REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des **S**ciences de **l**'ingénieur

Thèse de Doctorat

Présenté par :

Mme KHERCHAOUI née GHOMRANI Fatma-Zohra

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en **:**

Filière : Polymères et composites

Option : Polymères et composites

TITRE

Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al /TiO_2

Devant le jury composé

Mr Mabrouk Bouabdallah	Professeur de l'ENP à Alger	Président
Mme IRATNI Aicha	Professeur a l'université UMBB	Examinateur
Mr KEFFOUS Aissa	Directeur de recherche à l'UDTS	Examinateur
Mr AISSAT Abdelkader	Professeur a l'université de Blida	Examinateur
Mr GABOUZE Noureddine	Directeur de recherche à l'UDTS	Encadreur
Mme SERIER Aicha	Professeur a l'université UMBB	Co-encadreur

Année Universitaire 2011/2012

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire (Division couches minces et applications (CMA)) au centre de recherche de développement technologie de silicium (UDTS) (en Algérie) et le LPHIA (Laboratoire de photoniques et applications) de la faculté des sciences de l'université d'Angers (en France). Je tiens donc tout d'abord à remercie les directeurs respectifs de ces deux laboratoires, Messieurs N. GABOUZE et F. SANCHEZ, pour leur accueil.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur GABOUZE Noureddine, sans lui ce travail n'existerait tout simplement pas. Je le remercie pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche, et pour m'avoir permis de mener avec réussite ce travail de thèse. Un grande Merci à madame SERIER Aicha mon codirectrice de thèse, professeur à l'université UMBB pour son soutien et conseils permanents humains et professionnels et pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie tout spécialement pour m'avoir encouragé à participer à des conférences nationales et internationales.

J'ai eu la chance d'effectuer une période de mes activités de recherche au laboratoire LPHIA à Université d'Angers en France. Ainsi, je remercie vivement madame Mihaela GIRTAN, maitre de conférence à la faculté des sciences, de l'université d'Angers en France de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions au sein de son équipe, pour ses conseils avisés et pour être occupée de moi au quotidien durant mon séjour pendant dix-huit mois au laboratoire, elle est à l'origine de l'étude sur le dépôt des couches mince de ZnO dopé Al par voie sol-gel.

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement Monsieur Mabrouk Bouabdallah Professeur de l'ENP à Alger, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur KEFFOUS Aissa, Directeur de recherche à l'UDTS, Monsieur AISSAT Abdelkader, Professeur à l'université de Blida et à madame IRATNI Aicha, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je suis également sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury d'avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Un immense merci à mon époux Bencherki, pour sa patience, son soutien et son amour, pour toutes les belles choses qui nous reste à vivre ensemble...

Enfin, Je remercie surtout ma famille et belle famille, et tout particulièrement mes parents, mes frères, mes deux sœurs et ma belle sœur, qui m'ont toujours soutenu durant mes études.

Je remercie aussi vivement l'équipe de Laboratoire des Revêtements, Matériaux et Environnement à l'université M'Hamed Bougara Boumerdes, je citerai ma demoiselle Fatiha et monsieur Merzak qui m'on aidé dans le coté administratives.

Avant de finir, Je remercie également mes amies et collègues : K. KHWATMIANI, F.MILIANI, F.Z.BAOUCH, K.CHOUCHANE et F. AMRANI pour leur soutien et leurs conseils.

Dédicaces

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

À mes chers parents qui ont tout sacrifie pour moi, c'est grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

À ma chère petite famille, mon mari Bencherki et mon fils Ali que dieu les garde et les Protège. Je leur souhaite tout le bonheur du monde, et je leur dis : « Merci pour tous les beaux moments que je partage avec vous ».

À mes chères sœurs et frères, Ghania, Hamida, Abdelkader, Abderazak, Ali, Hamza, Mohammed ElAmine et Taib, a ma belle soeur et les filles de mon frère Abderezak, Sanae, Kawthar et Rahma.

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin Khadidja, Farial, Fouad,….

A tous ceux et celles que j'aime de près ou de loin

« Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui l regardent sans rien faire. »

[Albert Einstein]

Sommaire

Introduction générale……01

Chapitre I : généralités

I.1. Introduction……03

II.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)……..…03

I.2.1. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés……..……04

I.2.2. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs……..……04

I.2.3. Méthodes de dépôt des TCO……..……05

I.2.4. Applications des TCO……..……..06

I.2.4.a. Capteurs à gaz**……..……06**

I.2.4.b. Systèmes optoélectroniques**……06**

I.2.4.c. Cellules solaires**……..07**

I.3. L'oxyde de zinc (ZnO)……..……....08

I.3.1 Le choix du ZnO……..……08

I.3.2 Le choix du procède de dépôt……..……..09

I.3.3. Quelques propriétés de ZnO……..……..09

I.3.3.a. Propriétés cristallographiques**……..……..10**

I.3.3.b. Propriétés optiques**……..……11**

I.3.3.c. Propriétés électriques**……..……11**

I.3.4. Applications de l'oxyde de zinc……..……..…12

II.2.4.a. Utilisation de poudres de ZnO**……..……12**

II.2.4.b. Utilisation de ZnO en couche mince**……..……12**

I.4. L'oxyde de titane(TiO_2)……..……13

I.4.1. Quelques propriétés de TiO_2.....14

I.4.1.a. Propriétés structurales.....14

I.4.1.b. Propriétés optiques et électrique.....15

I.4.1.c. Propriétés semi-conductrice et drivées.....17

I.4.2. Synthèse de dioxyde de titane.....20

I.4.3. Applications du dioxyde de titane.....20

I.4.3.a. Photocatalyse hétérogène.....21

I.4.3.b. Applications photovoltaïques.....23

I.4.3.c. Vers de nouvelles cellules solaires.....26

I.5.Conclusion.....28

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

II.1. Introduction.....29

II.2. Préparation des solutions.....29

II.2. 1 Préparation des solutions des films de ZnO : Al.....29

II.2.2. Préparation des solutions pour les films de TiO_2.....33

II.3. Préparations des substrats.....34

II.4. Dépôt des films par spin- coating.....34

II.5. Choix des substrats.....37

II.6. Le séchage des couches minces.....37

II.7. Le recuit des couches minces……...37

II.8. Dispositif de caractérisations……38

II.8.1. Mesure de l'épaisseur des échantillons……38

II.8.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)……40

II.8.3. Analyse par microscope à force atomique (AFM)……41

II.8.4. L'éllipsométrie spectroscopique……42

II.8.5. Spectrophotométrie……43

II.8.6. diffraction de rayons X……45

II.8.7. Mesures électriques……49

II.9.Conclusion……51

Chapitre III : Analyse des films de ZnO dopé Al

III.1. Introduction……52

III.2. Cinétique de croissance des films……52

III.3. Effet de la température de recuit……55

III.3.1. Mesure de l'épaisseur……55

III.3.2. Mesure de la résistivité……55

III.3.3. Etudes morphologiques……57

III.3.3.a. Résultats d'analyse par MEB……57

III.3.3.b. Résultats d'analyse par AFM……61

III.3.4. TransmiSsion et gap optique……63

III.3.5. Indice de réfraction et porosité……..……..……..…..65
III.3.6. Etudes structurales……66
III.4. Effet de la concentration de dopant……..67
III.4.1. Mesure de la résistivité……67
III.4.2. Etudes morphologiques……69
III.4.2.a. Résultats d'analyse par MEB……70
III.4.2.b. Résultats d'analyse par AFM……71
III.4.3. Transmission et gap optique……72
III.4.4. Indice de réfraction et porosité……..……74
III.4.5. Caractérisation structurale par DRX……74
III.5.Conclusion……78

Chapitre IV : Analyse des films de TiO_2/ ZnO : Al et TiO_2 / ITO

VI.1. Introduction……79
IV.2. Mesure de l'épaisseur……79
IV.3. Etude morphologique……80
IV.3.1. Résultats d'analyse par MEB……80
IV.3.2. Résultats d'analyse par AFM……82
IV.4. Etude des propriétés optiques……83
IV.4.1. Transmission……83
IV.4.2. gap optique……84

IV.5. Indice de réfraction ……..……..…85

IV.6. Etude structurale par DRX……..86

IV.7. Conclusion……..88

Conclusion générale……..89

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités

Tableau. I.1 : propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés.

Tableau I.2 : Récapitulatif des applications du TiO2 en photocatalyse.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Tableau II.1 : List des programmes utilisés sur la spin-coateur.

Chapitre III : Caractérisation des films de ZnO dopé Al

Tableau III.1 : Résultats de la résistance des films pour différentes programmes de spin-coating avec un recuit des films à 400°C.

Tableau III.2: Résultats de la résistance pour différentes programmes de spin-coating avec un recuit de 500°C.

Tableau III.3: Résultats des films pour différentes programmes de spin-coating et différentes concentrations d'Al (AlCl3 comme agent de dopant) avec un recuit de 500°C

Tableau III.4 : Résultats des films pour différentes programmes de spin-coating et différentes concentrations d'Al $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant) avec un recuit de 500°C.

Tableau III.5 : valeurs de la résistivité (hom.cm) pour différentes nature de recuit avec une concentration de dopant 1% et recuit à 500°C avec deux couches de dépôt.

Tableau III.6: Valeurs de la résistivité (ohm.cm) pour une concentration de dopant 1% et recuit de 300°C dans le four et sous vide.

Tableau III.7: Rugosité des films de ZnO: Al recuits a différentes températures avec une concentration de : 0.5% dans le cas de l'agent de dopant est $AlCl_3$ agent de dopant et 1% dans le cas de l'agent de dopant est ($Al(NO_3)_3$).

Tableau III.8: Indice de réfraction (n) et porosité (p) des filmes de ZnO :Al recuit à différentes températures avec une concentration de 0.5% de $AlCl_3$ comme agent de dopant et 1% de ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Tableau III. 9: des films de ZnO: Al pour différentes concentrations d'Al recuit à 450°C en utilisant $AlCl_3$ et ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Tableau III.10: Indice de réfraction et porosité des films de ZnO :Al recuit à une température de 450°C pour différentes concentrations d'Al pour $AlCl_3$ et ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Chapitre IV : Analyse des films de TiO_2/ ZnO :Al et TiO_2 / ITO

Tableau IV.1: Epaisseur et résistivité des films d'ITO et ZnO : Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopants.

Tableau IV.2: Epaisseur des films de TiO2 déposé sur l'ITO et ZnO :Al ou $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopant.

Tableau IV.3 : Gap optique des films minces de TiO_2 déposés sur l'ITO et ZnO : Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopant.

Tableau IV.4 : Valeurs de coefficients d'absorption et porosité des couches de TiO2 déposés sur déférentes substrats (ITO et ZnO dopé Al).

Liste des figures

Chapitre I : Généralités

Figure I.1 : Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.

Figure I.2 : Structure cristalline du ZnO.

Figure I.3: Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du TiO_2.

Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2.

Figure I.5: Photo-potentiel cathodique d'un film de TiO_2 déposé sur un métal.

Figure I.6: Schéma de la fonctionnalité auto-nettoyante photo-induite du TiO_2.

Figure I.7 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2.

Figure I.8: Représentation des principales réactions clés se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel.

Figure 1.9 : Schéma de principe d'une cellule solaire à bande intermédiaire. La bande interdite est séparé en deux niveaux d'énergie EH et EL. L'absorption de deux photons $h\upsilon_1$ et $h\upsilon_2$ permet la transition d'un électron de sa bande de valence à sa bande de conduction.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Figure II.1: Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de ZnO : Al avec $AlCl_3$ comme agent de dopant.

Figure II.2: Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de ZnO : Al avec Al $(NO_3)_3$ comme agent de dopant

Figure II.3 : L'acétate de zinc.

Figure II.4 : photo de Al $(NO_3)_3$.

Figure II.5 : Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de TiO_2
La solution obtenue est transparente et de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.

Figure II.6: photo d'$AlCl_3$.

Figure II.7 : Les différentes phases de dépôt `a la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante

Figure II.8: Mesure de l'épaisseur au profilomètre.

Figure II.9 : Exemple de mesure d'épaisseur.

Figure II.10 : Profil topographique d'une couche mince de ZnO déposé voi sol-gel.

Figure II.11 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Figure II.12: schéma de principe du microscope à force atomique.

Figure II.13: Ellipsométre de type Controlab (He-Ne, λ =6328Å).

Figure II.14 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b).

Figure. II.15: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Figure. II.16. diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8.

Figure II.17 : Spectre DRX des filmes de ZnO : Al déposé sur du verre.

Figure II.18 : Spectre DRX des filmes de TiO_2 déposé sur du verre/ITO et du verre/FTO.

Figure II.19: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Figure II.20: Dispositif de la mesure de résistivité.

Chapitre III : Caractérisation des films de ZnO dopé Al

Figure III.1 : Epaisseur des films de ZnO: Al en fonction de la température de recuit avec 0,5% de Al pour $AlCl_3$ comme agent de dopant et 1% de Al dans le cas de $Al(NO_3)_3$ comme agents de dopant.

Figure III.2: Résistivité électrique des films de ZnO: Al en fonction de la concentration du dopant (Al) à une température de recuit de 450°C en utilisant $AlCl_3$.

Figure III.3: Résistivité électrique des films de ZnO: Al en fonction de la concentration du dopant (Al) a une température de recuit de 450°C en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agents de dopant.

Figure III.4 : Résultat du MEB des films de ZnO dopé Al avec l'agent de dopant $AlCl_3$ comme recuit à 500°C et différents nature de recuit : (a) recuit sur la plaque chauffante, (b) avec recuit au four.

Figure III.5: Image du MEB pour différents température de recuit avec une concentration d'Al 0.5% et $AlCl_3$ comme agents de dopant, (a) 350°C, (b)450 et (c) 500°C.

Figure III.6: Image du MEB pour différents température de recuit avec une concentration d'Al 1% ave l'agent de dopant ($Al(NO_3)_3$): (a) 350°C, (b) 450°C et (c) 500°C.

Figure III.7: Spectre EDS de ZnO : Al pour différents température de recuit avec une concentration d'Al 0.5% et $AlCl_3$ comme agent de dopant (a)450°C et (b) 500°C.

Figure III.8: Spectre EDS de ZnO :Al pour différents température de recuit avec une concentration d'Al 1% de ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant (a) 450°C et (b) 500°C.

Figure III.9 : Résultat du AFM des films de ZnO dopé Al avec l'agent de dopant $AlCl_3$ comme recuit à 500°C et différents nature de recuit : (a) recuit sous l'aire, (b) recuit au four.

Figure III.10: Résultats de AFM pour différentes températures de recuit avec une concentration de : 0.5% de AlCl3: (a) 350°C, (b) 450°C et (c) 500°C.

Figure III.11: Résultats de AFM pour différentes températures de recuit avec une concentration de : 0.5% de AlCl3: (a) 350°C, (b) 450 et (c)500°C, 1% de ($Al(NO_3)_3$): (a) 350°C , (b) 450°C et (c) 550°C.

Figure III.12: Spectres de transmission des couches minces de ZnO : Al recuits a différents températures avec une concentration (a) de 0.5% de $AlCl_3$ comme agent de dopant et (b) 1% de ($Al(NO_3)_3$) comme agents de dopant.

Figure III.13: Variation.de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\upsilon$ pour des couche de ZnO : Al a différent température de recuit recuit, a) $AlCl_3$ comme agent de dopant avec une concentration de Al de 0.5%, b) and $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant avec une concentration de Al de 1%.

Tableau III.14 Gap optique des filmes de ZnO :Al recuits a différentes températures avec une concentration de 0.5% de Al si $AlCl_3$ comme agent de dopant et 1% si ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Figure III.15 : Spectres EDX des couches ZnO : Al avec une concentration d'Al 2% et une source de dopage $Al(NO_3)_3$ recuit à 450°C.

Figure III.16 : Spectres EDX des couches ZnO : Al avec une concentration d'Al 2% et une source de dopage $Al(NO_3)_3$, recuit à 500°C.

Figure III.17: Résistivité électrique des films de ZnO: Al en fonction de la concentration du dopant pour différentes températures de recuit en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant.

Figure III.18: Résistivité électrique des films de ZnO: Al en fonction de la concentration du dopant pour différents températures de recuit en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

Figure III.19: Morphologie des films de ZnO : Al pour différentes concentration de dopant recuit à 450°C en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant: (a) 0.5%, (b) 6%.

Figure III.20: Morphologie des films de ZnO :Al pour différents concentration de dopant recuit a 450°C en utilisant ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant: (a) 1%, (b)6%.

Figure III.21 : Spectre EDS des films de ZnO :Al pour différents concentration de dopant recuit à 450°C en utilisant AlCl3 comme agent de dopant: (a) 0.5%, (b) 6%.

Figure III.21: Spectre EDS des films de ZnO :Al pour différentes concentrations de dopant recuits à 450°C en utilisant ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant: (a) 1%, (b) 6%.

Figure III.23: Image AFM pour différentes concentrations de dopant recuits à 450°C en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant: (a) 0.5%, (b) 6%.

Figure III.24: Image AFM pour différents concentrations de dopant recuit à 450°C en utilisant ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant : (a) 1%, (b) 6%.

Figure III.25: Spectres de transmission des couches minces de ZnO : Al recuit à 450°C avec différentes concentrations en Al :(a) $AlCl_3$ comme agent de dopant, (b) $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

Figure III.26: Variations de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\upsilon$ pour des couche de ZnO : Al a différentes concentrations de dopage, recuit a 450°C, (a) $AlCl_3$ comme agent de dopant,(b) $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

Figure III.27: Gap optique de ZnO : Al recuit à une température de 450°C pour différentes concentrations d'Al pour $AlCl_3$ et ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Figure III.28 : spectre EDS des couches de ZnO : Al avec une concentration d'Al de 2%, en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme source de dopage.

Figure III.29 : spectre EDS des couches ZnO : Al avec une concentration d'Al de 6%, en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme source de dopage

Figure III.30: spectre EDS des couches ZnO : Al avec une concentration du dopage de 2% et une source de dopage $AlCl_3$.

Chapitre IV : Analyse des films de TiO_2/ ZnO :Al et TiO_2 / ITO

Figure IV.1: Image du MEB des films de TiO_2 déposés sur (a) ITO, ZnO : Al avec (b) $AlCl_3$ et (c) $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopant.

Figure IV.2: Spectre EDS des films de TiO_2 déposés, (a) sur ITO, (b) sur ZnO : Al $(AlNO_3)_3$ comme agent de dopant.

Figure IV.3: Images du MFA des films de TiO2 déposés sur (a) ITO/TiO_2 et ZnO : Al/TiO_2 avec (b) $AlCl_3$ et (c) $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopant.

Figure IV.4 : Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 déposés sur l'ITO et ZnO : Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopant.

Figure IV.5: Variation.de $(\alpha h\upsilon)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de l'énergie de photon $h\upsilon$ pour des couches de TiO2 déposées sur l'ITO et sur ZnO : Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Figure IV.6: Spectre DRX de la couche de TiO_2 déposé sur ITO.

Figure IV.7 : Spectre, DRX de la couche de TiO_2 déposée sur ZnO dopé Al en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

Liste des abréviations

A : Absorbance

$AlCl_3$: Chlorure d'aluminium

Al $(NO_3)_3$: Nitrate d'Aluminium

c : La concentration

d : Epaisseur du film

d_{hkl} : La distance interéticulaire

Eg : Energie de gap

h : Constant de Planck ($6{,}62.10^{-34}$j.s)

HOMO: Les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons

I : Courant

k : Coefficient d'absorption

L : Le chemin optique parcouru par le faisceau.

LED: Diodes électroluminescentes

LUMO : Les orbitales moléculaires les plus basses non occupées

n: L'indice de réfraction

υ : Fréquence

P : Porosité

Q : Facteur de qualité

r : $R_{\square}$ ($\Omega/\square$).

R : Réflectivité totale

T : Transmission totale

TiO_2 : Dioxyde de titane

TCO : transparent oxyde conducteur

V : Tension

ZnO : Oxyde de zinc

$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$: Acétate de zinc

σ: Conductivité électrique ($S.m^{-1}$).

B : La largeur à mi-hauteur

θ : L'angle d'incidence et donc de réflexion

λ : La longueur d'onde

ρ : La masse volumique

Φ_{TCO} : Le travail de sortie de l'oxide transparent conducteur

$\Phi_{métal}$: Le travail de sortie des électrodes en métal

Liste des communications et publications

Communications internationales

1. N. BENZEKOUR, F.Z. GHOMRANI, N. GABOUZE, K. FERDJANI, S. KERMADI, M. BOUMAOUR. **Formation of rough TiO_2 thin films on glass and porous silicon by sol-gel method**. First international conference on thin films and porous materials 19-22 Mai 2008. Algiers**.**

2. F.Z. GHOMRANI, N. GABOUZE, A. Serier, A. STANCULESCU, M.SOCOL, M. GIRTAN. **Studies of the Influence of Al Doping Agents Nature on the Physical Properties Al:ZnO Films Deposited by Spin-Coating Technique.** Conférence Nationale de Physique 23-25 Septembre 2010, Roumanie.

3. S. Iftimie, C. Besleaga, C. Florica, A.Radu, F. Ghomrani, I. Arghir, L.Ion, S. Antohe, M.Girtan: Influence of PEDOT :PSS Layer on the Performances of Photovoltaic Cells Based on MEH-PPV:PCBM Blend, 12th International Balkan Workshop on Applied Physics, 6 - 8 July, 2011, Constanta, Romania (oral presentation)

Publications internationales

1. N. BENZEKOUR, F.Z. GHOMRANI, N. GABOUZE, K. FERDJANI, S. KERMADI, M. BOUMAOUR**. Formation of rough TiO_2 thin films on glass and porous silicon by sol-gel method**. Materials Science Forum journal. Vol 609 . 2009, P 139-143.

2. F-Z. Ghomrani, S.Iftimie, N. Gabouze, A. Serier, M.Socol, A. Stanculescu, F. Sanchez, S.Antohe, M.Girtan : ***Influence of Al Doping Agents Nature on the Physical Properties.*** *Optoelectronic and advanced materials journal.* Vol. 5, No. 3, March 2011, p. 247 - 251

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc ZnO dopées à l'aluminium par la technique Sol-Gel associée sur des substrats en verre à partir de l'acétate de zinc $(CH_3COOH)_2$ dissout dans une solution de 2-methoxydethanol ($C_3H_8O_2$). Nous avons ensuite effectué des analyses structurales d'échantillons élaborés par différentes techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X, des mesures électriques et optiques telles que la mesure de résistivité et de transmission.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches minces de ZnO déposées sont relativement uniformes. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montrée que les films déposés sont de structure wurtzite avec une orientation tridimensionnelle. Les mesures optiques ont montrés que les couches déposées de ZnO présentent une bande interdite 'Gap' de 3.26 eV, proche de celle du ZnO monocristallin 3.3eV.

Les films de TiO_2 déposés sur des oxydes transparents conducteurs (TCO) sont importants pour les cellules solaires. Nous avant étudié le processus de la croissance des films de TiO_2 sur deux types de substrat : ZnO: Al et ITO. Les films ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X et la spectrophotomètre UV-Visible.

Les analyses des films de TiO_2 ont montré que, la rugosité des films déposés sur ITO est moins importante par rapport à la rugosité des film déposés sur ZnO :Al, la croissance selon une orientation préférentielle, selon l'axe-c (101) pour les films déposés sur ITO et tridimensionnelle pour les films déposé sur ZnO :Al, la transmission est observée entre 75% et 99% pour les trois substrats de dépôt.

Mots clés : l'oxyde de Zinc codopé Aliminium , Titan ZnO :Al et ZnO :Al /TiO_2

Abstract

In this work, thin films of ZnO doped Al are prepared by sol-gel technique associated with spin-coating onto glass substrates. Zinc acetate dehydrate, 2-methoxyethanol were used as a starting material, solvent and stabilizer, respectively. The structural, electrical and optical properties of the prepared films were analyzed by X-ray diffraction, transmitance, absorbance spectral and atomic force microscopy respectively.

The experimental results have verified that the deposited ZnO thin films are relatively uniform on the substrates. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films are of wurtzite structure with a three-dimensional orientation. The optical measurements showed that ZnO films deposited exhibit a band gap 3.26 close to that of single crystal ZnO 3.3 eV.

TiO_2 films on transparent conducting oxide (TCO) are important for solar cells, extremely thin absorber solar cells and for electrochromic devices. We have studed how the growth process of TiO_2 films influenced by the substrate type using ZnO:Al and ITO substrates. The composite films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray energy-dispersive spectrometry (EDS) and UV–vis transmitance spectrum.

The analyzes of the films were shown that the roughness of the films deposited on ITO is less important than that of the film deposited on ZnO: Al, the growth is of a preferred orientation along the axis-c (101) for films deposited on ITO and three-dimensional for films deposited on ZnO: Al, the transmission is between 75% and 99% whatever the substrate deposits.

Key words: zinc oxide codopped Aliminium ,Titan ZnO :Al et ZnO :Al /TiO_2

مـلـخــص

في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك معبأ بالألمنيوم موضوعة على حوامل من الزجاج بواسطة التقنية صول جال وباستعمال أستتات الزنك المذابة في محلول 2 – ميتوكسيد إيثانول. قمنا بعدها بتحاليل بنيوية للعينات المتحصل عليها بواسطة عدة تقنيات مثل التحليل بالأشعة X وقياس العازلية والنفاذية.

النتائج التجريبية تثبت أن الطبقات المتحصل عليها متجانسة تماما. التحاليل البنيوية بواسطة الأشعة X أثبتت أن الطبقات لها اتجاه ثلاثي الأبعاد و لها بنية وارت سايت.

القياسات الضوئية أثبتت أن الطبقات الموضوعة لأكسيد الزنك المعبأ بالألمنيوم لها شريط ممنوع قيمته 3,26 ev قيمة قريبة من قيمة الشريط الممنوع لأكسيد الزنك غير المعبأ أحادي البلور .

أفلام ثنائي أكسيد التيتان الموضوعة فوق طبقة من أكسيدات شفافة ناقلة مهمة جدا بالنسبة للخلايا الشمسية. لقد قمنا بدراسة مراحل تطور الأفلام الرقيقة الموضوعة فوق أكسيد الزنك المعبأ بالألمنيوم وأكسيد نترات الأنديوم' قمنا بدراسة خصائص الأفلام بواسطة ميكروسكوب إلكترونيك المسح' ميكروسكوب إلكترونيك القوة الذرية' التحليل بالأشعة X وطيف الامتصاص (الأشعة تحت الحمراء - المرئي) .

تحاليل الأفلام برهنت أن نسبة الثقوب الموجودة في الأفلام الموضوعة فوق أكسيد نترات الأنديوم أقل منها التي وضعت فوق أكسيد الزنك المعبأ بالألمنيوم. الأفلام الموضوعة فوق أكسيد نترات الأنديوم لها اتجاه مفضل(101) في حين الموضوعة فوق أكسيد الزنك المعبأ بالألمنيوم ثلاثية الإبعاد' النفاذية الملاحظة بالنسبة للحالتين محصورة بين 75 و 99% .

كلمات المفتاح: أكسيد الزنك المعبأ بالألمنيوم و أكسيد التيتانZnO :Al et ZnO :Al /Ti

Introduction générale

Les développement du domaine photovoltaique pour la génération d'energie et la réduction des couts d'investissement le sujet d'actualité dans le domaine de la recharche. Une approche qui prome d'une part, une reduction significative des prix de revient et d'autre part, la conservation de l'environnement par la substitution des energies conventionnelles aux cellules solaires à base de materiaux en couches minces. Une partie essentielle des dispositifs photovoltaiques est les conducteurs transparents qui sont utilisés comme electrode superieure ou comme couches antireflet.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un materiau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs(TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal utilisé comme contact electrique transparent, pour les cellules solaires en couches minces. Ce materiau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoelectronique et du photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans differents domaines scientifiques et industriels tels que ; transducteurs piézoelectriques, guides d'ondes, détecteurs de gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors, …etc.

Le dioxyde de titane TiO_2 est de plus en plus utilisé aussi bien en couche mince par les technologies classiques que dans les nouvelles technologies. En plus de sa disponibilité sur le marché, c'est un matériau chimiquement stable et biodégradable. Son utilisation est liée d'une part, à la grande valeur de son indice de réfraction (> 2), d'autre part, à son constant diélectrique élevé.

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces, telles que : l'ablation laser, pulvérisation cathodique RF, la déposition en phase vapeur, le Spray pyrolyses et le processus Sol-Gel, etc.

Dans ce travail, les couches minces de ZnO dopé Al ont été préparées par la technique sol-gel associée à la technique de dépôt par centrifugation dite « spin coating » sur différents substrats. Notre choix pour la méthode Sol-Gel, s'explique par la souplesse de synthèse qu'elle offre. En effet, du moment que nous travaillons en solution, nous pouvons envisager l'élaboration de couches minces composées en partant tout simplement de deux ou même plusieurs précurseurs. Comme le mélange se fait en solution, donc au niveau moléculaire, nous aurons une grande homogénéité de la solution de dépôt.

Le but de notre travail de recherche a été d'une part, de contrôler le procédé d'élaboration, par voie Sol-Gel, des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium comme oxyde transparent conducteur et d'autre part d'oxyde de titane pour améliorer l'adhérence d'oxyde transparents sous différentes conditions expérimentales et, déterminer la structure des dépôts et d'en caractériser leurs propriétés optiques et électriques.

Le premier chapitre (I) comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques) de ZnO et TiO_2 sous toutes ses formes.

Le deuxième chapitre (II) concerne l'élaboration par la technique Sol-Gel associée au « spin coating » des couches minces de ZnO dopé Al par deux types de dopants $AlCl_3$ et $Al(NO_{3)3}$ et TiO_2 à partir de Ti $(OC_4H_9)_4$ dissous dans une solution de l'éthanol sur des substrats en verre ITO et ZnO, en suite nous donnons une description détaillée des techniques de caractérisations de ces films, Dek-tak pour les mesures d'épaisseurs, méthode des quatre pointes pour la mesure de la résistivité électrique, microscope électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM) pour l'étude morphologique, l'éllipsométrie spectroscopique pour déterminer le coefficient d'absorption, la spectrophotométrie pour étudier les propriétés optique et la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale des films.

Dans les troisième (III) et quatrième chapitres (IV), nous présenterons respectivement les résultats des caractérisations des films de ZnO : Al et TiO_2 et leurs analyse :

Nous avons suivi la résistivité électrique des couches minces que nous avons élaborées par la méthode dite des quatre pointes.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM), nous a permis dans un premier temps de connaître la morphologie des surfaces des films obtenus. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution structurale des couches minces et la porosité des films. De plus, nous avons pu nous faire une idée sur l'évolution de la taille des grains avec la température de recuit et la concentration des dopants.

Nous avons pu ainsi, par exploitation des spectres d'absorption dans le domaine UV-Visible-PIR , suivre l'évolution de l'indice de réfraction , de l'énergie de gap ainsi que de la porosité avec la température de recuit.

Enfin, d’après les spectres DRX, nous avons déduit les structures et l’orientation des films élaborés.

Chapitre I : Généralités

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie, Nous décrivons également les déférentes méthodes de dépôt des TCO, suivies par une présentation des propriétés et critères de choix de l'oxyde de titane.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [1]. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents conducteurs (TCO) *(*transparent conductive oxide*).* Ces TCO 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 TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et les rend transparents à la lumière visible. Grâce à des technologies telles que : la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. En 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse.

I.2.1. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés dans ce travail (Tableau I.1), en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2) et le dioxyde d'indium (In_2O_3).

Tableau. I.1 Groupe d'espace des trois principaux TCO [2].

