



Université Kasdi Merbah - Ouargla
Faculté des hydrocarbures de l'énergie
Renouvelable Et des sciences de la terre et de l'univers



Département des énergies renouvelables

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Energies Renouvelables

Filière : Génie mécanique

Présenté par :

HADJADJ LARBI

HADJADJ HOCINE

BEN KHELIFA TAHA

Thème

Synthèse de cellules solaires en Couches Minces à base de ZnO

Soutenu publiquement le :

Lundi 13/06/2022

Devant les jurys :

HADJADJ SADEK	MCA	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Président
NECIB HICHAM	MCB	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Examineur
GHARBI BRAHIM	MAA	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Rapporteur
TAABOUCHE ADEL	MCA	Université Kasdi Merbah - Ouargla	Co-Rapporteur

Année universitaire 2021 / 2022

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre créateur

Pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous les professeurs

Qui nous ont aidés tout au long de notre cursus universitaire

*En particulier notre encadreur Mr.: **Gharbi Brahim MAA** à l'université de **Kasdi Merbah Ouargla** pour ses conseils et l'aide qu'il nous a apportés.*

Nous voudrions aussi exprimer toute notre gratitude à :

***Dr : TAABOUCHE ADEL et Mlle, BERELLA MAROUA**, pour les orientations et les conseils.*

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail, et en particulier :

***Monsieur HADJADJ SADOK**, MCA à l'université de Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

***Monsieur NECIB HECHAM MCB** à l'université de Kasdi Merbah Ouargla d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nos derniers remerciements, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie cet humble travail:

Pour ceux qui m'ont couvert de tendresse depuis ma naissance.

Chère maman. A mon cher père, que Dieu lui fasse miséricorde.

Âmes sœurs tous mes amis;

A tous mes professeurs qui m'ont aidé à finir mon travail

A tous mes amis et collègues de la mise à niveau Master II;

Larbi Hadjadj

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes parents

A mes frères et sœurs

A Tous nos enseignants du département des énergies renouvelables

À tous mes amis

Taha Ben khelifa

Dédicace

Je dédie cet humble travail:

Pour ceux qui m'ont couvert de tendresse depuis ma naissance.

Chère maman. A mon cher père.

Âmes sœurs tous mes amis;

A tous mes professeurs qui m'ont aidé à finir mon travail

A tous mes amis et collègues de la mise à niveau Master II;

Hocine Hadjadj

Liste des figures

Figure.I. 1. Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO.....	5
Figure. I. 2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ : F de 1.14 µm d'épaisseur.....	10
Figure.I. 3. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et poudre (b).....	11
Figure.I. 4. Les phases de ZnO : (a) Rocksalt , (b) Zinc blende , (c) Wurtzite.....	12
Figure.I. 5. Représentation des bandes d'énergie de ZnO.....	13
Figure.I. 6. Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.....	14
Figure.I. 7. Structure cristalline de Cu ₂ O.....	16
Figure.II. 1. Modes de croissance (a) îlots ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski-Krastanov.....	21
Figure. II. 2. Méthodes générales pour déposer une couche mince.....	22
Figure.II. 3. Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	23
Figure.II. 4. Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz.....	25
Figure. III. 1. Les images des moyens utilisés pour le dépôt de nos films : le mélangeur magnétique, le dispositif de thermolyse, la balance.....	29
Figure.III. 2. Technique de spray pyrolyse.....	30
Figure.III. 3. Spectre de DRX les deux films ZC0, ZC10 et ZC20.....	32
Figure.III. 4. Spectres de transmission optique des échantillons de ZnO, ZC10%, ZC20%.....	34
Figure. III. 5. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.....	35
Figure.III. 6. Détermination du gap optique selon la méthode de Dérivait.....	36
Figure. III. 7. Courbe I=f(V) des contacts (bornes ab, bc, cd et da) le film ZnO.....	37
Figure.III. 8. Images MEB des couches minces ZnO (Spectres EDX de :ZnO).....	39
Figure.III. 9. Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).....	40
Figure.III. 10. Image AFM des films de ZnO et des composites ZnO/CuO.....	41

