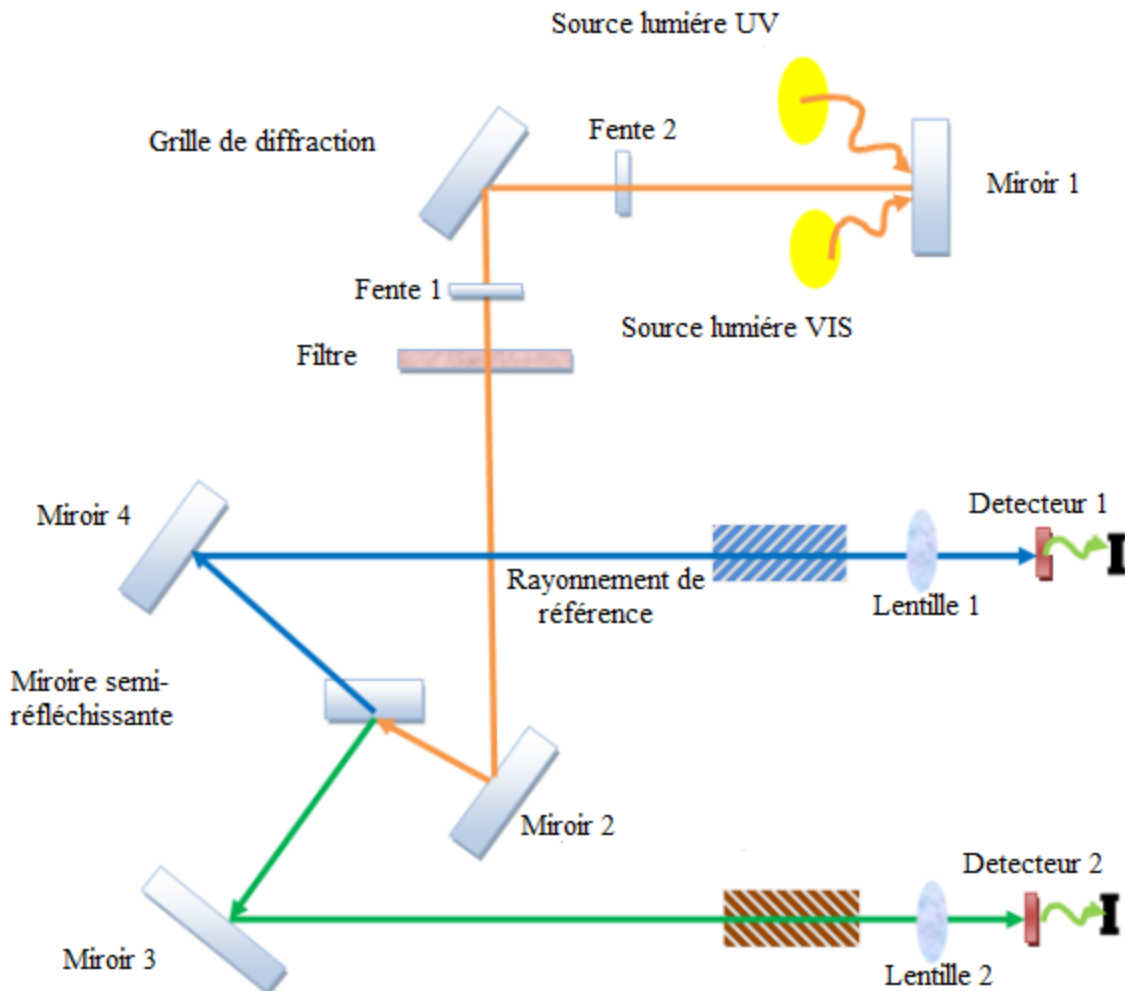


Figure II. 11: Représentation schématique du spectrophotomètre [03]

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.

