

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE : Technologie
DEPARTEMENT : Electronique
N° : 2022/ INST/01



FILIERE : Electronique
OPTION : Instrumentation

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

Amina ZEMOURI

THÈME

**Étude l'effet de Molybdène sur les propriétés
optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés
par spray pyrolyse pour l'application photovoltaïque**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Farida KEBAILI	Université M^{ed} Boudiaf –M'sila	Présidente
Prof. Noubel GUERMAT	Université M^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur
MAA. Rayene CHABANE	Université M^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'ajoute de Molybdène (Mo) (0.25%, 0.5% et 0.75%) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la méthode spray pyrolyse pour une température = 450 °C. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible, et les quatre pointes) montre que les films de ZnO non dopé et dopés Mo sont poly-cristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002). La transmittance diminue en fonction de %Mo par rapport ZnO non dopé. Les valeurs du gap optique sont dans la gamme de 3.17-3.25 eV avec une grande valeur de E_g pour le film ZnO:0.25%Mo. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique. L'analyse électrique montre le Mo affecte les propriétés électriques du film de ZnO et l'ajoute de Molybdène au ZnO avec une faible concentration (0.25%) améliore la conductivité électrique ($\sigma = 1.176 (\Omega.cm)^{-1}$).

Mots clés : Couches minces, ZnO:%Mo, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité.

Abstract

In this work, we studied the effect of adding Molybdenum (Mo) (0.25%, 0.5% and 0.75%) on the structural, optical and electrical properties of thin films based on Zinc Oxide (ZnO) deposited by the spray pyrolysis method for a temperature = 450°C. The results obtained during the various characterizations carried out (XRD, UV-Visible, and the four points) show that the undoped and Mo-doped ZnO films are polycrystalline with a hexagonal structure of the Wurtzite type with a preferential orientation (002). The transmittance decreases as a function of %Mo compared to undoped ZnO. The optical gap values are in the range of 3.17-3.25 eV with a large E_g value for the ZnO film: 0.25%Mo. The values of the refractive index and the porosity are strongly related to the optical gap. Electrical analysis shows Mo affects electrical properties of ZnO film and adding Molybdenum to ZnO with low concentration (0.25%) improves electrical conductivity ($\sigma = 1.176 (\Omega.cm)^{-1}$).

Keywords: Thin films, ZnO:%Mo, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance, Conductivity.

ملخص

درسنا في هذا العمل تأثير إضافة الموليبيدينوم (0.25) (Mo % ، 0.5 % ، 0.75 %) على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة القائمة على أكسيد الزنك (ZnO) المترسب بطريقة الانحلال الحراري بالرش. درجة الحرارة = 450 درجة مئوية. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التوصيفات المختلفة التي تم إجراؤها (XRD ، و UV-Visible ، والنقاط الأربع) أن أغشية ZnO غير المشبعة و Mo-doped هي متعددة البلورات مع بنية سداسية من نوع Wurtzite مع اتجاه تفضيلي (002). تنخفض النفاذية كدالة لـ Mo مقارنة بـ ZnO غير المنفتح. تتراوح قيم الفجوة الضوئية بين 3.17 و 3.25 فولت مع قيمة Eg كبيرة لفيلم ZnO: Mo%0.25. ترتبط قيم معامل الانكسار والمسامية بشدة بالفجوة البصرية. يظهر التحليل الكهربائي أن الموليبيدينوم يؤثر على الخصائص الكهربائية لفيلم ZnO وإضافة الموليبيدينوم إلى ZnO بتركيز منخفض (0.25%) يحسن التوصيل الكهربائي ($\sigma = 1.176 (\Omega.cm)^{-1}$).

الكلمات الرئيسية: طبقات رقيقة ، ZnO: Mo % ، رذاذ الانحلال الحراري ، XRD ، النفاذية ، التوصيل

Remerciements

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

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

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

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

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

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

Dédicace

Je dédie ce mémoire aux deux personnes les plus chères au monde, mes parents, tous les mots du monde ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

A mes frères et sœurs que j'aime, à ma famille.

A tous ceux qui me sont chers et à tous ceux qui m'aiment.

A tous mes professeurs du primaire au supérieur.

Et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

TCO : Transparent Conductive Oxide

ZnO : L'oxyde de Zinc, Oxyde de zinc

MZO : L'oxyde de zinc dopé au molybdène

Mo : Molybdène

BC : bande conduction

BV : la bande de valence

PVD : Physical Vapor Deposition

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

ALE : Atomic Layer Epitaxy : ,Atomic Layer Epitaxy

PLD : Pulsed Laser Deposition: ,Pulsed Laser Deposition

MBE : Epitaxie par jets moléculaires

UHV : Ultra-High-Vacuum

UV : ultraviolet

PECVD : Plasma Enhanced Vapor Deposition

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

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 réfléchi

Φ_T : L'intensité de la lumière transmise

A : absorbance ou facteur d'absorption

a_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

EU : Energie d'Urbach

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 masse effective de l'électron dans le matériau charge

Mo : Molybdène

n : L'indice de réfraction

p (%): La porosité volumique

q : La charge électrique élémentaire de l'électron

Q : Le facteur de qualité

r : Résistance carré

R : Coefficient de réflexion

RS : Résistance surfacique

t : Le temps de dépôt

T : Coefficient de transmission

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

A : Coefficient d'absorption

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

ϵ_0 : La permittivité du vide

ϵ_r : La permittivité relative du matériau

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 : La conductivité électrique.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat l’art sur les TCOs	
I.1. Introduction	6
I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs).....	6
I.2.1. Définition :	6
I.2.2. Critères de choix des oxydes transparent et conducteurs	6
I.2.3. Propriétés électriques et optiques des TCO.....	7
I.2.3.1. Les propriétés optiques	7
a. Facteur de transmission.....	8
b. Facteur de réflexion.....	8
c. Facteur d'absorption.....	8
d. Coefficient d'absorption (α).....	8
e. Coefficient d’extinction (k).....	9
I.2.3.2. Les propriétés électriques.....	10
I.2.3.2.1. La conductivité	10
a. Dopage de type n.....	11
b. Dopage de type p.....	12
c. Mobilité (μ).....	12
I.2.4. Applications des TCOs	13
I.3. Description sur les couches minces	13
I.3.1. Définition.....	13
I.3.2. Etapes de formation et croissance d’une couche mince.....	14
a. La condensation	15
b. La nucléation.....	15
c. La coalescence	15

d. La croissance	16
I.3.3. Techniques de dépôt des couches minces	16
I.3.3.1. Les méthodes physiques	17
a. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	17
b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	18
c. Evaporation thermique.....	19
d. Epitaxie par jets moléculaires (MBE).....	20
I.3.3.2. Les méthodes chimiques	20
a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	20
b. Dépôt par spray.....	21
I.4. Oxyde de zinc (ZnO)	22
I.4.1. Les propriétés du ZnO	22
I.4.1.1. Propriétés structurales	22
I.4.1.2. Propriétés électriques	23
I.4.1.3. Propriétés optiques.....	24
I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc	24
I.4.2.a. Dopage de type n.....	26
I.4.2.b. Dopage de type p	26
I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc	26
I.4.3.1. Intérêt technologique de ZnO :.....	26
I.4.3.2. Application aux photopiles solaires :	27
I.4.3.3. Utilisation de poudre de ZnO :	28
I.5. Conclusion	28
I.6. Références bibliographiques du chapitre I.....	29

Chapitre II: Elaboration et caractérisations des films ZnO non dopé et dopés Mo

II.1. Introduction	34
II.2. Procédé de spray pyrolyse	34
II.2.1. Préparation des solutions	34
II.2.2. Préparation des échantillons.....	36
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	36
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray.....	38

II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	39
II.3 Méthodes de caractérisation	40
II.3.1 Caractérisations structurales	40
II.3.1.1 Diffraction de rayons X	40
a-Détermination de la taille des cristallites (D).....	42
II.3.2 Caractérisations optiques.....	42
II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible	42
II.3.2.2. Les spectres de transmittance.....	43
a. Le coefficient d'absorption	44
b. La largeur de la bande interdite (le gap optique).....	44
c. Energie d'Urbach (désordre, E_U).....	45
II.3.3. Caractérisation électrique.....	47
II.3.3.a. Mesure par quatre pointes	47
II.4. Conclusion.....	48
II.5. Références bibliographiques du chapitre II.....	49

Chapitre III : Resultats et discussions

III.1. Introduction.....	51
III.2. Vitesse de croissance.....	51
III.3. Caractérisation structurelle.....	52
a. La taille des cristallites des films de ZnO.....	53
III.4. Caractérisation optiques.....	55
a. Energie d'Urbach (désordre).....	56
b. Détermination d'énergie de Gap optique (E_g).....	57
c. Détermination de l'indice de réfraction (n)	58
d. Détermination de la porosité.....	59
III.5. Caractérisation électriques.....	60
III.6. Conclusion.....	61
III.7. Références bibliographiques du chapitre III.....	62
Conclusion générale	64

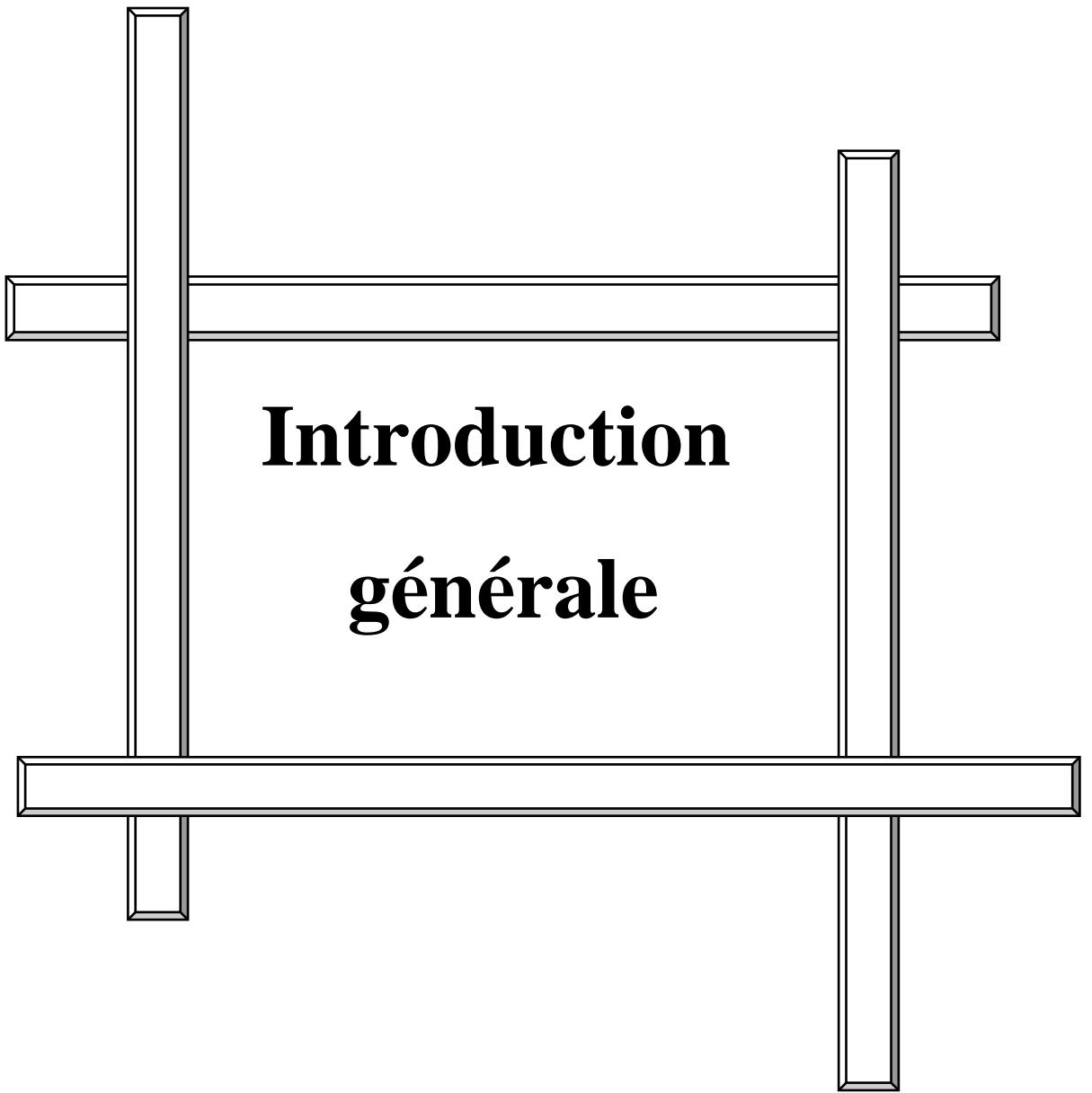
LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1.14 μm d'épaisseur	9
Figure I.2 : Quelques Applications des TCOs	13
Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....	14
Figure I.4 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat	14
Figure I.5 : Schéma des mécanismes de nucléations homogène et hétérogène	15
Figure I.6 : Schéma qui représente la coalescence	16
Figure I.7 : Les différents modes de croissance des couches minces :(a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte	16
Figure I.8 : Classification des procédés de dépôt de couches minces	17
Figure I.9 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.....	18
Figure I.10 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	19
Figure I.11 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.....	19
Figure I.12 : Schéma de principe CVD.....	21
Figure I.13 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	22
Figure I.14 : La structure cristallographique du ZnO de type Wurtzite avec les paramètres de maille : a = 3.250 et c = 5.207	22
Figure I 15.: Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiqué en eV	25
Figure I.16 : Coupe d'une photopile solaire	28
Figure II.1 : Image de Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O.....	35
Figure II.2 : Image de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O.....	35
Figure II.3 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	37
Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	39
Figure II.5 : Montre le schéma du principe de cet appareil.....	40

Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO non dopé.....	41
Figure III.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	43
Figure II.8 : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO non dopée.....	44
Figure II.9 : Méthode de détermination du gap optique.....	45
Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	46
Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	46
Figure II.12 : Principe de mesure électrique par la technique des quatre points.....	47
Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films ZnO non dopé et dopés Mo pour différents pourcentages (0.25%, 0.5% et 0.75%).....	52
Figure III.2 : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince de nos films.....	53
Figure III.3 : Spectres de transmission optique des films de ZnO non dopé et dopés Mo (0.25%, 0.5% et 0.75%).....	55
Figure III.4 : Variation du gap optique (E_g) des couches minces élaborées à base de ZnO préparés avec différents pourcentages de dopage au molybdène.....	56
Figure III.5 : Variation du gap optique (E_g) et désordre (E_U) des films ZnO en fonction de différents pourcentages de dopage au molybdène.....	57
Figure III.6 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Facteur de qualité σ / A pour quelques TCOs	7
Tableau I.2 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de l'oxyde de zinc...	23
Tableau I.1 : Quelques propriétés électriques de ZnO	24
Tableau I.2: Quelques propriétés optiques de ZnO	24
Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.....	34
Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs des couches ZnO:x% Mo ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).....	51
Tableau III.2 : Les paramètres de structures des couches de ZnO à différente concentration en Mo tirés des pics (002).....	54
Tableau III.3 : Valeurs d'énergie d'Urbach (E_U) des Films ZnO dopées molybdène.....	57
Tableau III.4 : Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des films ZnO non dopé et dopés au Mo pour différents pourcentages.....	59
Tableau III.5 : Valeurs de la porosité des films ZnO non dopé et dopés au Mo pour différents pourcentages.....	59
Tableau III.6 : Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopés au Mo pour différents pourcentages.....	60



**Introduction
générale**

Introduction générale

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) à base d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde d'indium (In_2O_3) présentent de très bonnes propriétés optoélectroniques. Ils sont largement utilisés dans tous les types de dispositifs optoélectroniques tels que les écrans plats, les diodes électroluminescentes et les cellules solaires [1–4]. Ces applications dépendent fortement des propriétés physiques des matériaux. Les propriétés des films minces sont fortement influencées par la structure, la morphologie, la stoechiométrie des films et la nature de l'impureté ajoutée (dopant). Parmi tous les matériaux TCOs, l'oxyde d'indium-étain (ITO) a été largement utilisé en raison de sa faible résistivité et de sa transmission élevée [5]. Cependant, l'ITO présente certains inconvénients tels qu'une barrière énergétique élevée pour l'injection de trous à l'interface ITO/couche de transport [5] et la diffusion de l'indium dans les couches organiques des diodes électroluminescentes inorganiques [5]. De plus, le manque de ressource en indium nous oblige à développer de nouvelles alternatives. Le ZnO a été activement étudié comme matériau alternatif à l'ITO. Parce que c'est un produit peu coûteux, non toxique et abondant par rapport à l'ITO [1-4]. De plus, le ZnO est chimiquement stable, qui est couramment utilisé dans la fabrication d'écrans à cristaux liquides à transistors à couches minces [5]. La conductivité électrique de l'oxyde de zinc dépend de la concentration en porteurs apportée par les lacunes d'oxygène ou les atomes métalliques interstitiels qu'il contient [6-8]. Par conséquent, la formation d'une structure semi-conductrice de type n par dopage au bore, à l'aluminium, au cuivre, au gallium et à l'indium est un procédé reconnu pour améliorer la conductivité de l'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc dopé au molybdène (MZO) est le plus potentiel parmi ces matériaux. Les rayons ioniques de Mo^{+6} sont de 0.062 nm et celui de Zn^{+2} est de 0.083 nm, il est donc théoriquement possible pour Mo^{+6} de remplacer Zn^{+2} dans le réseau ZnO. De plus, Mo ($[\text{Kr}] :4d55s1$) est l'impureté la plus bénéfique à doper dans la matrice ZnO car elle peut donner 4 électrons aux porteurs libres en raison de la différence de valence élevée entre les ions Mo^{+6} et les ions Zn^{+2} substitués. Par conséquent, une très petite quantité de dopage Mo peut donner suffisamment de porteurs libres et réduire l'effet de diffusion des ions [6-7].

Les couches minces de MZO ont été développées par diverses techniques de dépôt telles que la pulvérisation RF/DC, le dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions et le spray pyrolyse [6]. Le spray pyrolyse a été développé comme un outil puissant pour préparer divers types de films minces tels que les oxydes métalliques. Par rapport à d'autres techniques de dépôt chimique, le spray pyrolyse présente plusieurs avantages, tels qu'une grande pureté et

Introduction générale

un excellent contrôle de l'uniformité chimique dans un système à plusieurs composants. D'autres avantages de la méthode de spray pyrolyse sont qu'elle peut être facilement adaptée à la production de films de grande surface. Les enquêtes sur les films MZO manquent dans la littérature. Par conséquent, l'étude des films MZO peut être utile pour les considérer comme des matériaux TCOs potentiels.

Dans ce travail, nous rapportons les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO non dopé et dopés au Mo (ZnO :%Mo) préparés par la méthode de spray pyrolyse et de comparer leurs performances optoélectroniques avec celles obtenues dans la littérature dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité structurale, optique et électrique.

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

- ❖ Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons effectué une étude bibliographique sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs (TCOs) 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 capteurs à gaz et les cellules solaires, etc. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) qui fait l'objet de ce travail.
- ❖ Le deuxième chapitre présent la technique de dépôt spray pyrolyse par lequel les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopée et dopées aux Molybdène (Mo) 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.

Références

- [1] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [2] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [3] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.
- [4] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 06001.
- [5] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, “Growth and characterization of molybdenum doped ZnO thin films by spray pyrolysis”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 74, (2013), pp. 418–425.
- [6] I. Soumahoro, S. Colis, G. Schmerber, C. Leuvrey, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, D.Muller, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, J. Petersen, A. Berrada, A. Slaoui, A. Dinia, “Structural, optical, spectroscopic and electrical properties of Mo-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, Vol. 566, (2014), pp. 61–69.
- [7] T.P. Rao, M.C. Santhosh kumar, “Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 506, (2010), pp. 788–793.
- [8] Sreenivasulu Reddy Tirumalareddygari, Phaneendra Reddy Guddeti, K.T. Ramakrishna Reddy, “A critical study of the optical and electrical properties of transparent and conductive Mo-doped ZnO films by adjustment of Mo concentration”, *Applied Surface Science*, Vol. 458, (2018), pp. 333-43.

Chapitre I

Etat l'art sur les TCOs

I.1. Introduction :

Les couches minces d'oxyde conducteur transparent (TCO: Transparent Conductive Oxide) ont de larges perspectives de développement dans les cellules solaires, les écrans plats, les revêtements optiques et l'optoélectronique transparente en raison de leur faible résistivité et de leur transmission élevée dans la plage de lumière visible. Dans ce chapitre nous commençons par une étude bibliographique sur les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Par la suite nous donnerons une description des quelques applications et nous terminerons notre chapitre par les différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs)

I.2.1. Définition

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de 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 stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [1]. On les appelle des oxydes transparents conducteurs (TCOs). 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 TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ceux du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO). Depuis les années 1980, 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.3 : 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 [3].

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) [3].

a. Facteur de transmission

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

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

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

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

c. Facteur d'absorption

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

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

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] :

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

Où :

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].

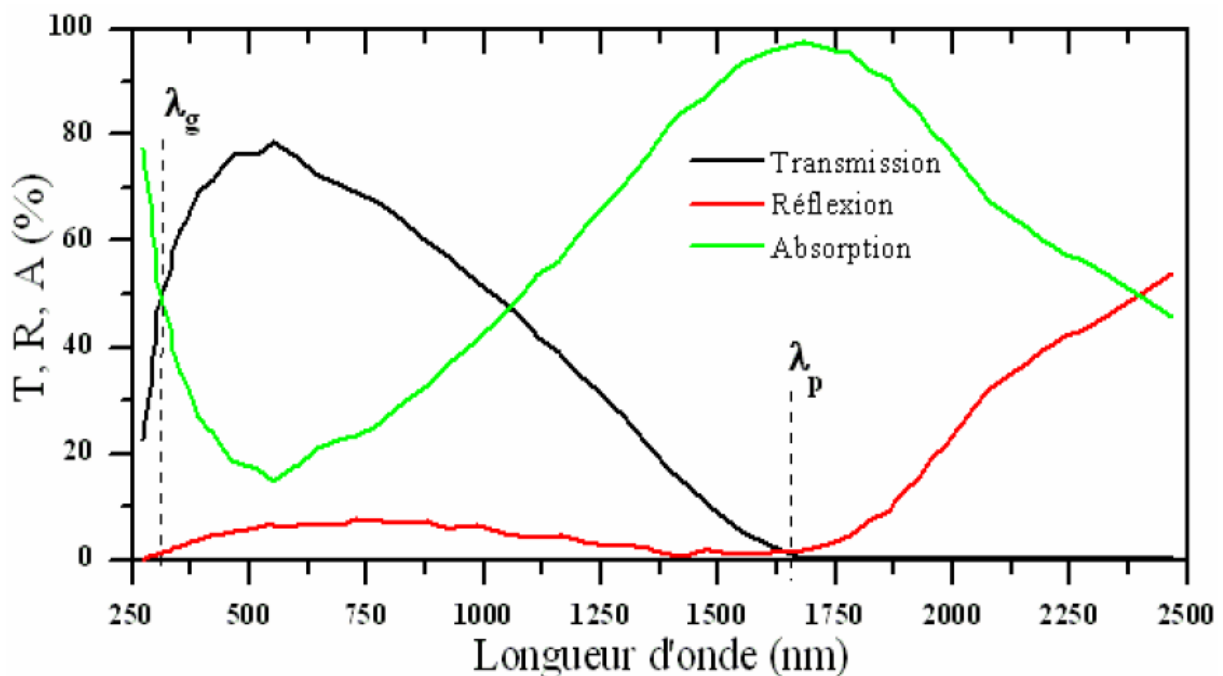


Figure I. 1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur [7].

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 ($cm^2/V^{-1} \cdot S^{-1}$) 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 ($\Omega \cdot cm$).

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

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-stœchiométrique. 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 :

$\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [8]. De plus, des études menées par l'équipe de Zuger et al. [9] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels S_{ni} à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Z_{ni} . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_0 [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 SnO_2 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 SnO_2 . Pour ZnO , des recherches sont menées sur des dopages au Fluor mais aussi au Bore ou encore au Lithium. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCOs 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 de type 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:Sb ...etc. 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]:

$$n_c^{1/2} \cdot a_0^* \approx 0.25 \dots\dots\dots (I.13)$$

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

Ce rayon s'exprime selon la relation suivante :

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi \cdot q^2 m^*} \dots\dots\dots (I.14)$$

Avec : h : la constante de Planck (m²kg /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 masse effective de l'électron dans le matériau chargé : la masse effective de l'électron dans le matériau chargé.

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.

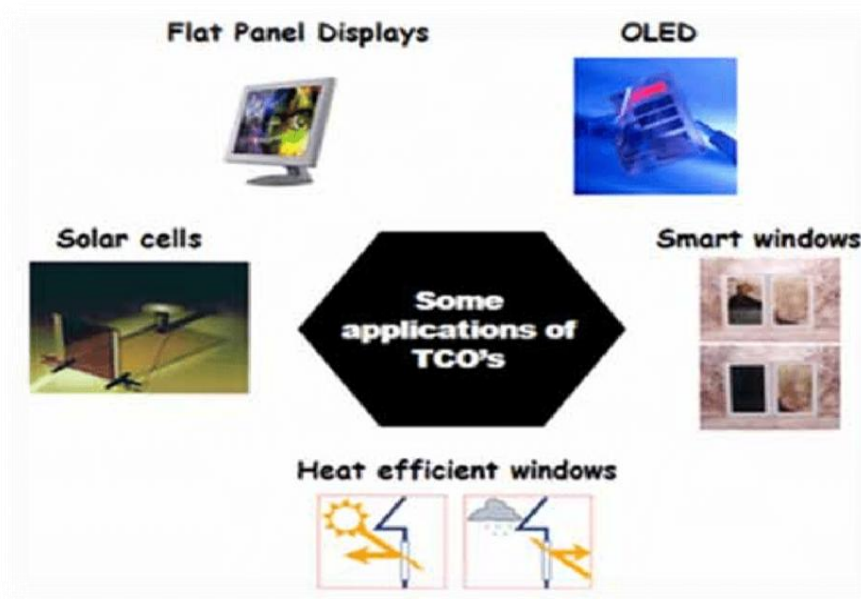


Figure I.2: Quelques Applications des TCOs [13].