Paramètre	**Unité**	**ZnO**	**In_2O3**	**SnO_2**
Minérale	_	Zincite		Cassitérite
Eg	eV	3,4 (direct)	(direct) 3,6	3,6 (direct)
Réseau	_	Hexagonal	Cubique	Tétragonal
Structure	_	Wurtzite	Bixbyite	Rutile
Groupe espace	_	$P6_3mc$	Ia3	$P4_2/nmm$
a, c	nm	0,325-0.5207	1,012	0.474-0,319
Densité	g/cm^3	5,67	7,12	6,99
Mohs Hardness	-	4	≈5	6.5
ΔHf	eV	3,6	4,8	6,0
Dopants extrinsèque commun type-N	-	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si	Sb, F, Cl

I.2.2. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

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

$$Q = \frac{\sigma}{A} = -\left\{r \ln(T+R)\right\}^{-1} = T.\sigma.d \qquad \text{(I.1)}$$

Où

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

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

r [$\Omega/\square$] résistance carré.

T [%] transmission totale dans le visible.

R [%] réélection totale dans le visible.

d [cm] épaisseur du film

La diversité des TCO 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 les stabilités 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 clé dans le choix des TCO [3].

I.2.3. Méthodes de dépôt des TCO

De nombreuses techniques peuvent être employées influençant différemment les propriétés des couches.

CVD : Dans un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite.

ALD : Le principe de l'ALD (Atomic Layer Deposition) est un procédé séquentiel. Le processus comprend des phases de dépôt qui consistent en l'envoi d'une faible quantité de précurseurs, et des phases de purge. Ces différentes phases composent le cycle de dépôt de l'ALD qui est reconduit pour atteindre l'épaisseur souhaitée.

Pulvérisation cathodique: La pulvérisation cathodique est une technique qui synthétise un matériau sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se

condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant plus élevée que la technique d'ALD, l'incorporation d'impuretés est moindre.

Procédé Sol-gel : A partir d'une solution chimique contenant le précurseur, deux types de procédés peuvent être utilisés pour former des films minces : le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin-coating). Le premier consiste à tremper le substrat dans la solution afin de laisser une fine couche à sa surface. La vitesse verticale de trempage du substrat y influence l'épaisseur de la couche. Pour le second, le film résulte de la rotation du substrat où l'on a déposé la solution. En contrôlant la vitesse de rotation, l'accélaration et les propriétés de la solution, l'épaisseur peut être ajustée assez précisément. Dans les deux cas, l'évaporation du solvant est très rapide. La dernière étape pour les deux techniques consiste à réaliser un traitement thermique de la couche pour assurer le retrait complet du solvant.

I.2.4. Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.2.4.a. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [4]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO [5]. En associant des TCO à multiéléments tels que $Zn_2In_2O_5$–$MgIn_2O_4$, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité : 7 ppm [6].

I.2.4.b. Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN. Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO pour construire une LED [7]. L'oxyde de zinc, comme montré ci dessus, peut être un semi-conducteur de type p, par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jontion PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [8]. De nombreuses recherches sont menées sur p-ZnO pour des applications en tant que LED [9].

I.2.4.c. Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_V : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend du rendement quantique de la couche active.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. Dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes [10]

La figure I.1 représente la structure de bande des couches typiques d'une cellule solaire organique. L'électrode transparente est constituée d'un film mince de TCO. La couche active est une jonction PN de deux semi-conducteurs organiques : l'un de type n, **l'accepteur** et l'autre de type p, **le donneur.** LUMO sont les orbitales moléculaires les plus basses non occupées et HOMO les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons.

Φ_{TCO} et $\Phi_{métal}$ sont les travaux de sortie des électrodes.

Le fonctionnement d'une telle cellule commence par l'absorption d'un photon qui génère un exciton. Celui-ci diffuse dans la couche avec une longueur typique de 10 nm. A l'interface donneur – accepteur, l'exciton se dissocie en deux charges distinctes. Ensuite, le transport des charges s'effectue jusqu'aux électrodes où la collecte des charges a lieu. Afin d'assurer une meilleure extraction des charges photogénérées, les travaux de sortie des électrodes doivent être au même niveau que ceux des

couches actives. Le niveau HOMO du donneur doit correspondre à Φ_{TCO} et le niveau LUMO de l'accepteur à $\Phi_{métal}$.

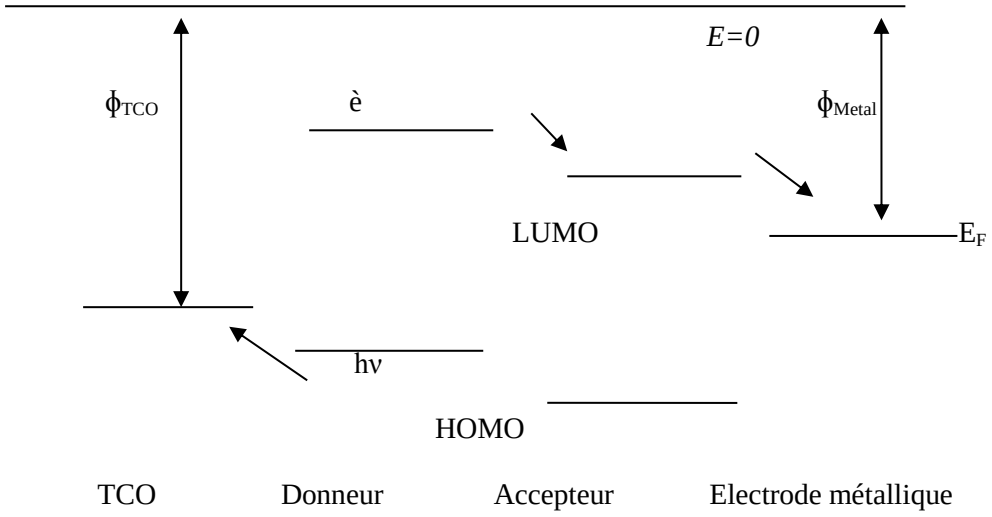


Figure I.1 : Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.

I.3. L'oxyde de zinc (ZnO)

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [11].

I.3.1. Le choix du ZnO :

Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïque est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analystes de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenger dominant de l'ITO sur le marché avant 2015. En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb.

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est

exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [12]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

I.3.2 Le choix du procède de dépôt

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes Sol-Gel, ce qui nécessite des moyens matériels énormes. Pour cette raison, la méthode de dépôt par spin-coating ayant les avantages suivants:

- Relativement simple et réalisable en Algérie.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- Donne des résultats satisfaisants.

I.3.3. Quelques propriétés de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [13]. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utiliser, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [14, 15].

I.3.3.a. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline *P63mc*. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille

dont les positions sont :O^{2-} : (0*;* 0*;* 0); (2/3*;* 1/3*;* 1/2) *;* et *Zn*2+ : (0*;* 0*;* 3/8); (2/3*;* 1/3*;*

7/8)**]**, dans lequel les ions d'oxygènes O^{-2} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{+2} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I.2).

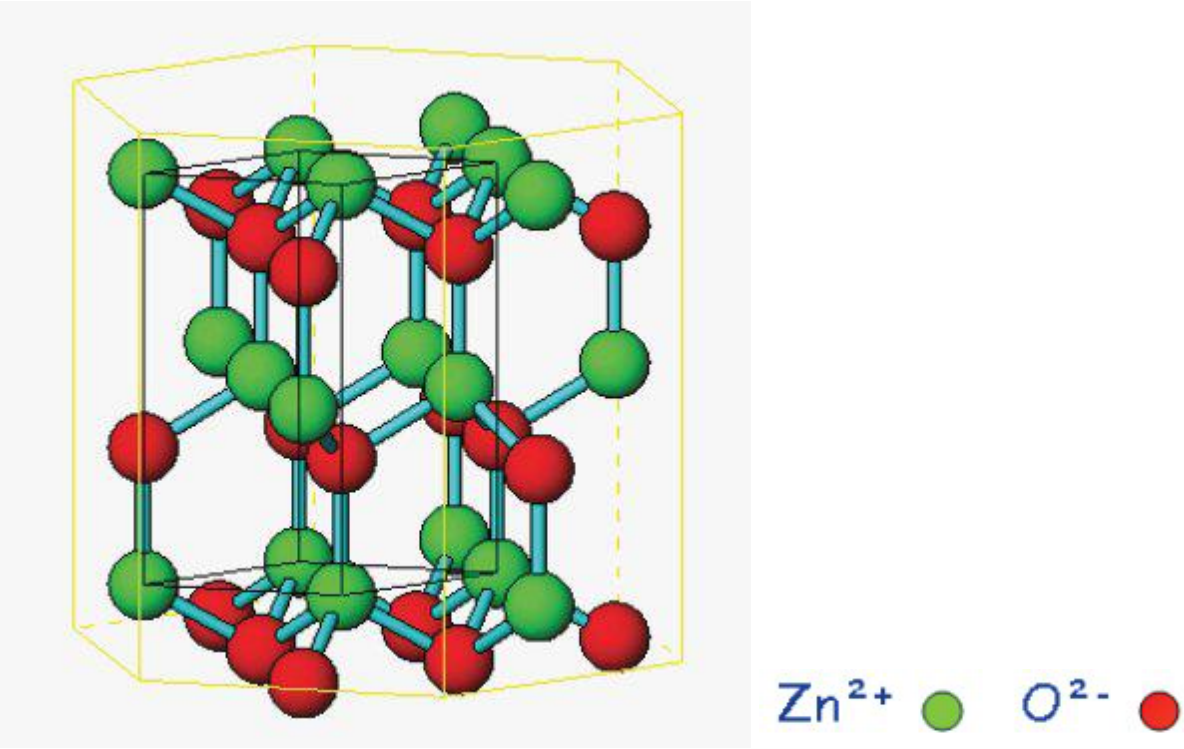


Figure I.2 : Structure cristalline du ZnO [16].

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau *a =3.25A°*, *c=5.12A°* et *u* ; *a* étant le côté d'un losange constituant la base, *c* le coté parallèle à l'axe (oz) et *u* est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{-2} et du cation $Zn^{+2.}$ La coordonnée *u* est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \qquad \text{(I.2)}$$

I.3.3.b. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

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

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [17]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [18,19]. L'amélioration de la steochiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite

[20,21].

I.3.3.c. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur dégénéré de type *n*, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la

stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [22] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 *eV*, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 *eV* explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 *eV)* est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 *eV*. Une conductivité élevée (> 5.103 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type *n*, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [23]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/ V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~ $200cm^2/V.S$.

I.3.4. Applications de l'oxyde de zinc

I.3.4.a. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la

résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. 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 [24]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présent d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [25].

I.3.4.b. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [26]. 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 [27]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [28]. montre 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 [29].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [30,31].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [32] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. [33] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [34].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés par le laboratoire des matériaux inorganiques (Université Blase Pascal) montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [35] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [36] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [37]. D'autres polymères, comme le polyester [38] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [39], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire les diverses propriétés de cet oxyde.

I.4. L'oxyde de titane (TiO_2)

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique et remplacé le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles.

I.4.1. Quelques propriétés de TiO_2

I.4.1.a. Propriétés structurales

Le TiO_2 existe sous trois formes de structure cristalline principales: anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique). Ces structures peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6). Les trois structures cristallines varient par la distorsion de ces unités et leur modèle d'assemblage, comme le montre la figure I.3. Le dioxyde de titane est commercialement disponible selon deux structures cristallines : l'anatase et le rutile. Dans le cas de l'anatase, les mailles cristallographiques sont connectées par les sommets des unités octaédriques, alors qu'elles sont reliées par les arêtes dans le cas de la structure rutile. Il en résulte que la phase rutile est plus compacte que

l'anatase. Les densités de ces deux composés sont de 3.9 g/cc pour l'anatase et 4.2 g/cc pour le rutile. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée.

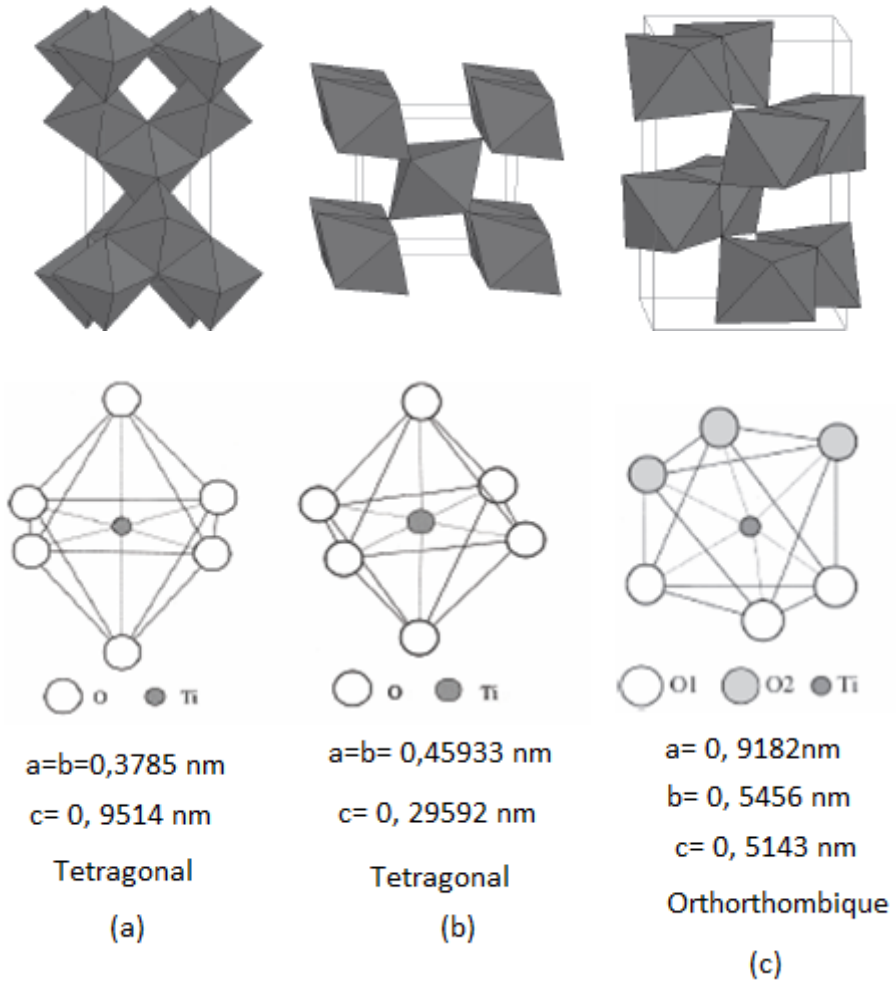


Figure I.3: Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du TiO_2 .

I.4.1.b. Propriétés optiques et électrique

Pour les trois formes cristallines de TiO_2 précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et *2p* de l'oxygène (Figure 1.4). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée.

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption a d'un composé et l'énergie du rayonnement.

Ces relations sont les suivantes :

* pour une transition indirecte $\alpha \propto \frac{1}{h\upsilon}.\left(h\upsilon - E_g\right)^2 \; si \; h\upsilon \succ E_g$ (I.3)

* Pour une transition directe : $\alpha \propto \frac{1}{h\upsilon}.\left(h\upsilon - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \; si \; h\upsilon \succ E_g$ (I.4)

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha h\upsilon)^{\frac{1}{2}}$ et $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $(h\upsilon)$ permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes

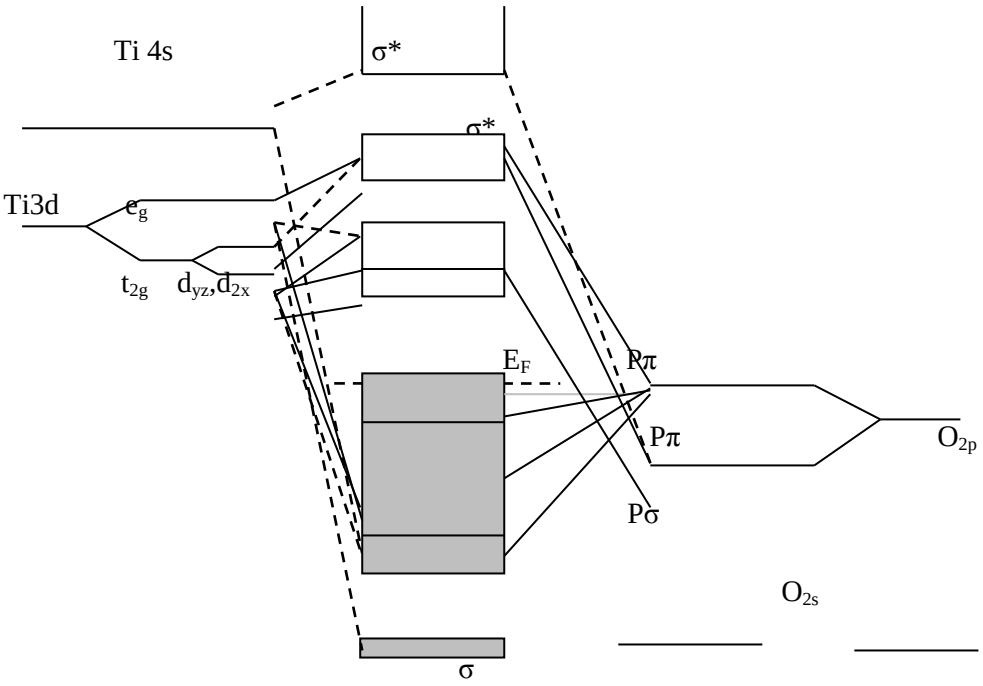


Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2.

Construction des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [40].

Pour déterminer le coefficient d'absorption, il sera nécessaire d'utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié. S'il s'agit de suspensions de particules non diffusantes, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire, à partir de la relation :

$$\alpha = 2303.\left(\frac{A\rho}{l_c}\right) \qquad \text{(I.5)}$$

Ou

• A est l'absorbance de l'échantillon ;

• ρ est la masse volumique de l'anatase;

• c est la concentration en TiO_2 (en g/dm^3) ;

• l est le chemin optique parcouru par le faisceau (en cm).

TiO_2 anatase est un semi-conducteur à gap indirect. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Il est donc nécessaire de mesurer l'absorption de TiO_2 sur des solutions concentrées, afin de diminuer l'erreur sur la mesure.

Une limitation de cette méthode est que TiO_2 a un indice de réfraction important : 2,55 pour l'anatase à 590 nm. Un important contraste d'indice entre TiO_2 et son milieu environnant peut être à l'origine d'importants phénomènes de diffusion. Pour éviter cela, la taille des particules doit être au moins dix fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Par conséquent, si la mesure d'absorption est réalisée sur des colloïdes (nanoparticules en suspension dans un milieu, par exemple de l'eau) de diamètre supérieur à 30 nm, le résultat sera biaisé du fait de la diffusion. Une alternative permettant de s'affranchir de ce problème est de réaliser des mesures sur poudre en réflexion diffuse. En effet, les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier le coefficient d'absorption de poudres K à leur coefficient de dispersion S (ces coefficients étant exprimés par unité d'épaisseur) [41] :

$$\frac{K}{S} \propto \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \text{(I.6)}$$

où R est la réflectance, c'est-à-dire le ratio entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente K étant proportionnel à, le tracé des courbes $(\alpha.h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de hn permettra, comme précédemment, d'évaluer les valeurs des énergies des transitions directes et indirectes.

Dans le cas de TiO_2 anatase, ces deux méthodes ont été utilisées et ont permis de mettre en évidence deux transitions indirectes et deux transitions directes. Leurs énergies sont respectivement de 3,2 eV et 3,55 eV d'une part [42], et de 4 eV et 4,3 eV d'autre part.

I.4.1.c. Propriétés semi-conductrice et drivées

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [43]. Les réactions photo-induites interviennent sous irradiation UV, quand les photons ont une énergie égale ou supérieure au gap du TiO_2 (pour l'anatase: h□ □> 3.2 eV, λ < 380 nm). Les électrons de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons (e-) et de trous électroniques (h+) selon la réaction :

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + h+ \qquad (I.7)$$

Les propriétés photo-induites du TiO_2, préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, ont ainsi été étudiées pour de multiples applications. Les photoélectrons peuvent à la fois être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires ou déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes redox en plusieurs étapes. Dans les dernières décennies, les poudres de TiO_2 photocatalytiques en suspension liquide ont également fait l'objet d'un intérêt toujours croissant. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique du CN- dans l'eau, les études se sont multipliées dans le domaine de la purification et le traitement de l'eau et de l'air, ouvrant de nouvelles voies de purification environnementale [44]. De plus, le TiO_2 peut activer sélectivement les transformations redox prenant place lors de la synthèse de produits organiques [45]. Le TiO_2 exposé à la lumière UV peut également être utilisé en tant que micro-biocide, efficace pour la photo-élimination de bactéries (Lactobacillus acidophilus, Saccharomyces cerevisiae et Escherichia coli) [46] et de tumeurs (Hela cells) [47].

Dans le cas d'applications photocatalytiques, l'utilisation de photocatalyseurs conventionnels en poudre présente cependant certains inconvénients. En effet, elle exige une agitation permanente pendant les réactions et impose un filtrage post-réactionnel des poudres de TiO_2. L'immobilisation du TiO_2 sur un support rigide sous la forme d'un film mince peut être une alternative pour éviter ces problèmes. De nouvelles applications ont ainsi pu être envisagées et elles ont été largement examinées lors de cette dernière décennie, que ce soit pour des photocatalyseurs supportés, des surfaces antibactériennes, ou encore des surfaces photo-actives purifiant et désodorisant les atmosphères d'intérieur. De plus, Ohko et al. [48] ont révélé que des films de TiO_2 déposés sur acier inoxydable présentent un photo-potentiel cathodique plus négatif que le potentiel de corrosion du métal nu,

menant donc à une protection accrue du métal contre la corrosion. Ce comportement signifie que le TiO_2 peut agir comme une anode sacrificielle, ce qui est schématisé par la figure I.5.

L'intérêt pour les films TiO_2 s'est élargi de nouveau en 1997, lorsque Wang et al. Ont constaté que des surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie photo-induite, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV [49]. Cette propriété a, par exemple, été largement étudiée pour des applications à des surfaces anti-buée. En effet, il est bien connu que la vapeur brouille facilement la vision à travers un miroir ou un verre en raison des nombreuses gouttelettes d'eau qui se condensent sur la surface solide. Dans le cas d'un revêtement de TiO_2 exposé aux UV, l'eau ne se fixe pas sous la forme de gouttes mais est étalée de manière plane sur la surface super-hydrophile.

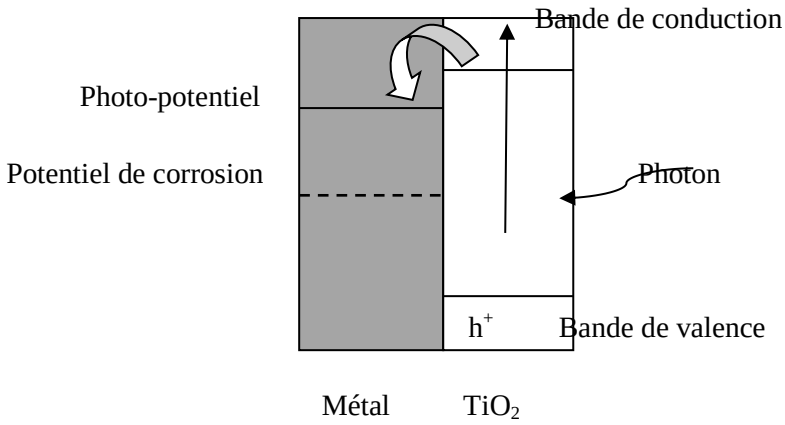
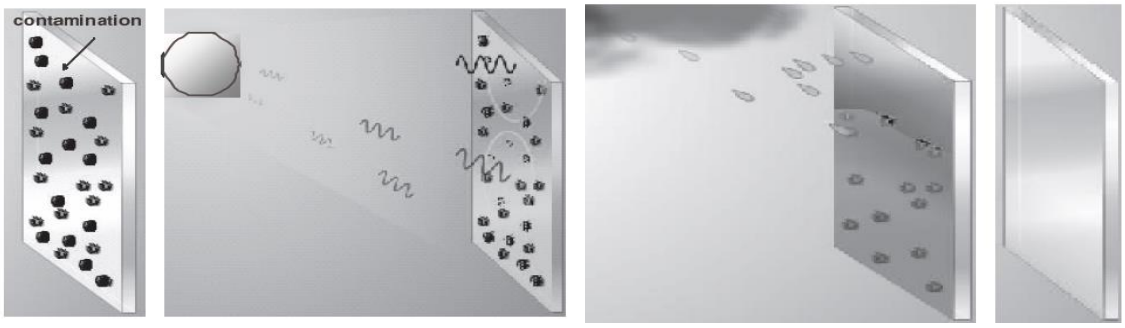


Figure I.5: Photo-potentiel cathodique d'un film de TiO2 déposé sur un métal.

L'option opposée visant à éliminer les gouttes d'eau de la surface en jouant sur des propriétés super-hydrophobes a également été proposée. Néanmoins, cette alternative ne permet pas d'éliminer totalement la buée déposée sur la surface sans que les gouttes d'eau ne soient retirées par une intervention extérieure: force du vent, vibration ou intervention manuelle. A l'inverse, dans des conditions pratiques, la vision n'est jamais troublée par l'étalement planaire de l'eau sur une surface super-hydrophile [50].

Pour finir, la super -hydrophilie photo-induite entre en synergie avec l'activité photocatalytique du TiO_2 car les deux phénomènes interviennent sous irradiation UV. Ainsi, une contamination de surface peut être partiellement décomposée par photocatalyse et les reliquats de décomposition peuvent être évacués par une simple opération de rinçage à l'eau sans avoir besoin de détergent, comme l'indique la figure I.6. La combinaison de ces deux propriétés mène à des applications dites auto-nettoyantes, ou de façon plus réaliste à des surfaces dont l'entretien est restreint, ou encore dont la nettoyabilité est accrue. Au cours de la dernière décennie, les dispositifs autonettoyants ont démontré de nombreux intérêts. En particulier, ils peuvent être installés en atmosphère extérieure,

voire intérieure, car les rayons UV ne forment pas seulement une partie du spectre solaire (typiquement 1 mW/cm^2), mais sont également émis par de nombreux dispositifs d'éclairage d'intérieur, quoique en quantité très inférieure au rayonnement solaire (typiquement 1 $\mu W/cm^2$).



Photocatalyse : Décomposition de la contamination

Super-hdrophilie photo-induit : rinçage de la contamination résiduielle

Figure I.6: Schéma de la fonctionnalité auto-nettoyante photo-induite du TiO_2

Au vu de ces arguments, de nombreux produits auto-nettoyants ont été commercialisés au Japon, aux USA, en Europe et dans de nombreux autres pays [50]. Comme établi précédemment, la fonctionnalité auto-nettoyante du TiO_2 découle de la combinaison de l'activité photocatalytique et de la super-hydrophilie photo-induite. Ces deux propriétés sont détaillées dans les sections suivantes.

1.4.2. Synthèse de dioxyde de titane

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être préparées par toutes les méthodes de synthèses que nous avons décrites dans le paragraphe II.1.4 : Sol-gel [51], déposition chimique en phase vapeur [52], pulvérisation cathodique [53], et électron beam évaporation [54].

Néanmoins, la synthèse par la voie Sol-Gel est celle qui est de plus en plus utilisée et ce pour les différents avantages qu'elle offre. De plus, la souplesse des processus Sol-Gel, permet de confectionner des films minces ayant les propriétés souhaitées.

Les propriétés de TiO_2, sous forme de couche mince, dépendent fortement de la phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par la technique et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [55].

I.4.3. Applications du dioxyde de titane

C'est un matériau bon marché et largement utilisé dans différentes industries :

Cosmétiques, abrasifs, pâtes, peintures, papeterie, traitements de diverses surfaces…

De nos jours, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les quatre millions de tonnes, et les projections les plus optimistes présagent une utilisation de plus en plus croissante, du fait de sa non toxicité et de sa biodégradabilité. Il a supplanté tous les pigments blancs utilisés traditionnellement : le blanc de zinc *ZnO,* le blanc de plomb ou céruse ($2PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, le lithopone(ZnS, BaS)… Il représente environ 75% de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques, devant les oxydes de fer (pigments rouge, noir et jaune), le noir de carbone et le jaune de chrome.

I.4.3.a. Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2, notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [56]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accentuent, et les applications de cette technologie émergeante se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2, son faible coût économique, sa stabilité chimique, et son non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

Tableau I.2 : Récapitulatif des applications du TiO2 en photocatalyse

Catégorie	**Application**	**Propriétés**
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, antibactérien purification de l'air purification de l'eau
	papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purifications d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des Piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO_2-Cu) Autonettoyant

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO_2), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure I.7.

Le tableau I.2, résume les domaines d'applications du TiO_2 dans la photocatalyse [57]. Le japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits autonettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 billions de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergeante en proposant une large variété de produits (tableau I.2)

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semiconducteur (TiO_2) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :

$$TiO_2 + h\upsilon \xrightarrow{E \geq E_g} e^- + h^+ \qquad \text{(I.8)}$$

Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

1) Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).

2) Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.

3) Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH*.

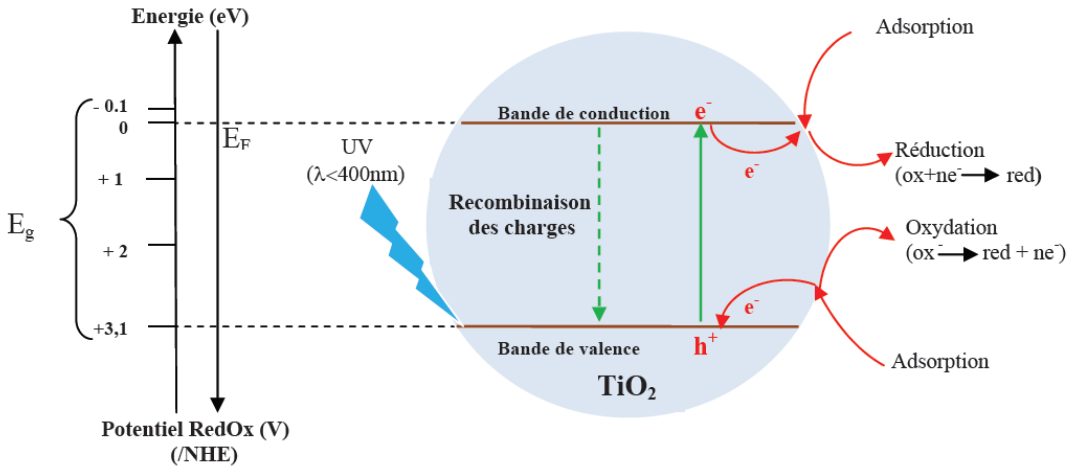


Figure I.7 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [58]

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde) [59]. Serpone et al. [60] ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction.

Herrmann et al. [58] a résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales :

1) Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semiconducteur.

2) L'adsorption d'au moins un des polluants.

3) Réaction de la phase adsorbée.

4) Désorption des produits de la réaction.

5) Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique [58, 59]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) [61] et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [62]. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en

photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

I.4.3.b. Applications photovoltaïques

L'une des applications majeures du TiO_2 est son utilisation dans les cellules photovoltaïques comme accepteur d'électrons [63, 64].

Ce nouveau champ d'applications a été grandement ouvert par l'invention de Grätzel.

Les rendements de départ étaient de 7,1% pour atteindre des rendements certifiés de 11% [65]. Cette invention consiste à greffer à la surface du TiO_2 un colorant absorbant dans le visible qui lui transmet ses électrons photogénérés (Figure. I.8). Le colorant passe alors sous sa forme cationique. Il revient à son état initial via un jeu de réactions d'oxydo-réduction avec un électrolyte à base d'iode I^-_3 =I^- selon les réactions suivantes :

$$2S^* + 3I^- \rightarrow 2S_0 + I_3^- + 2e^- \quad \text{(I.9)}$$

$$I^- + 2e^- \rightarrow 3I^- \quad \text{(I.10)}$$

L'état original du colorant est restauré par la réduction de l'électrolyte à la contre électrode.