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

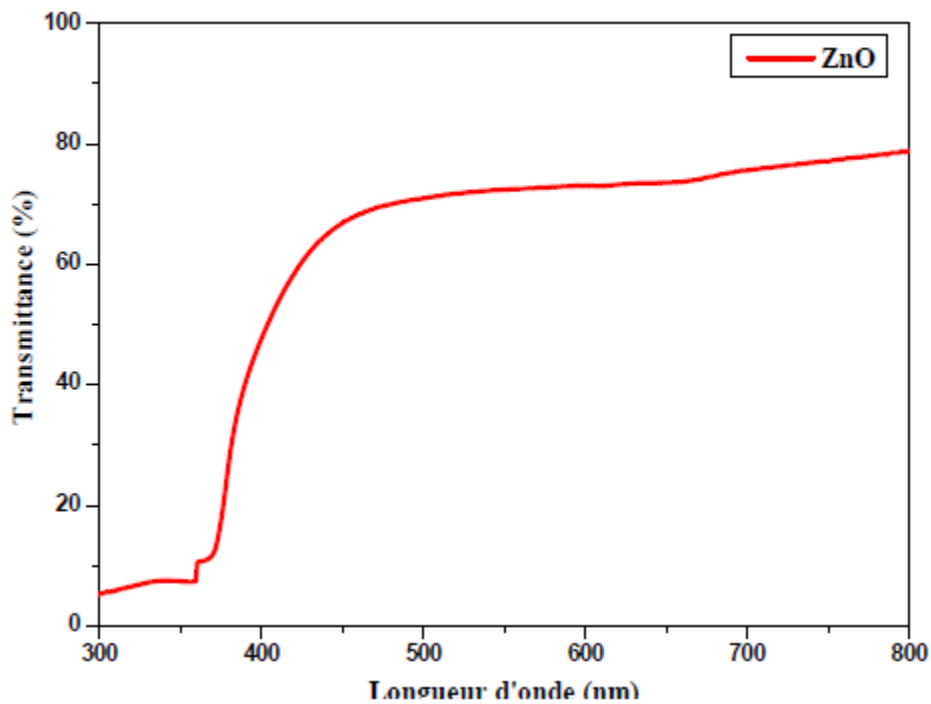


Figure II. 12: Spectre typique de transmittance d’une couche mince de ZnO déposé par spray ultrasonique. [4].

a. Le coefficient d’absorption

A partir du spectre de transmission d’une couche on peut calculer le coefficient d’absorption α et le coefficient d’extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [4] :

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.3)$$

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

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

Où d est l’épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l’absorption de la couche, alors qu’en fait une partie de la lumière incidente n’est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi.

Cette approximation est d’autant moins valable que l’épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

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

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

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

K : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

Où A est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique. La représentation graphique de $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie (figure II.13), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g .

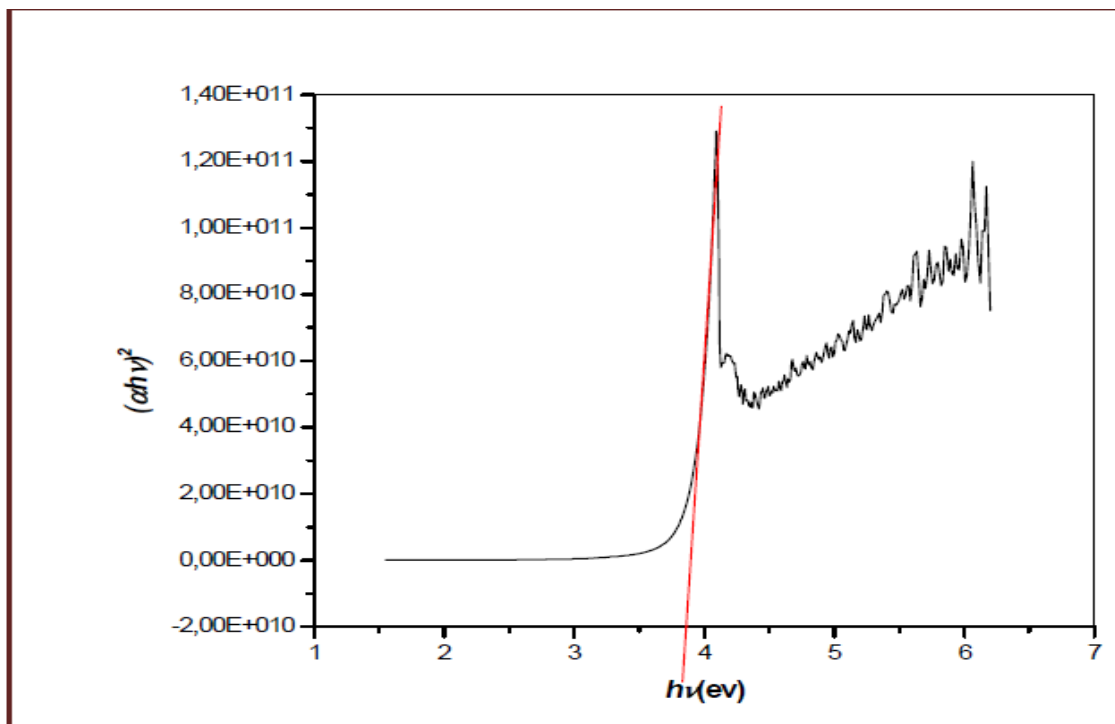


Figure II. 13: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO. [4].

c. Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angle de liaison, se produisent dans le matériau, il y a apparition de ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_V et E_C peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et la bande de conduction. Pour les

énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important, les queues peuvent s'empiéter. Il a été défini alors la notion de paramètre d'Urbach qui correspond à la largeur de la bande localisée près des bandes de conduction ou de valence [5].