I.3. Description sur les couches minces

I.3.1. Définition

La couche mince est une pellicule fine 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 que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [36].

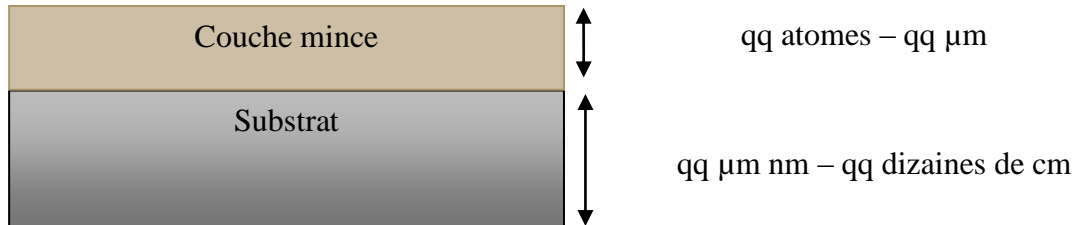


Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince [36].

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].

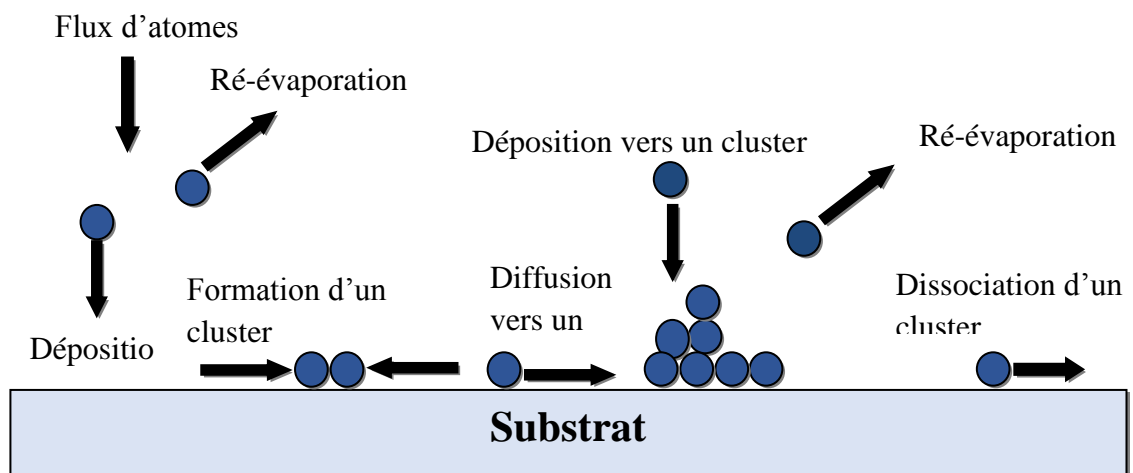


Figure I.4 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [15].

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].

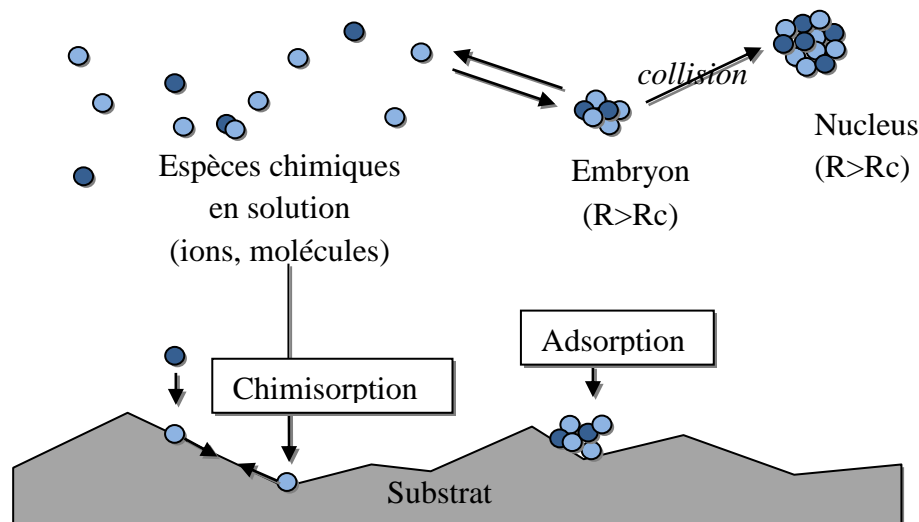


Figure I.5 : Schéma des mécanismes de nucléations homogène et hétérogène [17].

c. La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption 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].

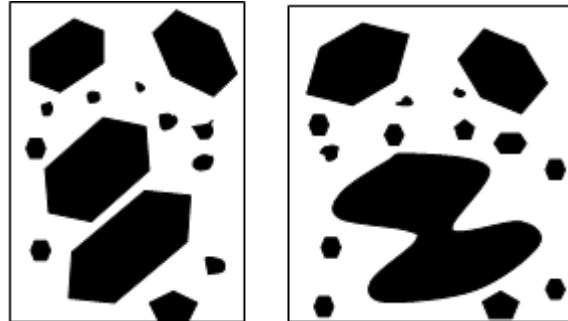


Figure I.6 : Schéma qui représente la coalescence [19].

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].

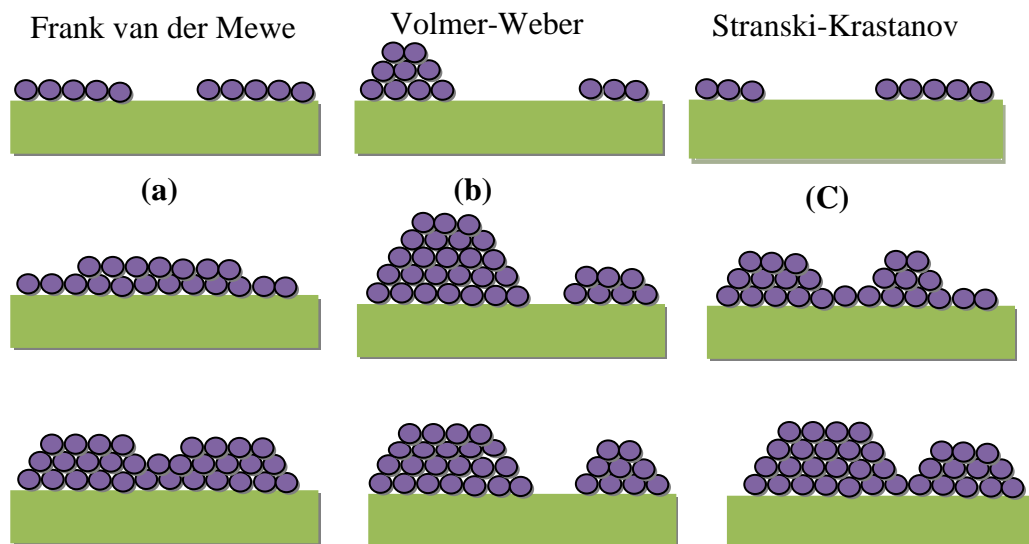


Figure I.7 : Les différents modes de croissance des couches minces : (a) la croissance en couches, (b) la croissance en îlots, (c) la croissance mixte [20].

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.

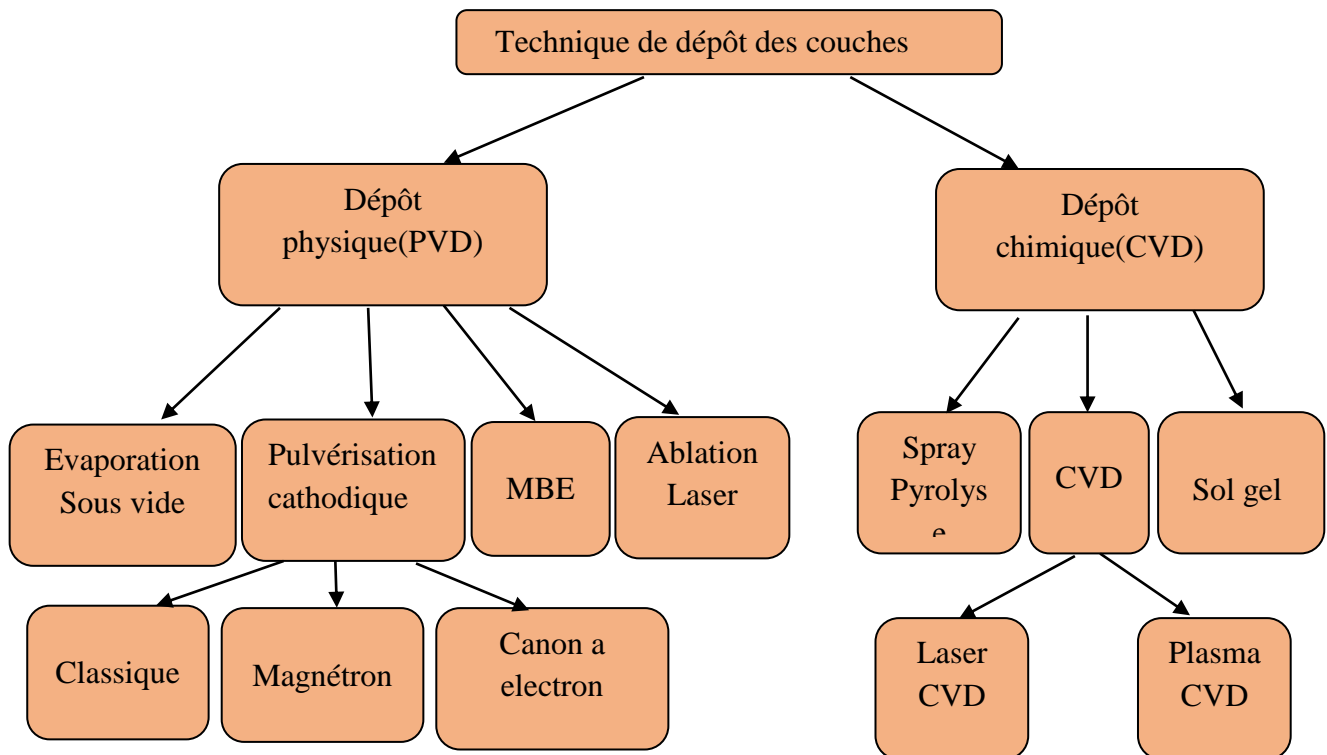


Figure I.8 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [21].

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'atome 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].

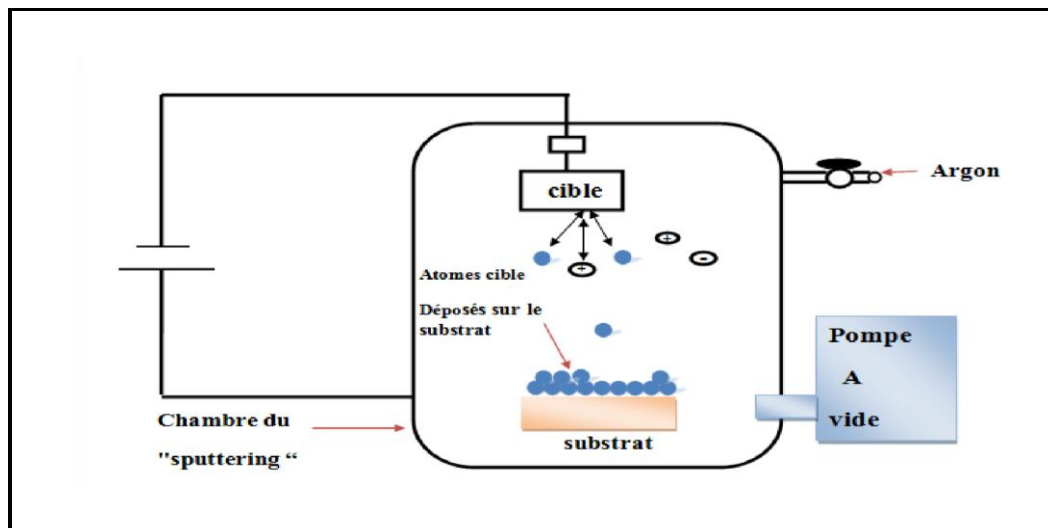


Figure I.9 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [47].

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

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure I.10 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. À 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].

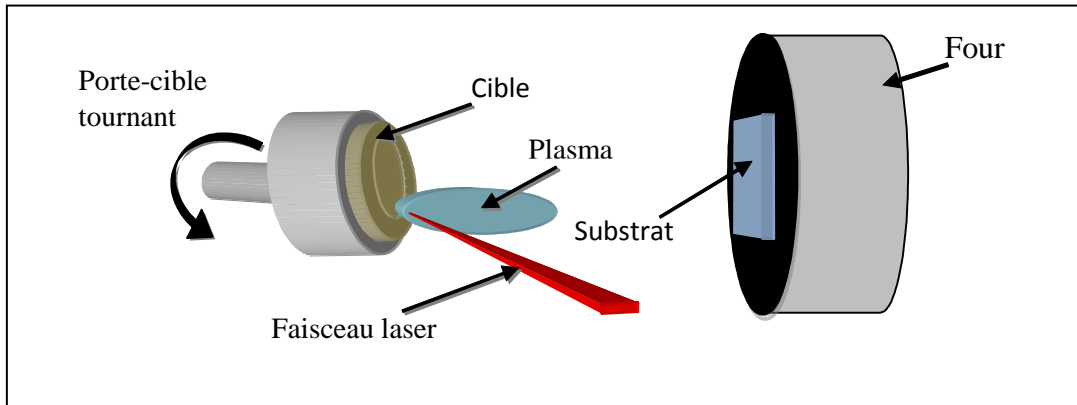


Figure I.10 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [25].

c. Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (voir la figure I.11). 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].