La clef de voûte du système repose sur le fait que le colorant transmet plus rapidement son électron au TiO_2 qu'il ne revient à son état initial. La boucle est bouclée avec la circulation des électrons dans le circuit interne.

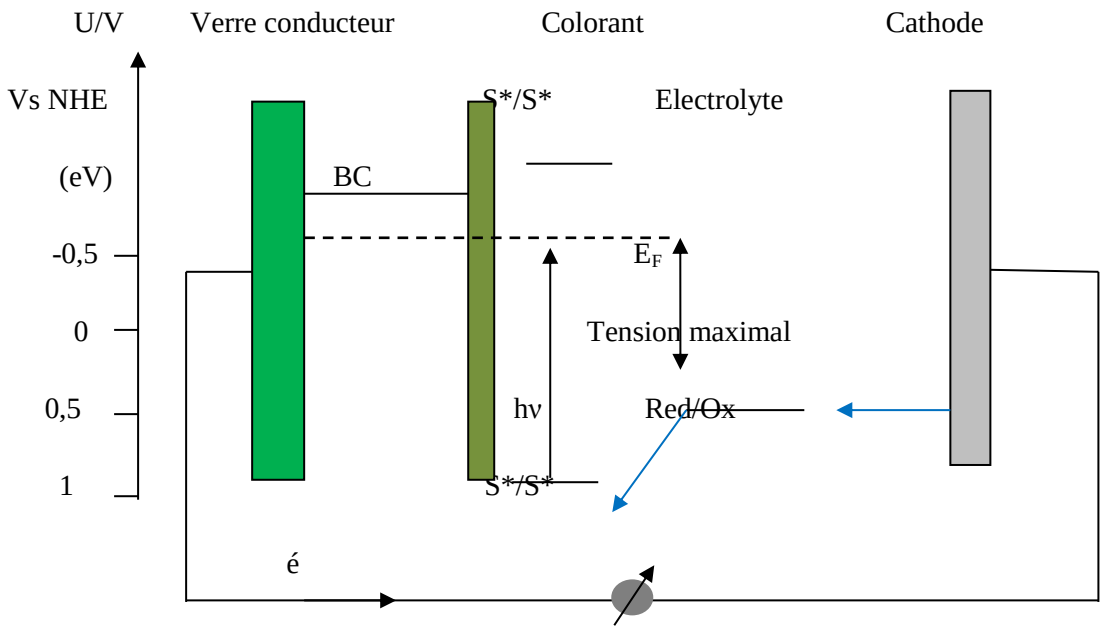


Figure I.8: Représentation des principales réactions se produisant dans une cellule à colorant dite de Grätzel.

Les colorants habituels sont à base de ruthénium entouré de groupements de bipyridines sur lesquels sont fixés des carboxylates qui se fixeront au TiO_2. Les orbitales LUMO du colorant doivent avoir une affinité électronique plus faible que la bande de conduction de l'électrode semi-conductrice. De même la régénération du colorant à son état fondamental par un couple rédox nécessite un colorant cationique plus oxydant que le couple I_3/I^-. La séparation des charges dans la cellule peut être vue

comme une réaction rédox à deux étapes résultant de l'injection de l'électron et l'oxydation concomitante de l'électrolyte rédox. Après la séparation des charges, la collection des charges requiert le transport des charges vers leurs électrodes respectives. Pour obtenir une cellule efficace, le flux des charges doit être de l'ordre de $20mA.cm^{-2}$. Le transport des ions se fait par un processus de diffusion résultant du gradient de concentration. À la contre électrode le triodure est réduit. Dans le noir à l'équilibre les énergies de Fermi E_f du TiO_2 (correspondant à l'énergie libre des électrons dans ce film après thermalisation) ne s'équilibre avec le couple redox donnant ainsi une tension de sortie nulle. Dans ce cas, le TiO_2 est un isolant. La photo excitation résulte de l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2 et l'injection de trous dans l'électrolyte. Le niveau de Fermi du TiO_2 augmente pour se rapprocher de la bande de conduction. Le film devient conducteur.

Ce déplacement du niveau de Fermi sous irradiation augmente l'énergie libre des électrons injectés et est responsable de la génération de la tension du circuit externe.

Le potentiel du couple redox est donné par l'équation de Nernst. La détermination des énergies de la bande de conduction du TiO_2 est plus complexe. Comme pour la plupart des oxydes, la surface du TiO_2 est plus ou moins protonée en fonction du pH ce qui donne lieu à des courbures de bandes. Un des points forts des monocouches de colorant est qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une interface oxydo-métallique pour la diffusion de l'exciton ce qui permet ainsi d'éviter les recombinaisons non radiatives.

Un des inconvénients est la faible absorption des photons par la couche. En effet la longueur de pénétration des photons est bien plus grande que l'épaisseur de la couche de colorant. Ce problème est pallié par l'utilisation d'une couche poreuse ou de nanoparticules.

L'idée d'utiliser des particules pour avoir des aires importantes a émergé dans les années 1984 pour la réalisation de photos électrodes [66, 67]. Ainsi nous notons au passage que lorsque Grätzel présenta la cellule solaire en 1991, le TiO2 sensibilisé par un colorant existait déjà depuis plusieurs années. L'obtention de grandes surfaces spécifiques est souvent achevée à partir de nanoparticules préparées en autoclave et déposées par la méthode du docteur Blade et recuit à 450 °C pour assurer une bonne interconnectivité interparticulaire. La porosité est crée par l'addition d'un polymère organique comme le Carbowax (polyéthylène glycol). Cependant, cette couche poreuse complique grandement le transfert des charges entre la contre-électrode et le colorant.

Ceci est résolu par l'emploi d'un électrolyte liquide. Néanmoins, les films poreux augmentent les pertes en raison des recombinaisons interfaciales. Bien que le TiO_2 soit le matériau le plus couramment utilisé, d'autres semi-conducteurs comme le ZnO, SnO_2 ont été étudiés [68–73].

L'un des colorants le plus célèbre des cellules de Grätzel est le N3 9. Il a été découvert en 1994 et resta longtemps compétitif avant d'être détrôné par le colorant noir (tri(cyanato)-2,2,2terpyridil-

4,4,4,4 tricarboxilate)Ru(II)) en 2001 donnant un rendement record en 2006 de 11,1% [65]. Ce colorant a l'avantage d'étendre de 100nm vers l'infrarouge l'absorption par rapport au N_3.

Le remplacement des colorants inorganiques chers par des colorants organiques est une voie de recherche qui devrait s'intensifier dans les années à venir. On peut déjà constater que des rendements supérieurs à 9% ont été atteints avec des colorants à base de coumarine [74]. De même, une alternative est le remplacement de l'électrolyte liquide par un conducteur de trous solide pouvant être inorganique [75] ou organique [76].

I.4.3.c. Vers de nouvelles cellules solaires

L'utilisation de matériaux à bande intermédiaire (notés intermediate band solar cell (IBSC) ou encore metallic intermediate band solar cell (MIBCELL)) peut apporter une rupture technologique attrayante par rapport à la cellule de Grätzel. Wolf [77], le premier, montra la possibilité d'utiliser les niveaux d'énergie dans le gap pour obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus avec une simple jonction p-n. En effet, l'existence d'une bande intermédiaire permet de diviser la bande interdite du semiconducteur en deux bandes [78, 79]. De ce fait, l'absorption de photons (d'énergie $h\upsilon_1$ et $h\upsilon_2$) ayant une énergie inférieure à celle du gap devient possible (fig. 1.9).

L'absorption du photon $h\upsilon_2$ excite un électron de la bande de valence vers la bande intermédiaire tandis que l'absorption $h\upsilon_1$ injecte un électron de la bande intermédiaire à la bande de conduction. Finalement la paire électron-trou ainsi formée possède une énergie plus élevée que l'énergie de la bande interdite. Ces cellules peuvent être réalisées en prenant en sandwich un matériau à bande intermédiaire entre deux semi-conducteurs à simple gap appelé émetteur de type p et n. Idéalement, le gap du semi-conducteur qui constitue l'émetteur doit être plus haut que le gap total du matériau à bande intermédiaire pour permettre une bonne sélection des trous et électrons.

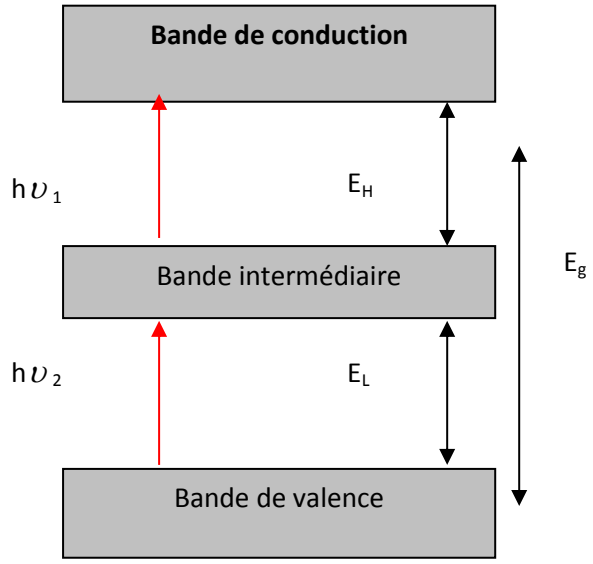


Figure 1.9 : Schéma de principe d'une cellule solaire à bande intermédiaire.La bande interdite est séparé en deux niveaux d'énergie EH et EL. L'absorption de deux photons $h\upsilon_1$ et $h\upsilon_2$ permet la transition d'un électron de sa bande de valence à sa bande de conduction.

D'autre part, pour que le système fonctionne, il faut que la bande intermédiaire soit partiellement remplie. Si la bande est pleine, l'absorption entre la bande de valence et la bande intermédiaire est impossible car les électrons ne peuvent être acceptés sur cette bande.

De même si la bande intermédiaire est vide la transition entre cette bande et la bande de conduction est impossible.

Dans le cadre de cette thèse, La couche TiO_2 est utilisée pour améliorer (augmenter) l'adhérence sur le substrat ZnO :Al et comme une bande intermédiaire. Comme nous venons de le voir, le TiO_2 poreux présente de nombreux défauts dans sa bande interdite. En particulier le niveau relatif au Ti^{3+} jouera ici le rôle de bande intermédiaire. D'autre part, le collecteur d'électron sera une couche de TiO_2 cristallisée et le collecteur de trou un polymère conducteur de type p. A cet effet nous montrerons comment nous avons fabriqué et analysé des films minces poreux de TiO_2 pour créer la bande intermédiaire.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales de ZnO et TIO_2 tels que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques et nous avons montré que l'oxyde de zinc, et le dioxyde de titan en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications.

Références bibliographiques

[1] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro,Chemical Engineering Science 58(2003)537-547.

[2] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl.Phys. 34-3097, (2001).

[3] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).

[4] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu,, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO2 gas sensor, Sensors and Actuators B, 2005, 107, p. 379-386.

[5] A. Salehi, M. Gholizade, Gas sensing properties of indium doped SnO2 thin films with

variations in indium concentration, Sensors and Actuators B, 2003, 89, p. 173-179.

[6] T. Miyata, Hikosaka, T. Minami, T., High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films, Sensors and Actuators, B: Chemical, 2000, 69(1), p. 16-21.

[7] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, Current

injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu2O2/n-ZnO, Applied Physics Letters, 2000, 77(4), p. 475-477.

[8] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang,

Y.M. Luo, and G.T. Du, Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO:Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal-organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology, Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(19).

[9] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Repeated

temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, Nature Materials, 2005, 4(1), p. 42-45.

[10] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, Conducting Oxides for Photovoltaics, MRS Bulletin, vol. 32, 2007.

[11] A.Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université

Blaise Pascal, (2004).

[12] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).

[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] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue,Y. Shigesato, Thin Solid Films 99-496, (2006) .

[15] W. Siefert, Thin Solid Films 121-275, (1984).

[16] A. Fouchet, ''Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé'', Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).

[17] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).

[18] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999)

[19] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, 1193 (2000).

[20] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).

[21] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31, L71 (1998).

[22] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447, (1998).

[23] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).

[24] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry (1996), 83-89.

[25] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).

[26] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, C. r. Kannewurf, Appl.Phys.Lett 53, 1750 (1988).

[27] M. Guilloux-Viry, Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1991).

[28] M.K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran, Bull. Mater. Sci., (2002), pp. 227– 230.

[29] S. Faÿ, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

[30] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. BrazFernandes, P. Vilarinho, R. Martins Vaccum 64(2002) 281-285.

[31] K. Ellmer. J. Appl. Phys, 33 (2000) R17-R-32.

[32] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied Surface Science 212-213 (2003) 349-352.

[33] Catalogue, Centre de transfert de technologies céramique, page 43.

[34] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 16-25.

[35] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992). 3469-72.

[36] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3ème Edition JCPOS (1973).

[37] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC.New York (1960) 19.

[38] N. Ho Kim and H. Woo Kim, Materals Letters, 58 (2004)938.

[39] M. Johan. Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden. 2002.

[40]. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 7459-7465.

[41]. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 1931, 12, 593-601.

[42]. H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy, G. Burry, *Solid State Commun.*, 1993, 87, 847-850.

[43] V. Thoreau, B. Malki, G. Berthomé, L. Boulangé-Petermann, J.C. Joud, 20(16) (2006) 1819.

[44] J. Pilliez, Master Grenoble INP (2005).

[45] J.G. Detry, P.G. Rouxhet, L. Boulangé-Petermann, C. Deroanne, M. Sindic, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302 (2007) 540

[46] V.L. Kolev, I.I. Kochijashky, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, B. Broze, A. Mehreteab, J. Coll.Interf. Sci. 257 (2003) 357.

[47] G.Strom, M. Fredriksson, P. Stenius, J. Coll. Interf. Sci. 119-2 (1987) 352

[48] T. Stoebe, Z. Lin, R.M. Hill, M.D. Ward, H.T. Davids, Langmuir 13 (1997) 7282.

[49] M. Harz, M. Knoche, Crop Protection 20 (2001) 489.

[50] M. Mahé, M. Vignes-Adler, A. Rouseau, C.G. Jacquin, P.M. Adler, J. Coll. Interf. Sci. 126(1) (1988) 314.

[51] L.HU,T.YOKO, H.KOZUKA and S. SAKKA, Thin solid films, 219, *18*, (1992).

[52] K. KAJIHARA and T. YAO, J. sol-gel Sci. Technol., 16, *257*, (2000).

[53] H.Y. HA, S.W. NAM, T.H. LIM, I.H. OH and S.A. HONG, J. Membr. Sci., 81,*111*, (1996)

[54] S. TAKEDA, S. SUZUKI, H. ODAKA, H. HOSONO, Thin Solid Films, 392,*338*, (2001).

[55] N.I. Al-SALIM, S.A. BAGSHAW, A. BITTAR, T. KEMMIT, A.J. Mc QUILLAN, A.M. MILLS and M.J. RYAN, J. Mater. Chem., 10, *2358*, (2000).

[56] Fujishima A. , Honda K. ,Nature, 1972. 238: p. 37-38.

[57] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A.,Surface Science Reports, 2008. 63(12): p. 515-582.

[58] Herrmann, J.M. ,*Catalysis. Today*, 1999. 53: p. 115-129.

[59] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W.,Chem. Rev., 1995.

95: p. 69 - 96.

[60] Serpone, N., Lawless, D. and Pellizzetti, E.,E. Pelizzetti (ed), Kluwer Académics Publishers, 1996: p. 657-673.

[61] Rajeshwar, K.,Journal of Applied Electrochemistry, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.

[62] Litter, M.I.,*Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. 23: p. 89-114

[63] C.C Oey, A.B. Djuri˘ci´c, H. Wang, K.K.Y Man, W.K. Chan, M.H. Xie, Y.H. Leung, A. Pandey, J.M. Nunzi et P.C. Chui : Nanotechnology, 17:706–713, 2006.

[64] A. J. Brezze, Z. Sclesinger, S.A. Carter et P.J. Brock : Phys. Rev. B, 64:125205, 2001.

[65] Y. Chiba, A. islam, Y. Watanae, R. Komiya, N. Koide et L.Y. Han : Jap. J. Appl. Phys., 45:638–640, 2006.

[66] J. Desilvestro, M. Gr¨atzel, L. Kavan J. Moser et J. Augustynski : J. Am. Chem. Soc., 107:2988–2990, 1985.

[67] D.H. Dung, N. Serpone et M. Gr¨atzel : Helvetica Chim. Acta, 67:1012–1018, 1984.

[68] P. Hoyer et H. Weller : J. Phys. Chem., 99:14096–14100, 1995.

[69] S. Ferrere et A. Zaban B.A. Gregg : J. Phys. Chem. B, 101:4490–4493, 1997.

[70] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand et A. Hagfeldt : J. Phys. Chem., 101:2598–2601, 1997.

[71] K. Sayama, H. Sugihara et H. Arakawa : Chem. Mater., 10:3825–3832, 1998.

[72] A.N.M. Green, E. Palomares, S.A. Haque, J.M. Kroon et J.R. Durant : J. Phys. Chem. B, 109:12525–12533, 2005.

[73] H. Cachet, V. Vivier et T. Toupance : J Electroanal. Chem., 572:249–255, 2004.

[74] S. Ito, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet et P. Comte : Adv. Mat., 18:1202–1205, 2006.

[75] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha et P.M. Sirimanne : Semiconductor Sci. Technol., 10:1689–1693, 1995.

[76] U. Bash, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weisortel et J. Salbeck : Nature, 395:583–585, 1998.

[77] M. Wolf : Limitation and possibilities for improvement of photovoltaic energy converters. Proc. IRE, 48(7):1246–1263, 1960.

[78] A. Marti et A. Luque : Next Generation Photovoltaics High e_ciency through full spectrum utilization. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2004.

[79] A. Luque et A. Marti : Phys. Rev. Lett., 78:5014, 1997.

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant

l'élaboration des couches minces de ZnO :Al et TiO_2 par la voie Sol-gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

II.2. Préparation des solutions

Les couches minces sont élaborées en milieu liquide par la voie Sol-gel. Le processus que nous avons retenu est le spin-coating.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à élaborer des couches minces de ZnO :Al et de TiO_2. Nous limiterons donc à la description de ces deux solutions, les solutions des dépôts sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique à différentes températures et préparées selon les protocoles II.1, II.2 et II.3.

II.2. 1 Préparation des solutions des films de ZnO : Al

Dans ce travail, nous avons utilisé : l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn : 2H_2O$), On a comme matériau source nous avons dissous dans 2-methoxyethanol($C_3H_8O_2$) avec une concentration de (0.5M) [1], nous avons préparé deux sériés de couches dopées en aluminium.

Les conditions de préparation des couches sont présentées dans les figures II.1 et II.2, les solutions obtenues sont transparentes.

Série 1 :

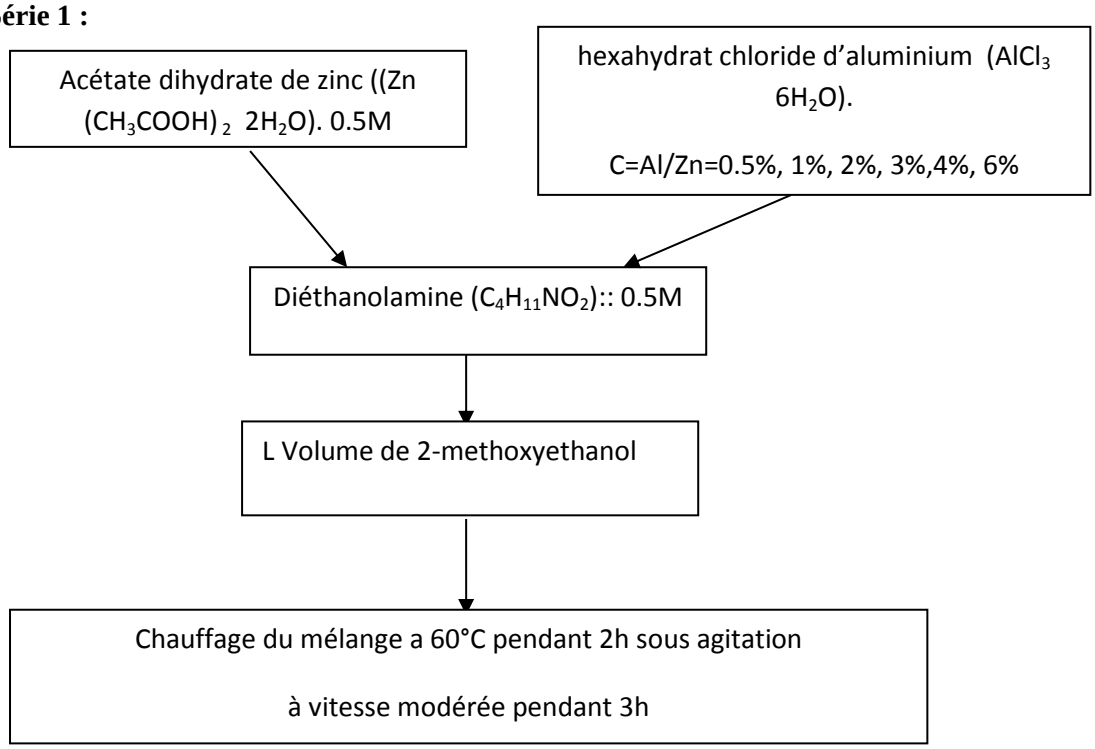


Figure II.1: Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de ZnO :Al avec $AlCl_3$ comme agent de dopant.

Série 2 :

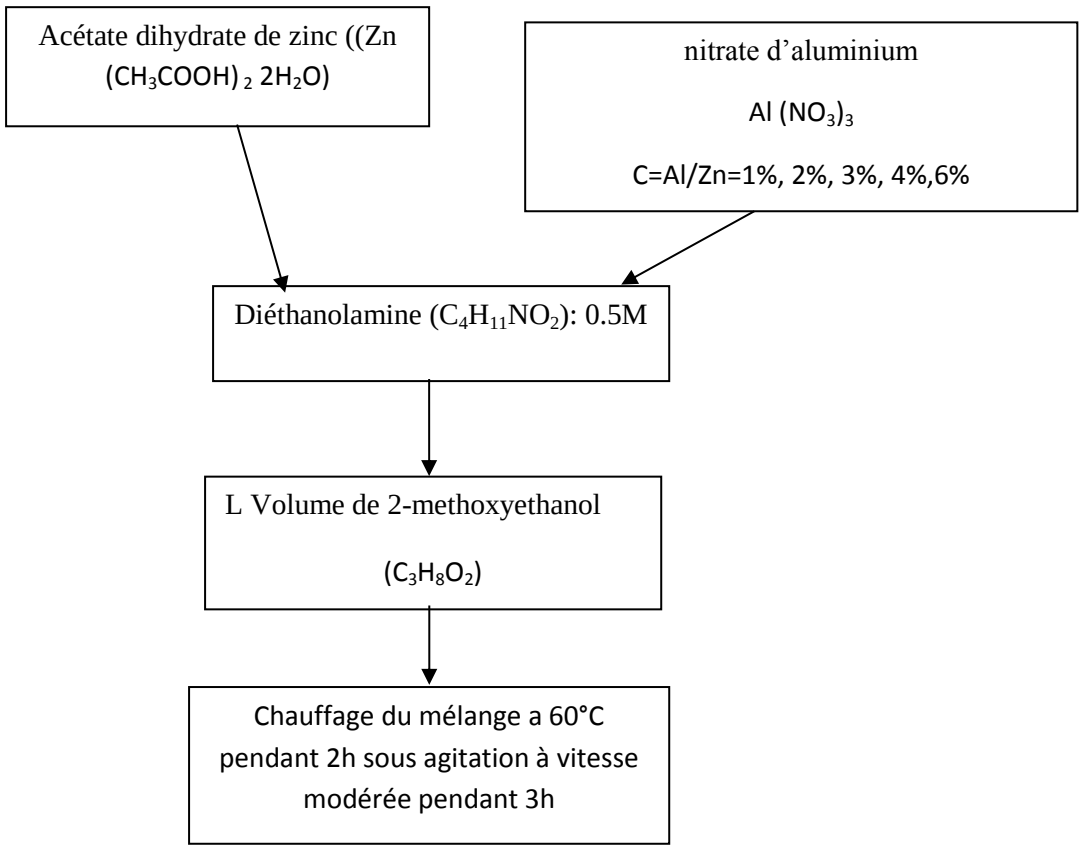


Figure II.2: Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de ZnO :Al avec Al $(NO_3)_3$ comme agents de dopant.

a) Acétate de zinc:

Propriétés physiques [2]:

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

La formule moléculaire :$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

Formule Wt. 219.50

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 g/mole

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

Figure II.3 : Acétate de zinc.

b)Les sources de dopages :

Nous avons utilisé deux sources de dopants en aluminium : $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$

b.1 Nitrate d'Aluminium Nonahydrate ($Al(NO_3)_3.9H_2O$):

Le nitrate d'Aluminium est un sel d'aluminium et acide nitrique, il existe normalement comme un hydrate cristallin. Il être préparé facilement par la réaction d'hydroxyde aluminium avec l'acide nitrique [2].

Figure II.4 : Al $(NO_3)_3$

Propriétés physiques :

Nom systématique : Nitrate d'Aluminium Nonahydrate

Formule moléculaire : Al $(NO_3)_3$.$9H_2O$

Masse molaire : 375.13 g/mol

Apparence : incolore à blanc solide, hygroscopique

Densité et phase >1 g/cm³

Solubilité dans l'eau 60.0 du g/100 ml (0°C)

Point fondant : 73°C

Le point d'ébullition : se décompose à 135°C

b.2 Chlorure d'aluminium

Le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) existe à l'état solide sous la forme d'un réseau hexacoordiné. Le chlorure d'aluminium est très déliquescent, et il peut exploser au contact de l'eau sous l'effet de l'hydratation, il est produit industriellement par la réaction directe des éléments aluminium et chlore [2].

Figure II.5: photo de $AlCl_3$

Propriétés physiques :

Nom systématique : chlorure d'aluminium

Formule moléculaire : $AlCl_3$

Masse molaire : 133,341g/mol

Apparence : solide blanc

Solubilité dans l'eau 86 $g \cdot l^{-1}$ (80 °C))

Point fondant : 190 °C

Le point d'ébullition : se décompose à 178 °C

II.2.2. Préparation des solutions pour les films de TiO_2

La solution de dépôt de TiO_2 a été préparée à base de Ti $(OC_4H_9)_4$ dissous dans une solution de l'éthanol [3] comme indiqué sur la figure II.5

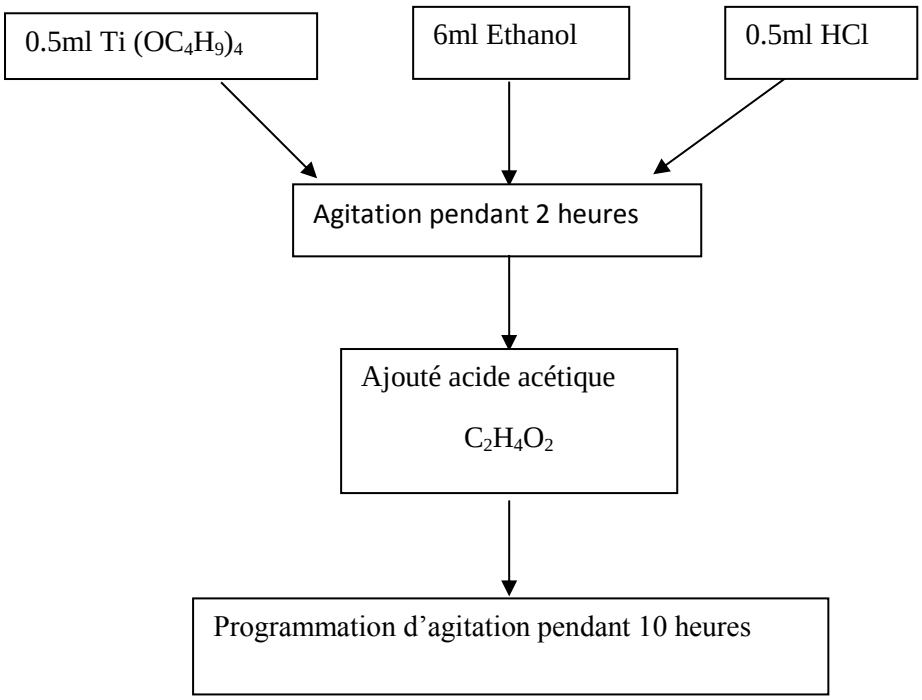


Figure II.5 : Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de TiO_2.

La solution obtenue est transparente et de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse [3]

II.3. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du 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 dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO: Al propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit [4,5] :

- Les substrats sont découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

- Dégraissage des lames sous ultrasons pendant 10 minutes dans un détergent ;

- Trempage des lames dans l'acétone sous ultrasons pendant 20 minutes ;

- Trempage des lames dans l'éthanol sous ultrasons pendant 20 minutes ;

- Rinçage à l'eau distillée sous ultrasons pendant 20 minutes ;

- Etuvage à 100 °C au minimum pendant 10 minutes.

La dernière étape est le traitement par UV-Ozone du verre. Pour cela, nous utilisons le UVO-Cleaner (modèle 42-220). Ce traitement UV-O3 permet de nettoyer la surface de nos substrats de verre de toute trace de contaminants organiques. Il permet d'autre part d'améliorer la mouillabilité des composés déposés par la suite. Cette dernière étape est effectuée juste avant l'utilisation proprement des plaques du verre.

Apres la caractérisation a surface de ZnO: Al est dégraissée et nettoyée de ses impuretés par deux bains successifs dans l'éthanol puis dans l'eau désionisée sous ultra-sons pendant 10min. L'échantillon est ensuite séché dans l'étuve pendant 10min à 100°C.

II.4. Dépôt des films par spin- coating:

Pour avoir les bonnes films de ZnO dopé Al nous avons utilisé 14 programmes, chaque programme à deux, à trois ou quatre étapes (Step), décrits dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : List des programmes utilisés sur la spin-coateur

Programme1	Step1 : 30s 1000 tours/min, step2 : 30s 0 tours/min
Programme 2	Step1 : 30s 3000 tours/min, step2 : 30s 0 tours/min
Programme 3	Step1 : 30s 4000 tours/min , step2 : 30s 0 tours/min
Programme 4	Step1 : 30s 1000 tours/min, Step2 : 30s 2000 tours/min, Step3 : 30s 4000 tours/min, Step4 : 30s 0 tours/min
Programme 5	Step1 : 40s 4000 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min
Programme 6	Step1 : 30s 100 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min
Programme 7	Step1 : 30s 200 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min
Programme 8	Step1 : 30s 400 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min
Programme 9	Step1 : 30s 500 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min
Programme 10	Step1 : 30s 2000 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min (la solution est dépasse 24h)
Programme 11	Step1 : 30s 3000 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min (la solution est dépasse 24h)
Programme 12	Step1 : 20s 3000 tours/min, Step2 : 30s 0 tours/min (la solution est dépasse 24h)
Programme 13	Step1 : 30s 200 tours/min, Step2 : 30s 400 tours/min, Step3 : 30s1000 tours/min, Step4 : 30s 0 tours/min
Programme 14	Step1 : 30s 400 tours/min, Step2 : 30s 600 tours/min, Step3 : 30s1000 tours/min, Step4 : 30s 0 tours/min

Un seul programme standard a été utilisé pour déposer les films de TiO2 : Step1: 04s 2000 tours/min, Step2: 20s 3000 tours/min, Step3: 10s 2000 tours/min, Step4: 00s 00 tours/min

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles [4]:

1. Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau

2. Mise en œuvre simplifiée des matériaux. En effet, la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

3. Faible coût énergétique.

4. Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation.

5. Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stoechiométriques

6. Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.

7. Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques. Ce dopage est applicable aussi bien aux ions [6], aux nanocristaux [7], qu'aux colorants organiques [8].

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en trois grandes phases [5 – 9] :

- ***la première phase*** consiste à déposer les précurseurs en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette ou bien une seringue. Le substrat est fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. Il est nécessaire de vérifier avant le dépôt la dissolution totale du matériau.