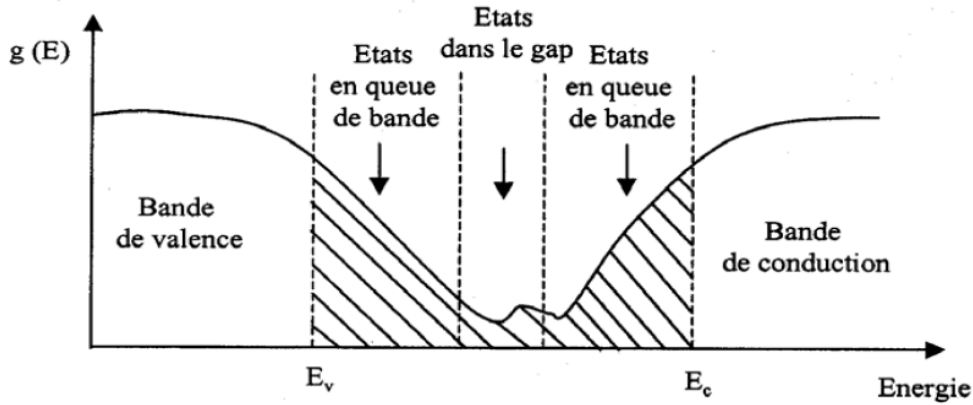


Figure II. 14: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [06].

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\square v}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.6)$$

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.15).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{\square v}{E_{00}} \dots\dots\dots (II.7)$$

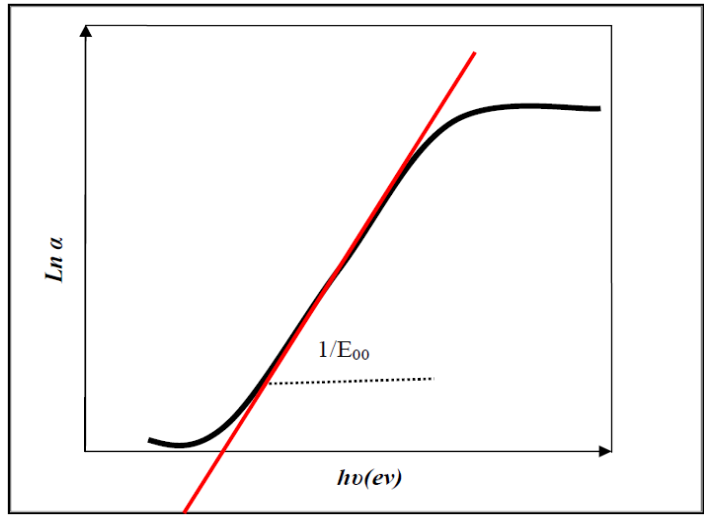


Figure II. 15: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln \alpha$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de CZTS. [7]

II.3.3. Caractérisation électrique

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée des applications de nos échantillons, parmi les caractéristiques qui nous intéressent, il y a la

résistance électrique, et nous ferons cette mesure en utilisant la méthode des quatre points.

II.3.3.1. Mesure par quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart s entre les pointes étant de 1 mm (figure II.16). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant i , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de potentiel ΔV [8].

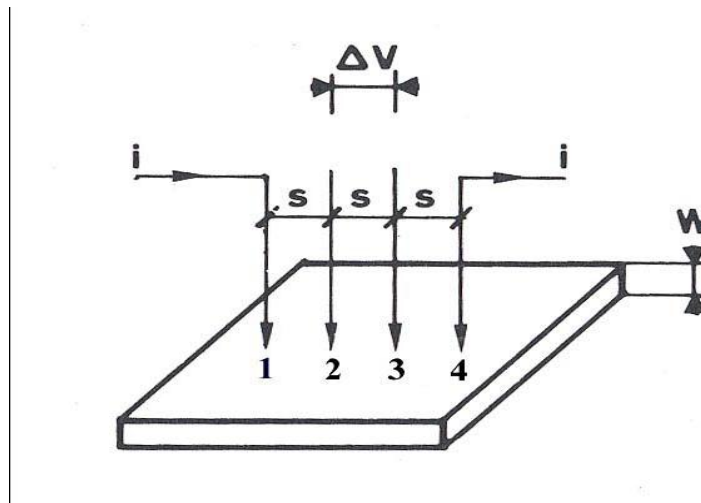


Figure II. 16: Méthode des quatre pointes. [8]

On mesure le rapport $\Delta V/i$. Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur w est petite devant s), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [8].

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

$$J = i/2\pi r w \dots \dots \dots (II.8)$$

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

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

Courant injecté en (1) vaut :

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

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

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

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi/ \ln 2) w (\Delta V/i) = 4,53 w (\Delta V/i) (\Omega \text{cm}) \dots \dots \dots (II.11)$$

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de ZnO non dopé et dopés, ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Bibliographiques

- [1] RAYANE, Oussama, and Abderrehmane CHEIKHAOUI. Etude l'effet de dopage et de co-dopage par le Cobalt et le Nickel sur les propriétés des couches minces de SnO₂ préparées par spray pyrolyse. Diss. Univ M'sila, 2020.
- [2] Bouaichi, Fouad. Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ul trasonique. Diss. UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2010.
- [3] Far, et al. "L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire." (2019).
- [4] Mahcène, Fatima. "Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO." (2019).
- [5] Fassi, Ramzi. "Elaboration et caractérisation de couche absorbante des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄." (2012)
- [6] Taouririt, Takieddine. L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse. Diss. 2014.
- [7] Daranféd, Ouarda. "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄." (2013).
- [8] Rahmane, Saâd. LABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON. Diss. Université Mohamed Khider Biskra, 2008.