Liste des tableaux

Tableau. I. 1. Propriétés générales de ZnO.....	11
Tableau. I. 2. Propriétés cristallographiques de ZnO.....	13
Tableau. I. 3. Quelques propriétés électriques de ZnO.....	14
Tableau. I. 4. Quelques propriétés optiques de ZnO.....	15
Tableau. I. 5. Propriétés physiques de Cu ₂ O [49].....	16
Tableau. I. 6. Données cristallographiques de l'oxyde cuivreux.....	17
Tableau. III. 1; Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO, ZC10 et ZC20..	33
Tableau. III. 2. Valeurs du gap optique des échantillons ZnO, ZC10 et ZC20.....	36
Tableau. III. 3. Paramètres caractéristiques électriques des films ZnO.....	37

Table des matières

Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I Généralités sur les couches minces à base de zinc (ZnO).....	4
I.1.Introduction.....	4
I.1. Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	8
I.2. Les propriétés des TCO.....	9
I.2.1 Les propriétés optiques.....	9
I.2.2 Les propriétés électriques.....	10
I.2.3 Oxyde de zinc.....	10
I.2.4 Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO.....	11
I.2.4.1 Propriétés électroniques de ZnO.....	13
I.2.4.2 Propriétés optiques de ZnO.....	14
I. Méthodes générales de dépôt des couches minces.....	19
II.1 Définition d'une couche mince.....	19
II.2 Histoire du développement des couches minces.....	19
II.3 Étapes de formation et croissance d'une couche mince.....	20
II.4 Classification des modes de croissance.....	21
II.5 Techniques de déposition des couches minces.....	22
II.6 Technique de spray pyrolyse.....	23
II.6.1 Description de la méthode spray pyrolyse.....	23
II.6.2 Principe général du procédé spray.....	24
II.6.3 Mécanisme de déposition par spray pyrolyse.....	24
II.7 Avantages du procédé spray pyrolyse.....	25
II.8 La méthode sol-gel.....	26
II.1 Elaboration du matériau.....	28
II.2 Préparation des solutions.....	28
II.3 Préparation des substrats.....	29
II.4 Préparation des couches minces.....	29
Résultats et discussions.....	32
II.5 Introduction.....	32
II.6 Analyse par diffraction des rayons x (DRX).....	32
II.7 Qualité cristalline des films minces.....	32

II.8 Les paramètres structuraux des films minces.....	33
II.9 Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	34
II.10 Détermination du gap optique.....	35
II.11 Caractérisation par Effet Hall.....	36
II.12 Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines).....	37
II.13 Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX.....	39
II.14 Analyse par AFM.....	40
Conclusion générale.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	48

Liste des symboles

Transparents ConducteurOxyde	TCO
Oxyde de zinc	ZnO
(Physical VaporDeposition) Dépôt Physique en phase vapeur	PVD
(Chemical VaporDeposition) Dépôt chimique en phase vapeur	CVD
Epitaxial par Jets Moléculaires	EJM
Ultra-High-Vacuum	UHV
Spectroscopie de photoélectrons	XPS
Le CVD à pression atmosphérique	AP-CVD
Le CVD à basse pression	LP-CVD
Oxyde d'indium-étain	ITO
Dioxyde d'étain	SnO ₂
hexagonal compact	HC
Structure cubique à face centre	C.F.C
La boratoire de Composants Actifs et Matériaux	LCAM
Diffraction de Rayons X	DRX
Ultra violet visible	UV-VIS
Microscopie optique	MO
Oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃
Monoéthanolamine	MEA
Energie de gap (gap optique)	E _g
L'énergie d'un photon	h _v

Liste des équations

Equation	Titre
$m = C.V.M$	Masse molaire
$N = \frac{X}{100} \times \frac{N_{ZnO}}{M_{ZnO}} \times M_{CuO}$	Le pourcentage de cuivre ajouté.
$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \text{III.}$	Taille des cristalline D(nm).
$C = \frac{\lambda}{\sin\theta}$	Paramètre de la maille c(A°)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de matériaux en couches minces est d'une grande importance dans une large gamme d'applications. En particulier, les matériaux produits en couches minces ont des propriétés physico-chimiques différentes des matériaux massifs à bien des égards. Par exemple, des couches minces d'oxyde de zinc peuvent être utilisées comme capteurs chimiques très sensibles pour détecter des gaz, des gaz oxydants ou réducteurs[1, 2].