Dans le cas contraire, l'utilisation d'un filtre est recommandée. Pendant cette étape, la solution doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement les solutions réalisées avec des solvants très volatils pour éviter d'avoir des auréoles sur les films.

- ***la deuxième phase*** consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se repartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase déterminera l'épaisseur du film.

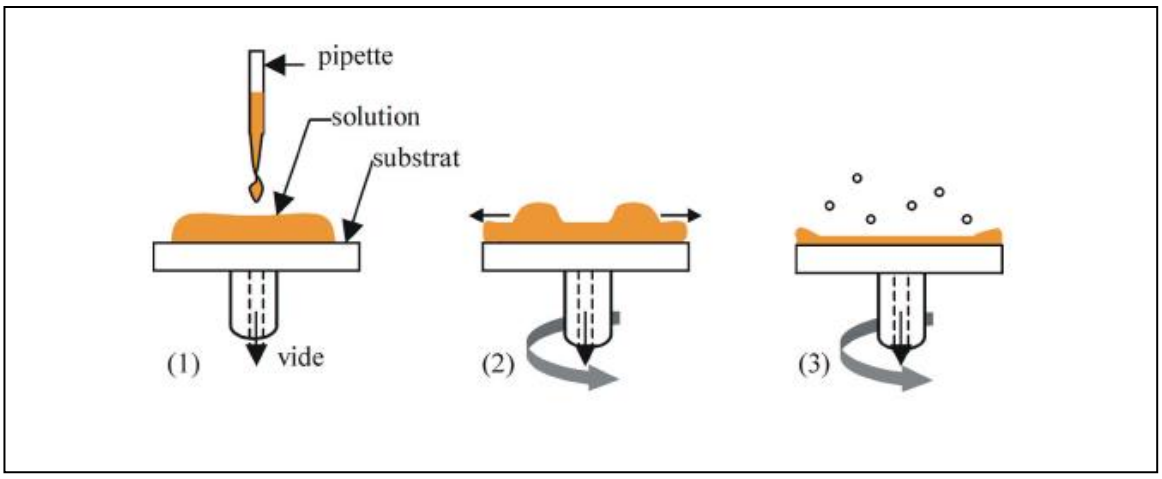


Figure II.6 : Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante.

- ***la troisième phase*** s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'´evaporation du solvant.

L'´epaisseur de la couche déposée à la tournette dépend principalement d'accélération.

II.5. Choix des substrats

Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance ; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

Les lames du verre que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction, est de 1,51 pour une longueur d'onde de 633 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 600°C.

II.6. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores [10].

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 10 minutes pour les filmes de ZnO :Al et 1heure pour les films de TiO_2 à 100 °C, après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

II.7. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer [11]. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La

fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

Dans cette thèse le recuit se fait pendant une heure a des températures entre 300°C et 550°C pour les films de ZnO : Al et une température de 500°C pour les films de TiO_2, cette température correspond à la structure anatase.

II.8. Dispositif de caractérisation

II.8.1. Mesure de l'épaisseur des échantillons

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. La mesure d'épaisseur des films minces est une opération qui fait appel soit aux appareils de mesure in situ (dits moniteurs d'épaisseur), ou alors à de méthodes de mesure ex-situ. Pour nos échantillons, les mesures ont été effectuées en utilisant un profilomètre "Dektak"

Le profilomètre est utilisée pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon.

Une micro aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125mm, sa translation suivant l'axe des x et l'axe des y est respectivement 800 et 20mm (figure II.7). L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique [2 ,11].

Avec cet appareil, un échantillon avec une surface raisonnablement dure et une gamme verticale de 100Å à 655KÅ peut être mesuré. La résolution verticale peut être aussi basse que 10A° (elle est de 5Å à une gamme vertical de 655KÅ). Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur.

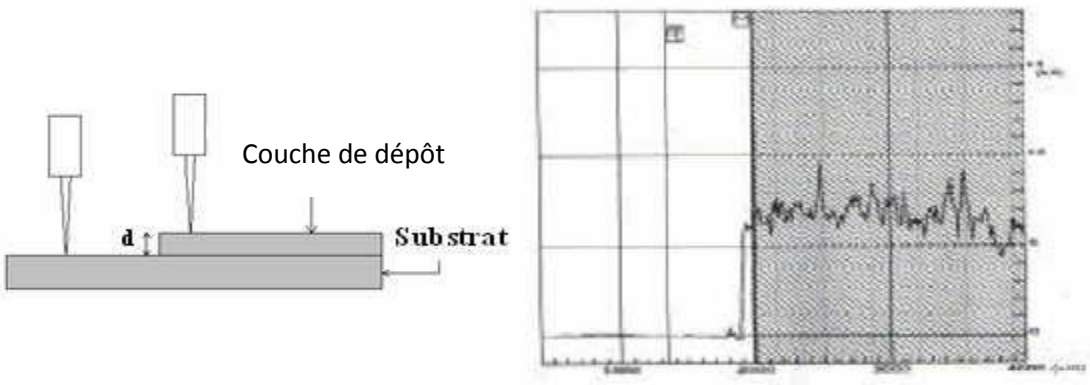


Figure II.7: Mesure de l'épaisseur au profilomètre [12].

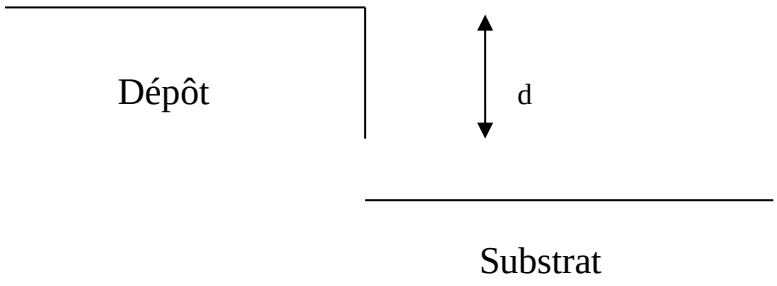


Figure II.8 : Exemple de mesure d'épaisseur

Nous avons mesuré l'épaisseur des films de forme montrée sur la figure II.8 en faisant déplacer l'estrade lentement sur une longueur qui s'appelle une marche.

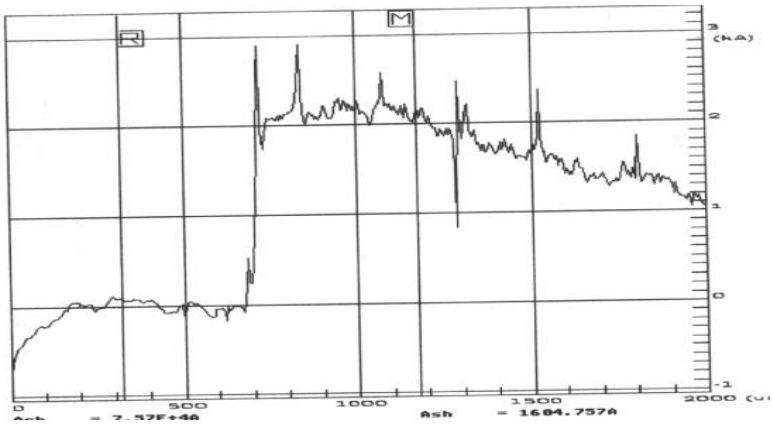


Figure II.9 : Profil topographique d'une couche mince de ZnO déposé voie Sol-gel

Les variations de surface entraînant le déplacement de l'aiguille sont amplifiées et permettent d'obtenir un profil topographique de la couche (figure II.9). Quelques mesures convergentes entraînent une détermination précise de l'épaisseur de la couche.

II.8.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le MEB se compose :

- D'une colonne optique à électrons.
- D'un circuit de vide
- D'une partie électronique.

La colonne est remarquablement courte, étant donné qu'il n'y a que trois lentilles pour focaliser les électrons en une sonde fine sur l'échantillon. Et qu'il n'y a pas d'autres lentilles sous ce dernier. En revanche, la chambre échantillon est plus grande, du fait que le MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon, si ce n'est celui de la chambre. La partie électronique contient les circuits de balayage et d'affichage. De surcroît, les blocs d'alimentation des lentilles et de haute tension sont sensiblement moins encombrants.

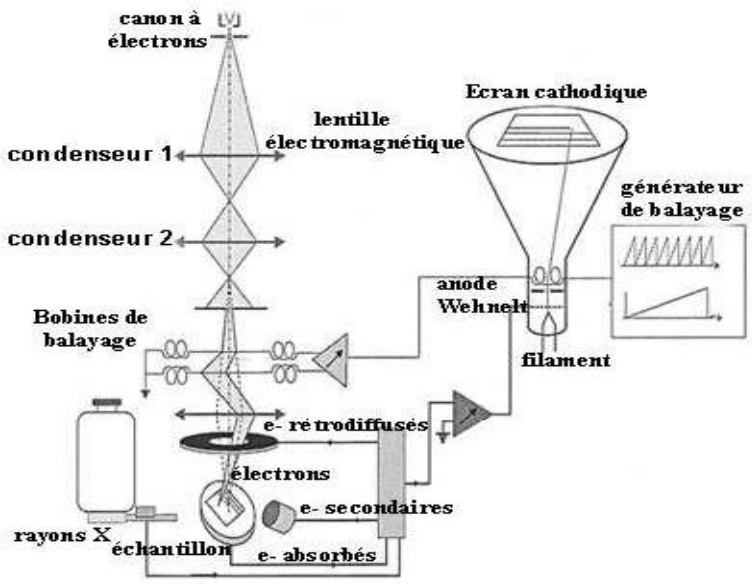


Figure II.10 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [13].

L'interaction du faisceau d'électrons et le volume micrométrique de l'échantillon, donne naissance d'autres électrons d'énergies différentes, tels qu'électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X… etc. La collecte des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur permet de former une image donnant la topographie du dépôt obtenu.

II.8.3. Analyse par microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (ou AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique. Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique ; un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface, dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser, lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure II.11.

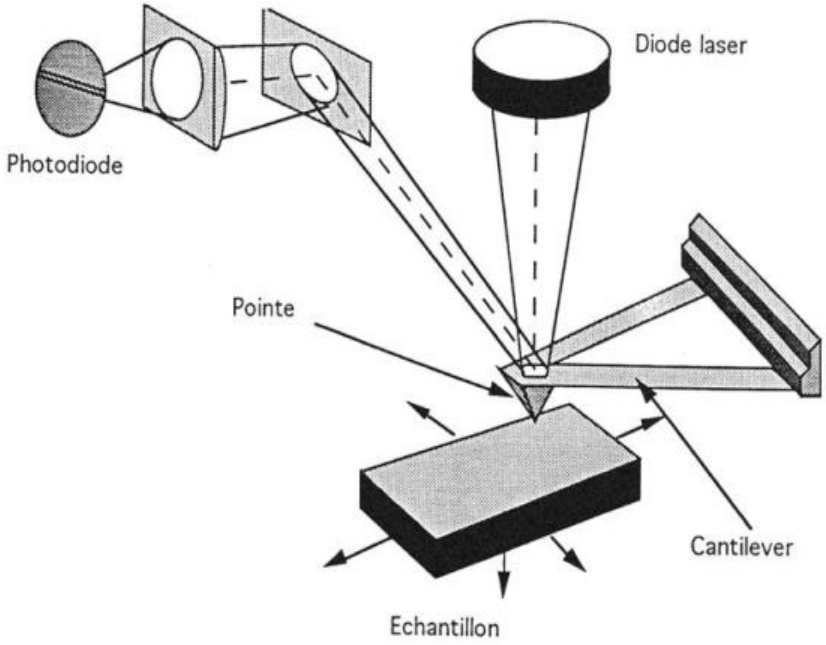


Figure II.11: schéma de principe du microscope à force atomique [3].

II.8.4. L'éllipsométrie spectroscopique

L'Ellipsométrie (figure II.10) est une technique d'analyse optique dont l'appareille est constituée d'une source à laser (He-Ne ; λ =6328Å), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace

l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, à la fin on manoeuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareille, un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction [9].

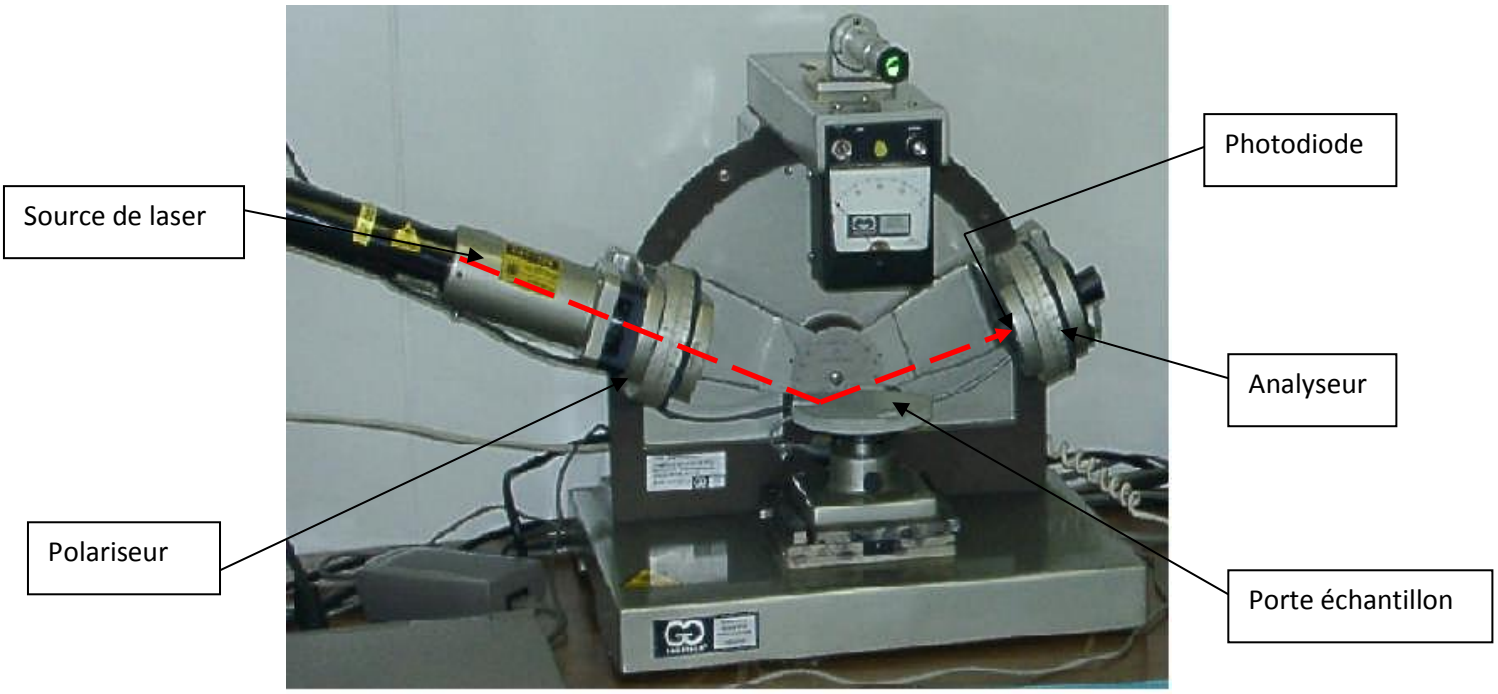


Figure II.12: Ellipsométre de type Controlab (He-Ne , λ =632,8Å) [2].

La porosité se calcul a l'aide de la relation [14] :

$$P = \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n_t^{\,2} - 1}\right].100(\%) \qquad \text{(II.1)}$$

Ou :

- n_t est l'indice de réfraction de ZnO (n_t = 2)
- n est l'indice de réfraction de film

II.8.5. Spectrophotométrie

La spectroscopie optique ou spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer les propriétés optiques des matériaux. Les propriétés optiques, des différentes couches, mesurées par cette méthode sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers un matériau donné (T = 0 pour des matériaux complètement opaques, T = 100 % pour des matériaux complètement transparents). R est le

pourcentage de lumière réfléchie après le contact avec le matériau étudié. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la relation suivante : A = 100 – (T + R) [5].

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre Hitachi U-4100, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 200 et 1500 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté sur la figure II.13. Le faisceau est généré par deux lampes (Deutérium : D2, et Iodure de tungstène : WI), puis focalisé par un monochromateur sur un miroir qui le transmet sur un diviseur de faisceau. Ce dernier divise le faisceau, avant qu'il arrive dans la sphère intégratrice, en deux parties égales (50/50 %). Un des faisceaux passe par la référence et l'autre par l'échantillon à mesurer. La sphère intégrante permet de mesurer la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchie jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs (non présentés sur le schéma de la Figure II.13, pour plus de clarté), qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.

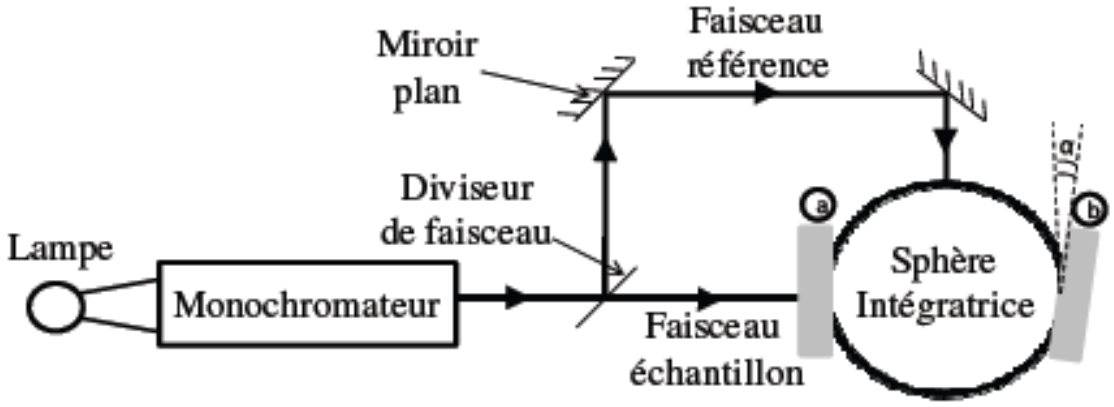


Figure II.13 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b) [15].

Il est important de noter qu'avant de faire les mesures une ligne de base est faite pour mesurer le rapport entre les signaux passant par la référence et ceux passant par la partie où devra être placé l'échantillon pendant les mesures.

Dans cette sphère, une pastille de sulfate de baryum (BaSO4) qui est un matériau dont la réflexion est connue à toutes les longueurs d'onde, est placée à la position b de la figure II.13 pour réfléchir la lumière pendant les mesures de transmissions.

La mesure de la transmission se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position (a) sur la Figure II.13). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon. Si nous plaçons l'échantillon à la

place de la pastille qui est située en position b, la lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchie par l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. La sphère est conçue de façon que la sortie de la position b soit légèrement inclinée par rapport à la verticale (angle α entre lignes pointillées dans la figure) pour éviter que la lumière qui est réfléchie par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère.

Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat de référence/air.

Les spectres d'absorption sont utilisés pour déterminer la quantité de lumière absorbée par les films de ZnO :Al ou pour mesurer la transmission d'une électrode transparente.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption on fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique Eg.

Selon la loi de Beer-Lamert :

$$T = e^{-\alpha d} \tag{II.2}$$

Ou $$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \tag{II.3}$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau n, λ et le gap optique.

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

$$\alpha h\upsilon = A(h\upsilon - E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{II.4}$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\upsilon$: l'énergie d'un photon

Ainsi, si on trace $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\upsilon$ (sachant que $h\upsilon(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A°)}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses c'est-a-dire pour α =0, on obtient la valeur de Eg.

II.8.6. diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches minces.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré sur la figure.II.14 faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurée par le détecteur,

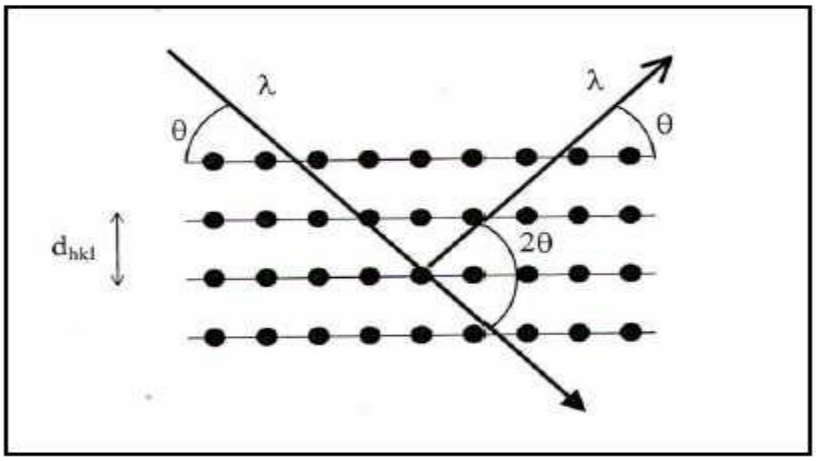


Figure. II.14: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [2].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d\sin\boldsymbol{\theta} = n\boldsymbol{\lambda} \qquad \text{(II. 5)}$$

Où dhkl est la distance interéticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon tels que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture [16].

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

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

Figure. II.15. Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8) [2].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé :

BRUKER - AXS type D8 ; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuKá, ayant une longueur d'onde de 1.541838 Å, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.

Les spectres de diffraction des rayons-X (XRD) d'une couche de ZnO :Al déposé dur du silicium poreux montré par Dongmei Zhu et al de TiO_2 déposé sur du verre/ITO et du verre /FTO montré par S. Vankatachalam et al, sont présentés sur les figures II.16 [17] et II.17[18]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

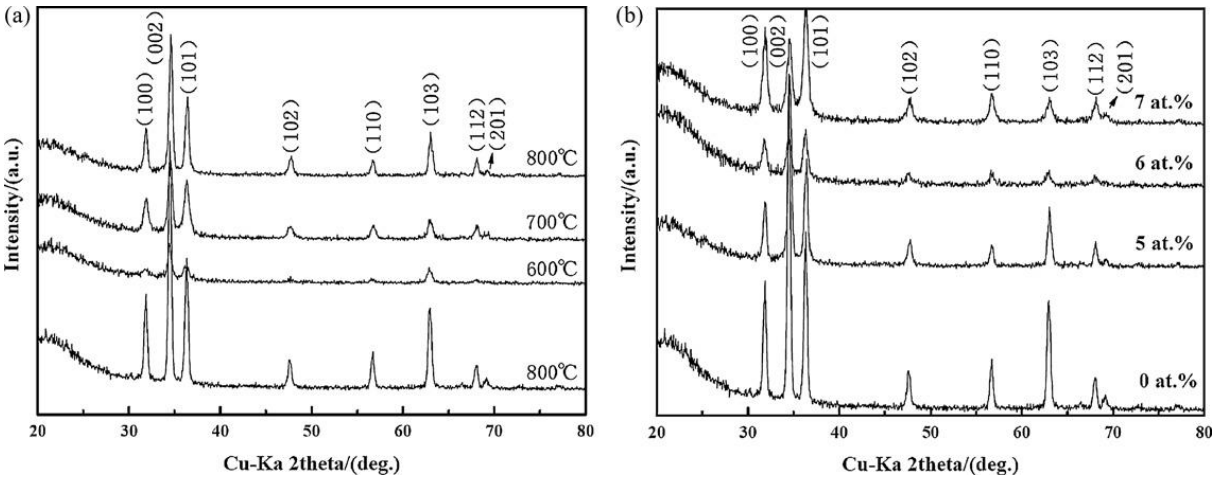


Figure II.16 : Diagramme des rayons X (DRX) des films de ZnO :Al déposé sur du verre [17].

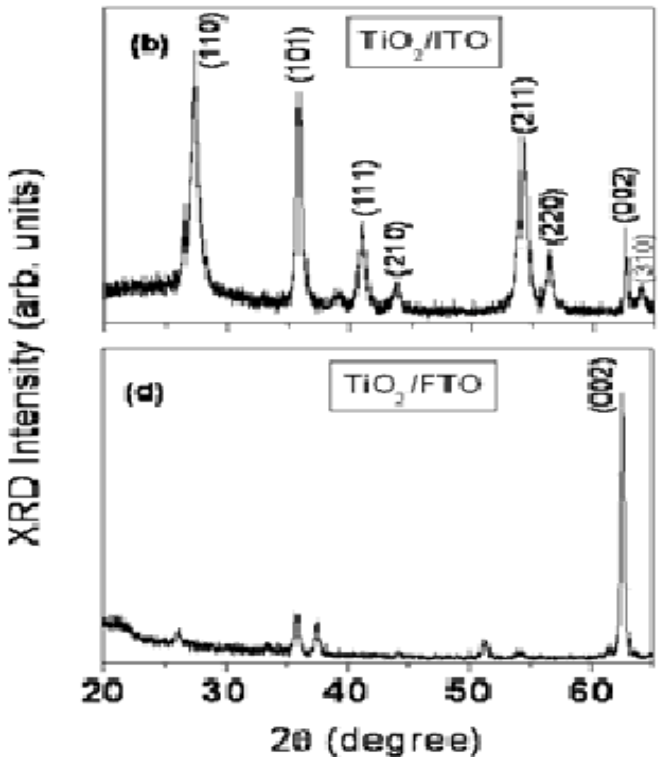


Figure II.17 : Diagramme de rayons X (DRX) des films de TiO_2 déposé sur du verre/ITO et du verre/FTO [18]

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de la taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [19,20] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \qquad \text{(II.6)}$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm), **λ** est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (nm), **θ** est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Fig.III.18).

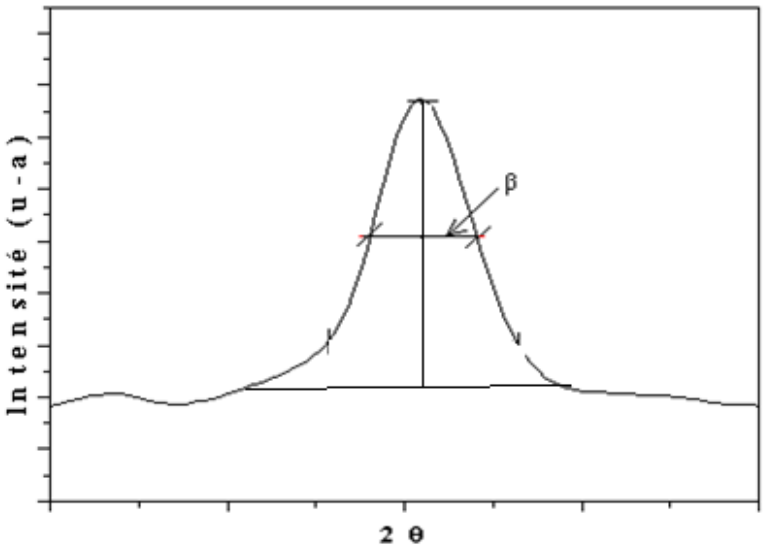


Figure II.18: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

II.8.7. Mesures électriques

La méthode quatre pointes ou méthode de Van der Pauw est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.

Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux pointes du bord 1 et 3, on mesure la tension entre les pointes 2 et 4.

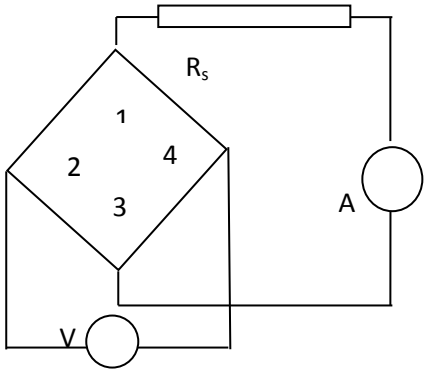


Figure II.19: Dispositif de la mesure de résistivité électrique.

Le carrée pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois ci le courant entre les deux pointes du bord 4 et 2, et comme précédemment nous mesurons ensuite la tension entre les deux points du bord opposé (bord 1 et 3). Il suffit ensuite de calculer avec la loi d'ohm, le rapport ΔV/I pour chaque configuration de mesures [10,21].

La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi . d}{\ln 2} . \frac{\Delta V}{I} \qquad \text{(II.7)}$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_S définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \ (\Omega/\square) \qquad \text{(II.8)}$$

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé la technique de dépôt utilisée pour élaborer nos films ainsi que les techniques de caractérisations adaptées pour suivre l'évolution des propriétés des films avec les conditions d'élaboration et de traitement.

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation optique et électrique des couches minces de ZnO dopées d'aluminium. D'abord la caractérisation optique par les mesures de l'absorbance a permis d'observer l'influence des différents types de solutions sur l'absorption optique, le gap et les tailles des cristallites. Elle a également permis de suivre l'évolution du gap en fonction de la concentration du dopant et la température de recuit.

Les mesures de la résistivité ont permis de conclure que l'introduction de l'Al varie la conductivité de nos couches et même varie avec la température.

¶

Références bibliographiques

[1] Dongmei Zhu , Kun Li, Fa Luo, Wancheng Zhou: Preparation and infrared emissivity of ZnO: Al (AZO) thin films. Applied Surface Science. (2009), 255. 6145–6148

[2] HAFDALLAH Abdelkader : Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : Sciences des Matériaux, présentée et soutenue publiquement en (2007).

[3] M. Sébastien RABASTE : Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu3+ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.

[4] AYADI Meriem : *ELABORATIONS ET CARACTERISATIONS DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE TITANE (TiO_2) OBTENUES PAR LA METHODE SOL-GEL*. Mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : *Cristallographie*.

[5] Noua BOUHSSIRA : Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation. mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : Semi-conducteurs, (2005).

[6] A. BAHTAT, M. BOUDERBAL, M. BAHTAT, M. BOUAZAOURI, J. MUGIER and M. DRUETTA, Thin Solids Film. (1998).59, *323*.

[7] J.C. PlENET, A. OTHMANI, F. PAILLE, J. MUGNIER, E. BERNSTEIN and J. DUMAS, Optical Materials, (1997) 7,*129*.

[8] J.J. PEREZ-BUENO, L.L. DIAZ-FLORES, J.F. PEREZ-ROBLES, F.J. ESPINOZABELTRAIN, R. RAMIREZ-BON, Y.V. VAROBIEV and J. GONSALEZ-HENANDEZ, Microelectronic Engineering, (2000). 667.51-52.

[9] Manuel Houmard, "Revetement sol-gel TiO2-SiO2 naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfasses a nettoyabilité accrue », Thèse de doctorat, Institut polytecnique de Grenoble, Spécialité : matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie, (2009).

[10] HEIDER DEHDOUH : Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration. mémoire de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : materiauxn (2009).

[11] Ammar Mosbah/ Elaboration et caractérisation de couches minces doxyde de zinc », Thèse de doctorat, Université mentouri – Constantine, Spécialité : materiaux. (2009).

[12] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2009).

[13] Emmanuel FLAHAUT : SYNTHESE PAR VOIE CATALYTIQUE ET CARACTERISATION DE COMPOSITES NANOTUBES DE CARBONE - METAL -

OXYDE. POUDRES ET MATERIAUX DENSES. Thèse de doctorat, l'Université Paul Sabatier de Toulouse (1999).

[14] N.Benzekkour, F.Z. Ghomrani, N. Gabouze, S. Kermadi, M. Boumaour, « Formation of rough TiO2 thin films on glass and porous silicon by sol-gel method , Materials Science Forum.(2009). 609 pp 139-143

[15] Dounia ADNANE : *Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel.*. Thèse de magistère, Université mentouri – Constantine, Spécialité : matériaux (2005).

[16] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy;31(1998).

[17] Dongmei Zhu *, Kun Li, Fa Luo, Wancheng Zhou: Preparation and infrared emissivity of ZnO: Al (AZO) thin films", Applied Surface Science. (2009), 255. 6145–6148.

[18] S. Venkatachalam, H, Nanjo, K. Kawasaki, H. Hayashi, T.Ebina, D. Mangalaraj, « Optoelectronic properties of ZnSe, ITO, TiO2 and ZnO thin film », optoelectronic : Materials and techniques, (2011).Pages 165-184, *667*.