Chapitre III :
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopée, dopée (3%Mg) et co-dopées (3%Mg/1% Mn et 3%Mg/1% Mn/6%F) déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, et la taille des cristallites. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'énergie d'Urbach (désordre), l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique de quatre pointes pour la résistivité électrique. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage (3% Mg) et co-dopages (3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films ZnO.

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)
ZnO pur	439	43.9
ZnO/3%Mg	401	40.1
ZnO/3%Mg/1% Mn	387	38.7
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	354	35.4

Tableau III. 1: Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage et co-dopages (0%, 3%Mg, 3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F).

Sur le tableau III.1 nous avons rapporté, pour trois dopants Magnésium (Mg), Manganèse (Mn) et Fluor (F), la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopage. D'après le tableau précédant on remarque que les valeurs de l'épaisseur diminue de 439 nm jusqu'à 354 nm, d'une part. D'autre part, on constate aussi une décroissance de la vitesse de croissance de 43.9 nm/min à 35.4 nm/min. Donc on peut conclure que la vitesse de croissance (épaisseur) est très sensible

à la concentration et à la nature du dopant. La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur.

III.3. Caractérisation structurelles

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO pur, dopées et co-dopées. Ces films élaborés, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets des différents dopants avec les concentrations optimales, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces ZnO non-dopé, dopé avec le Mg (3%) et co-dopées Mg:Mn (3% / 1%) et Mg:Mn:F (3% / 1% / 6%).

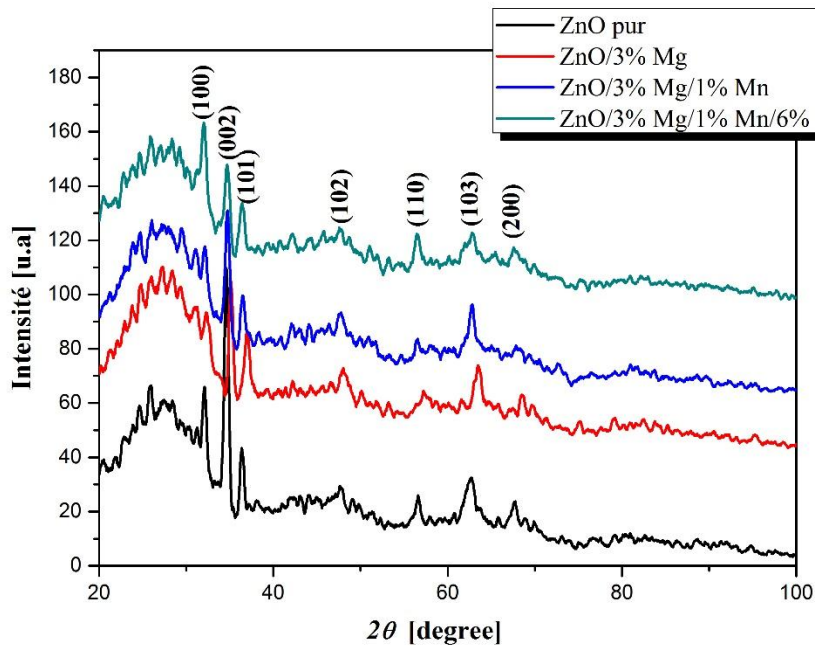


Figure III. 1: Spectres de diffraction des rayons X des films ZnO pur, ZnO/3% Mg, ZnO/3% Mg/1%Mn et ZnO/3% Mg/1% Mn/6%F.

Les spectres de diffraction des rayons X des films du ZnO pur, ZnO/3% Mg, ZnO/3% Mg/1%Mn et ZnO/3% Mg/1% Mn/6%F 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 toutes les films présentent sept pics de diffraction situés à 32.01°, 34.16°, 35.89°, 47.30°, 56.40°, 62.40° et 67.38° sont assignés soit : au plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (200), respectivement. Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 89-0510 [1-2]), 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 déposés, avec aucune autre phase n'est détectée. Ceci indique que les ions Zn ont été substitués par les ions Mg, Mn et F. Autrement dit, on remarque aussi une diminution de l'intensité du pic (002) de films ZnO dopé 3% Mg, co-dopés ZnO/3%Mg/1%Mn et ZnO/3%Mg/1%Mn/6%F par rapport ZnO pur. Le même comportement a été observé par S. Snega et al. [3] sur des couches du ZnO dopé Mg préparées par la technique Spray pyrolyse.

a-Taille des cristallites

Les tailles de cristallites (D) des films d'oxyde de zinc pour l'orientation (002) ont été calculées à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [4-5]:

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

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.

La variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) est donné dans le tableau III.2.