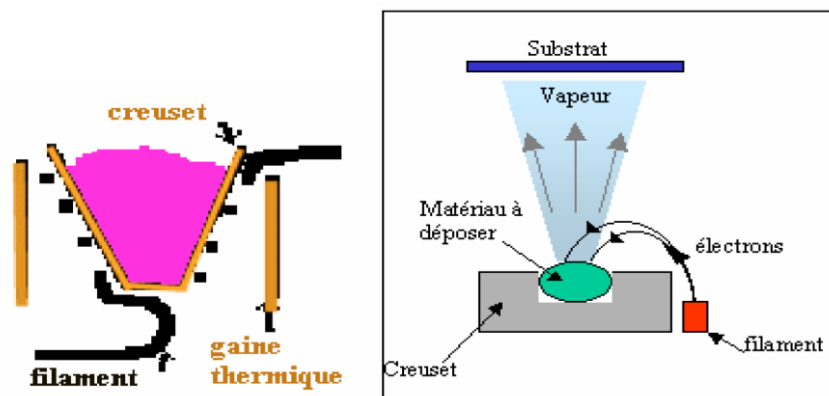


Figure I.11 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

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 Knuden) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat.

C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance [27].

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 [27].

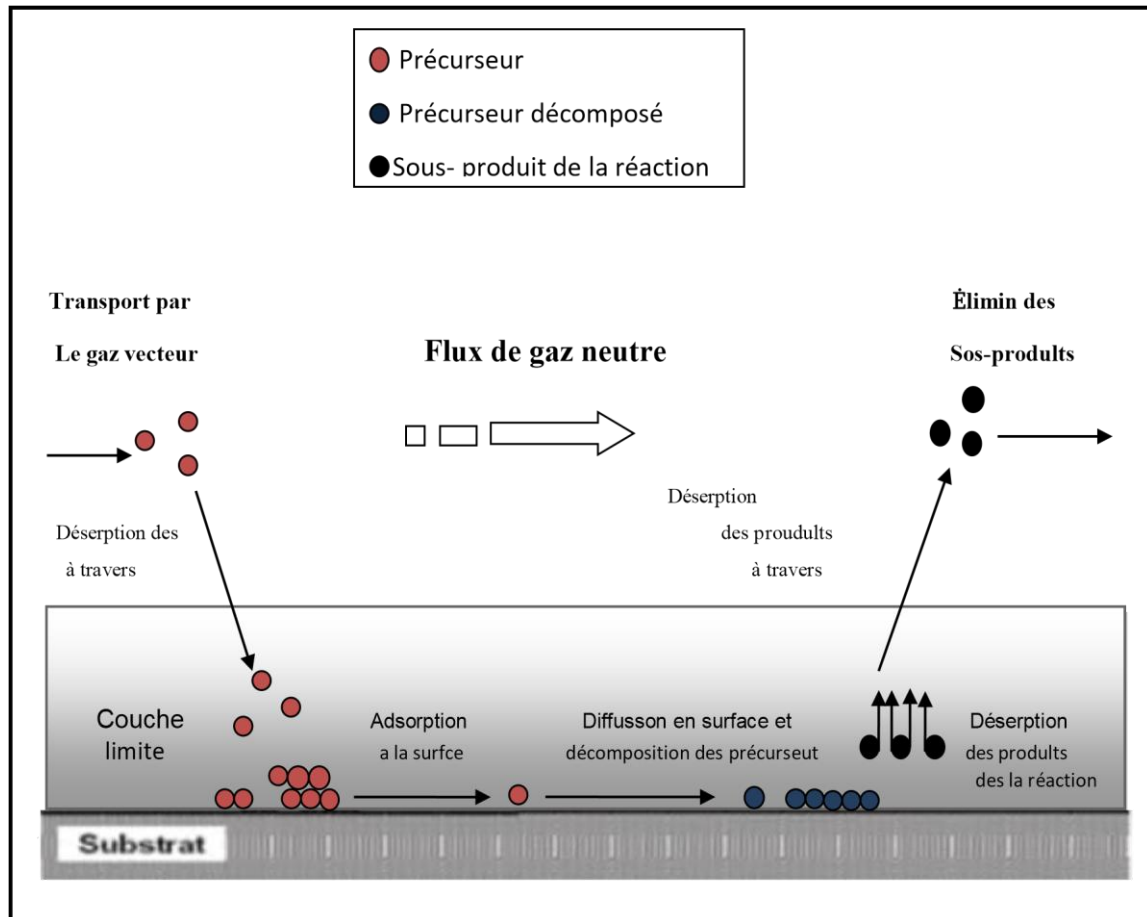


Figure I.12 : Schéma de principe CVD [48].

b. Dépôt par spray

Cette technique est une méthode chimique qui s'est développée dans les années 1960 en raison du besoin urgent d'une technologie moins coûteuse pour la préparation de couches minces avec une grande surface dans les industries photovoltaïques [27].

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. À 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.

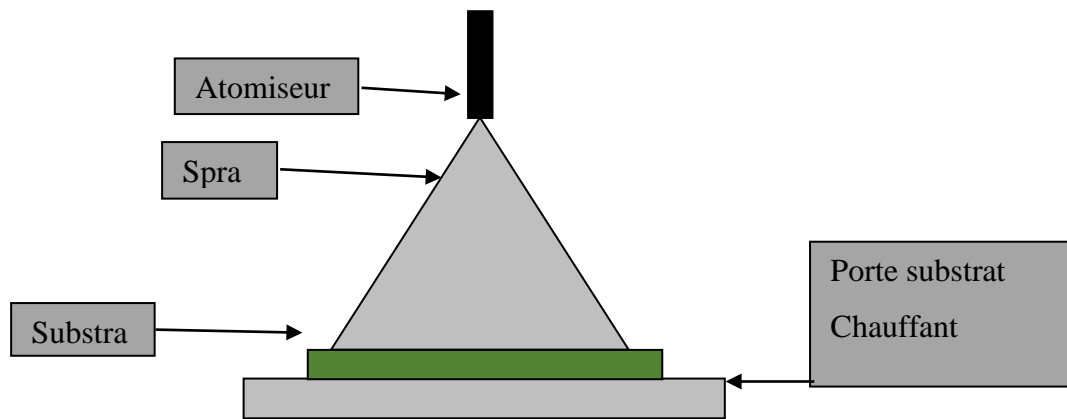


Figure I.13 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

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 [28].

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.14 [28].

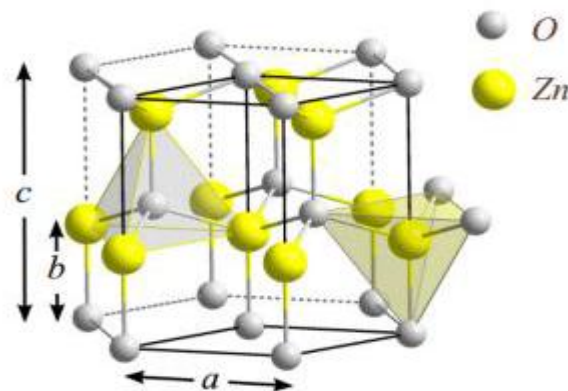


Figure I.14 : La structure cristallographique du ZnO de type Wurtzite avec les paramètres de maille : $a = 3.250$ et $c = 5.207$ [28].

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 [28].

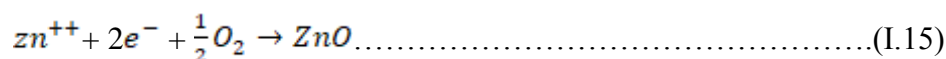
Réseau		Hexagonal, Wurtzite
Paramètre de maille		a = 3.25 Å c = 5.207 Å c/a = 1.602
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proche Voisins		Suivant l'axe c d= 1.992 Å Pour les trois autres d= 1.973 Å
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		$Zn^{2+} = 0.75 \text{ Å}$ $O^{2-} = 1.24 \text{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

Tableau I. 4: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de l'oxyde de zinc [28].

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/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm).

Une conductivité élevée ($> 5 \cdot 10^3$ (Ω.cm)⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga et F) ou en combinaison [29]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~200 cm²/V.s [30]. 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 [28].

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.5 : Quelques propriétés électriques de ZnO [28].

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 [31]. D'un autre côté, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [32].

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 [33]:

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

optique et B est une constante.

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.6: Quelques propriétés optiques de ZnO [34].

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.15 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].

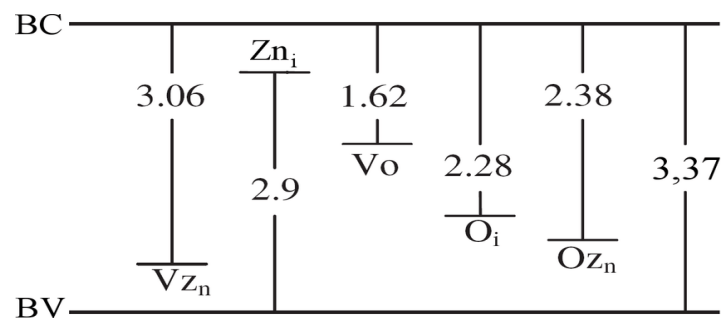


Figure I.15 : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiqué en eV [35].

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 1.15 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_{ni} 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 [36].

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 [37] 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 à 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 [38]. 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 [39] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [40]. 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 [41]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [42]. Nanto et al. [43] 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. [44], 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.16.

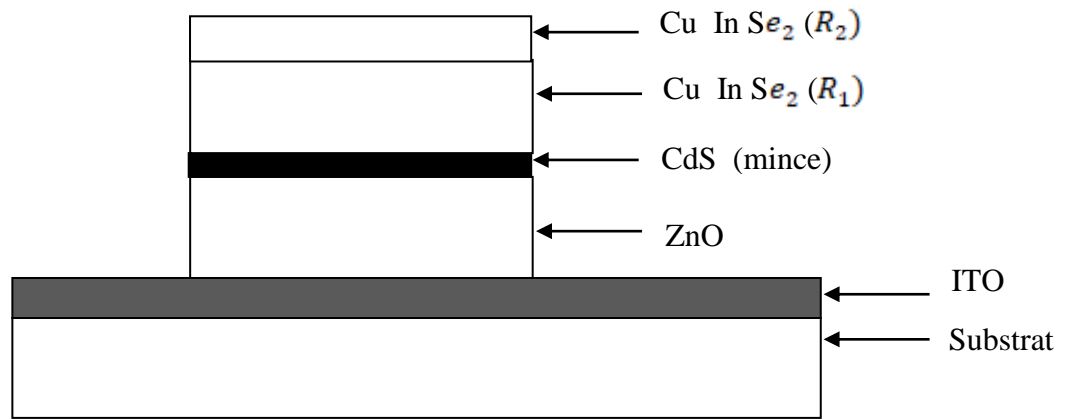


Figure I.16 : Coupe d'une photopile solaire [12].

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 [45]. 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 [45].

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 [46].

I.5. Conclusion

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

I.6. Références bibliographiques du chapitre I

- [1] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabincy, G.M Whitesides, *Appl. Phys. Let.*, vol. 12, pp. 80, 2002.
- [2] Kherchaoui née Ghomrani, Fatma-Zohra, "Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO: Al et ZnO: Al/TiO₂", Thèse de Doctorat, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, 2012.
- [3] Kais Daoudi, "Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé a l'étain obtenus par voie sol-gel", Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [4] S. Boulmelh, "Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxydede zinc parspray pyrolyse", Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2015.
- [5] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, vol. 249, p. 183, 2005.
- [6] F. J. Haug, "High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si", Thèse de Doctorat, Institute of technologie Zurich, 2001.
- [7] P. Drude, *Ann. Phys.*, vol. 3, p. 369, 1900.
- [8] E. Savarimuthu, K. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. a. J. M. Sanjeeviraja, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, p. 1380, 2007.
- [9] A. Zunger, *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 955011, 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] Noua Bouhssira, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.