[19] L. A. Goodman, RCA. (1974), Rev.5, 35:613.

[20] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.

[21] Amélie Dussaignen : ETUDE DES COUCHES MINCES. Ecol polytechnique fédérale de Laussane, notice de TPA

Chapitre III : Analyse des films de ZnO dopé Al

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre II.

L'étude de l'homogénéité des films a été rendue possible grâce à la variation de la vitesse de rotation la spin-coateure.

Dans ce chapitre, nous allons donc déterminer certaines propriétés des couches minces de ZnO : Al élaborées par le procédé spin-coating. Afin d'étudier l'influence de la concentration et le précurseur sur ses propriétés, nous avons utilisé deux sources de dopage $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ avec différents concentrations, l'impact du traitement thermique est rendu par des recuits à différentes températures.

III.2. Cinétique de croissance des films

Tableau III.1 : Résultats de la résistance des films pour différents programme de spin-coating avec un recuit des films à 400°C

N° du Programme	Resistance d'une couche de ZnO :Al	Resistance de deux couches de ZnO :Al
Programe1	Pas stable	14MΩ, après 24h 13.3MΩ
Programme 2	Pas stable	Pas stable
Programme 3	Pas stable	Pas stable
Programme 4	Pas stable	Pas stable
Programme 5	Pas stable	Pas stable
Programme 6	Pas stable	-
Programme 7	Pas stable	-
Programme 8	Pas stable	-

Nous représentons dans la page suivante les résultats de la résistance des films après un recuit à 500°C, pendant une heure.

Tableau III.2: Résultats de la résistance pour différents programmes de spin-coating avec un recuit de 500°C

N° du programme	Résistance d'une couche (Ω)	Résistance de deux couches(Ω)	Remarques
Programme1	pas stable	38MΩ-28MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 2	pas stable	55MΩ-73MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 3	pas stable	84MΩ-120MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 4	pas stable	90MΩ-84MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 5	pas stable	95MΩ-100M Ω	Le film n'est pas homogène
Programme 6	pas stable	29MΩ-40MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 7	pas stable	12MΩ-14.5MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 8	pas stable	25MΩ-33MΩ	Le film n'est pas homogène
Programme 9	pas stable	-	Le film n'est pas homogène
Programme 10	pas stable	-	Le film n'est pas homogène
Programme 11	pas stable	-	Le film n'est pas homogène
Programme 12	pas stable	-	Le film n'est pas homogène

Nous présentons dans le tableau III.3 les résultats après le rinçage des films avec l'eau distillée.

Sur les tableaux III.1, III.2, III.3 et III.4 nous avons rapporté, pour les deux dopants ($AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$), la variation des programmes de spin-coating en fonction du pourcentage de dopage et le nombre des couches déposées. On constate que l'homogénéité des films est très sensible à la vitesse de rotation, l'accélération, la concentration et la viscosité de la solution, la volatilité du solvant ou encore la mouillabilité du substrat en sont les principaux paramètres. Ainsi l'augmentation de la vitesse de rotation diminue l'épaisseur finale du film. De même, une solution plus concentrée conduit à un film plus épais.

Tableau III.3: Résultats des films pour différents programmes de spin-coating et différentes concentrations d'Al ($AlCl_3$ comme agent de dopant) avec un recuit à 500°C

N° du Programme	Nombre des couches desposées	Remarques pour les différentes concentrations de dopant			
		1%	4%	5%	6%
Programme1	1Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène	film non homogène
	2 Couches	films non homogène	films non homogène	films non homogène	films non homogène
Programme 4	1 Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène	film non homogène
	2 Couches	films non homogène	films non homogène	films non homogène	films non homogène
Programme 13	1 Couche	film homogène	film homogène	film homogène	film homogène
	2 Couches	films homogène	films homogène	films homogène	films homogène
Programme1 4	1 Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène	film non homogène
	2Couches	film non homogène	film non homogène	-	-

Tableau III.4 : Résultats des films pour différente programmes de spin-coating et différentes concentrations d'Al $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant) avec un recuit à 500°C

N° du programme	Nombre des couches déposées	Remarques pour les différentes concentrations de dopant		
		1%	4%	6%
Programme1	1Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène
	2Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène
Programme 4	1 Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène
	2 Couches	film non homogène	film non homogène	film non homogène
Programme 13	1 Couche	film homogène	Film homogène	Film homogène
	2 Couches	film homogène	Film homogène	filme homogène
Programme 14	1 Couche	film non homogène	film non homogène	film non homogène
	2Couche	film non homogène	-	film non homogène

Cependant, l'obtention d'une épaisseur souhaitée ne donnera pas forcément un film homogène. Ainsi à des vitesses inférieures à 1000 $tr.min^{-1}$ les films ne sont pas uniformes. En jouant sur les différents paramètres, des conditions optimales peuvent être définies pour obtenir des films homogènes avec l'épaisseur désirée.

III.3. Effet de la température de recuit

III.3.1. Mesure de l'épaisseur :

La figure III.1 montre une croissance des épaisseurs des films avec la température de recuit, l'accroissance de la température de recuit augmente l'énergie qui permet la formation de gros grains qui explique l'augmentation des épaisseurs des films, ces résultats sont semblable avec les résultats observé par plusieurs auteurs [1,2].

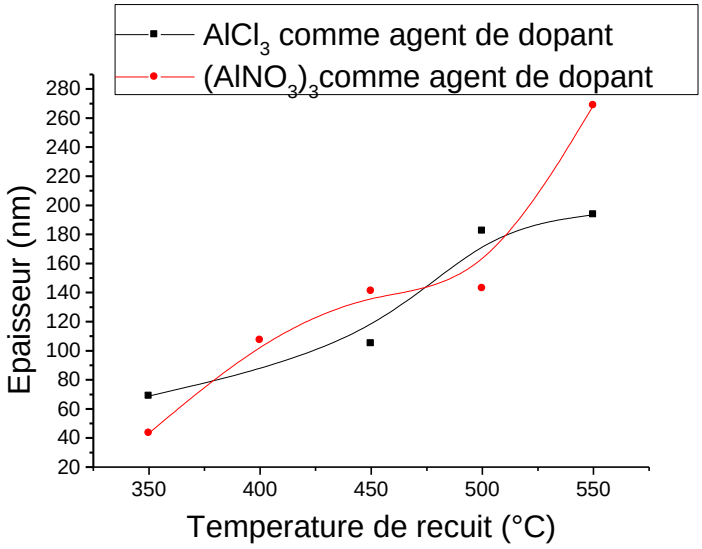


Figure III.1 : Epaisseur des films de ZnO:Al en fonction de la température de recuit avec 0,5% de Al pour $AlCl_3$ comme agent de dopant et 1% de Al dans le cas de $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

III.3.2. Mesure de la résistivité

Le tableau III.5 montre la résistivité des films de ZnO dopé Al lorsqu'on utilise $AlCl_3$ comme agent de dopant pour deux recuits à 500°C.

Tableau III.5 : valeurs de la résistivité (hom.cm) pour différentes natures de recuit avec une concentration de dopant 1% et recuit à 500°C, avec deux couches de dépôt

Recuit	Résistivité (Ω.cm)
Sous l'aire sur la plaque chauffante	Les films ne sont pas homogènes et la résistivité pas stable
Au four	11.96

Sous air, les films sont pas homogènes ce qui explique la variation de la résistivité quant on change les points de mesure par contre lorsqu'on fait le recuit au four les films obtenus sont homogènes et la résistivité est constante avec la variation des points de mesure.

Tableau III.6: Valeurs de la résistivité (ohm.cm) pour une concentration de dopant 1% et recuit de 300°C dans le four et sous vide.

Recuit	Résistivité (Ω.cm)
Sous vide	Isolant
Au four	Isolant

L'analyse de la résistivité électrique en fonction de la température de recuit pour des films minces contenant différentes quantités de dopant est regroupées sur les figures III.2 et III.3 Les résultats obtenus montrent qu'avec n'importe quelle nature d'agent de dopant et n'importe quelle concentration, la résistivité diminue pour atteindre une valeur minimale d'eniviron 450-470°C, puis elles augmentent de nouveaux.

La diminution de la résistivité pour les faibles concentrations des dopants et basses températures de recuit n'est pas importante par contre cette diminution devient plus importante pour les hautes températures de recuit.

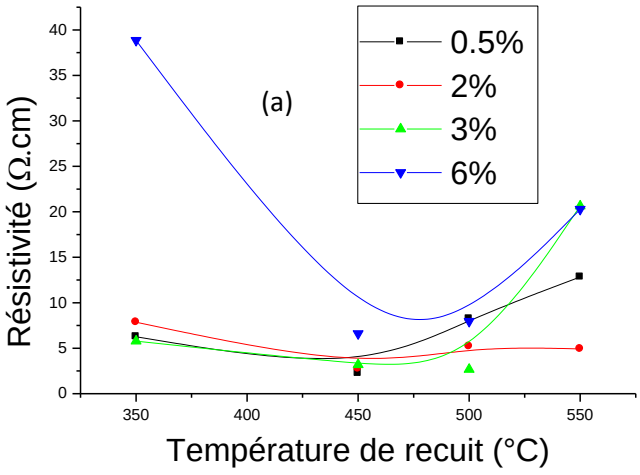


Figure III.2: Résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la température de recuit en utilisant $AlCl_3$ avec une concentration d'Al de 0,5%.

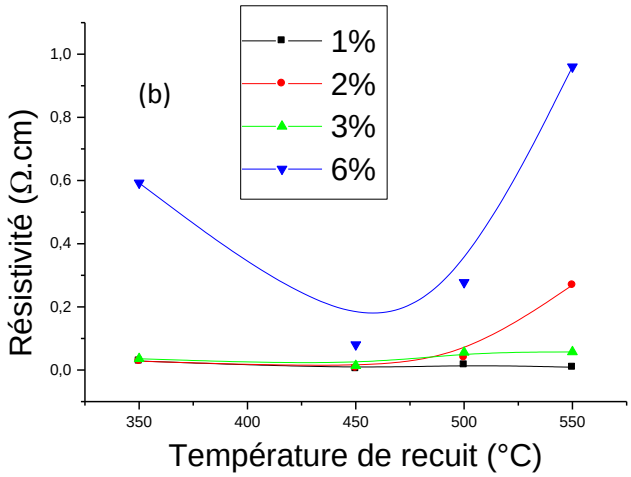


Figure III.3: Résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la température de recuit en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant avec une concentration de 1% d'Al.

La diminution de la résistivité, interprétée par une augmentation de mobilité de charge due à un réarrangement et une augmentation de la taille des grains pendant le traitement thermique [3], l'augmentation des résistivités électriques avec la température de recuit pourrait être attribuée à une déformation de la morphologie des films, ces résultats peuvent être confirmés par l'étude morphologique de ces films.

La valeur de la résistivité électrique la plus basse est obtenue lorsqu'on utilise $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopage.

III.3.3. Etudes morphologiques

III.3.3.a. Résultats d'analyse par MEB

Les figures III.4 montrent l'image de MEB des l'échantillon obtenu à 500 °C, (a) sous air et (b) recuit au four. L'étude de la morphologie des couches montre que l'on a une structure non uniforme lorsque le recuit se fait sous air par contre pour un recuit au four la couche obtenue est uniforme et granulaire.

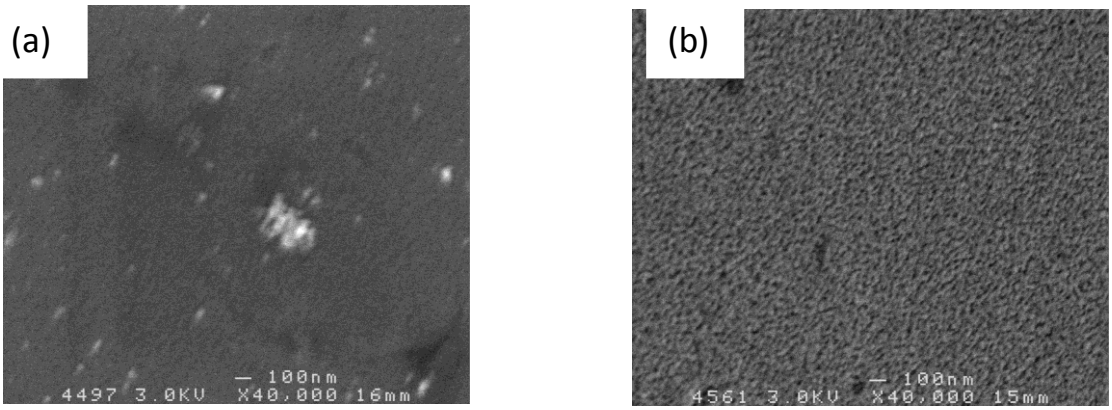


Figure III.4 : Résultat du MEB des filmes de ZnO dopé Al avec l'agent de dopant $AlCl_3$ comme recuit à 500°C et différentes natures de recuit : (a) recuit sur la plaque chauffante, (b) avec recuit au four.

La morphologie de la surface est initialement liée à l'énergie des particules. En effet, lorsque la particule sur le substrat trouve une grande énergie, elle aura une grande longueur de diffusion superficielle. Ceci lui permet alors d'atteindre les sites énergétiquement favorables et donc de compléter les éventuelles lacunes, réduisant ainsi les irrégularités de la surface. Dans l'autre cas, les particules déposées sur le substrat en contact avec air ayant perdu une grande partie de l'énergie, leur longueur de diffusion sera très courte. Par conséquence, la morphologie de la surface sera le reflet d'une part de la morphologie du substrat mais avec des irrégularités plus importantes dues a l'effet d'ombrage, et d'autre part de la nature stochastique de la déposition puisque le réarrangement atomique est faible [4]

Les figures III.5 et III.6 montre les morphologies des films de ZnO:Al dopé Al pour différentes températures de recuits en utilisant $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant. Nous présentons les micrographies MEB que pour les deux dopants on observe que plus la température de recuit augmente et plus les largeurs des grains deviennent de plus en plus larges comme a été démontré dans la plupart des études [5,6].

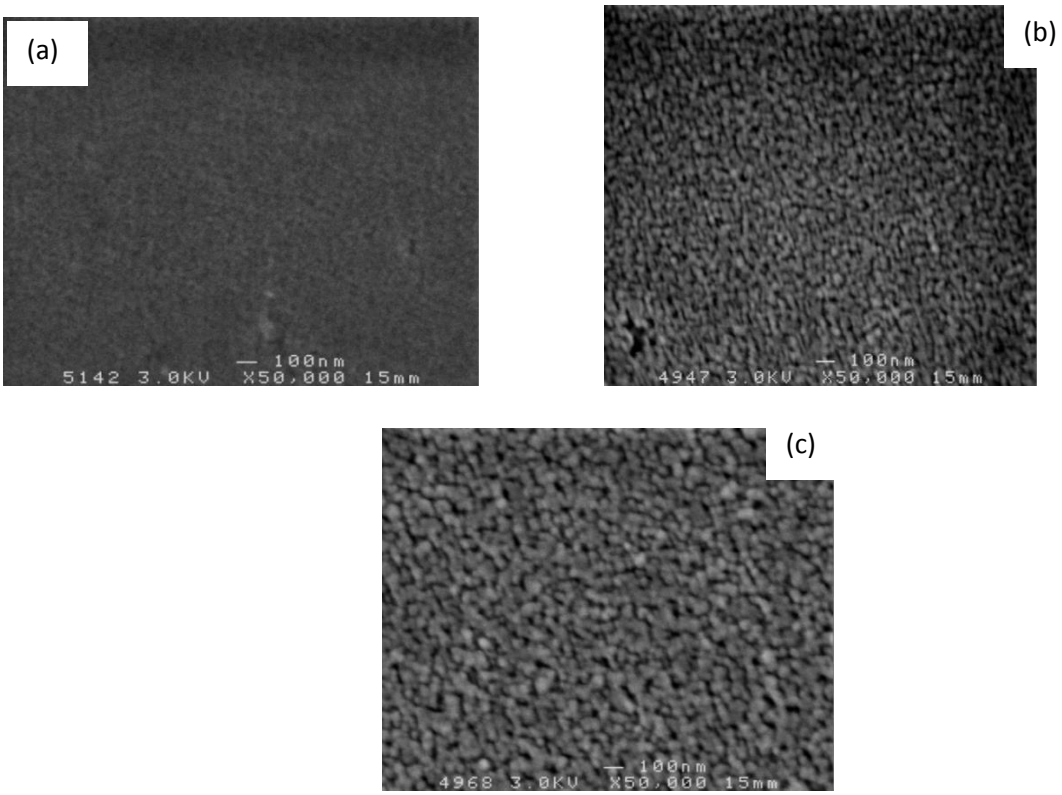


Figure III.5: Image du MEB pour différentes températures de recuit avec une concentration d'Al 0.5% et $AlCl_3$ comme agent de dopant, (a) 350°C, (b)450 et (c) 500°C.

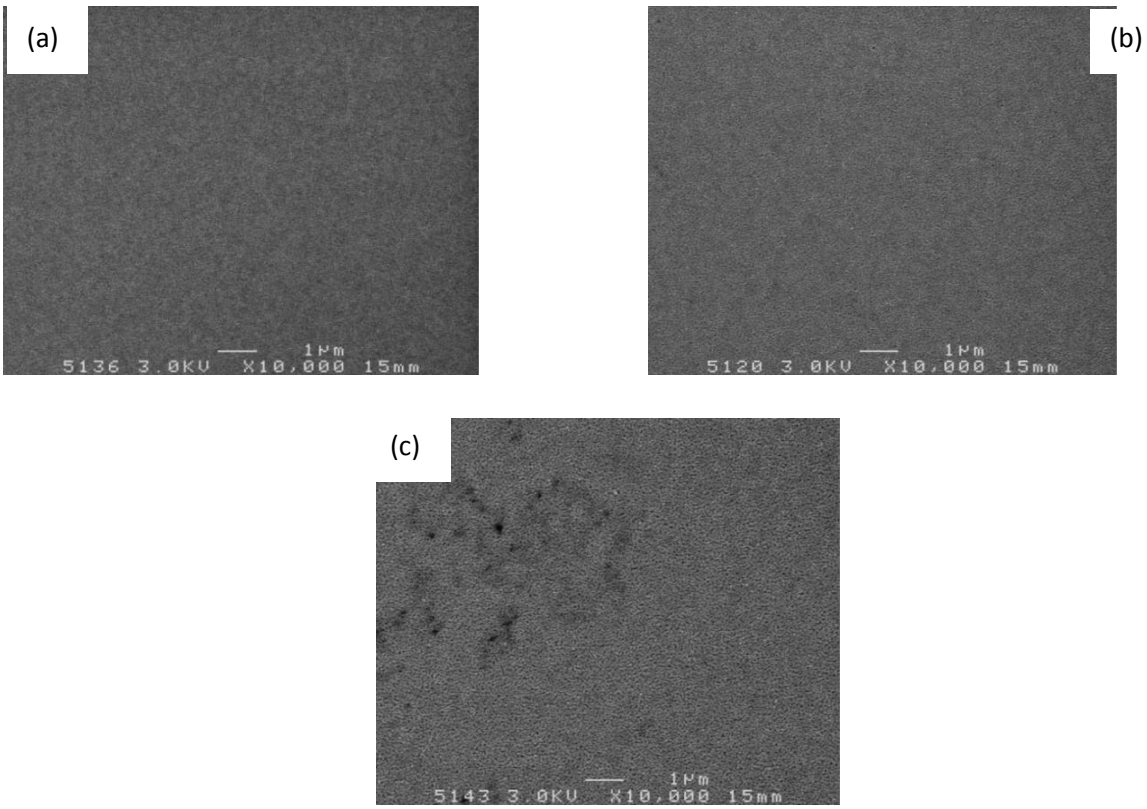


Figure III.6: Image du MEB pour différentes températures de recuit avec une concentration d'Al 1% ave l'agent de dopant ($Al(NO_3)_3$): (a) 350°C , (b) 450°C et (c) 500°C.

les spectres EDS realisés sur des films de ZnO dopé avec de l'aluminium en utilisant deux precursures differents $AlCl_3$ et $(AlNO_3)_3$ sont representés sur la figure III.7 et la figure III.8 respéctivement. Les résultats montrent la présence de deux pics principaux sur tous les spéctres caractérisant Zn et O du a ZnO et un faibl pic d'Al de meme amplitude lorsqu'on variation de la température de recuit represente Al qui est du au precursures $AlCl_3$ et $(AlNO_3)_3$

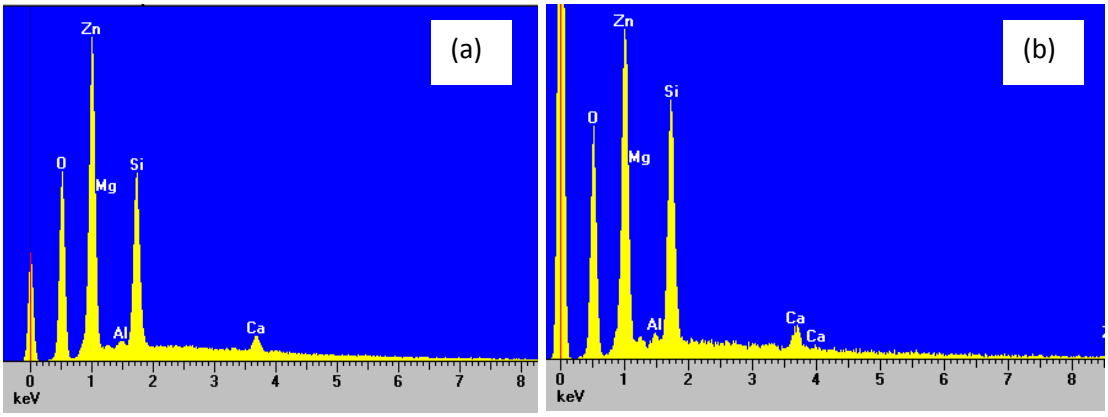


Figure III.7: Spectre EDS de ZnO :Al pour différentes températures de recuit avec une concentration Al 0.5% et $AlCl_3$ comme agent de dopant (a)450°C et (b) 500°C.

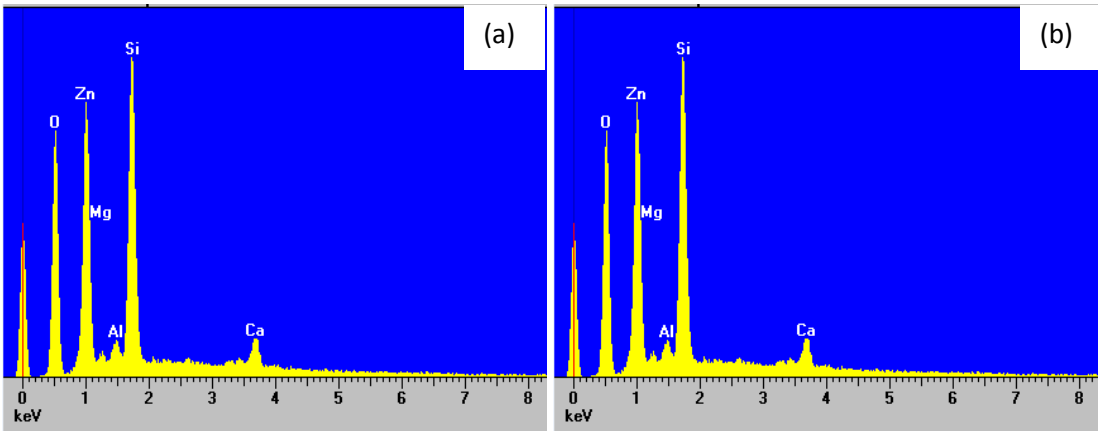


Figure III.8: Spectre EDS de ZnO :Al pour différentes températures de recuit avec une concentration Al 1% de $(Al(NO_3)_3)$ comme agent de dopant (a) 450°C et (b) 500°C.

La présence des pics de Ca, Si et Mg sont dus à la composition de la lame de verre utilisée pour les dépôts.

III.3.3.b. Résultats d'analyse par AFM

La figure III.9, montre les images de MFA confirment les résultats obtenus par MEB et expliquent le non homogénéité de la surface lorsque le recuit se fait sous air et la bonne morphologie granulaire dans le cas du recuit au four.

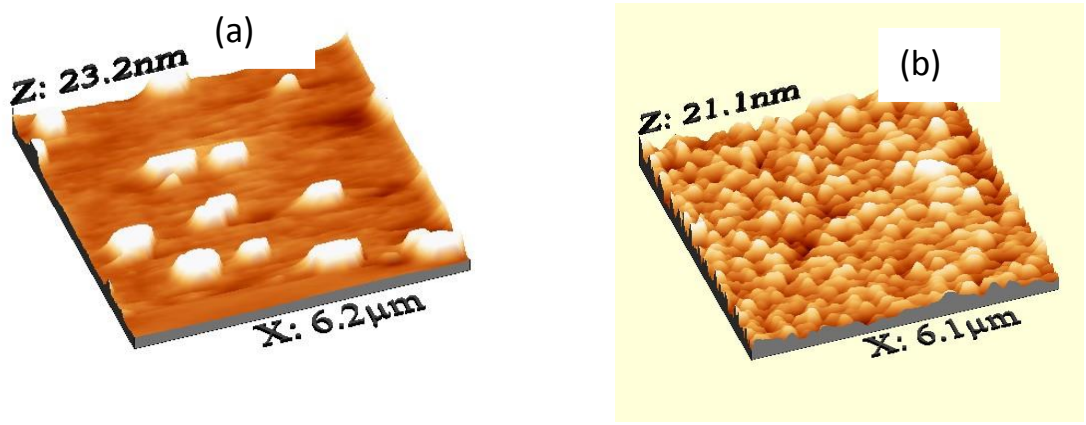


Figure III.9 : Image du AFM des films de ZnO dopé Al avec l'agent de dopant $AlCl_3$ comme recuit a 500°C et différentes natures de recuit : (a) recuit sous l'aire, (b) recuit au four.

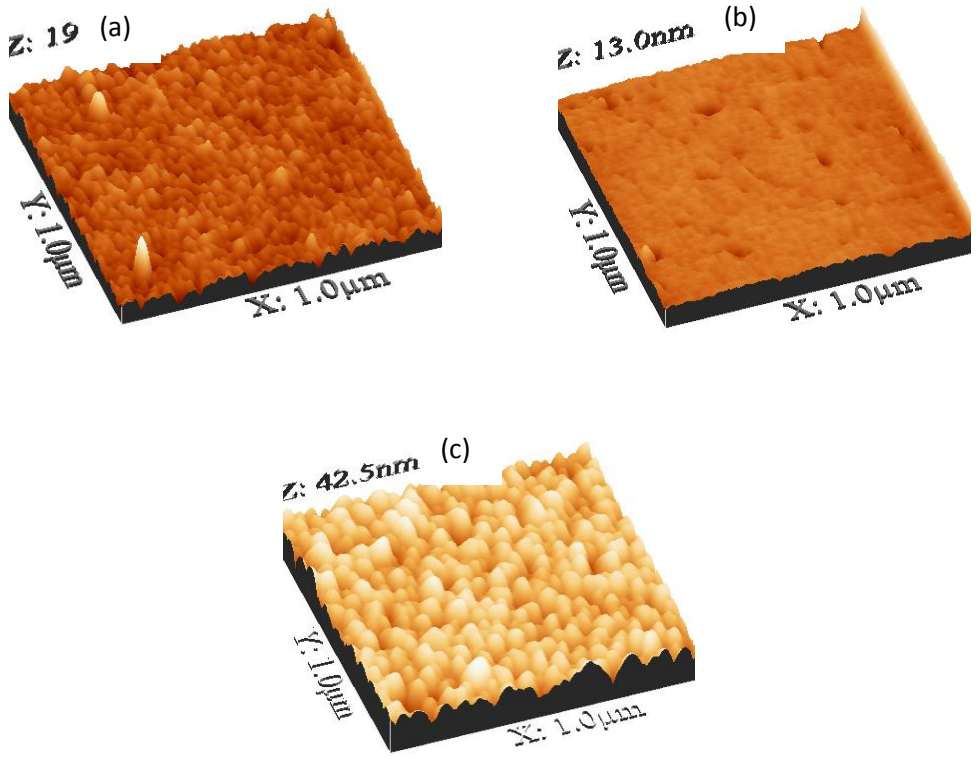


Figure III.10: Image de AFM pour différentes températures de recuit avec une concentration de : 0.5% de $AlCl_3$: (a) 350°C, (b) 450°C et (c) 500°C.

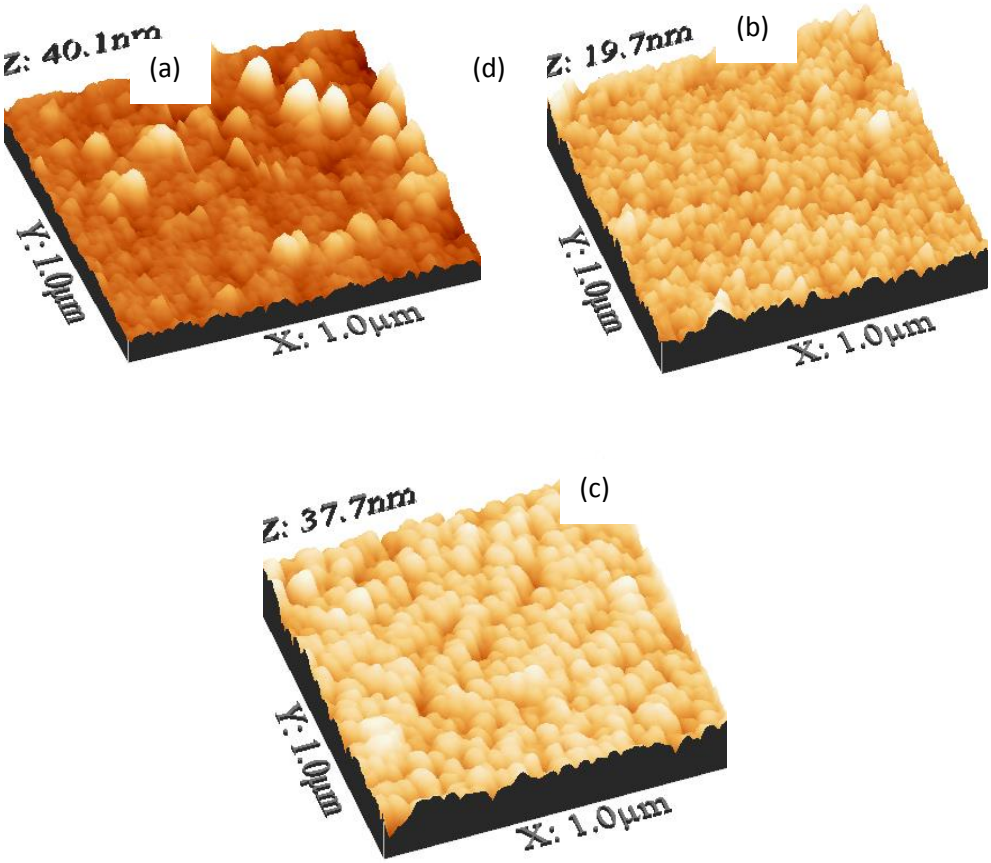


Figure III.11: Image de AFM pour différentes températures de recuit avec une concentration de : 0.5% de AlCl3: (a) 350°C, (b) 450 et (c)500°C, 1% de ($Al(NO_3)_3$): (a) 350°C , (b) 450°C et (c) 500°C.

Les figures III.10 et III.11 représentant l'analyse par MFA des films de ZnO dopé Al recuits à 350, 450 et 500°C, en utilisant respectivement $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant, montrent que lorsque la température de recuit augmente, la taille des grains devient plus large et les formes de particules deviennent de plus en plus régulières en raison du fait que les atomes des films ont obtenu plus d'énergie pour former le film. Un accroissement de la température de recuit augmente la mobilité de surface et permet la formation de gros grains en limitant la densité de joints de grains.