Echantillon	Taille des cristallites, (nm)	FWHM
ZnO pur	14.971	0.556
ZnO/3%Mg	15.614	0.534
ZnO/3%Mg/1% Mn	16.488	0.505
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	13.854	0.601

Tableau III. 2: Paramètres de structure des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage et co-dopages (0%, 3%Mg, 3%Mg/3%Mn et 3%Mg/3%Mn/6%F).

D'après le tableau III.2, on constate que la largeur à mi-hauteur (FWHM) présente une variation inverse à celle de la taille des cristallites (D) avec le dopage et le co-dopage, d'une part. D'autre part, on remarque aussi une croissance de la taille des cristallites (D) des films ZnO pur, ZnO/3%Mg et ZnO/3%Mg/1%Mn de 14.971 nm 15.614 nm et 16.488 nm, respectivement. Ce comportement est peut être à l'amélioration de la structure. Autrement dit, on remarque aussi une diminution dans la

valeur de D avec le co-dopage ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F est du probablement à l'augmentation des joint de grain. De plus, on remarque pour le film co-dopé 3%Mg/1%Mn on aura une grande valeur de la tailles de cristallites (16.488 nm) par rapport aux autres films élaborés. Donc on peut dire que la couche co-dopé à 3%Mg/1%Mn présente la taille des cristallites la plus grande présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches déposées.

III.4. Caractérisation optiques

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons 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 pour différents type de dopage et co-dopages (0%, 3%Mg, 3%Mg/1% Mn et 3%Mg/1% Mn/6%F) sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible (300-800 nm). Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour nos films déposés sur les substrats en verre ordinaire sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm- 800 nm), et sont reportés dans la figure III.2.

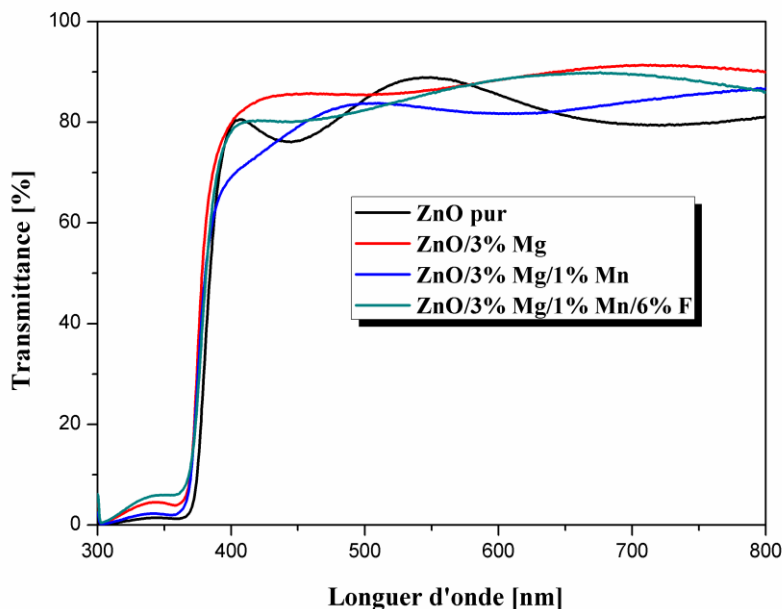


Figure III. 2: Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO pour différents taux de dopage de Mg, Mn et F.

D'après la figure III.2, on constate que toutes les couches ont une grande transparence avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 85.99% (tableau III.3). La haute transparence est du probablement à l'effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches et de la forte cristallinité apparente [2]. Il convient de noter que la transmission est légèrement améliorée par le dopage et les co-dopages par rapport au ZnO pur, ce qui indique une bonne incorporation de Mg, Mn et F dans la structure du ZnO.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 700$ nm, (%)	Épaisseur, (nm)
ZnO pur	79.39	439
ZnO/3%Mg	91.06	401
ZnO/3%Mg/1% Mn	84.01	387
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	89.53	354

Tableau III. 3: Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO en fonction de pourcentages de dopage et co-dopages (0%, 3% Mg, 3% Mg/1% Mn et 3% Mg/1% Mn/6% F).