- [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, pp. 93, 2000.
- [16] F. Mahcène, "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 de Constantine 1, 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, 2011.
- [18] W. Bryant, *J. Mater. Sci*, vol. 12, p. 1285, 1977.
- [19] Abed Sihem, "Élaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse", Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 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] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2009
- [22] F Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)", Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 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] P. Schaaf *Prog. Mater Sci.* 47 p1–161, 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] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), LaRevue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [27] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [28] M. El bar, “Etude par simulation numérique d’une cellule solaire en CIGS à multi-jonction par le logiciel TcadSilvaco”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [29] Z. Sofian, “Contributions a l’étude des propriétés optiques et non linéaires de nanoparticules en couches minces a base de ZnO ”, Thèse de Doctorat, Université d’Ibn Tofail, 2007.
- [30] Z. C. Feng, “Handbook of Zinc Oxide and Related Materials”, Materials. Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2013.
- [31] T. Brouri, “Elaboration et etude des proprieties et electriques des couches minces et des nanofils de ZnO ”, Thèse de Doctorat, Université de Paris, 2011
- [32] 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
- [33] 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.
- [34] S. Benramache, “Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2012.
- [35] 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, pp. 428, 1995.
- [36] Ammar Mosbah, “Elaboration et caractérisation de couches minces s’oxyde de Zinc”, Université de Constantine 1, 2009.
- [37] Kociniowski, Thierry. Homoépitaxie et dopage de type n du diamant. Diss. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2006.
- [38] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Phys.Rev. B 50, pp. 10715, 1994.

- [39] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *IntergratedFerroelectrics*, 17, pp. 339, 1997.
- [40] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85, pp. 2595, 1999.
- [41] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferro electr. Feq. Control*, 48 , pp. 249, 2001.
- [42] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal.Chem.*, 349, pp. 380, 1994.
- [43] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.
- [44] Mostaghfir et al. *Plasma Processes and Polymers*, Vol.4 Issue S1, (2007) P S359-S363
- [45] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [46] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 13.
- [47] Audrey Chapelle, “Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de Co₂”, Doctorat de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [48] O. Jean Christophe, “Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d’alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants memos RF », Thèse doctorat, Université de Limoges, 2003.

Chapitre II

**Elaboration et caractérisations
des films ZnO non dopé et
dopés Mo**

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de ZnO non dopée et dopées Molybdène en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques de caractérisation tels que : structurale (diffraction des rayons X), optique (UV-visible) et électrique (les quatre pointes).

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'avantage principal du technique spray pyrolyse par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaboré [1]. L'objectif de notre étude est la réalisation des dépôts à base de ZnO homogènes et uniforme par l'utilisation de spray pyrolyse et voir l'effet de dopage au Molybdène pour différents pourcentages sur la qualité des couches minces élaborées.

II.2.1. Préparation des solutions

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O CH ₃ OH (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
Concentration de la solution	0.2 mol/l
Substrat	Verre ordinaire
Température de substrat	450 °C
Débit de la solution	2 ml/min
Temps de dépôt	25 min
Débit de l'air	3 bar
Distance porte substrat-atomiseur	20 cm

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différentes taux de dopage (0.25% Mo, 0.5% Mo et 0.75% Mo), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté (Zn (CH₃COO)₂·2H₂O) de masse 2.2 g et de méthanol (CH₃OH)

avec une source de Molybdène ((NH₄)₆ Mo₇ O₂₄.4H₂O) et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.1 mol/litre et le temps de dépôt égal à 25 min (voir le tableau II.1).

✚ Acétate du Zinc dihydraté

Nom: Acétate du Zinc dihydraté

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

La formule moléculaire : Zn(CH₃COO)₂.2H₂O

Masse molaire : 219.50 g/mol

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209.38 (g/mol)

Densité : 1.735 g/cm³ à 20°C

Point de fusion : 237°C.



Figure II.1 : Image de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O.

✚ (NH₄)₆ Mo₇O₂₄.4H₂O : Ammonium molybdate tetrahydrate



Figure II. 2 : Image de (NH₄)₆ Mo₇O₂₄.4H₂O.

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 structurelles, 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 épaisse.

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

énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

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

Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration de nos films est de type Holmarc.

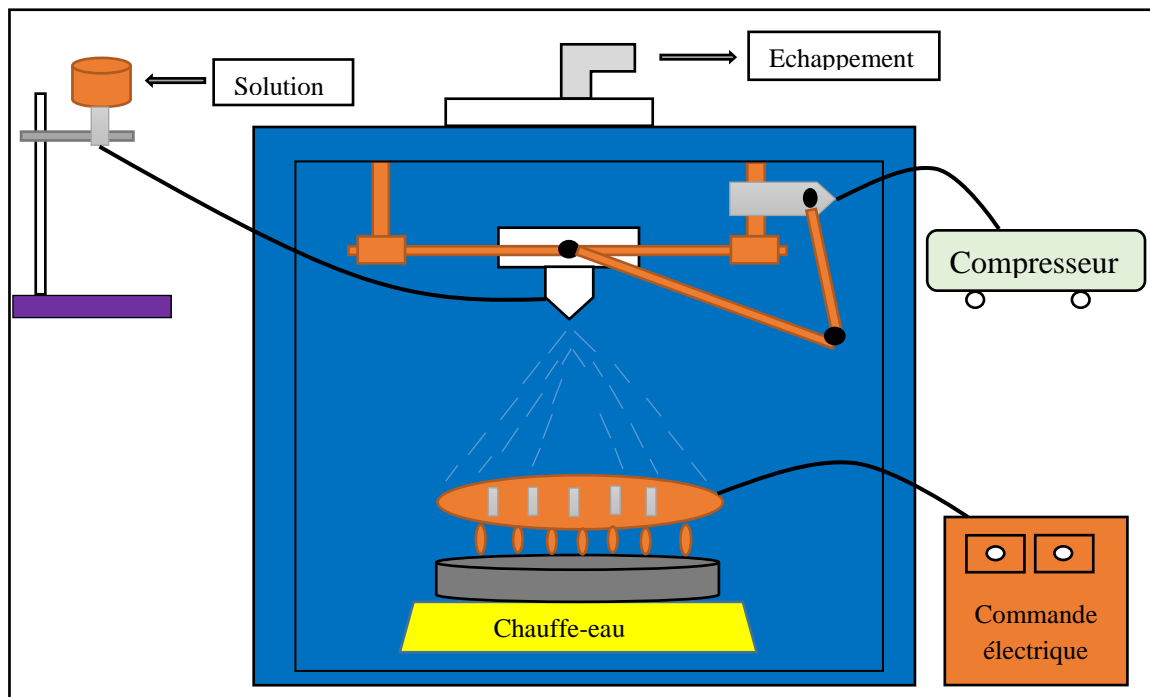


Figure II.3 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- **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**.

II.2.3.a. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [1]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.3).

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

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

(c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

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

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

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

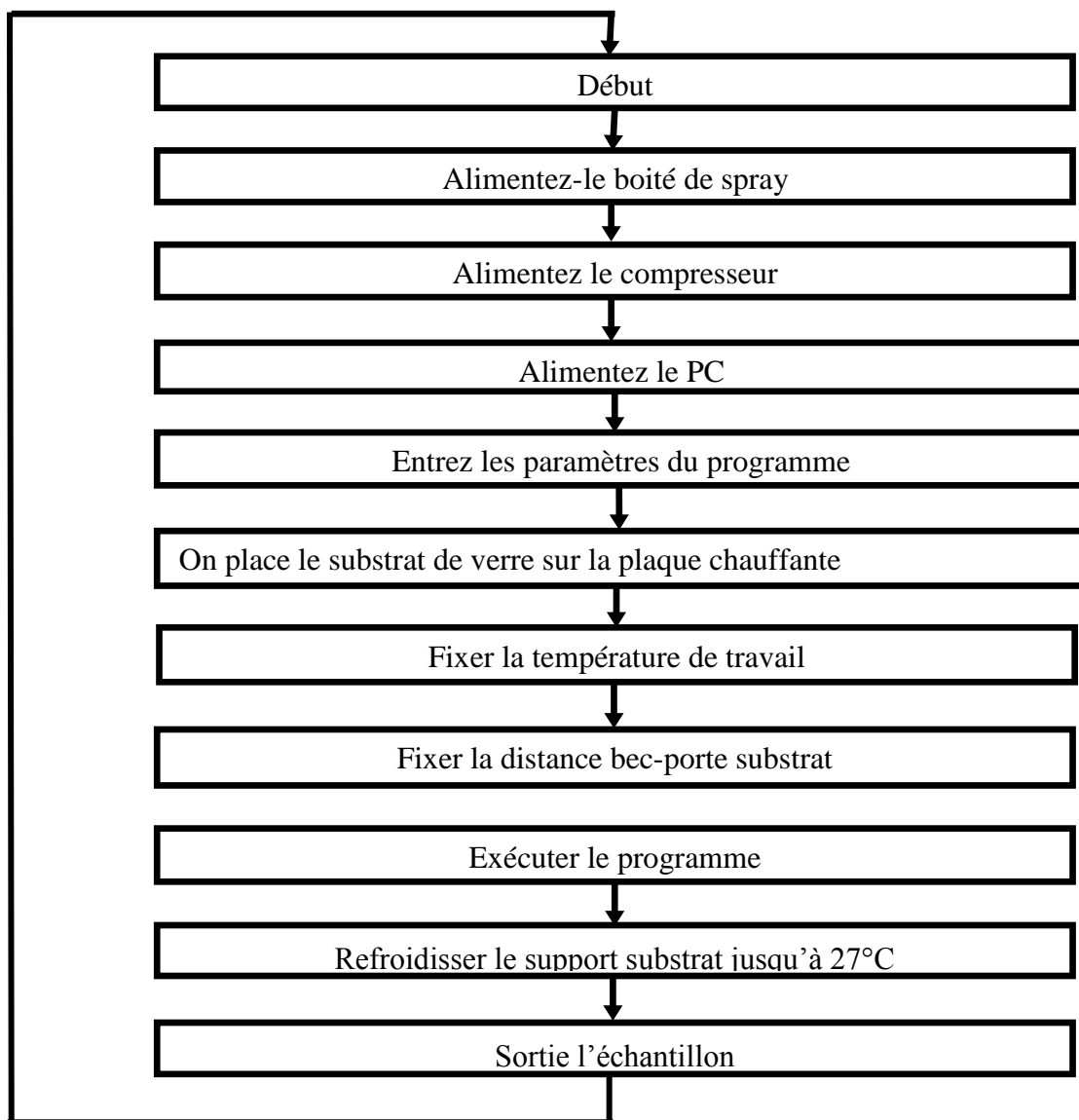


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

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

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

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

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

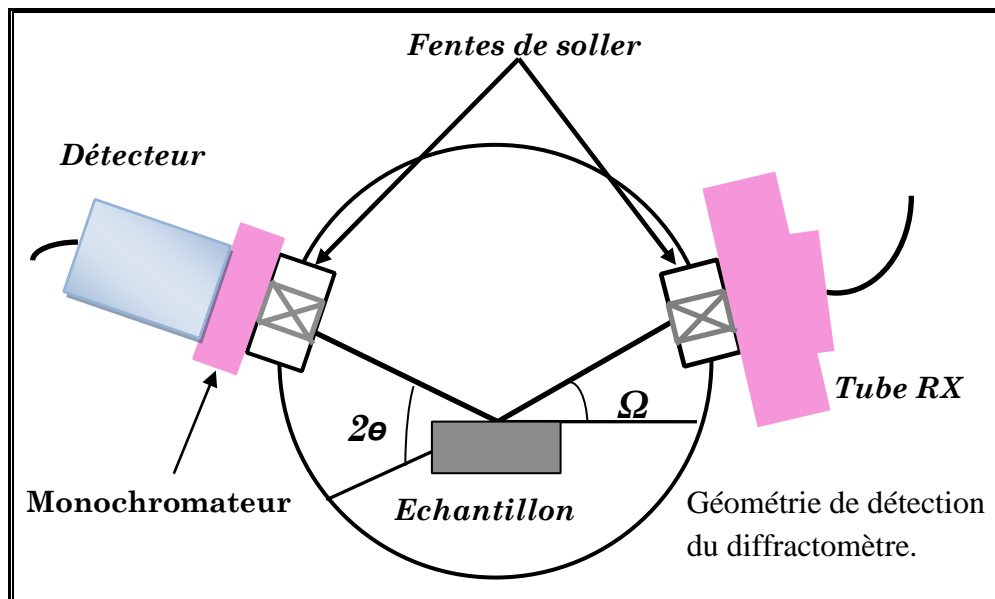


Figure II.5 : Montre le schéma du principe de cet appareil.

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

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

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

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

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

θ : L'ongle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

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

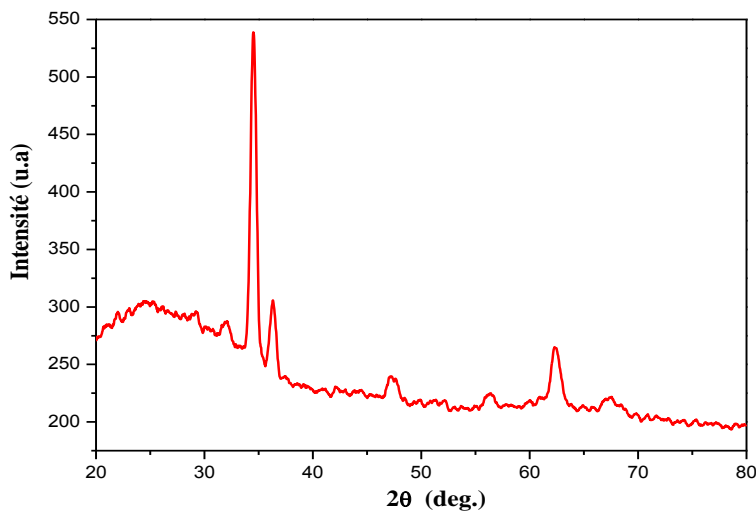


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO non dopé.

Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS 36- 1451 [2-4]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO pur est présenté sur la figure II.6.

a-Détermination de la taille des cristallites (D)

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

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

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

II.3.2. Caractérisation optique

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

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

II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de

l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [1].

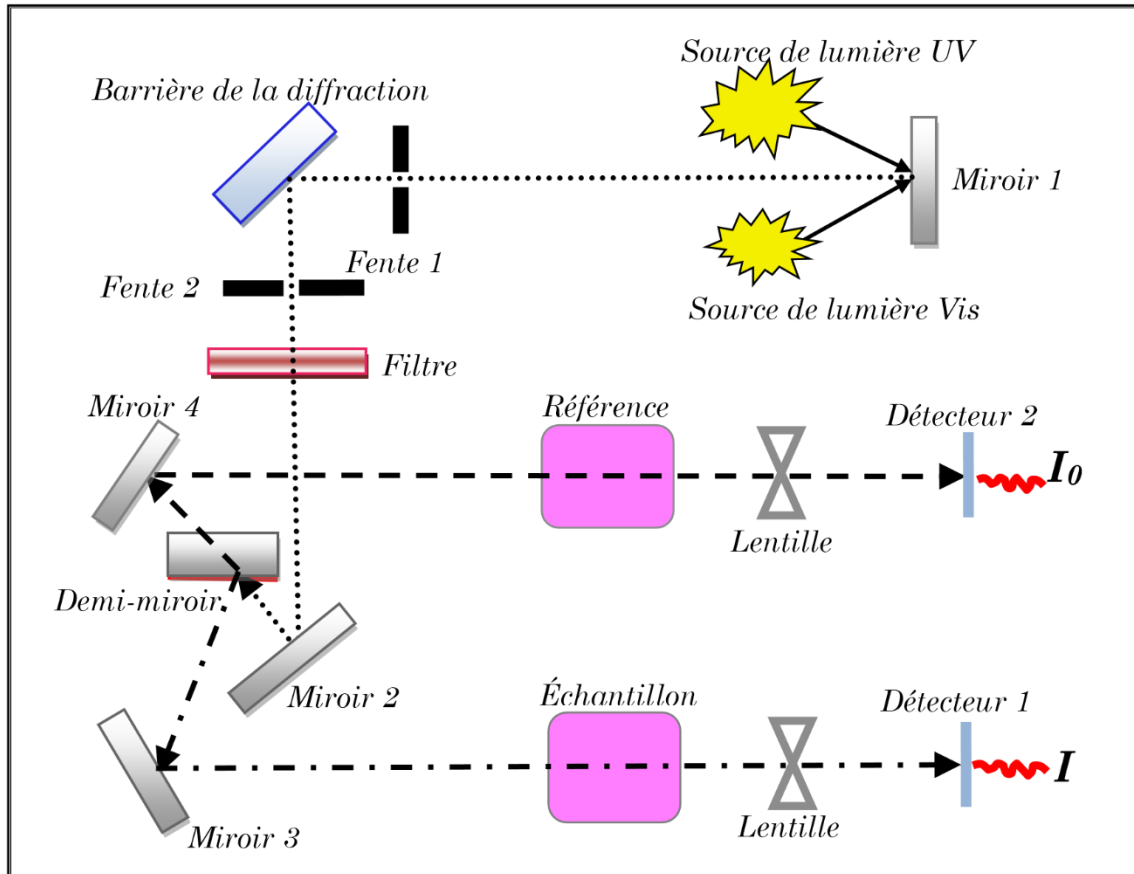


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [1].

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 [1].

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

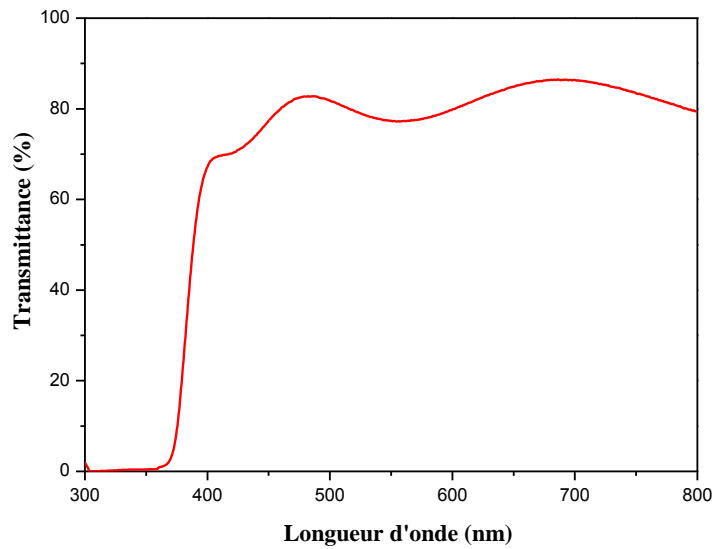


Figure II.8 : Le spectre de transmission d’une couche mince du ZnO non dopée.

a- Le coefficient d’absorption

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

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

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

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

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

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

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

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

K : constant.

E_g (eV) : gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.9).

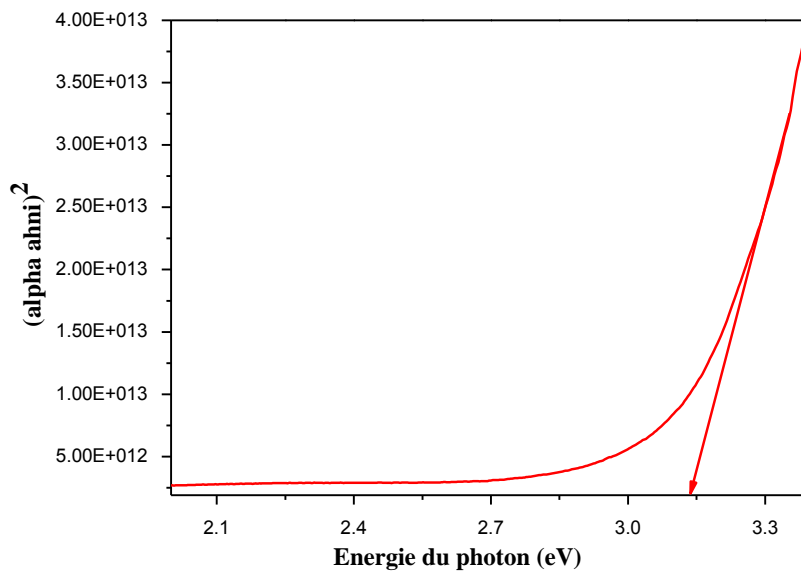


Figure II.9 : Méthode de détermination du gap optique.

c- Energie d'Urbach (désordre, E_U)

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.10). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

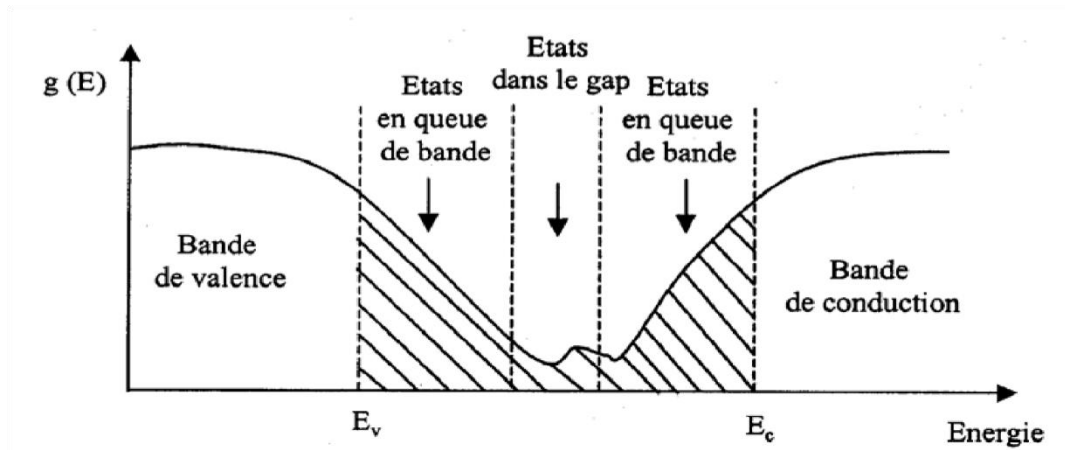


Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [1].

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

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

Pour déterminer la valeur de E_U ; en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (figure II.9).

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

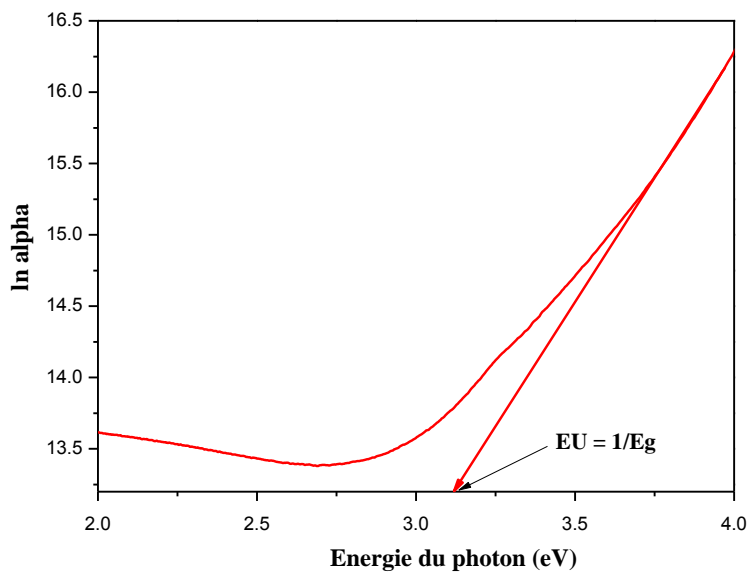


Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

II.3.3. Caractérisation électriques

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

II.3.3.a. Mesure par quatre points

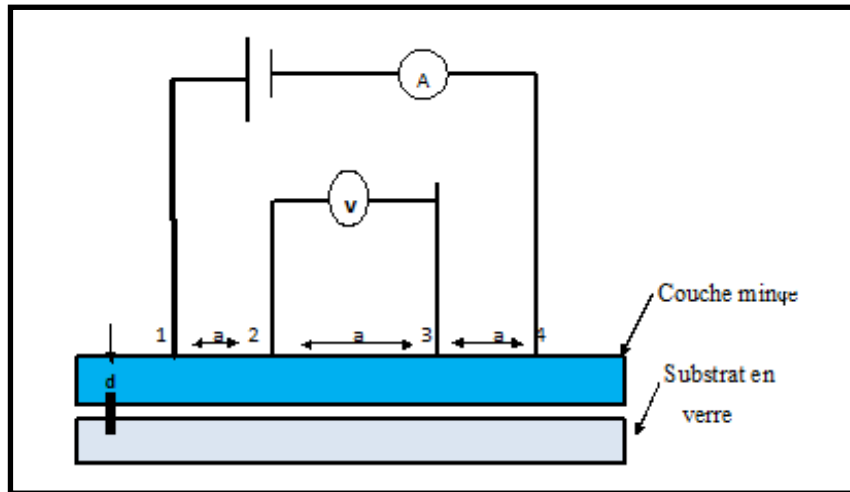


Figure II.12 : Principe de mesure électrique par la technique des quatre points.

Pour connaître directement la résistance surfacique (R_s), nous avons employé un dispositif à quatre points (figure II.12). La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant (I) circulant par les bornes extérieures. La tension (U) est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e. $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots (II.8)$$

Ou ρ : la résistivité de la couche

d : l'épaisseur

Le rapport (ρ/d) caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω/\square . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation

cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\ln(2) / \pi$. D'après la relation (II.8) et les considérations précédentes, nous avons la formule (II.9) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \dots\dots\dots(II.9)$$

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisée pour élaborer des couches minces à base de ZnO non dopée, dopées Molybdène (%Mo), 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 utilisées pour caractériser nos films élaborés.

II.5. Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [2] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [3] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism*, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.

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 des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) non dopée et dopées en Molybdène (Mo). Le Molybdène dans notre cas d'études est obtenu à partir du sel métallique $((\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Nous avons enquêté sur l'effet de la concentration du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO élaborés par la méthode spray pyrolyse déposés sur des substrats en verre ordinaire portés à une température égale à 400 °C.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage au Molybdène (0.25%, 0.5% et 0.75%) sur les différentes propriétés optoélectroniques.

III.2. Vitesse de croissance

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de ZnO non dopé et dopées Molybdène en fonction du taux de dopage sont présentées dans le tableau III.1. On observe d'après le tableau III.1, une augmentation de 405 nm jusqu'à 768 nm pour les films 100% ZnO et ZnO:0.5% Mo, respectivement. On remarque également, au-delà de dopage de 0.5% jusqu'à 0.75% Mo une décroissance dans les valeurs d'épaisseur de films déposés avec l'augmentation de dopage.

Echantillon	Epaisseur, (nm)
ZnO non dopé	405
ZnO:0.25% Mo	601
ZnO:0.5% Mo	768
ZnO:0.75% Mo	587

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs des couches ZnO:x% Mo (x = 0.25, 0.5 et 0.75).

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimés 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.