On observe dans le tableau III.7 pour les deux agents de dopage, la rugosité diminue avec la température de recuit cela est du à la taille des grains des films qui augmente avec la température de recuit en raison du fait que les atomes des films ont obtenus plus d'énergie pour former le cristal. Généralement, ce comportement est connu et a été également remarqué dans le cas de nombreux autres films [7,14].

Tableau III.7: Rugosité des films de ZnO: Al recuits à différentes températures avec une concentration de : 0.5% dans le cas de l'agent de dopant est $AlCl_3$ agent de dopant et 1% dans le cas de l'agent de dopant est ($Al(NO_3)_3$).

Dopant	$AlCl_3$			$Al(NO_3)_3$		
Temperature de recruit °C	350	450	500	350	450	500
RMS(nm)	7.97	5.20	2.04	34.15	22.93	16.20
RA(nm)	6.24	5.4	2.65	26.02	11.47	7.89

III.3.4. Transmission et gap optique

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique.

Sur la figure III.12 ont regroupent les spectres de transmission, dans la gamme de 400 à 2400 nm, des films élaborés avec les différents dopants : $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$. Pour les deux dopants et quelques soit la température de recuit la transmission est supérieure à 90%. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans les cas des films élaborés avec différents températures de recuit. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues aux multiples réflexions du rayonnement sur les deux interfaces de film. A partir des données enregistrées comme a été démontré par plusieurs travaux [15-18], nous calculons le gap optique pour les transitions directes.

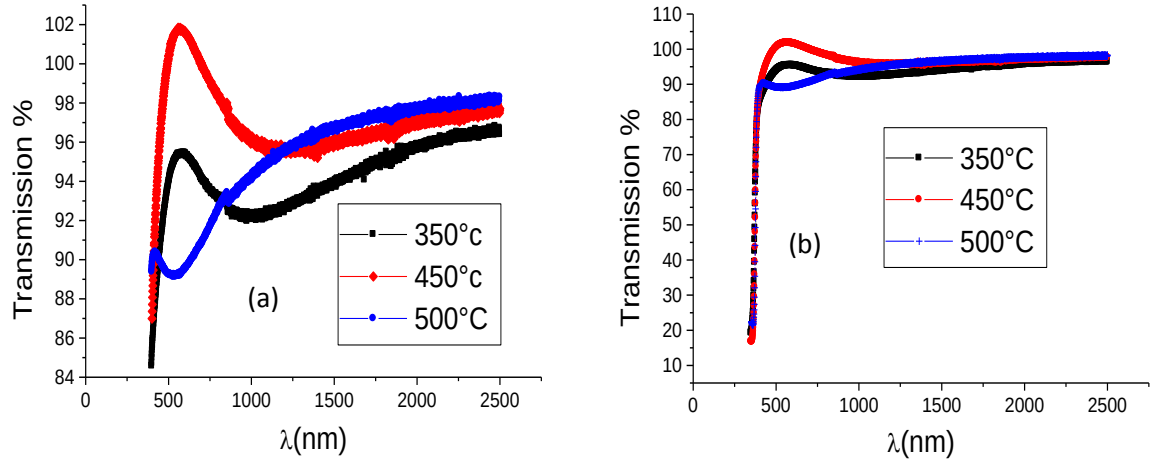


Figure III.12: Spectres de transmission des couches minces de ZnO :Al recuits a différents températures avec une concentration (a) de 0.5% de $AlCl_3$ comme agent de dopant et (b) 1% de ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

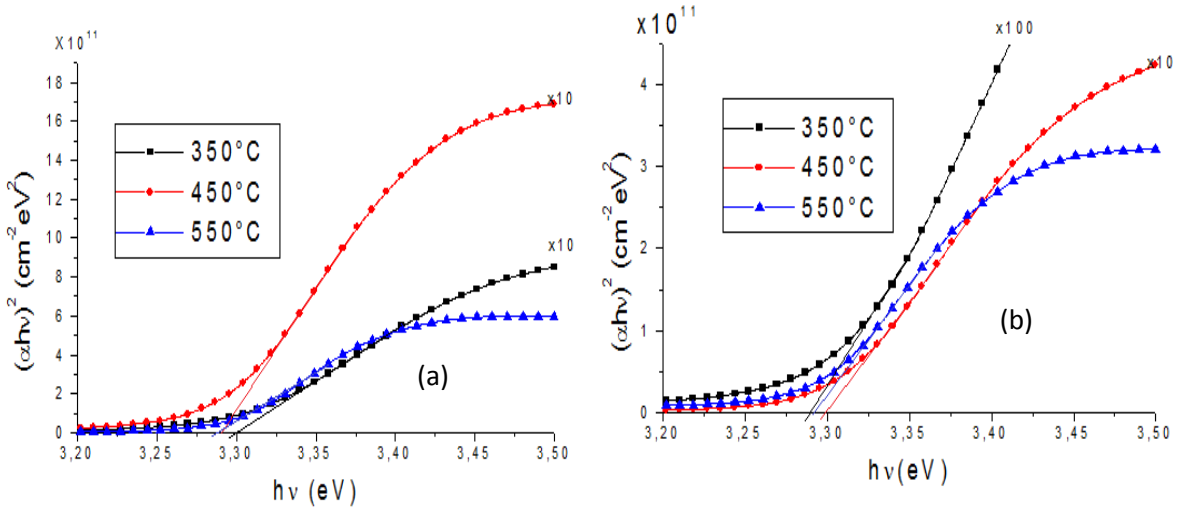


Figure III.13: Variation.de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\upsilon$ pour des couche minces de ZnO dopé Al a différentes températures de recuit recuit, a) $AlCl_3$ comme agent de dopant avec une concentration de Al de 0.5%, b) and $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant avec une concentration de Al de 1%.

Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses comme a été démontré par HAFDALLAH Abdelkader et al, [19,20]. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO : Al transparents, uniformes se situe au voisinage de 450°C.

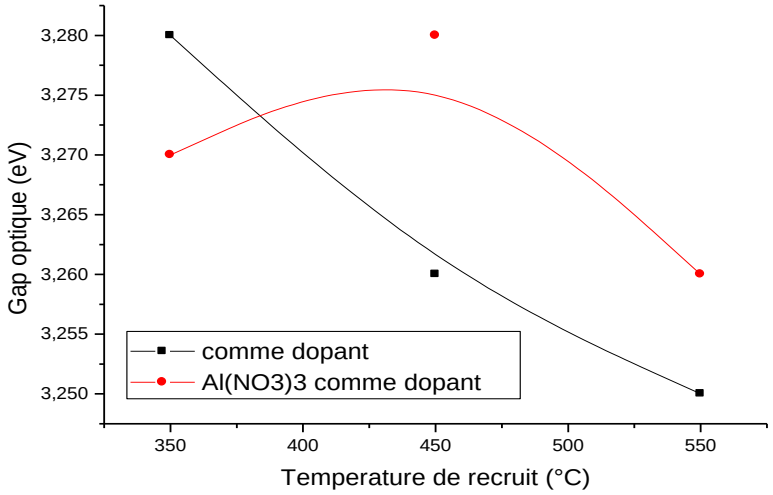


Figure III.14: Gap optique des films de ZnO :Al recuits a différentes températures avec une concentration de 0.5% de Al si $AlCl_3$ comme agent de dopant et 1% si ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant

La Figure III.13, montre les courbes d'évolution du carré du coefficient d'absorption α^2 des couches minces de ZnO dopé Al en fonction de l'énergie $h\upsilon$ du photon incident. Dans le tableau III.8 nous observons que le gap optique de ZnO:Al varie avec la température de recuit allant de 3.25eV a 3.28eV pour ZnO dopé Al recuit a 350, 450 et 500°C dans le cas de $AlCl_3$ l'agent de dopant et du 3.26eV a 3.28eV pour ZnOdopé Al recuit a 350, 450°C et 500°C avec l'agent de dopant Al $(NO_3)_3$, cette différence est en raison du fait que les valeurs Eg dépendent de beaucoup de facteurs tels que: la structure cristalline, la nature et la concentration d'impuretés, les défauts structurels et la structure des films.

III.3.5. Indice de réfraction et porosité

L'indice de réfraction (n) est donné par spectroscopique éllipsométrie et la porosité (p) a été calculée a partir de la relation II.1.

Les évolutions, en fonction de la température de recuit, des indices de réfractions des films minces dopés ZnO:Al sont montrées sur le tableau III.8. Ces variations montrent que l'indice de réfraction augmente et la porosité diminue avec la température de recuit comme a été montré par A. Ghosh et al. [21]. Cette augmentation de l'indice de réfraction peut être principalement attribuée à un arrangement et une augmentation de la taille des grains pendant le traitement thermique dans les films ZnO:Al.

Tableau III.8: Indice de réfraction (n) et porosité (P) des films de ZnO :Al recuit a différentes températures avec une concentration de 0.5% de $AlCl_3$ comme agent de dopant et 1% de ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Le dopant	Température de recuit (°C)	350	400	450	500	550
$AlCl_3$	N	1.43	1.55	1.7	1.71	1.77
	P (%)	34.83	46.75	37	35.87	30.08
$Al(NO_3)_3$	N	1.46	1.56	1.62	1.7	1.75
	P (%)	37.72	47.79	54.15	63	68.75

III.3.6. Etudes structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction de RX. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda K_\alpha(Cu) = 1.5405$ Å et un monochromateur en graphite.

A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO dopées. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphes. Dans l'état cristallin, les films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c de direction (002), ce qui confirme la structure de Wurtzite des films.

Dans les figure III.15 et III.16 nous avons superposé les spectres DRX des échantillons ZnO dopé Al avec $Al(NO_3)_3$ comme dopant, recuits pendant une heure à des températures de 450 et 500°C.

Pour un recuit à une température de 450C, on observe l'apparition des trois pics de faible intensité vers $2\theta = 31.78°$, $2\theta = 34{,}71°$ et $2\theta = 36{,}2°$ attribuer à la diffraction des plan (100), (002) et (101) respectivement, ces résultats montre la structure hexagonal wurtzite. Pour une haute température de recuit 500°C on observe les même pics (100), (002) et (101) situés respectivement à $2\theta = 31.82°$, $2\theta = 34{,}41°$ et $2\theta = 36{,}30°$ avec des intensités identiques et moins larges qui montrent la même structure wurtzite et une orientation tridimensionnel comme dans le cas de recuit à 450°C. Nous remarquons que l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit, alors que sa largeur à mi-hauteur diminue alors la taille des grains augment du 10nm pour un recuit de 450° à 20nm pour un recuit de 500°C. Ces résultats sont semblables avec plusieurs travaux [22-25] ceci s'explique par le fait que le pourcentage de cristallisation augmente avec la température.

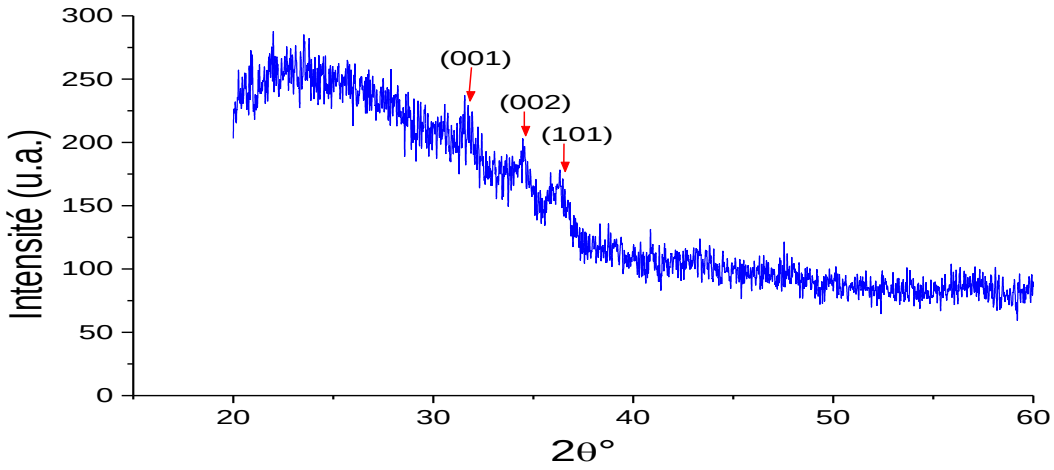


Figure III.15 : Spectre DRX des couches ZnO :Al avec une concentration d'Al 2% et une source de dopage $Al(NO_3)_3$ recuit à 450°C.

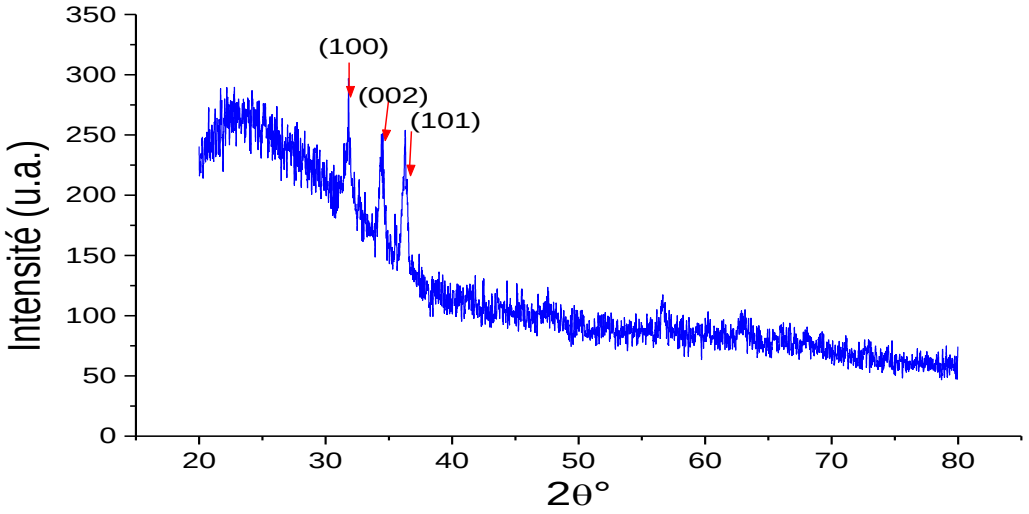


Figure III.16 : Spectre DRX des couches ZnO :Al avec une concentration d'Al 2% et une source de dopage $Al(NO_3)_3$, recuit à 500°C.

III.4. Effet de la concentration de dopant

III.4.1. Mesure de la résistivité

Les Figures III.16 et III.17 montrent l'évolution de la résistivité des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al). Cette courbe montre deux zones de variation pour les deux dopants. Dans la première zone la résistivité diminue lentement avec la concentration d'Al quelques soit la température de recuit pour qu'il attende une valeur minimale en virent une concentration de 2% [26-28], cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration

en Al peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} [29,30].

Dans la deuxième zone les résistivités augmente d'une manière importante avec l'augmentation des porteurs de charges et quelques soit la température de recuit, l'accroissement de la concentration en Al produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Al.

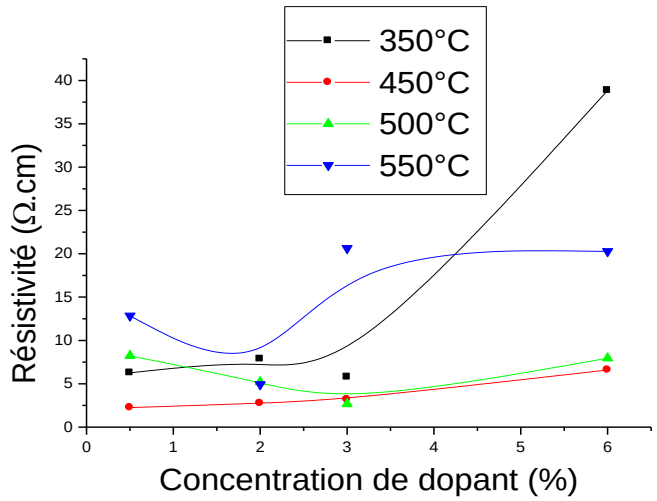


Figure III.16: Résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant pour différentes températures de recuit en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant.

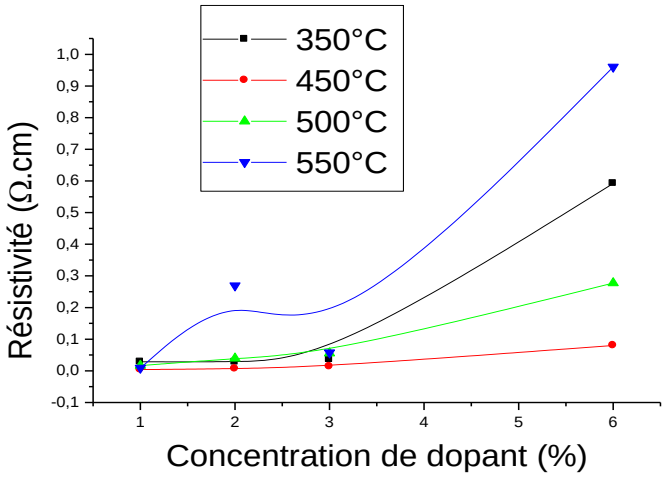


Figure III.17: Résistivité électrique des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant pour différents températures de recuit en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

III.4.2. Etudes morphologiques

III.4.2.a. Résultats d'analyse par MEB

Les morphologies des films de ZnO dopé avec Al avec diverse concentrations sont montrées dans les figures III.18 et III.19. Dans le cas des deux dopants on observe, pour de faibles concentrations Al les surfaces sont lisses et homogènes, par contre pour les hauts niveaux de dopage on observe une déformation à la surface qui pourrait être attribuée à une dégradation de la morphologie des films comme a été montre par W. Wang et als. [31-33].

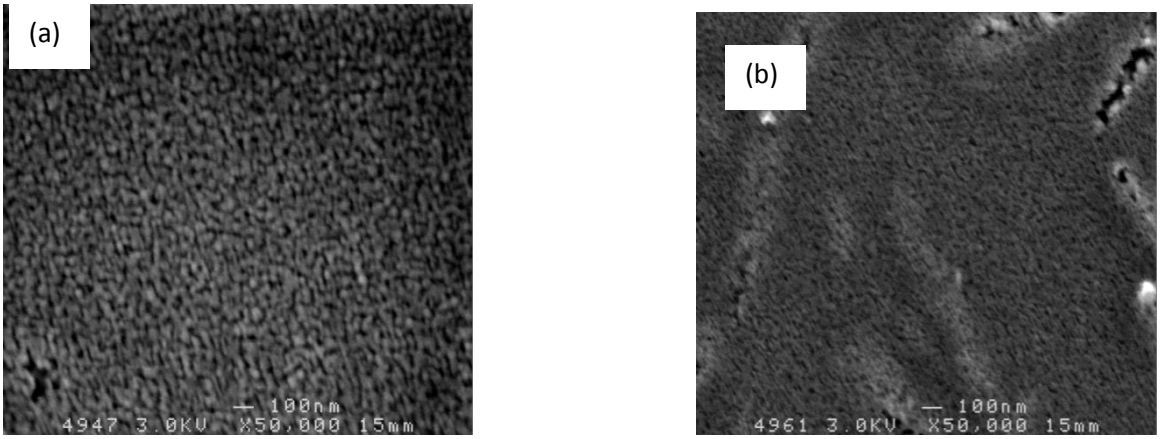


Figure III.18: Morphologie des films de ZnO : Al pour différentes concentrations de dopant recuit a 450°C en utilisant AlCl3 comme agent de dopant: (a) 0.5%, (b) 6%.

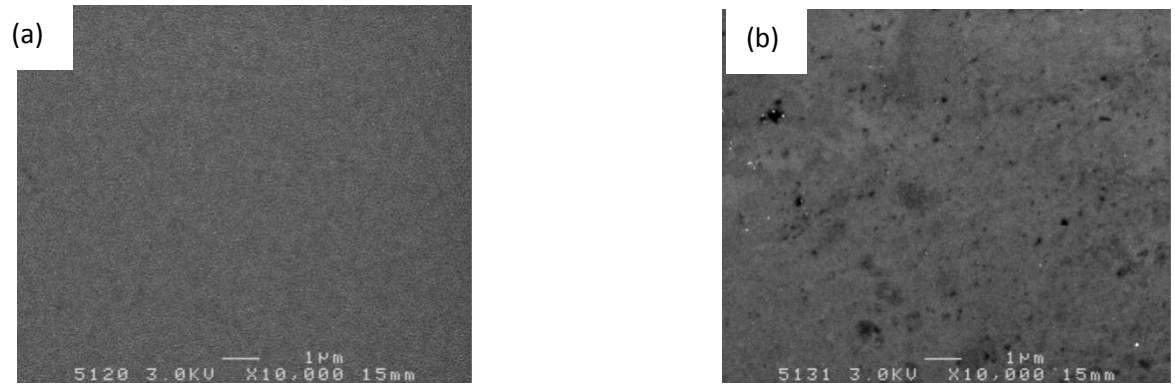


Figure III.19: Morphologie des films de ZnO : Al pour différentes concentrations de dopant recuit a 450°C en utilisant ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant: (a) 1%, (b)6%.

Des microanalyses sont effectuées sur la surface de ces échantillons. Les spectres EDS relevés sont montrés sur les figures III.20 et III.21, nous remarquons la présence de deux pics intenses sur tous les spectres qui caractérisent les éléments Zn et O. Un pic faible est observé sur tous les spectres avec des amplitudes différentes et pour différentes concentrations de dopant, il représente l'aluminium

du au précurseurs de dopage. Les pics de Ca et Si montrent les éléments dus à la lame de verre utilisée pour notre dépôt.

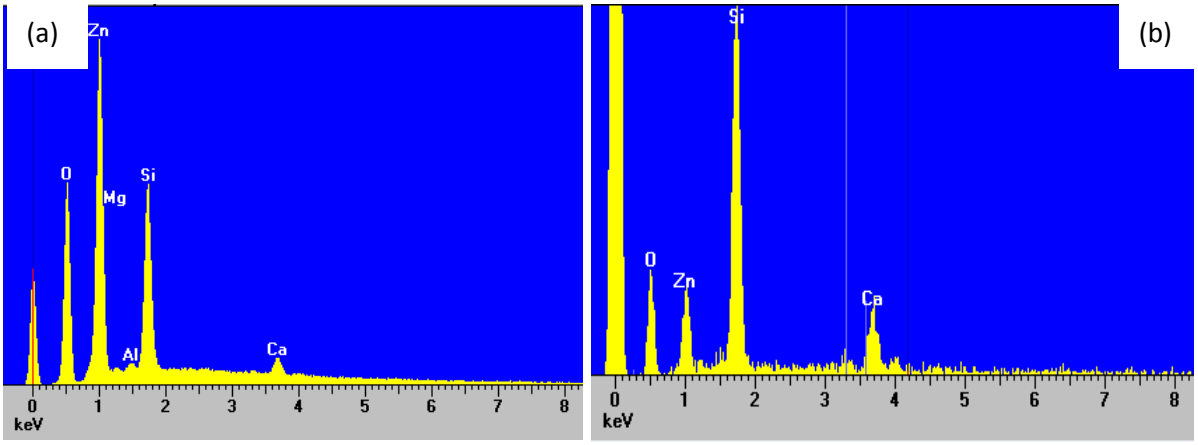


Figure III.20 : Spectre EDS des films de ZnO dopé Al pour différentes concentrations de dopant recuit à 450°C en utilisant AlCl3 comme agent de dopant: (a) 0.5%, (b) 6%.

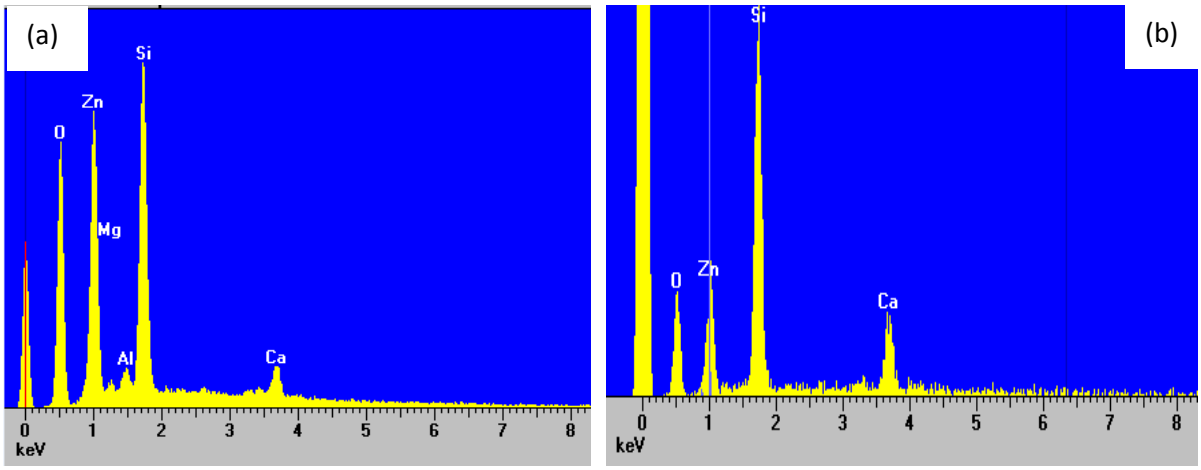


Figure III.21: Spectre EDS des films de ZnO dopé Al pour différentes concentrations de dopant recuits à 450°C en utilisant ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant: (a) 1%, (b) 6%.

III.4.2.b. Résultats d'analyse par AFM

Les images AFM 3D de la surface des films de ZnO dopé Al en utilisant les deux agents de dopants $AlCl_3$ et ($Al(NO_3)_3$), sont présentées dans les figures III.22 et III.23. La surface des films est liée avec la concentration d'Al, dans le cas des faibles concentrations, les surfaces sont plus claires et homogènes par apport à celles observé à fort concentration.

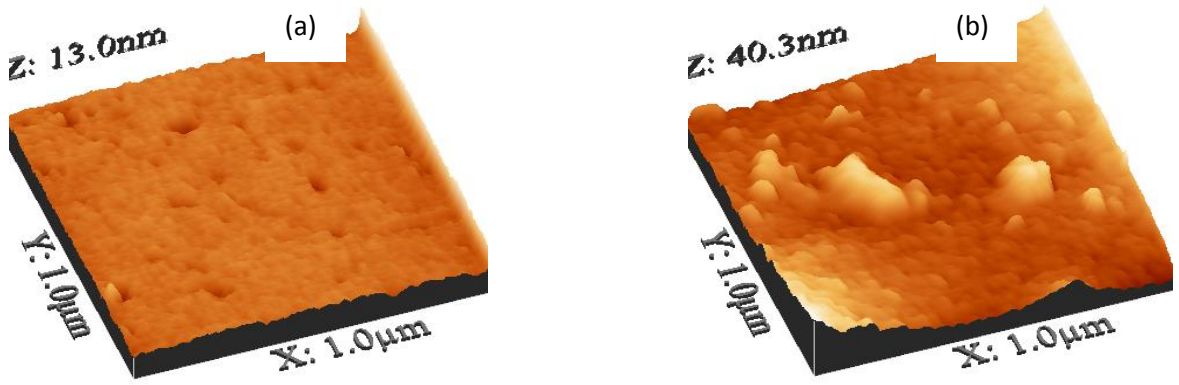


Figure III.22: Image AFM pour différentes concentrations de dopant recuits à 450°C en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant: (a) 0.5%, (b) 6%.

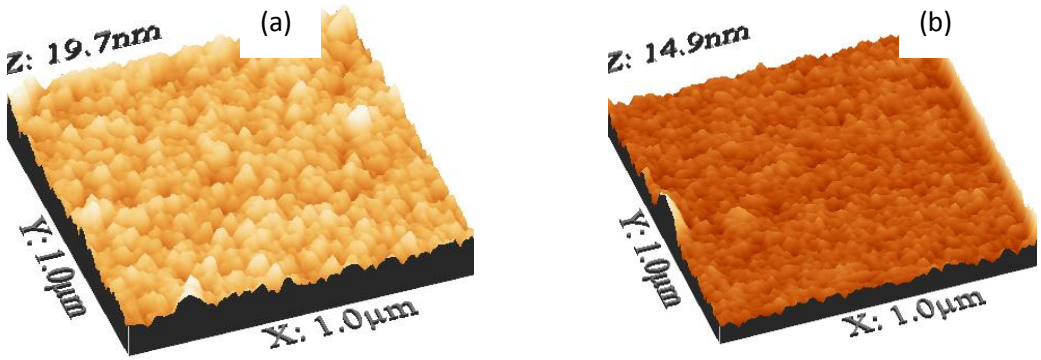


Figure III.23: Image AFM pour différents concentrations de dopant recuit a 450°C en utilisant ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant : (a) 1%, (b) 6%.

La rugosité est diminuée avec l'augmentation de la concentration des dopants (tableau III.9) comme dans le cas de ZnO dopé In [34,35]. Cette diminution peut être expliquée par le fait que la diminution de la conductivité électrique aux hauts niveaux de dopage pourrait être attribuée à une dégradation de la morphologie du film ((b) et (d)). Les différences de la rugosité en fonction de l'agent de dopage [36] comme a été montrent par A. Yavuz Oral et al, pourraient être attribuées aux différences des constantes d'hydrolysation d'$AlCl_3$ et Al $(NO_3)_3$, qui pourraient conduire aux différents mécanismes de croissance.

Tableau III.9: Rugosité des films de ZnO:Al pour différentes concentrations Al recuits à 450°C en utilisant $AlCl_3$ et (Al $(NO_3)_3$) comme agent de dopant

Concentration de Al	$AlCl_3$				$Al(NO_3)_3$			
%	0.5	2	3	6	1	2	3	6
RMS(nm)	5.20	4.15	3.93	3.44	22.93	17.78	13.73	8.86
RA(nm)	5.4	2.99	2.85	2.67	11.47	8.18	3.97	3.09

III.4.3. Transmission et gap optique

Les propriétés optiques des films minces de ZnO dopés Al ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 400-2400 nm. La Figure III.24**,** montre les spectres de transmission de ZnO avec différentes concentrations de dopant selon les conditions des couches déposées par la technique de sol-gel.

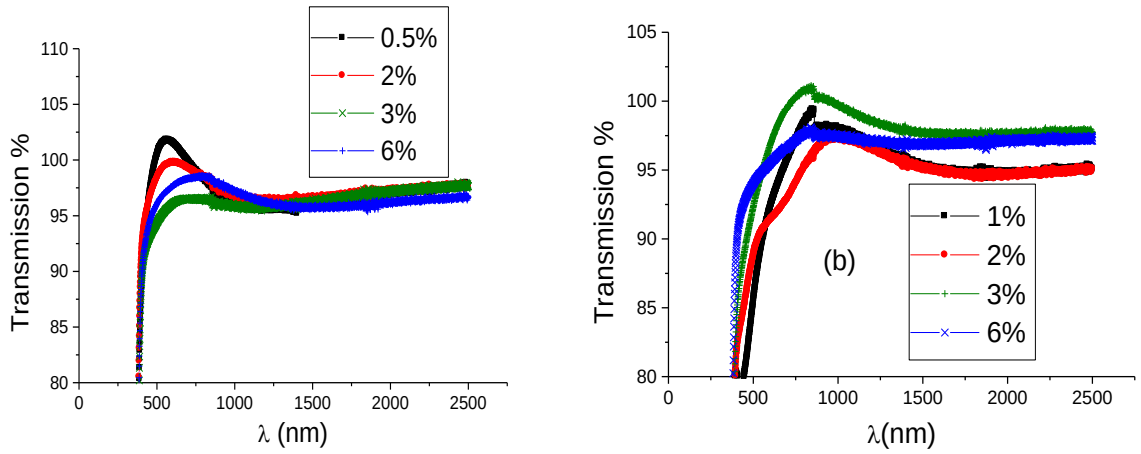


Figure III.24: Spectres de transmission des couches minces de ZnO :Al recuit à 450°C avec différentes concentrations en Al :(a) $AlCl_3$ comme agent de dopant, (b) $Al(NO_3)_3$, comme agent de dopant.