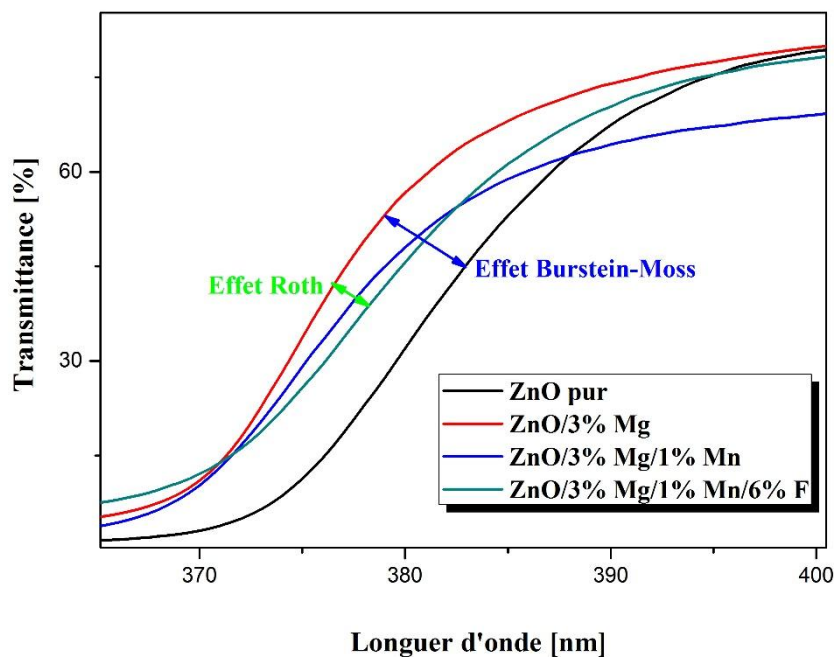


Figure III. 3: Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films.

Pour mieux voir l'effet de dopage et 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 l'insert de la figure III.3. Pour longueur d'onde égale à 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 dopage à 3%Mg et le co-dopage égal à 3%Mg/1%Mn/6%F qui traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [4-6] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Donc on peut conclure que le dopage (3%Mg) et le co-dopage (3%Mg/1%Mn/6%F) améliore la transmittance de ZnO pur. Toujours à partir de la figure III.3 on remarque aussi l'effet inverse, un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est observé pour des films ZnO pur avec co-dopage 3%Mg/1%Mn, ce shift se traduit l'effet Roth [4-6].

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

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 (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. La valeur E_g est déterminée en traçant $(ahv)^2$ en fonction (hv) et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(ahv)^2 = 0$) (voir le tableau III.4).

Echantillon	Gap optique, (eV)
ZnO pur	3.28
ZnO/3%Mg	3.30
ZnO/3%Mg/1% Mn	3.31
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	2.27

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

D'après le tableau III.4 on remarque que les valeurs de E_g obtenus sont dans la gamme de 3.27 -3.31 eV pour nos films élaborés. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [2, 7-10]. De plus, suivant le tableau III.4 on remarque aussi que E_g des films dopé à 3%Mg (3.30 eV) et co-dopé à 3%Mg/1%Mn (3.31 eV) se déplace vers les hautes énergies (Blue shift) qui traduit l'effet Burstein-Moss par rapport à celui du ZnO pur (3.28 eV) et prend une valeur maximale égal à 3.31 eV pour le co-dopage 3%Mg/1%Mn. Le même résultat a été observé par S. Liu et al. [11] en étudiant des films de ZnO dopés Mg déposés par

la technique hydrothermale à basse température pour des concentrations de Mg varie entre 0 – 0.06 et un temps de dépôt égal à 10 min. Cependant, pour le film co-dopé à 3%Mg/1%Mn/6%F on observe une diminution de gap optique par rapport au ZnO non dopé qui traduit par un déplacement vers les faibles énergies (Rouge shift), ce shift se traduit l'effet Roth. Cette diminution du gap optique par l'ajoute de F dépend plusieurs facteurs tels que la taille des cristallites, la concentration des porteurs, la déformation du réseau, l'effet de la taille des métaux dopants dans le réseau ZnO.

En général, les spectres de transmittance des semi-conducteurs sont largement changés par les dopants. Ce changement de la bande interdite d'énergie peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires.

- ❖ Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: 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 [12].
- ❖ La diminution d'énergie du gap dans la matrice du ZnO, ceci peut être dû au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO [12].

b- Energie d'Urbach (déordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) des couches minces de ZnO pur et dopé (3%Mg) et co-dopés (3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F) sont regroupés dans le tableau III.5.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
ZnO pur	321.54
ZnO/3%Mg	314.46
ZnO/3%Mg/1%Mn	318.47
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	322.58

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

Le désordre est varié avec le taux de concentration du dopage et les co-dopages et montre des valeurs minimales de 314.46 meV et 318.47 meV pour les films ZnO/3%Mg et ZnO/3%Mg/1%Mn, respectivement, par rapport de ZnO pur et des valeurs maximales

pour les autres concentrations (1% Co, 3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co). De plus suivant toujours le même tableau, on remarque aussi une augmentation de E_U pour le film de ZnO/3%Mg/1%Mn/6%F par rapport le ZnO non dopé. Ce comportement est du probablement à l'addition de F avec les atomes Mg et Mn qui n'est pas le temps nécessaire 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 et la porosité

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 nos films élaborés, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [13] :

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

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

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de refraction
ZnO pur	3.28	2.2682
ZnO/3%Mg	3.30	2.2628
ZnO/3%Mg/1% Mn	3.31	2.2600
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	2.27	2.5986

Tableau III. 6: Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopages.