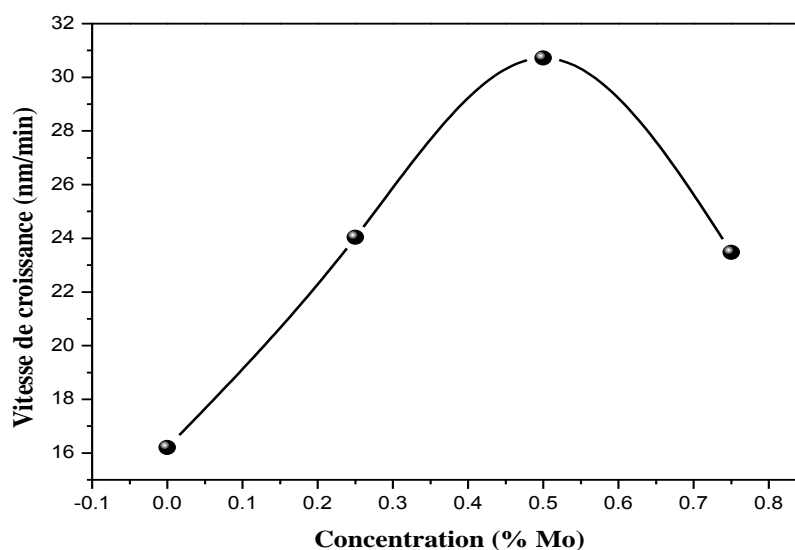


Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films ZnO non dopé et dopés Mo pour différents pourcentages (0.25%, 0.5% et 0.75%).

La figure III.1 représente la variation de la vitesse de croissance des couches minces de ZnO pur et dopées Molybdène (0.25%, 0.5% et 0.75%). On observe d'après la figure III.1 une augmentation de la vitesse de croissance jusqu'à 0.5% Mo. Au-delà de 0.5% Mo on constate une diminution de V_d dans la gamme de 0.5%-0.75% Mo.

III.3. Caractérisation structurelle

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

La figure III.2 montre les spectres de diffraction des rayons X de nos films élaborés.

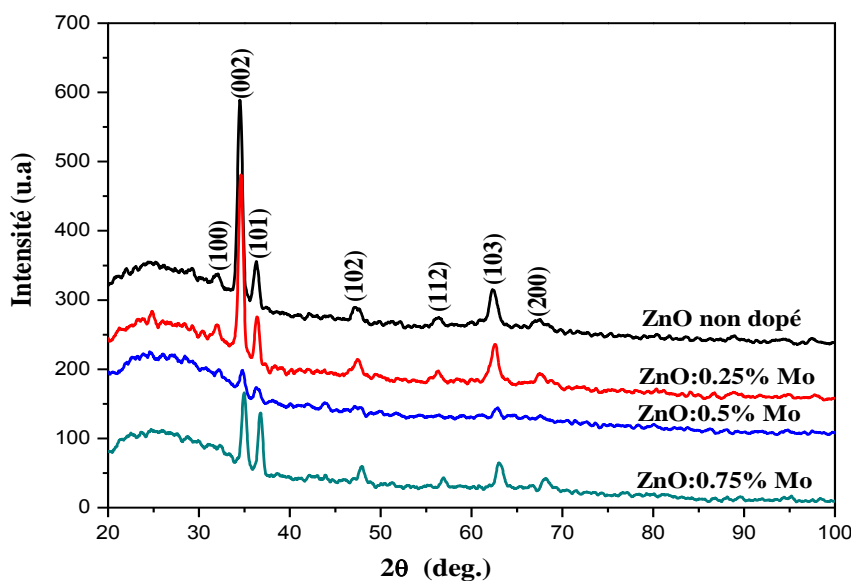


Figure III.2 : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince de nos films.

Les spectres de diffraction des rayons X des films du ZnO pur, ZnO:0.25% Mo, ZnO:0.5% Mo et ZnO:0.75% Mo sont représentés dans la figure III.2. On remarque d'après la figure III.2 que toutes les films présentent sept de diffraction situés à 32.09°, 34.97°, 36.30°, 47.35°, 56.35°, 62.40° et 67.42° sont assignés soit : au plans (100), (002), (101), (102), (112), (103) et (200), respectivement. Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 36- 1451 [1-7]), les couches élaborées sont poly-cristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.97° pour tous les films déposés, avec aucune autre phase n'est détectée. Ceci indique que les ions Zn ont été substitués par les ions Mo.

a- La taille des cristallites des films de ZnO

La taille des cristallites (D) des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Par exploitation des spectres DRX, nous pouvons accéder à la détermination de la taille moyenne du grain dans une couche mince. En faisant l'hypothèse que les grains sont sphériques, Scherrer, en a donné le diamètre moyen par la relation [8-10]:

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

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 taille des grains des diverses couches de ZnO non dopée et dopées a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches de ZnO dopées et non dopée. Les résultats de la variation en fonction du dopage de la taille des cristallites relatifs aux différents pourcentages du dopants (0.25%, 0.5% et 0.75%) sont regroupés sur le tableau III.2 suivant :

Echantillon	2θ , (°)	FWHM	D, (nm)
ZnO non dopé	34.97566	0.49474	16.8430
ZnO :0.25% Mo	34.76245	0.50014	16.6514
ZnO :0.5% Mo	34.51888	0.5169	16.1009
ZnO :0.75% Mo	34.64064	0.50794	16.3903

Tableau III.2 : Les paramètres de structures des couches de ZnO à différentes concentrations en Mo tirés des pics (002).

D'après le tableau III.2 on constate que les valeurs de FWHM changent inversement avec la taille des cristallites (D). Comme on le voit, les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Le même résultat a été observé par Guermat et al. [1] en étudiant des films de ZnO pur, dopés Co ou Ni et co-dopé Ni/Co déposés par la technique de dépôt spray pyrolyse. De plus, on constate une diminution de la taille de cristallite de nos films élaborés (ZnO non dopé, D = 16.8430 nm) jusqu'à le film dopé 0.5% Mo (D = 16.1009 nm), au-delà de cette valeur de dopage jusqu'à 0.75% Mo on a une augmentation dans les valeurs de D (16.3903 nm). Le même résultat a été observé par Guermat et al. [1]. L'augmentation de la taille des cristallites conduit à une amélioration dans la structure cristalline des films [1]. Autrement dit, cette croissance de D est due à la diminution des défauts [1]. Ce comportement a été observé aussi dans le travail de Umar et al. [11].

III.4. Caractérisation optiques

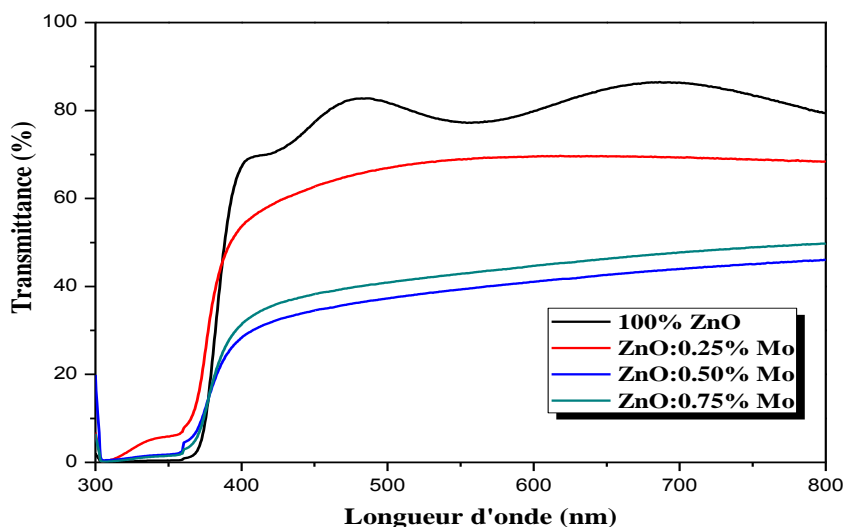


Figure III.3 : Spectres de transmission optique des films de ZnO non dopé et dopés Mo (0.25%, 0.5% et 0.75%).

Afin d'analyser plus en détail le mécanisme d'influence du dopage Mo sur les propriétés optiques de couches minces de ZnO, des expériences optiques ont été menées sur divers échantillons en fonction de $x\% \text{Mo}$ ($x=0, 0.25, 0.5$ et 0.75). Les résultats expérimentaux de la transmission sont illustrés à la figure III.3. À la figure III.3, la courbe de transmission du film mince à base de ZnO non dopé montre une frange d'interférence, ce qui indique que la surface de l'échantillon de film est lisse et plate [12]. Dans la longueur d'onde égale à de 700 nm, la transmittance des films ZnO, ZnO:0.25% Mo, ZnO:0.5% Mo et ZnO:0.75% Mo est de 86%, 70%, 44% et 48%, respectivement. Alors qu'après dopage des atomes Mo, la concentration d'électrons libres dans le réseau cristallin et l'interaction de charge augmente, ce qui conduit à l'augmentation de la diffusion et de l'absorption, et à la diminution de la transmission de film MZO (ZnO :%Mo) [12]. De plus, étant donné que la transmittance des films minces de ZnO est sensible à la concentration en O^{-2} , la combinaison de Mo^{+6} et O^{-2} réduira considérablement la concentration en O^{-2} , ce qui entraînera une faible transmittance des films MZO [12]. Pour les deux raisons principales ci-dessus, la transmittance des films ZnO diminue après le dopage des atomes de Mo. Il convient de noter que, par rapport au film MZO, la transmittance du film ZnO dopé au faible taux de Mo (0.25%) est grande par rapport aux autres concentrations (0.5% et 0.75%).

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

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

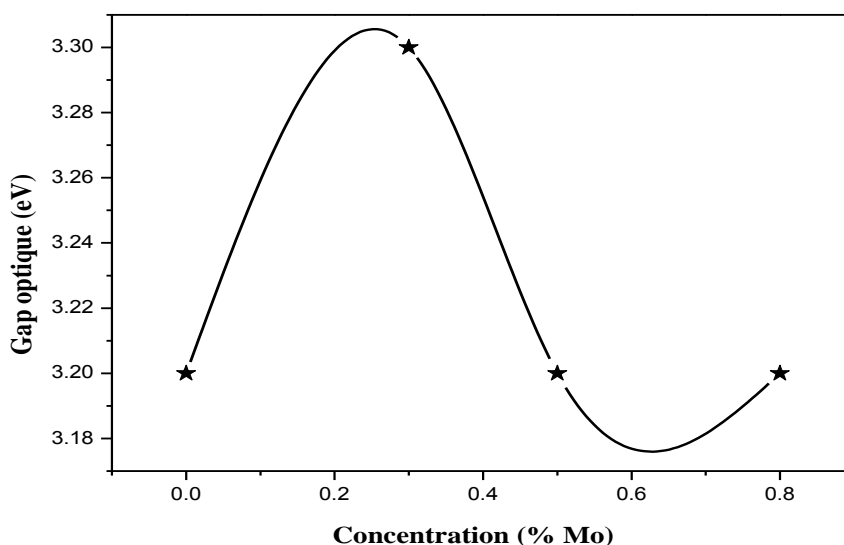


Figure III.4 : Variation du gap optique (E_g) des couches minces élaborées à base de ZnO préparés avec différents pourcentages de dopage au molybdène.

On remarque d'après la figure III.4, une augmentation de E_g de 3.17 eV à 3.25 eV pour un taux de dopage allant de 0% Mo jusqu'à 0.25% Mo, respectivement. Cette variation a été trouvée par plusieurs auteurs [1-2]. Ce comportement est probablement attribué à l'ajoute de molybdène au film de ZnO et aux conditions expérimentales telles que la pression de travail et la température de dépôt. De plus, cette augmentation du gap optique traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [1][5]. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issus de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, des couches de ZnO, situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau [1]. Toujours sur la figure III.4 on observe également une diminution du gap optique ($E_g = 3.20$ et 3.21 eV) pour les autres taux de concentration (0.5% Mo et

0.75% Mo) est fort possible cause à l'effet Roth [1]. Donc, on peut conclure que l'incorporation de molybdène modifiait la distribution des pièges dans l'intervalle de bande interdite (gap optique) pour tous les films.

b. Energie d'Urbach (désordre)

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de l'énergie d'urbach (E_U). Les calculs sont représentés dans le tableau III.3, les valeurs de l'énergie d'Urbach sont dans la gamme 324-348 meV pour le taux de dopage au Mo varié entre 0.25% et 0.75%.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
100% ZnO	328
ZnO :0.25% Mo	324
ZnO :0.5% Mo	348
ZnO :0.75% Mo	337

Tableau III.3 : Valeurs d'énergie d'Urbach (E_U) des Films ZnO dopées molybdène.