Tous les films présentent une transparence très élevée (> 90 %). D'autre part, on observe, avec l'augmentation de pourcentage de dopage, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau qui bloquent les plus bas états dans la bande de conduction [37-39]. Ces résultats ne sont pas significatifs et sont en accord avec les valeurs obtenues par la même méthode pour le ZnO dopé In [34].

Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔEg qui est exprimé par la relation suivante [40] :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8m^*}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(III.1)}$$

Où h, m* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs et la concentration des électrons libres. Cette relation montre que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec une température de substrat de 450 °C et différents pourcentages de dopage

contiennent une concentration élevée d'électrons libres [41] ce qui est, en parfait accord avec la variation de leur gap optique et leur conductivité électriques.

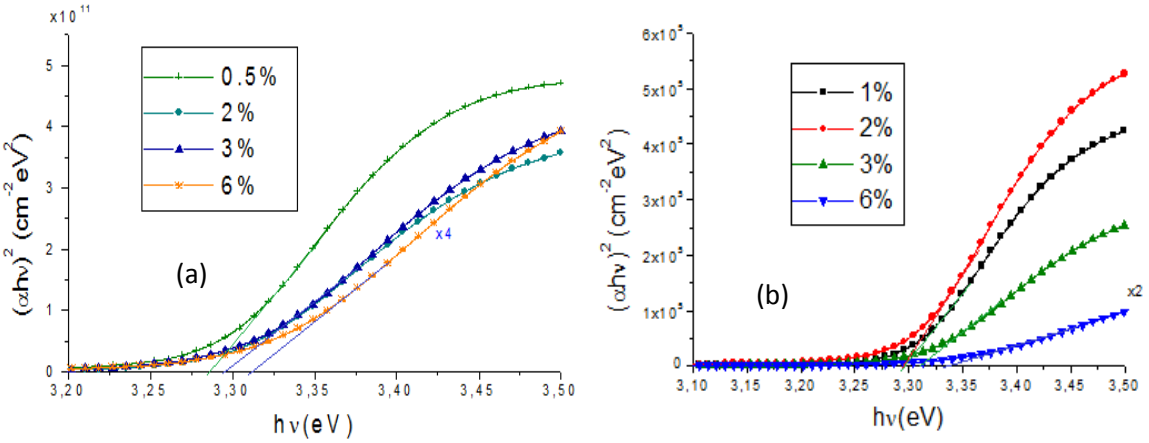


Figure III.25: Variations de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\upsilon$ pour des couche de ZnO :Al a différentes concentrations de dopage, recuit à 450°C, (a) $AlCl_3$ comme agent de dopant,(b) $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

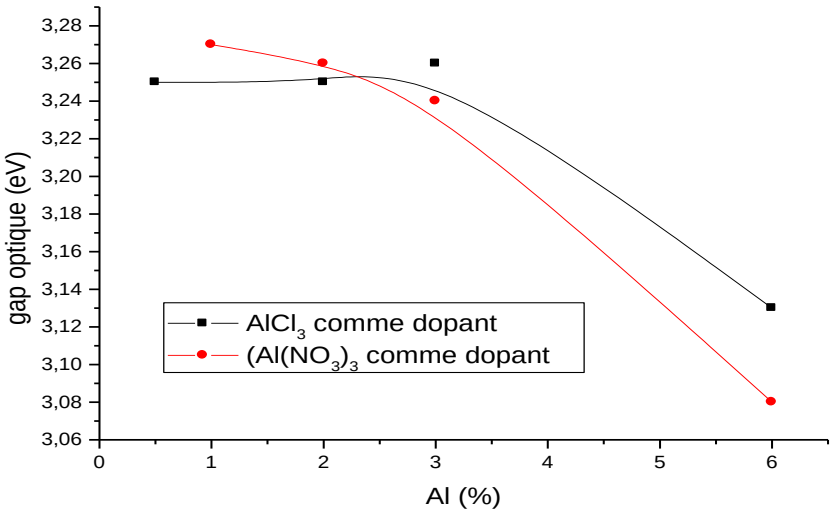


Figure III.26 : Gap optique de ZnO :Al recuit à une température de 450°C pour différentes concentrations d'Al pour $AlCl_3$ et ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant

Sur la figure III.26, nous avons rapporté les valeurs du gap optique des films ZnO dopés par les deux dopants $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ et pour différents pourcentages de dopage. Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à réduire le gap quelque soit la nature du dopant. Lorsque la concentration du dopant augmente, le désordre augmente avec et le gap optique se réduit de plus en plus. Les valeurs sont généralement entre 3.08 et 3.27 eV, ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par A. Ashour et al. [42] et qui varient entre 3,31 eV et 3,21 eV. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [43].

III.4.4. Indice de réfraction et porosité

Le tableau III.10 montre que l'indice de réfraction diminue avec la concentration des dopants, en indiquant que la concentration du porteur augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant.

Okuyama et Mazon et al. [44,45] ont trouvé que l'indice de réfraction diminue avec la concentration d'Al de même que la porosité. L'Al peut agir comme un donateur efficace, par suite d'introduction substitutionnel d'Al^{3+} dans le Zn^{2+} placé ou incorporé dans les sites interstitiels. Avec la concentration du dopant croissante, la concentration du porteur dans les films ZnO:Al est augmentée et par conséquent, l'indice de réfraction est diminué [46,47].

Tableau III.10: Indice de réfraction et porosité des films de ZnO :Al recuit a une température de 450°C pour différentes concentrations d'Al pour $AlCl_3$ et ($Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Le dopant	Al (%)	0.5	1	2	3	6
$AlCl_3$	n	1.7	1.68	1.65	1.54	1.34
	P (%)	37	60.52	56.87	45.21	26.88
$Al(NO_3)_3$	n	-	1.64	1.62	1.61	1.47
	P (%)	-	56.54	53.82	53.18	38.99

III.4.5. Caractérisation structurale par DRX

Nous avons rapporté, sur les figures III.27 et III.28 les spectres de diffraction des rayons X du ZnO :Al pour deux pourcentages de dopage d'Al 2% et 6%, en utilisant le dopant $Al(NO_3)_3$. A faible taux de dopage il y'a émergence de pics d'intensité identique (100), (002) et (101) situé respectivement à 2θ = 31.87°, 2θ=34.70° et 2θ = 36.19° et 34.7°, qui correspondent à une structure wurtzite et croissance parallèle et tridimensionnelle à la surface du substrat.

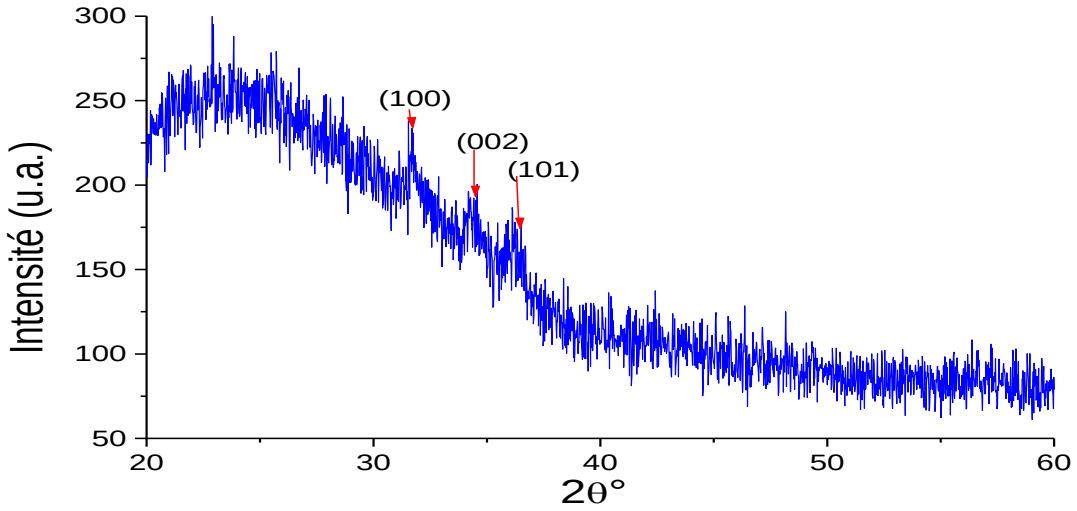


Figure III.27 : Spectre DRX des couches de ZnO :Al avec une concentration d'Al de 2%, en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme source de dopage

Dans l'ensemble des films dopés à 6% d'Al, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: (002), (100) et (101) avec des intensités équivalentes.

Notons qu'à fort pourcentage de dopage, les pics sont plus intenses qui explique une grande cristallinité, ces résultats sont semblables avec beaucoup des résultats [48-50]. Ce résultat montre que la concentration du dopant influe beaucoup sur la cinétique de la croissance des films.

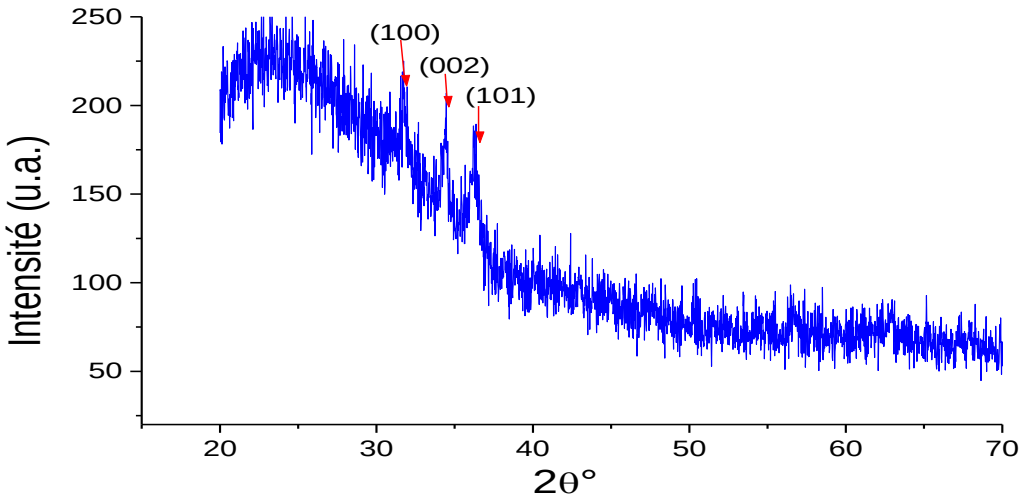


Figure III.28 : Spectre DRX des couches ZnO dopé Al avec une concentration d'Al de 6%, en utilisant Al(NO3)3 comme source de dopage

La figure III.29 montre le spectre DRX d'un film de ZnO dopé Al avec un pourcentage de dopage de 2% en utilisant $AlCl_3$comme agent de dopant. Les même pics sont observé et de même position avec les pics obtenue lorsqu'on utilise la même concentration d'Al et $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

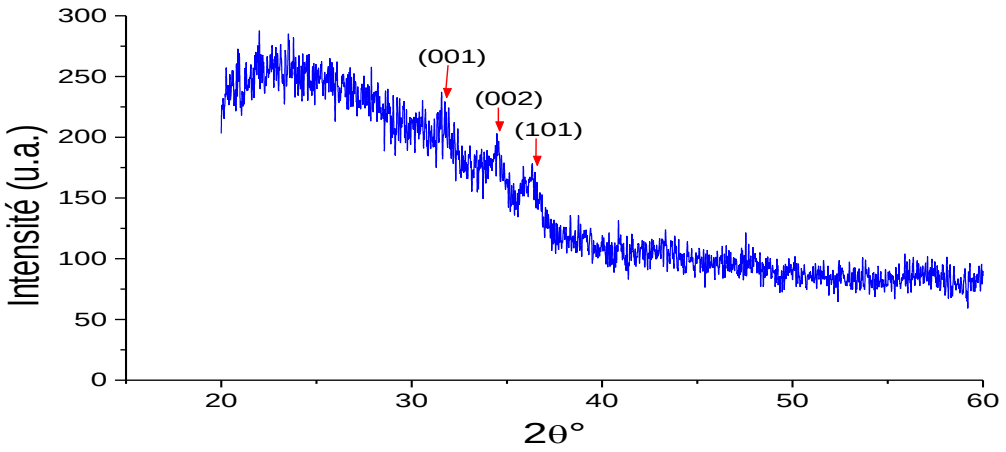


Figure III.29: Spectre DRX des couches ZnO :Al avec une concentration du dopage de 2% et une source de dopage $AlCl_3$.

La taille des grains des diverses couches a été calculée à partir de la largeur à mi hauteur des pics. Les résultats de la variation de la taille des grains relatifs, en fonction du dopage aux deux dopants sont regroupés sur le tableau III.11.

Tableau III.11 : Evolution de la taille des grains des couches ZnO :Al avec la concentration du dopage et pour les deus sources de dopage AlCl3 et Al(NO3)3

précurseur	Pourcentage de dopant	Taille des graines
$Al(NO_3)_3$	2%	10nm
	6%	20nm
$AlCl_3$	2%	8nm

On observe une croissance de la taille des grains avec le pourcentage de dopage pour le précurseur $Al(NO_3)_3$ de même il varie entre les deux précurseurs $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ avec la même concentration. Par ailleurs, la réduction de la taille des grains observée entre le pourcentage de dopage 2 et 6% en $Al(NO_3)_3$ peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par l'Aluminium.

III.5. Conclusion

Le présent travail porte sur la synthèse et l'étude du dopage des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par un spin-coating. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique sol-gel à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant, séparément, différentes sources de dopants ($Al(NO_3)_3$, $Al Cl_3$). Cette technique permet d'obtenir des films avec des propriétés différentes selon les conditions d'élaboration.

Pour suivre l'évolution des propriétés de ces couches minces nous avons varié: la concentration Al dans la solution, la nature de dopant de la solution de dépôt et la température des recuits thermiques.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches minces de ZnO dopé Al déposées sont relativement uniformes pour des conditions bien déterminées de spin-coating quelques soit le précurseur.

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées Al ont été caractérisées par la méthode des quatres pointes pour déterminer les propriétés électriques (résistivités) de nos couches, la spectroscopie UV-Visible-PIR et l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques, MEB et AFM pour l'étude morphologique et enfin la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale.

Une résistivité électrique minimale d'environ de 4.18×10^{-3} Ω.cm a été également obtenue pour les films dopés à 2 % et recuits à 450°C pour $(AlNO_3)_3$ comme précurseur. Ceci se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction du à un agrandissement de la taille de grain qui a été montrée par les spectres DRX.

Les analyse par MEB et AFM ont montré que la taille des grains augmente avec la température de recuit, les films sont de plus homogènes et est expliqué par les diminutions des rugosités, même avec l'augmentation de la concentration de dopage Al quelque soit la source de dopage

Les échantillons élaborés ont présenté une transmission élevée qui est supérieure à 90 % dans la région UV-Visible-PIR et une augmentation du gap optique avec l'augmentation de concentration en Al due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par ce dernier.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO dopé Al obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale Wurtzite et d'une orientation tridimensionnel. D'autre part, l'analyse des ces pics montré une forte augmentation da la taille des grains avec la température de recuit et une légére augmentation de la taille des grains avec le pourcentage de dopage.

Références bibliographiques

[1] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, « The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis », Thin Solid Films, (2006) 515. 1942–1949

[2] Mihaela Girtan: The influence of post-annealing treatment on the electrical properties of In_2O_3 thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process. Surface and Coatings Technology, (2004), 184. 219–224.

[3] F-Z. GHOMRANI, S. IFTIMIE, N. GABOUZE, A. SERIER, M. SOCOL, A. STANCULESCU, F. SANCHEZ, S. ANTOHE, M. GIRTAN: Influence of Al doping agents nature on the physicalproperties of Al:ZnO films deposited by spin-coating technique. OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, (2011), 5. 247 – 251.

[4] S.J. Chen, Y.C.Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen and X.W. Fan J. Cryst. Growth, (2002), 240. 467.

[5] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma, Shu-ying Li, « Preparation and properties of transparent conducting zinc oxide and aluminium-doped zinc oxide "lms prepared by evaporating method", Solar Energy Materials & Solar Cells, (2000), 60. 341-348

[6] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín: The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. Thin Solid Films, (2006), 515. 1942–1949

[7] Dongmei Zhu, Kun Li, Fa Lu, Wancheng Zhou, Appl. Surf. Sci, (2009), **255**. 6145

[8] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma, Shu-ying Li, Solar Energ. Mat. & Sol. Cells, (2000), **60**. 341

[9] M. Girtan, G. Folcher, Surf. & Coat. Techn, (2003), 172/2-3 240.

[10] M. Girtan, H. Cachet, G.. I. Rusu, Thin Solid Films, (2003).427/1-2, 406.

[11] R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos- Barrado, F. Martín, Thin Solid Films, (2006),.**515**. 1942.

[12] Hua Wang, Mu-hui Xu, Ji-wen Xu, Ming-fang Ren, Ling Yang, J. Mat. Sci.: Mat. in Electr, (2010), **21**(6), 589.

[13] R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, P. K. Kahol, Optoelectron. Adv. Mater. - Rapid Commun, (2008), **2**(12), 792.

[14] D. S. Patil, B. K. Sonawane, M. P. Bhole, Optoelectron. Adv. Mater. - Rapid Commun, (2008), **2**(11), 714

[15] M. Girtan, Mat. Sci. Eng B, (2005), **118**(1-3), 175.

[16] M. Rusu, G.G. Rusu, M. Girtan, S. Dabos Seignon: Structural and optical properties of ZnO thin films deposited onto ITO/glass substrates. Journal of Non-Crystalline Solids, (2008), 354. 4461–4464

[17] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, P. Sˇ ajgalik: The properties of heavily Al doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere. Surface & Coatings Technology (2004), 185. 254– 263.

[18] H. Belkhalfa, R. Tala-Ighil, S. Sali, S. Kermadi, S. Sili, M. Boumaour, F. Tayour, F. Ait Amar et Y. Si Ahmed, « Effet du recuit de la métallisation par sérigraphie sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO déposées par spray », Revue des Energies Renouvelables, (2009), Vol. 12 N°3 347 – 354.

[19] HAFDALLAH Abdelkader, YNINEB Fayssal, DARANFED Warda, ATTAF Nadhir et AIDA Mohamed Salah : Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique . **Nature & Technologie,** Forme révisée acceptée le : 27 Juin 2011.

[20] N. Zebbar, M.S. Aida, A . Hafdallah, W. Daranfad, H. Lekiket, and M. Kechouane, Materials Science Forum, (2009), **609**. 133-137.

[21] A. Ghosh, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, R.A. Joshi, A.A. Sagade, D.M. Phase and Ramphal Sharma: Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of Zinc Oxide. Thin Film Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Technique', Journal of Alloys and Compounds, (2009), Vol. 469, N°1-2, pp. 56 – 60.

[22] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma, Shu-ying Li: Preparation and properties of transparent conducting zinc oxide and aluminium-doped zinc oxide "lms prepared by evaporating method. Solar Energy Materials & Solar Cells, (2000), 60. 341-348

[23] Y.-S. Kim, W.-P. Tai, Applied Surface Science, (2007), 253. 4911–4916.

[24] Dongmei Zhu , Kun Li, Fa Luo, Wancheng Zhou: Preparation and infrared emissivity of ZnO: Al (AZO) thin films. Applied Surface Science, (2009), 255. 6145–6148

[25] K. T. RAMAKRISHNA REDDY, R. W. MILES: Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS. (1998), 17. 279±281

[26] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park: Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method. Thin Solid Films, (2003), 426. 94–99.

[27] Shankar Prasad Shrestha, Rishi Ghimire, Jeevan Jyoti Nakarmi, Young-Sung Kim, Sabita Shrestha, Chong-Yun Park,§ and Jin-Hyo Boo: Properties of ZnO:Al Films Prepared by Spin Coating of Aged Precursor Solution. Bull. Korean Chem. Soc, (2010), Vol 31 N°1.

[28] Aref Eliwal, Hassan Afifi, Said EL-Hehawil, Mostafa Abdel-Naby' and Ninet Ahmed: THE EFFECT OF DOPING ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS. 3rd World Conference on Pholovoltaic Energv Conversion .(2003), May 11-18Osokn. Jnpon.

[29] M. Sahal1, B. Hartiti1, B. Mari2, A. Ridah1, M. Mollar : Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating. Afrique SCIENCE , (2006), 02(3). 245 – 254.

[30] S.S. Lin, J.L. Hung, P. Sajgalik; Surf. Coat. Technol. (2004), 185. 254.

[31] O. Lupan, S.Shishiyanu, V.Ursaki, H.Khallaf, L.Chow, T.Shishiyanu, V.Sontea, E. Monaico, S.Railean : Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications. Solar Energy Materials & Solar Cells, (2009), 93. 1417–1422

[32] W.W. Wang, X.G. Diao, Z. Wang, M. Yang, T.M. Wang, Z. Wu: Preparation and characterization of high-performance direct current magnetron sputtered ZnO:Al films. Thin Solid Films, (2005), 491. 54 – 60

[33] R.J. Hong, X. Jiang, G. Heide, B. Szyszka, V. Sittinger, W. Werner, J. Cryst. Growth ,(2003), 249. 461.

[34] M. Girtan, M. Socol, B. Pattie, M. Sylla, A. Stanculescu: On the structural, morphological, optical and electrical properties of sol–gel deposited ZnO:In films. Thin Solid Films, (2010),519. 573–577.

[35] G. Socol, A. C. Galca, C. R. Luculescu, A. Stanculescu, M. Socol, N. Stefan, E. Axente, L. Duta, C. M. Mihailescu, V. Craciun, D. Craciun, V. Sava, I. N. Mihailescu, Digest J. of Nanomat. And Biostruct., (2011), **6**(1), 107.

[36] A. Yavuz Oral, Z. Banu Bahs, M. Hasan Aslan, "Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films", Applied Surface Science, (2007), 253 4593–459.8

[37] L. A. Goodman, RCA Rev. (1974), 35:613.

[38] - E. Burstein; Phys. Rev. 93 (1954) 632.

[39] - T.S. Moss, Proc; Phys. Soc. Lond. B 67 (1954) 775.

[40] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Materials Sciences and Engineering B103 (2003) 9-15.

[41] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied Surface Science 212-213 (2003) 349-352. I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis,Applied Surface Science, (2003), 212-213. 349-352.

[42] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Applied Surface Science 252, (2006), 7844–7848.

[43] B.N. Pawar, S.R. Jadkar and M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell, (2007), Vol. **91**, P.258.

[44] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, (1991), CH2953-8/91/10000- 1156. IEEE.

[45] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro,Chemical Engineering Science, (2003),58. 537-547.

[46] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).

[47] Géraldine HUERTAS : Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium. Thèse de doctorat.

[48] M.de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, « ZnO:F thin films deposited by chemical spray: effect of the fluorine concentration in the starting solution", Solar Energy Materials & Solar Cells, (2002), 73. 425–433.

[49] Kun-YangWu, Cheng-ChuanWang and Dong-Hwang Chen, "Preparation and conductivity enhancement of Al-doped zinc oxide thin films containing trace Ag nanoparticles by the sol–gel process", Nanotechnology, (2007), 18. 305-604 (6pp).

[50] Keh-moh Lin Æ Yu-Yu Chen Æ Keng-Yu Chou, "Solution derived Al-doped zinc oxide films: doping effect, microstructure and electrical property", J Sol-Gel Sci Technol, (2009), 49:238–242

VI.1. Introduction :

Les applications des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 ont connu un développement accéléré ces dernières décennies et notamment en: microélectronique [1], protection contre la corrosion [2], cellules solaires [3], réacteurs photocatalytiques [4] systèmes électrochromes [5] ou tout simplement pour des besoins décoratifs [6]. Il est devenu alors important de maîtriser les processus de leurs élaborations, ainsi que l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau fini ses propriétés. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés. Le but de notre travail est de déposer des couches de TiO_2 pour améliorer l'adhérence (adhésion) sur les substrats des oxydes transparents conducteurs.

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre II.

Nous allons donc déterminer les propriétés morphologiques, optiques et structurales des couches minces de TiO_2 déposé sur trois substrats ITO et ZnO dopé Al avec deux sources de dopant $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ élaborées par le procédé spin-coating.

IV.2. Mesure de l'épaisseur

Les tableaux IV.1 et IV.2 montrent que les épaisseurs des films de TiO_2 déposés sur ITO sont de même ordre de grandeur avec ceux déposés sur ZnO :Al quelques soi la source d'aluminium.

Tableau IV.1: Epaisseur et résistivité des films d'ITO et ZnO :Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agents de dopants.

Substrats	ITO	ZnO :Al ($AlCl_3$)	ZnO :Al ($Al(NO_3)_3$)
Epaisseur (nm)	100	96.57	78.48
Résistivité (Ω.cm)	$0{,}11.10^{-3}$	1,65	1,50

Tableau IV.2: Epaisseur des films de TiO2 déposé sur l'ITO et ZnO :Al ou $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Substrat	Verre/ITO/TiO_2	Verre/ZnO :Al/ TiO_2 ($AlCl_3$)	Verre/ZnO :Al/ TiO_2 ($Al(NO_3)_3$)
Epaisseur (nm)	72.22	82,26	93,35

IV.3. Etude morphologique

IV.3.1. Résultats d'analyse par MEB

Dans la Figure IV.I, nous observons une micrographie en surface des films de TiO_2 déposés sur ITO et ZnO dopé Al en utilisant deux sources de dopages ($AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$).

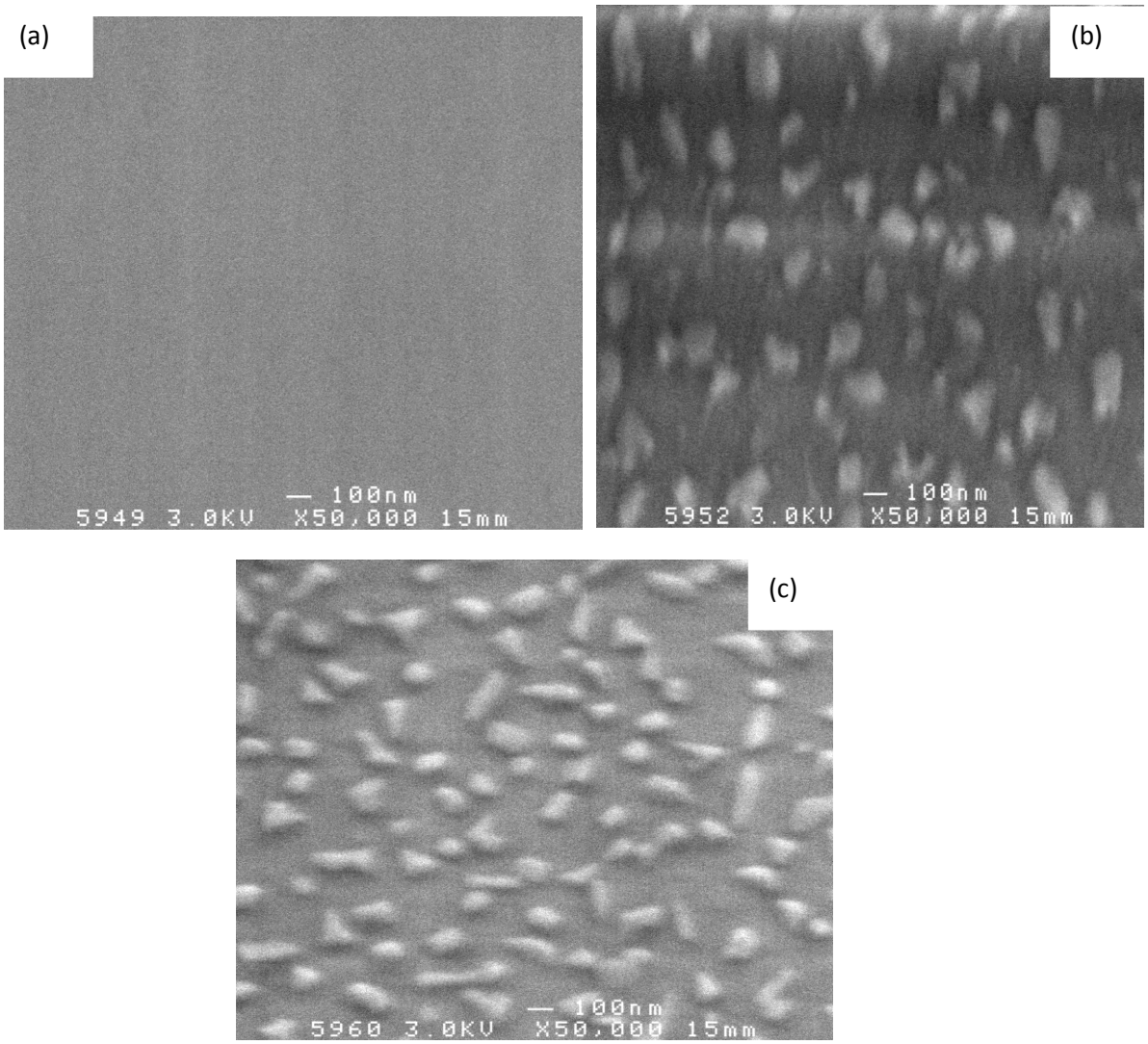


Figure IV.1: Image MEB des films de TiO_2 déposés sur (a) ITO, ZnO :Al avec (b) $AlCl_3$ et (c) $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

On observe une surface lisse est homogène lorsque le dépôts est réalisé sur l'ITO, cet résultat a été observé aussi est démontré par Tammy P et al. [7] , dans le cas des dépôts sur ZnO :Al on remarque des grains déposés sur toutes les surfaces avec des tailles différentes pour des substrats différents, la densité de ces grains est beaucoup plus grande lorsque le dépôt se fait sur ZnO dopé Al en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme source de dopage par apport au dépôt effectué sur ZnO dopé Al avec une

source de dopage $AlCl_3$, cette différence peut être due à la différence des conductivités des substrats. Ce résultat est semblable avec celui observé dans plusieurs travaux [8-11]

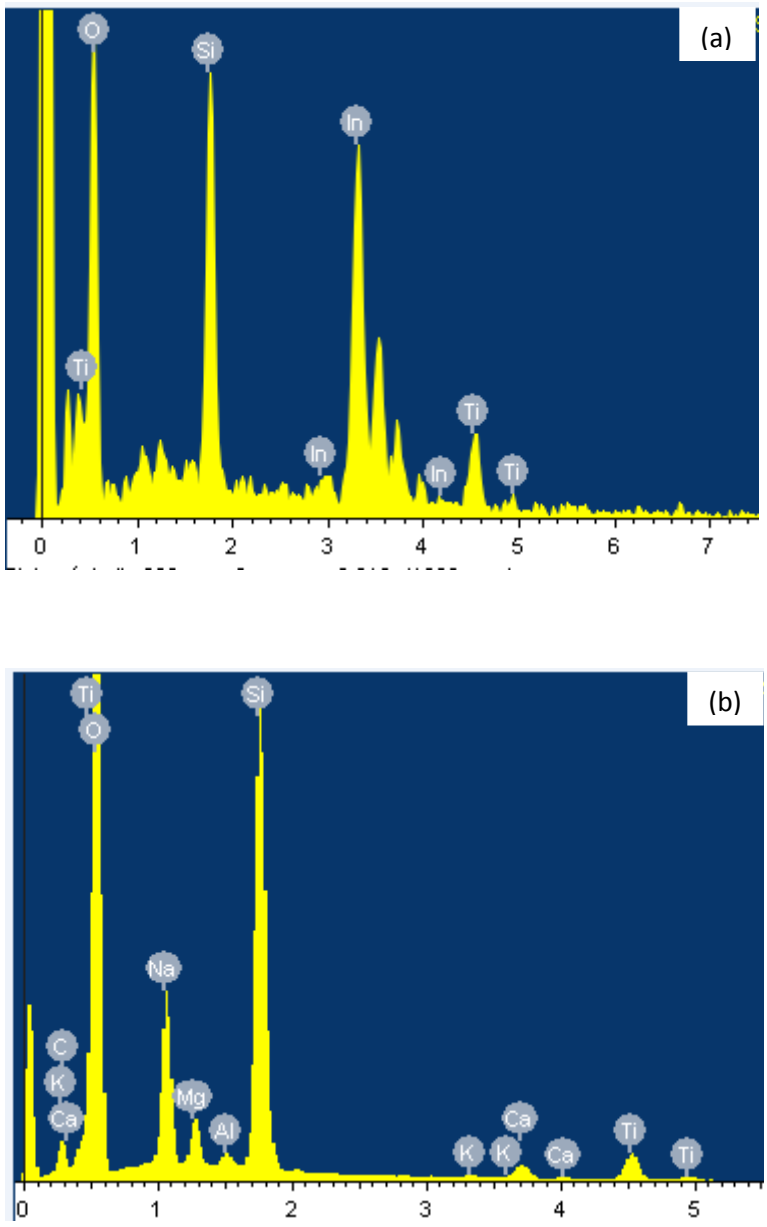


Figure IV.2: Spectre EDS des films de TiO_2 déposés, (a) sur ITO, (b) sur ZnO :Al $(AlNO_3)_3$ comme agent de dopant.