D'après le tableau III.6 on observe une diminution de l'indice de réfraction pour les couches minces dopée à 3%Mg et co-dopée à 3%Mg/1%Mn par rapport au film de ZnO pur, d'une part. D'autre part, pour le film co-dopé 3%Mg/1%Mn/6%F on remarque une augmentation dans la valeur de l'indice de réfraction toujours par rapport au film ZnO pur de 2.5986 et 2.2682 respectivement. De plus, on remarque que les valeurs de l'indice de réfraction (n) se situent entre 2.2600 et 2.5986, puisque n est fortement liée à les valeurs du gap optique (E_g), on peut conclure que la couche qui présente la plus

petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. Ce comportement est comparable à ce qui est reporté par Ebru Gungor et al. [14] ont préparé des films de ZnO dope Cobalt par la technique sol gel sur des substrats de verre. Donc on peut conclure que l'évolution de l'indice de réfraction est inversement proportionnelle au gap optique.

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 [13] :

$$\rho(\%) = \left(1 - \frac{n^2-1}{N^2-1} * \frac{N^2+2}{n^2+2}\right) * 100 \dots \dots \dots (III.3)$$

Où $N = 2$ [13], les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.7.

Echantillon	Porosité, (%)
ZnO pur	16.02
ZnO/3%Mg	15.73
ZnO/3%Mg/1% Mn	15.58
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	31.44

Tableau III. 7: Les valeurs de la porosité des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopages.

Suivant le tableau III.7 on constate une diminution dans la valeur de la porosité de 16.02 % pour le film de ZnO pur jusqu'à 15.73 % et 15.58 % pour les films dopés à 3%Mg et co-dopé 3%Mg/1%Mn, respectivement. Ce phénomène est dû probablement aux valeurs de l'indice de réfraction (tableau III.6). Le même comportement a été trouvé par N. Guermat et al. [2, 15], pour les films de ZnO dopés Co ou Ni et co-dopé Co/Ni déposés par la technique Spray pyrolyse. De plus, on remarque aussi toujours suivant le tableau III.7 une croissance de la porosité pour le film co-dopé 3%Mg/1%Mn/6%F (31.44%) par rapport au ZnO pur (16.02%). Cette évolution est du probablement à l'ajoute de F qui est un ion par rapport aux autres dopants qui sont des cations.

III.5. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé, dopé (Magnésium) et co-dopés (Mg/Mn et Mg/Mn/F) pour différents pourcentages, ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Echantillon	Conductivité, $(\Omega.cm)^{-1}$
ZnO pur	0.27
ZnO/3%Mg	5.04
ZnO/3%Mg/1% Mn	2.51
ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F	8.33

Tableau III. 8: Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages.

Les valeurs de la résistivité et la conductivité des films sont regroupés dans le tableau III.8. D'après le tableau III.8, on remarque que la valeur de la conductivité augmente avec le dopage 3%Mg ($5.04 (\Omega.cm)^{-1}$) et le co-dopage 3%Mg/1%Mn/6%F ($8.33 (\Omega.cm)^{-1}$) par rapport à la couche mine de ZnO pur ($0.27 (\Omega.cm)^{-1}$). D'après le travail de X. Si et al. [16], l'ajout d'autres atomes d'impuretés dans $Zn_{1-x}Mg_xO$ augmente sa conductivité. Le même résultat a été obtenu par W. Mekhum et al. [17] en étudiant des couches minces de ZnO dopées F déposées par la technique co-précipitation. De plus on remarque aussi d'après le tableau III.8 une diminution de la conductivité électrique pour le film ZnO/3%Mg/1% Mn $2.51 (0.27 (\Omega.cm)^{-1})$ par rapport au dopage (3%Mg) et co-dopage (3%Mg/1% Mn/6%F). Ce comportement est en bon accord avec les travaux de H.B. Ruan et al. [18].

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux trouvés à base des films de ZnO pur, dopé (3%Mg) et co-dopés (3%Mg/1%Mn ou 3%Mg/1% Mn/6% F) déposés 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 la structure de nos couches minces est de hexagonale de type Wurtzite avec aucune autre phase n'est détectée. La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre une croissance de la taille des cristallites du film ZnO dopé 3%Mg et co-dopé 3%Mg/1%Mn par rapport au ZnO pur avec une diminution pour

le film co-dopé 3%Mg/1%Mn/6%F par rapport les films élaborés. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence avec une valeur moyenne autour de 85.99% avec la présence des franges d'interférence. La caractérisation électrique montre que le co-dopage 3%Mg/1%Mn/6%F améliore la conductivité électrique du film ZnO pur.

Bibliographique

- [1] D. Guruvammal, S. Selvaraj, S. Meenakshi Sundar, “Effect of Ni-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles by solvothermal method”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 682, pp. 850-855, 2016.
- [2] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, pp. 129134, 2021.
- [3] S. Snega, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, K. Thirumurugan, “Enhancement in the electrical and antibacterial properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Mg and F”, *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 24, pp. 135–141, 2013.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, pp. 347 – 352, 2020.
- [5] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5*, pp. 01-04, 2019.
- [6] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Daranféd, Nadir Bouarissa, Haddi Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis”, *Physica Scripta*, Vol. 95, N°. 09, pp. 095805, 2020.
- [7] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, pp. 6001- 6005, 2019.
- [8] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO₂ prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, *IEEE Xplore Publication*, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04
- [9] Shweta Jagtap, K.R. Priolkar, “Evaluation of ZnO nanoparticles and study of ZnO–TiO₂ composites for lead free humidity sensors”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 183, pp. 411– 418, 2013.