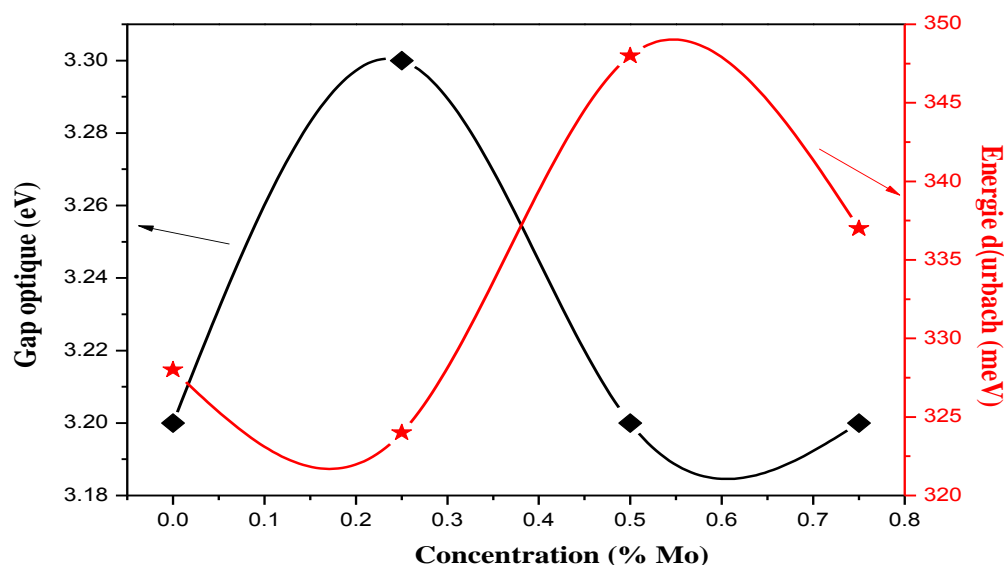


Figure III.5 : Variation du gap optique (E_g) et désordre (E_U) des films ZnO en fonction de différents pourcentages de dopage au molybdène.

La figure III.5 montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les films de ZnO préparés à différents pourcentages de dopage au molybdène, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique dans nos films est

gouverné par le désordre. Comme il est montré sur la figure III.6, une diminution dans la largeur des queues de bandes à cause par l'augmentation dans le gap optique. D'après les travaux de Guermat et al. [1] et Darenfad et al. [5], ces résultats sont en bon accord. On peut conclure que ce résultat confirme qu'il y'a une tendance tout à fait semblable dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre.

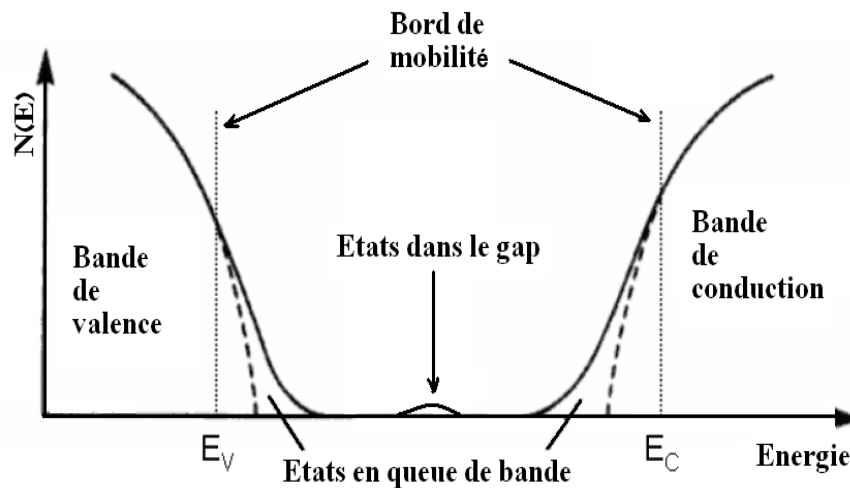


Figure III.6 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [13].

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

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les couches ZnO pur et dopées au Mo (0.25%, 0.5% et 0.75%), on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [14] :

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

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.4.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
100% ZnO	3.17	2.298
ZnO :0.25% Mo	3.25	2.276
ZnO :0.5% Mo	3.20	2.290
ZnO :0.75% Mo	3.21	2.287

Tableau III.4 : Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des films ZnO non dopé et dopés au Mo pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.4 on constate que les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.276 et 2.298, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. De plus, une diminution de l'indice de réfraction avec l'ajoute de Mo par rapport au ZnO non dopé.

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 [14]:

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

Où $N = 2$, les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont présentées dans le tableau III.5.

Echantillon	Porosité
100% ZnO	17.591
ZnO :0.25% Mo	16.436
ZnO :0.5% Mo	17.137
ZnO :0.75% Mo	17.016

Tableau III.5 : Valeurs de la porosité des films ZnO non dopé et dopés au Mo pour différents pourcentages.

Le tableau III.5 illustre les valeurs de porosité calculées des films ZnO en fonction de dopage. D'après le tableau III.5 on remarque une diminution de la porosité de 17.591% (ZnO pur) jusqu'à 16.436% (ZnO :0.25% Mo) d'une part. D'autre part, on constate une augmentation puis une diminution de la porosité de 17.137% jusqu'à 17.016% pour les films ZnO :0.5% Mo et ZnO :0.75% Mo, respectivement. Ce comportement est dû à la variation de l'indice de réfraction des films élaborés.

III.5. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé, dopés au molybdène pour différents pourcentages (0.25%, 0.5% et 0.75%), ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Echantillon	Résistivité, ($\Omega.cm$)	Conductivité, ($\Omega.cm$) ⁻¹
100% ZnO	$1.08 \cdot 10^2$	$9.25 \cdot 10^{-3}$
ZnO :0.25% Mo	$8.5 \cdot 10^{-1}$	1.176
ZnO :0.5% Mo	2.15	$4.651 \cdot 10^{-1}$
ZnO :0.75% Mo	1.68	$5.952 \cdot 10^{-1}$

Tableau III.6 : Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopés au Mo pour différents pourcentages.

La conductivité électrique a été calculée à partir des données de résistivité électrique à la température ambiante. Le ZnO possède une large gamme de propriétés électriques ; son comportement varie de métallique à isolant. Les films de ZnO présentent une résistivité élevée due à la chimisorption de l'oxygène [15] aux joints de grains, ce qui est possible puisque l'air a été utilisé comme gaz porteur lors du dépôt. Au cours du dépôt par pulvérisation, il est fort probable qu'un grand nombre de molécules d'oxygène soient chimisorbées dans le film à la fois aux joints de grains et également à la surface. Ses paramètres électriques peuvent être contrôlés par dopage. La variation de la conductivité électrique avec la teneur en Mo est illustrée dans le tableau III.6. Il est montré que la teneur en Mo est un paramètre qui affecte les propriétés électriques du film de ZnO. On peut observer à partir du tableau III.6 que le film présente comparativement la résistivité la plus faible ($\rho = 0.85 \Omega.cm$) et la conductivité la plus élevée ($\sigma = 1.176 (\Omega.cm)^{-1}$) à une concentration de dopage Mo égalé à 0.25%. L'augmentation de la conductivité électrique est due à la présence

d'un grand nombre de porteurs libres introduits par le dopant Mo [16]. À une concentration de dopage supérieure à 0.25%, le désordre produit dans le réseau (en raison de la différence des rayons ioniques de Zn^{+2} et Mo^{+6}) augmente l'efficacité du mécanisme de diffusion tel que la diffusion des phonons et la diffusion des impuretés ionisées qui, à son tour, provoque une augmentation en résistivité. Ceci est cohérent avec le résultat des études structurales en ce sens que la déformation du réseau s'avère être plus élevée (indiquée dans le tableau III.2) dans le cas des films fortement dopés en raison du désordre du réseau (Figure III.5). L'autre raison est la ségrégation des atomes Mo neutres aux joints de grains dans les échantillons fortement dopés qui ne contribuent pas aux électrons libres [17-18].

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux trouvés à base des films de ZnO pur et dopé au Molybdène pour différentes concentrations (0.25%, 0.5% et 0.75%) déposés sur du substrat en verre ordinaire par la méthode 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 sont poly-cristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.97° , avec aucune autre phase n'est détectée. La taille des cristallites est calculée d'après la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre une diminution de la taille des cristallites avec l'ajoute de Mo. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que l'ajoute de Mo diminue la transmittance. La caractérisation électrique montre que le dopage au Molybdène améliore la conductivité électrique du film ZnO non dopé ($\sigma = 9.25 \cdot 10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$) avec une grande valeur pour le film ZnO :0.25% Mo ($\sigma = 1.176 (\Omega.cm)^{-1}$).

III.7. Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [2] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism*, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880.
- [3] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO₂ prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, pp. 01 – 04, ISBN : 978-1-7281-5356-8.
- [5] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, “Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films”, *The European Physical Journal Applied Physics (EPJAP)*, Vol. 97, N°. 02, (2022), pp. 14.
- [6] Maksym Buryi, Vladimir Babin, Anna Artemenko, Zdenek Remes, Katerina Decka, Júlia Micova, “Hydrothermally grown ZnO:Mo nanorods exposed to X-ray: Luminescence and charge trapping phenomena”, *Applied Surface Science*, Vol. 585, (2022), pp. 152682.
- [7] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.
- [8] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 06001.
- [9] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co₃O₄ thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 02, (2020), pp. 121 – 126.

- [10] 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, (2020), pp. 095805.
- [11] Khalid Umar, Azmi Aris, Tabassum Parveen, Jafariah Jaafar, Zaiton Abdul Majid, A. Vijaya Bhaskar Reddy, Juhaizah Talib, “Synthesis, characterization of Mo and Mn doped ZnO and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 505, (2015), pp. 507–514.
- [12] Zhaoyang Li, Mei Xiong, Jinkun Lei, Jiwen Li, Yiyi Chen, Shengkang Zhang, “Effect of Mo doping on the microstructures and mechanical properties of ZnO and AZO ceramics”, *Ceramics International*, Vol. 47, (2021), pp. 30563-30571.
- [13] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [14] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Analysis of the effect of copper concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of Cu:SnO₂ thin films”, 1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS’22), 10-13 May 2022, Konya, Turkey.
- [15] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, “Growth and characterization of molybdenum doped ZnO thin films by spray pyrolysis”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 74, (2013), pp. 418–425.
- [16] I. Soumahoro, S. Colis, G. Schmerber, C. Leuvrey, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, J. Petersen, A. Berrada, A. Slaoui, A. Dinia, “Structural, optical, spectroscopic and electrical properties of Mo-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, Vol. 566, (2014), pp. 61–69.
- [17] T.P. Rao, M.C. Santhosh kumar, “Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 506, (2010), pp. 788–793.
- [18] Sreenivasulu Reddy Tirumalareddygari, Phaneendra Reddy Guddeti, K.T. Ramakrishna Reddy, “A critical study of the optical and electrical properties of transparent and conductive Mo-doped ZnO films by adjustment of Mo concentration”, *Applied Surface Science*, Vol. 458, (218), pp. 333-43.



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé et dopés en Molybdène (Mo) déposés par la méthode spray pyrolyse afin d'étudier l'effet de la concentration du dopant 0.25%F, 0.5%F et 0.75%F sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO.

Pour cela, nous avons fixé les paramètres de dépôt tels que : la température de substrat égale à 450 °C, la molarité à 0.1 mol/l, la distance substrat-atomiseur (Nozzel) à 17 cm et un temps de dépôt = 25 min. A partir des résultats obtenus en fonction de la concentration de Mo pour différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

- ❖ L'analyse par DRX a confirmé que les films élaborés à base de ZnO non dopé et dopés Mo sont poly-cristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002), avec aucune autre phase n'est détectée.
- ❖ Les valeurs de la taille des cristallites (D) calculer d'après la formule de Scherrer varie entre 16.1009 nm à 16.8430 nm avec l'ajoute de Molybdène au réseau de ZnO.
- ❖ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. La transmittance diminue avec l'addition de Mo au ZnO. Donc, le Mo n'améliore pas la transmittance de ZnO pour des concentrations entre 0.25% jusqu'à 0.75%. Autrement dit, les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de 3.17 eV jusqu'à 3.25 eV avec une grande valeur de E_g pour le film ZnO:0.25%Mo. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique.
- ❖ L'analyse électrique montre que le Mo affecte les propriétés électriques du film de ZnO par l'augmentation de la conductivité électrique ($\sigma = 1.176 (\Omega.cm)^{-1}$) pour un faible taux de Mo = 0.25%, et au-delà de cette valeur de la concentration (0.25% - 0.75%) on a une diminution dans les valeurs de la conductivité. Donc, on peut conclure que l'ajoute de Molybdène au ZnO avec une faible concentration (0.25%) améliore la conductivité électrique.

Après les résultats trouvés dans cette étude, on peut conclure que les concentrations de Molybdène (Mo) entre 0.25% jusqu'à 0.75% n'améliore pas la transmittance optique des films de ZnO élaborés par la méthode spray pyrolyse mais améliore le gap optique et la conductivité

Conclusion générale

électrique pour un taux de Mo égal à 0.25%. Comme perspective, pour améliorer la transmittance et pourquoi pas la conductivité électrique des films à base de ZnO on peut étudier varier : les sources

de ZnO et/ou Mo, le temps de dépôt (5 min, 10 min, ...), le pourcentage de Mo (0.1%, 0.15%, 0.2% et 0.25%), la température de substrat (300°C, 400°C, 450 °C et 500°C), la molarité (0.1 mol/l, 0.12 mol/l, ...), la distance substrat-atomiseur (10 cm, 12 cm, 15 cm, ...), la méthode de dépôt (Sol gel, CVD,...), ...