La figure VI.2 montre les spectres EDS des films de TiO_2 déposés, (a) sur ITO, (b) sur ZnO :Al avec $(AlNO_3)_3$ comme agent de dopant. Les résultats de la figure IV.2 (a) confirment le dépôt de TiO_2 sur ITO par la présence de pic de Ti, O, In et Si qui est du à la lame de ITO, ce résultat est confirmé par Pei-Ling Hung et al [12]. Le dépôt de TiO_2 sur ZnO :Al est montré par la présence de pics de Ti, O , Al, le pic de Zn est caché par le pic le plus proche de Ti sur la figure IV.2 (b), ce résultat est

confirmé par plusieurs travaux [10,13], les pics de éléments Ca, K, Na, Mg et Si sont dus à la lame du verre utilisé pour notre dépôt.

IV.3.2. Résultats d'analyse par AFM

La morphologie de la surface des films préparés par la méthode sol-gel observée par microscopie de force atomique (AFM) est rapportée sur la figure IV.3. Ces résultats confirment les résultats obtenus par microscope électronique a balayage, la rugosité des films déposés sur ITO est très faible elle est de l'ordre de 0.75nm, résultat en conformité avec celui obtenu par Kee-Rong Wu et al. [14]. La densité des graines dans le cas de dépôt de TiO_2 sur Zn dopé Al en utilisant $Al(NO_3)_3$, comme agent de dopant est plus élevé que celle obtenue lorsque le dépôt se fait sur Zn dopé Al, utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant.

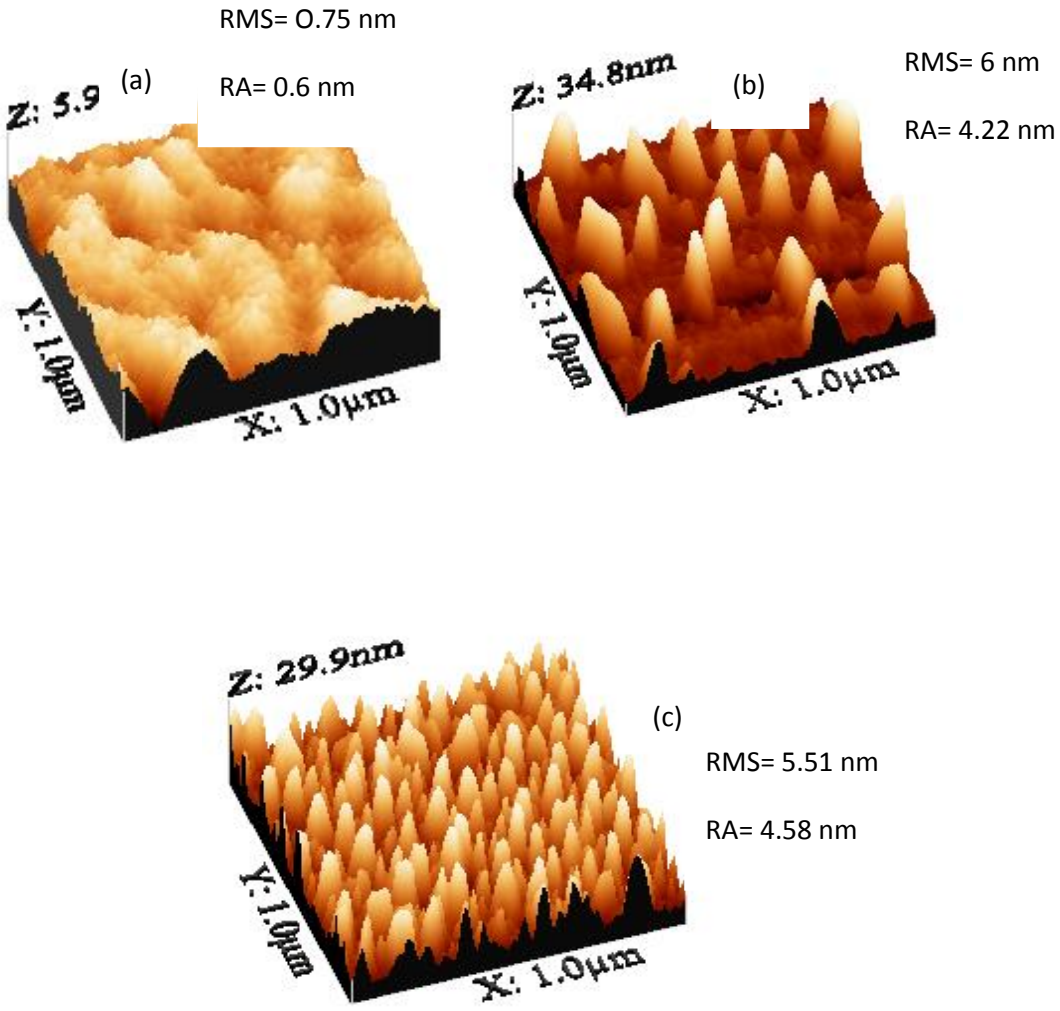


Figure IV.3: Images du MFA des films de TiO_2 déposés sur (a) ITO/TiO_2 et ZnO :Al/TiO_2 avec (b) $AlCl_3$ et (c) $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Les mesures des rugosités des films montrent que, lorsque le dépôt se fait sur Zn dopé Al, en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant est de l'ordre de 6nm, valeur plus importante avec celle obtenue lorsque le dépôt se fait sur Zn dopé Al en utilisant $(NO_3)_3$ comme agent de dopant qui est de l'ordre de 5.1nm.

IV.4. Etude des propriétés optiques

IV.4.1. Transmission optique

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Dans les figures IV.6 sont regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 1400 nm, des couches minces de l'oxyde de titane TiO_2, déposées sur des substrats de ITO et ZnO dopé Al.

Dans la figure IV.4, on observe une fort augmentation de transmission dans la gamme 300-400nm pour prendre une valeur de transmission de l'ordre de 95% ou la transmission reste constante avec l'augmentation de la rongeure dans le cas de dépôt de TiO_2 sur Zn dopé Al en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent, cette résultats est la même avec les résultats obtenue par Young Sam Jin et al. [15] lorsque le dépôt se fait sur FTO. Dans la gamme 400-500 nm on observe une petite démunissions jusqu'a une valeur moyenne de 86% pour les deux spectres (lorsque le dépôt sur ITO, sur Zn dopé Al dans le cas de dopants $AlCl_3$), en suit une croissance de noueux pour attendre la valeur maximal de transmission de l'ordre de 99% a 500 nm dans le cas de dépôt sur ITO et a 600 nm lorsque le dépôt sur Zn dopé Al en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant.

Dans la gamme des longueurs d'ondes supérieures a 600 nm, le spectre de transmission montre que la transmission de film déposé sur Zn dopé Al en utilisant AlCl3 comme agent de dopant est diminuer lentement avec la croissance de la longueur d'onde jusqu'a la valeur 70% a 1400nm. Pour la transmission de dépôt fait sur ITO, on observe une démunissions importante du 99% a 75% dans la gamme des longueurs d'onde 500-700 nm cette démunissions et du de la couche de ITO en suit elle augment, jusqu'a la valeur maximal de 99% a 1400 nm, cette résultats est la même avec qui a été trouvé par T. Ivanova et al. [16].

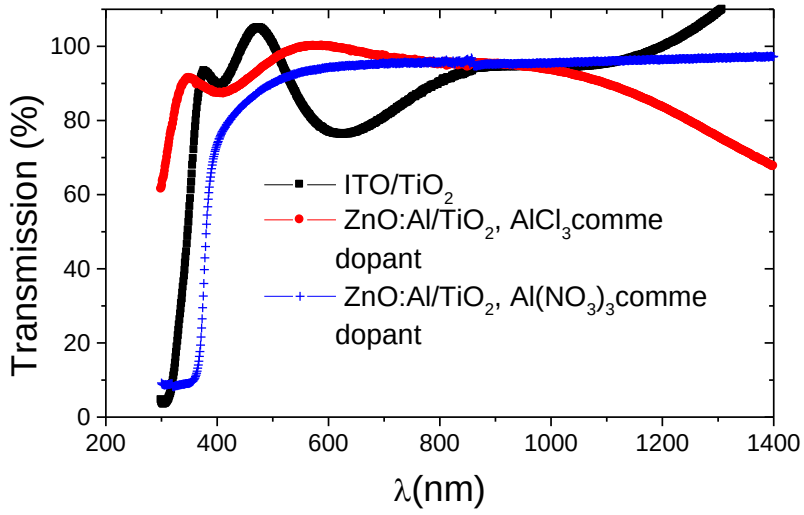


Figure IV.4 : Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 déposées sur l'ITO et ZnO :Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

IV.4.2. Gap optique

La figure IV.5 montre, la variation de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie incidente $h\upsilon$. Dans tous les cas, la méthode de détermination de l'énergie de gap traitée dans le chapitre II paragraphe 2.5, les valeurs du gap obtenues sont rapportées sur le tableau IV.3.

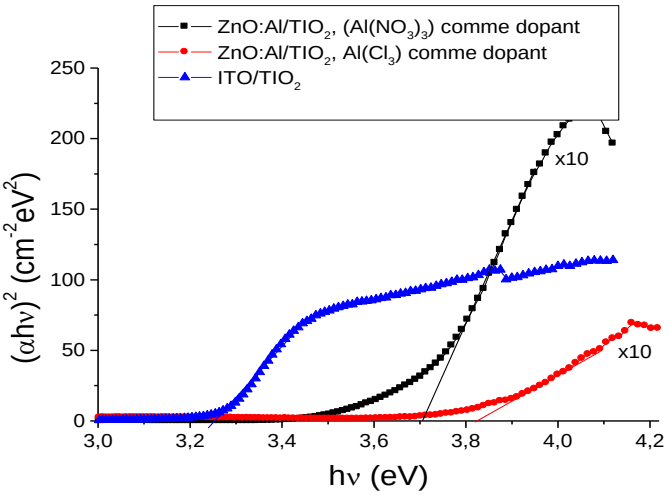


Figure IV.5: Variation de $(\alpha h\upsilon)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de l'énergie de photon $h\upsilon$ pour des couches de TiO2 déposées sur l'ITO et sur ZnO :Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Tableau IV.3 : Gap optique des films minces de TiO_2 déposés sur l'ITO et ZnO :Al avec $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$) comme agent de dopant.

Gap optique (eV)	ITO/TIO_2	ZnO :Al/TIO_2	
		$AlCl_3$	$Al(NO_3)_3$
	3.25	3.82	3.70

Les résultats obtenues montrent que le gap optique varie entre 3.25 et 3.82eV avec les substrats de dépôt, ces résultats sont comparables avec ceux trouvés par auteurs [17-20], cette variation est peut être du a la variation des conductivités des substrats et que l'énergie de bande dépend partiellement de la cristallinité du film, tandis que les énergies de bande de films amorphes ou mal cristallisées sont plus grandes que celles des matériaux de hautes cristallinités.

IV.5. Indice de réfraction

Le tableau IV.4 montre les valeurs des coefficients distinction des films déposés sur ITO et ZnO dopé Al, il montre que les valeurs varient lorsque on change le substrat de dépôt, pour le dépôt sur ZnO dopé Al en utilisant $AlCl_3$ comme agent de dopant, l'indice de réfraction est de l'ordre de 2.68 valeur moindre que celle obtenue dans le cas des deux autres dépôts. Dans le cas de dépôt sur ZnO dopé Al, en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant, le coefficient d'absorption est de 2.75 valeur plus faible que celle sur ITO qui est de l'ordre de 2.82, ces résultats sont comparables avec les résultats obtenus par et al. [21].

Tableau IV.4 : Valeurs du l'indice de réfraction des couches de TiO_2 déposées sur déférents substrats (ITO et ZnO dopé Al).

Substrats		Indice de réfraction
ITO		2.82
ZnO dopé Al	$Al(NO_3)_3$	2.68
	$AlCl_3$	2.75

.

IV.6. Etude structurale par DRX

La diffraction des rayons X, permet de déterminer dans le cas des matériaux cristallins, la nature des phases en présence ainsi que les plans (*hkl*) de ces phases qui diffractent.

On a d'abord choisi de caractériser par RX deux échantillons (dépôts de 2 couches sur chacun d'eux) de TiO_2 élaborés par voie sol-gel sur deux types de substrats le ZnO dopé Al et ITO.

La figure IV.6 représente le diagramme de diffraction des couches minces déposées sur du verre ITO. On observe des pics de diffraction situés à 2θ=25.28° ; 2θ=30.29° ;

2θ=35.25° ; 2θ=37.56°, correspondant respectivement aux plans : (101), (121), (101) et (004), ces résultats sont comparables avec les résultats obtenus par des autres travaux [22, 23]. Un décalage des pics à la position 2θ=21.31° ; 2θ=50.48° ainsi pour 2θ=60.23. Les pics obtenus sont presque de même largeur mi-hauteur et des intensités différentes. Le pic (101) le plus intense, le pic (121) est un pic d'intensité importante mais moins que celle du pic (101) par, contre les autres pics observés sont des pics de faible intensité ce qui explique une orientation préférentielle selon l'axe c (101), la taille des grains est de l'ordre de 150nm.

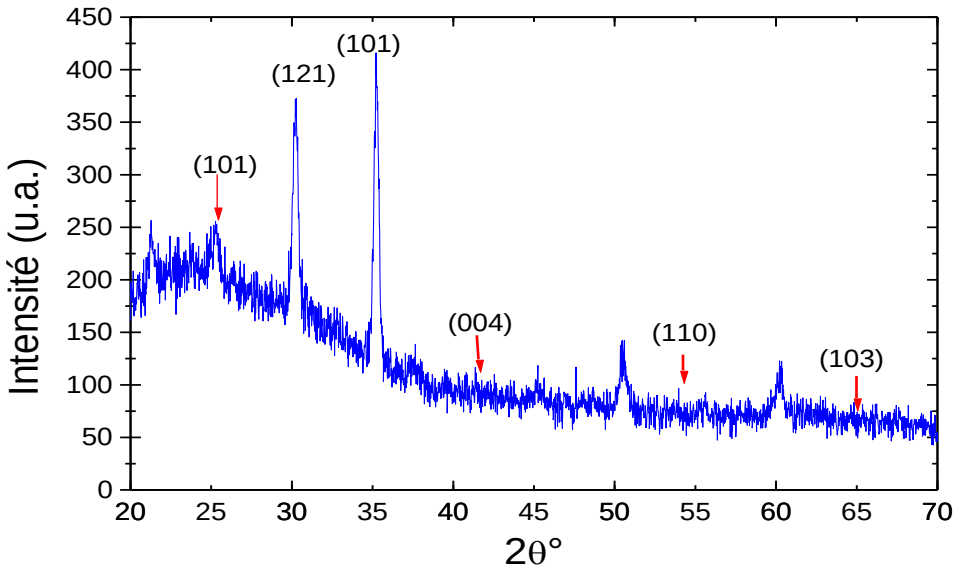


Figure IV.6: Spectre DRX de la couche de TiO_2 déposé sur ITO.

M. Rusu et al. [24] explique le déplacement des pics de diffractions par l'effet des contraintes internes d'extensions qui s'accentuent lors d'un dépôt sur une couche ITO (déjà déposée), conduisant

à l'augmentation des paramètres de maille et précisément de la distance inter réticulaire ce qui explique le déplacement des pics de diffractions vers les petits angles.

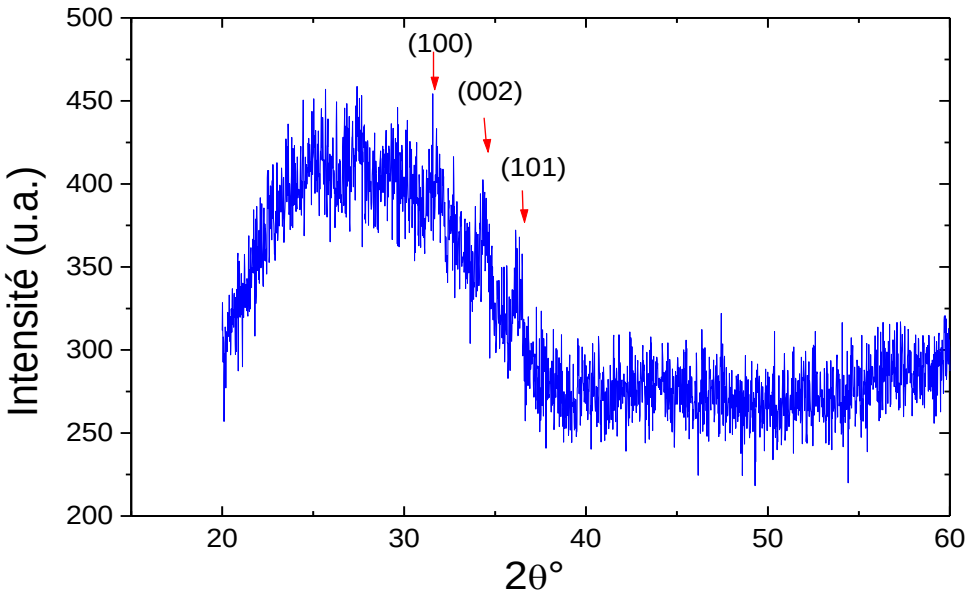


Figure IV.7 : Spectre, DRX de la couche de TiO_2 déposée sur ZnO dopé Al en utilisant $Al(NO_3)_3$ comme agent de dopant.

Dans le cas de dépôt de TiO_2 sur ZnO dopé Al, le spectre DRX est rapporté sur la figure IV.7. Dans cette figure on observe, une apparition de trois pics uniquement situés à 2θ=31.2°, 2θ=34.5° et 2θ=36.25°, correspondants aux plans (100), (002) et (101) respectivement, ces pic sont de même intensité et de même largeur à mi-hauteur qui explique une orientation tridimensionnelle et une taille des grains identique sur toute la surface du film, la taille des grains a été calculée à partir de la relation II.6, elle est de l'ordre de 100nm, Les grains sont moins cristallisés par rapport les grains dans le cas de dépôt sur ITO.

A partir des diagrammes de rayons X des figures IV.6 et IV.7, on remarque que pour deux films de même épaisseurs déposés dans les mêmes conditions, sur des substrats différents (ZnO :Al et ITO), les résultats de diffraction diffèrent, que se soit dans la position angulaire ou dans le nombre de raies ou l'intensité des pic ou la taille des grains, des résultats, identiques ont été rapportés par Venkatachalam et al lorsque le dépôt est effectué sur ITO et FTO[25].

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé des films de dioxyde de titane TiO_2 déposés sur, ITO et ZnO dopé Al en utilisant deux sources de dopage $AlCl_3$ et $Al(NO_3)_3$ par des caractérisations morphologiques, telles que le MEB, l'AFM, optiques telles que la transmission et l'analyse structurale par diffraction des rayons X.

L'analyse morphologique montre une structure uniforme, des films avec de faibles rugosités lorsque le dépôt se fait sur ITO, lorsque le dépôt est fait sur ZnO dopé Al, les structures sont moins uniformes et les grains de TiO_2 sont dispersés sur toute la surface des substrats mais la densité de ces grains est moins rugueuse.

Pour l'ensemble des films nous avons obtenu une forte transmission quelque soit les substrats de dépôt, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 75%, comme valeur minimale et 99% comme valeur maximale dans le cas de dépôt sur ITO, dans le cas des dépôts sur Zn dopé Al, la transmission est de l'ordre de 86%, comme valeur minimale et 99%, comme valeur maximale pour les agents de dopage.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X montré que les films déposés sur ITO ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c (101), perpendiculaire à la surface du substrat et une taille des grains de l'ordre de 150nm, l'analyse structurale des films déposés sur ZnO dopé Al monte une faible cristallisation, une orientation tridimensionnelle et une taille des grains de l'ordre de 100nm. Les grains, lorsque le dépôt se fait sur ITO, sont plus grands et plus cristallisés que ceux déposés sur ZnO dopé Al, de même, les résultats obtenus par MEB et AFM ont permis de confirmer les dépendances de l'énergie de bande et le coefficient d'absorption avec la cristallinité des films.

References bibliographies

[1] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAUL, M.L. CHABINYC and G.M WHITESIDES, Appl. Phys, (2002), Let., **12**, 80.

[2] J.P. BEARINGER, C.A. ORME and J.L. GILBERT, surface science, (2001), **491**, pages 370- 387.

[3] M GRATZEL, P. BONHOTE : Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semi conducteurs nanocristallin. Institut de Chimie physique, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (1995).

[4] L. ZNAIDI et al, Synthèse d'aérogels nanométriques de TiO_2 et leur application photocatalytique, laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS-UPR 1311, Université Paris XIII, (1998)

[5] J. RANCOURT, Optical thin films, User's handbook, Mac Graw Hill, New York, (1987)

[6] Site Web, perso.Wanadoo.fr/ michel hubin/Physique/couche

[7] Tammy P. Chou, Qifeng Zhang, Bryan Russo, and Guozhong Cao," Enhanced light-conversion efficiency of titaniumdioxide dye-sensitized solar cells with the addition of indium-tin-oxide and fluorine-tin-oxide nanoparticles in electrode films", Journal of Nanophotonics, (2008), Vol. 2, 023511.

[8] Cheng-Fang Lin , Chung-Hsin Wu , Zong-Nan Onn: Degradation of 4 chlorophenol in TiO_2, WO3, SnO2, TiO2/WO3 and TiO2/SnO2 systems. Journal of Hazardous Materials, (2008),154. 1033–1039

[9] Elena Vigil, Bernardo Gonzalez, Inti Zumeta, Sergilus Docteura, Ana M. Peir ob, David Guti!errez–Tauste, Concepcion Domingo, Xavier Dom"enech, Jos A. Ayll!on, » The role of conducting-oxide-substrate type and morphology in TiO2 films grown by microwave chemical bath deposition (MW-CBD) and their photovoltaic characteristics", Journal of Crystal Growth, (2004), 262. 366–374

[10] Yinhua Jianga, Yun Yan, Wenli Zhang, Liang Ni, Yueming Sun, Hengbo Yin, "Synthesis of cauliflower-like ZnO–TiO2 composite porous film and photoelectrical properties », Applied Surface Science,(2011), 257. 6583–6589

[11] Duen Yang Ong, Chan Hoe Yip, Chee Mang Ng, and C. C. Wong, "Electrolyte-Less Dye-Sensitized Solar Cells (FTO/TiO2/Dye/Metal)", Nanoscience and Nanotechnology Letters, (2011), Vol. 3, 186–190.

[12] Pei-Ling Hung, Ming-Hsien Wen, Kai-Hsiang Hung,Jong-Shing Bow, Hong-Wen Wang, Jeff C. C. Han,Yung-Fang Lu, Jen-Chieh Chung, Yu-Chang Liu,Yu-Zhen Zeng and Kyle R. Ratinac, "3D Electrodes for Dye-sensitized Solar Cells: Synthesis of ITO Nanowire Arrays Inside the TiO2 Nanotubes", Journal of the Chinese Chemical Society, (2010), 57. 1157-1161

[13] Rajaram S. Mane, Won Joo Lee, Habib M. Pathan, and Sung-Hwan Han: Nanocrystalline TiO2/ZnO Thin Films: Fabrication and Application to Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. B (2005), 109. 24254-24259

[14] Kee-Rong Wu, Chieh-Hung Ting a, Jin-Jen Wang, Wu-Chien Liu, Chao-Hsien Lin: Characteristics of graded TiO2 and TiO2/ITO films prepared by twin DC magnetron sputtering technique. Surface & Coatings Technology, (2006),200. 6030–6036

[15] Young Sam Jin, Kyung Hwan Kim and Hyung Wook Choi: Properties of TiO2 Films Prepared for Use in Dye-sensitized Solar Cells by Using the Sol-gel Method at Different Catalyst Concentration. Journal of the Korean Physical Society, (2010), Vol. 57, No. 4, pp. 1049-1053.

[16] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, "Preparation and characterization of ZnO–TiO2 films obtained by sol-gel method", Journal of Non-Crystalline Solids, (2011), 357. 2840–2845.

[17] N.Benzekkour, F.Z. Ghomrani, N. Gabouze, S. Kermadi, M. Boumaour, K. Ferdjani, "**Formation of rough TiO2 thin films on glass and porous silicon by sol-gel method",** Materials Science Forum, (2009), Vol. 609 pp 139-143.

[18] K. HAFIDI, M. AZIZAN, Y. IJDIYAOU and E. L. AMEZIANE, "DE´ POSITION PAR PULVE´ RISATION CATHODIQUE RADIO FRE´QUENCE ET CARACTE´ RISATION E´ LECTRONIQUE, STRUCTURALE ET OPTIQUE DE COUCHES MINCES DU DIOXYDE DE TITANE », Active and Passive Electronic Components,(2004), Vol. 27, pp. 169–181.

[19] Chih-Ming Chen, Yu-ChunHsu,Sheng-JyeCherng: Effects ofannealingconditionsonthepropertiesofTiO2/ITO-based photoanode and thephotovoltaicperformanceofdye-sensitizedsolarcells. Journal ofAlloysandCompounds (2010)

[20] Vincenzo Resta, Anna M. Laera, Emanuela Piscopiello, Laura Capodieci, Maria C. Ferrara, and Leander Tapfer: Synthesis of CdS/TiO2 nanocomposites by using cadmium thiolate derivatives as unimolecular precursors. Phys. Status Solidi, (2010), A 207, No. 7, 1631–1635.

[21] Diana Mardare, Peter Hones, "Optical dispersion analysis of TiO2 thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements", Materials Science and Engineering B68 (1999) 42–47

[22] Rajaram S. Mane, Won Joo Lee, Habib M. Pathan, and Sung-Hwan Han: anocrystalline TiO2/ZnO Thin Films: Fabrication and Application to Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. B, (2005), 109 (51), 24254-24259 • DOI: 10.1021/jp0531560

[23] V. C. Solano Reynoso, A. J. Silva Maurity, F. R. Lunas, C. L. Carvalho: Preparation and Characterization of SnO2-F/TiO2 photoconductive film by Spray Pyrolysis. 11eme conference international (ICAM), (2009).

[24] M. Rusu, G.G. Rusu, M. Girtan, S. Dabos Seignon: Structural and optical properties of ZnO thin films deposited onto ITO/glass substrates. Journal of Non-Crystalline Solids, (2008), 354. 4461–4464.

[25] S. Venkatachalam, H, Nanjo, K. Kawasaki, H. Hayashi, T.Ebina, D. Mangalaraj: Optoelectronic properties of ZnSe, ITO, TiO2 and ZnO thin film. Optoelectronic : Materials and techniques, (2011), 667. 165-184.

Conclusion général

Ce travail porte sur la synthèse et l'étude du dopage des couches minces d'oxyde de ZnO élaborées par spin-coating. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique Sol-gel à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant, séparément, différentes sources de dopants ($AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$). Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du programme de spin-coating, de la température de recuit, de la nature de recuit et le dopage, sur les propriétés des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées par des méthodes variées : Le microscope électronique a balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) pour l'étude morphologique, la spectroscopie UV-Visible-PIR et l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques et enfin la méthode des quatre pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches. Nous avons, plus particulièrement, porté notre attention sur l'influence de la température de recuit et la concentration du dopant dans le film.

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO dopées montrent que la résistivité diminue avec l'augmentant de la température de recuit et la concentration des dopants dans la solution jusqu'à une valeur minimale de 4.18×10^{-3} avec une concentration de dopant de 2% et une température de recuit de 450°C. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al^{+3}, incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{+2} et l'augmentation de la taille des grains pendant le traitement thermique. La valeur la plus basse de la résistivité est obtenue avec l'agent de dopant $Al(NO_3)_3$ qui peut être due à la différence entre le comportement des solutions utilisées et de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur.

L'étude morphologique des films montre, à partir des images obtenues, que tous les films de ZnO dopés obtenus dépendent fortement de la température de recuit et de la concentration de dopant. D'autre part, l'analyse de ces derniers montre une augmentation de la taille des grains avec la température de recuit en raison du fait que les atomes des films sont obtenus plus d'énergie pour former le film.

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dopées sont aussi modifiées par le pourcentage de dopage et la température de recuit. La transmission de tous les films élaborés est supérieure à 90%, l'indice de réfraction et les coefficients distinctions diminuent avec le pourcentage de dopage et la température de recuit. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. La diminution avec le pourcentage de dopage suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO dopés Aluminium obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une croissance tridimensionnelle parallèle au substrat. D'autre part, l'analyse de ces pics a montré l'augmentation de la taille des grains avec la température de recuit et le pourcentage de dopage qui explique une augmentation de la cristallinité des films.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le sol-gel est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO :Al de bonne qualité caractérisée par la présence d'un pic assez intense dans leur spectre de transmission.

Au vu des résultats présentés tout au long du chapitre III, nous validons donc cette technique pour les dépôts de TCO.

Les couches minces de dioxyde de titane TiO_2, objet de notre étude, ont été préparées par spin coating de la méthode Sol-Gel. La solution de dépôt est de Ti $(OC_4H_9)_4$ dissous dans une solution le 2-methoxydethanol et les substrats sont en verre ITO et ZnO : Al. Pour étudier l'évolution des propriétés de ces couches minces nous avons analysé ces couches par la mesure des épaisseurs à l'aide de profilomètre, l'étude morphologique par MEB et MFA, pour étudié les propriétés optiques nous avons utilisé un Spectrophotométrie, l'étude structurale par la diffractions des rayons X.

Les épaisseurs des films déposé sur les substrats ITO et ZnO : Al sont de l'ordre de 80 a 90nm, l'analyse morphologique montre une différence de morphologies des films déposés sur les différentes substrats, les films déposés sur ITO sont plus lisses et moins rugueux et les grains sont plus larges par rapport a ceux obtenus par dépôts sur ZnO dopé Al

L'exploitation des spectres de transmission dans le domaine nous a permis de suivre l'évolution de certaines propriétés de TiO_2. Le film synthétisé est transparent de transmission variant de 75% à 99%, dans le cas de dépôt sur ITO et, de 86% a 99% dans le cas de dépôt sur ZnO dopé Al en utilisant les deux agents de dopant. Le gap optique et le coefficient d'absorption sont varient aussi avec le substrat de dépôt.

L'analyse par DRX montre que le substrat influe sur la nature cristalline et la taille des grains de TiO_2. Dans le cas de dépôt sur ITO, la structure de TiO_2 est polycristaline avec une bonne cristallinité et une orientation préférentielle selon l'axe-c (101), perpendiculaire à la surface de substrat et une taille des grains de l'ordre de 150 nm, pour le dépôt de TiO_2 sur ZnO dopé Al en utilisant $(AlNO_3)_3$ comme agent de dopant, la structure est polycristaline, une orientation tridimensionnelle et une taille des graines de l'ordre de 100nm, moins que la taille des grains obtenue lorsque le dépôt se fait sur ITO.