- [10] Yacine Aoun, Boubaker Benhaoua, Said Benramache, Brahim Gasmi, “Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique”, *Optik*, Vol. 126, pp. 5407–5411, 2015.
- [11] Siyi Liu, Longshan Zhu, Wanshan Cao, Peiding Li, Zhuolin Zhan, Zihang Chen, Xi Yuan, Jin Wang, “Defect-related optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles synthesized via low temperature hydrothermal method”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 858, pp. 157654, 2021.
- [12] BEDIA Fatima Zohra, “Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d’Oxyde de Zinc (ZnO) en vue d’applications dans les énergies renouvelables”, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2015.
- [13] Abdlekrim Allag, “optimisation des conditions d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ par spray”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2016.
- [14] Ebru Gungor, Tayyar Gungor, Deniz Caliskan, Abdullah Ceylan, Ekmel Ozbay, “Co doping induced structural and optical properties of sol–gel prepared ZnO thin films”, *applied surface science* 318 (2014) 309–313.
- [15] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and nickel”, the 2nd Algerian-German International Conference on New Technologies and their Applications, 21–23 September 2019, Setif – Algeria.
- [16] Xiaodong Si, Yongsheng Liu, Wei Lei, Juan Xu, Wenlong Du, Jia Lin, Tao Zhou, Li Zheng, “First-principles investigation on the optoelectronic performance of Mg doped and Mg–Al co-doped ZnO”, *Materials and Design*, Vol. 93, pp. 128–132, 2016.
- [17] Witthaya Mekhum, Narong Sangwaranatee, Anat Thapinta, Prungsak Attaphut, Pichet Limsuwan, HongJoo Kim, Mitra Djamel and Jakrapong Kaewkhao, “Structural and Optical Properties of F-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Process”, *Key Engineering Materials*, Vol. 675, pp. 69-72, 2016.
- [18] H.B. Ruan, L. Fang, D.C. Li, M. Saleem, G.P. Qin, C.Y. Kong, “Effect of dopant concentration on the structural, electrical and optical properties of Mn-doped ZnO films”, *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 5078–5081, 2011.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'influence des dopages Magnésium (3%Mg) et co-dopage 3%Mg/1%Mn, 3%Mg/1%Mn/6%F sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différentes taux de dopage (0%, 3%Mg, 3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de masse 2.2 g et de méthanol (CH_3OH) avec une source de Magnésiums ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), une source de Fluor (NH_4F) et une source de Manganèse (Mn), et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.1 mol/litre, le temps de dépôt égal à 10 min, la distance atomiseur-substrat égal à 17 cm et la température du substrat égal à 400 °C. Les taux de dopage et co-dopage variées dans cette étude sont : 3%Mg ,3%Mg/1%Mn et 3%Mg/1%Mn/6%F, rgespectivement.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de ZnO en fonction de différents taux de dopage et co-dopage avec les caractérisations structural, optique et électrique sont :

Les résultats de la caractérisation de DRX montrent que tous les films élaborés sont polycristallines d'une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) situé autour de l'angle 34.16° , avec aucune autre phase n'est détectée. Autrement dit, les couches élaborées présentent sept pics de diffraction situés à 32.01° , 34.16° , 35.89° , 47.30° , 56.40° , 62.40° et 67.38° sont assignés au plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (200), respectivement. La variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) est inversement proportionnelle à la taille des cristallites (D). De plus, une diminution dans la valeur de D avec le co-dopage ZnO/3%Mg/1% Mn/6%F est du probablement à l'augmentation des joint de grain. De plus, on remarque pour le film co-dopé 3%Mg/1%Mn on aura une grande valeur de la tailles de cristallites (16.488 nm) par rapport aux autres films élaborés. Donc on peut dire que la couche co-dopé à 3%Mg/1%Mn présente la taille des cristallites la plus grande présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches déposées.

L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une transmittance moyenne autour de 85.99% dans le domaine du visible. Autrement dit, les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de 20.27 -3.31 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique.

L'analyse électrique montre que la conductivité augmente avec le dopage 3%Mg ($5.04 (\Omega.cm)^{-1}$) et le co-dopage 3%Mg/1%Mn/6%F ($8.33 (\Omega.cm)^{-1}$) par rapport à la couche mine de ZnO pur ($0.27 (\Omega.cm)^{-1}$). De plus, une diminution de la conductivité électrique pour le film ZnO/3%Mg/1% Mn 2.51 ($0.27 (\Omega.cm)^{-1}$).

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour le film co-dopage 3%Mg/1%Mn/6%F pour la conductivité électrique. Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques des films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (source, temps de dépôt, pourcentage de dopant, technique d'élaboration,...