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont des matériaux supérieurs dans de nombreux domaines. Leur double propriété en lumière visible, la présence de conductivité électrique et de transparence, en font des candidats idéaux pour les applications optoélectroniques, photovoltaïques ou électrochromes du vitrage[3].

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de type II-VI appartenant à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO) à conductivité naturelle de type n. Les propriétés fondamentales du ZnO sont sa large bande interdite directe (3,27 eV) et sa haute énergie de liaison des excitons (60 meV) à température ambiante.[4]Beaucoup plus élevé que certains matériaux courants tels que le ZnSe (20 meV) et le GaN (21 meV)[5].

La non-toxicité et l'abondance de ZnO dans la nature en font un candidat idéal pour une utilisation en tant que contact électrique transparent dans les cellules solaires à couche mince. Le rôle principal de cette couche est d'agir comme une fenêtre optique et d'éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et les contacts de la cellule. Le dopage de ZnO avec des éléments appropriés peut améliorer ses propriétés physico-chimiques et accélérer sa concurrence pour des applications pratiques. En particulier, le dopage de ZnO avec du chrome a considérablement modifié ses propriétés optiques.

Le but de notre étude était de préparer et de caractériser des couches minces à base de ZnO pur et de Cu dopé par procédé de pyrolyse par pulvérisation, plus précisément par trempage, afin d'étudier leurs propriétés optiques, structurales et électriques.

Notre profil est structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre nous avons présenté des généralités sur les couches minces et sur l'oxyde de zinc, avec une étude bibliographique sur leurs propriétés et leurs applications ;
- Dans le chapitre 2, nous décrivons la méthode de pyrolyse par pulvérisation utilisée pour déposer des couches minces de ZnO et différentes techniques pour caractériser ces couches ;
- Le chapitre 3 synthétise les différents résultats obtenus lors de la caractérisation des couches minces de ZnO produites par spray pyrolyse.

Généralités sur les couches minces à base de zinc (ZnO)

I Généralités sur les couches minces à base de zinc (ZnO)

I.1. Introduction

Dans le contexte économique, social et environnemental mondial actuel, le développement d'alternatives durables aux énergies fossiles est plus que jamais d'actualité. Celles-ci représentent encore aujourd'hui plus de 80 % de la production mondiale d'énergie, et leur consommation ne cesse de croître avec l'émergence des pays en développement. Ces ressources étant limitées, leur raréfaction provoquera une augmentation importante de leur prix.

De plus leur influence néfaste sur l'environnement incite la communauté internationale à se tourner vers d'autres sources d'énergie. Suite à la ratification du protocole de Kyoto, de nombreux pays se sont tournés dans ce sens et ont intensifié la recherche et le développement d'énergies alternatives, n'émettant pas de CO₂.

Avec 1,56.10¹⁸ kWh/an, l'énergie solaire arrivant sur terre représente environ 7000 fois la consommation mondiale d'énergie (environ 1,1.10¹⁴ kWh/an) et l'énergie photovoltaïque apparaît comme une source d'énergie propre et inépuisable. Le marché du photovoltaïque connaît un développement fulgurant depuis 2003, avec un taux d'accroissement de 40 % jusqu'à 2009 et 135 % en 2010, permettant d'atteindre une puissance installée égale à 40 GW [6]. Cette augmentation est fortement soutenue en Algérie, qui s'est fixée l'objectif ambitieux de porter à 40 % sa production d'énergies renouvelables d'ici 2030 dont le solaire représentera 37% du mix énergétique [7].

L'utilisation de l'énergie solaire en Algérie est justifiée par les facteurs suivants :

- La situation géographique favorable ;
- Le nombre important de jours d'ensoleillement dans l'année ;
- L'existence de localités isolées, difficiles à atteindre particulièrement dans les désertiques qui constitue la plus grande superficie.

Le marché du photovoltaïque est dominé par les technologies à base de silicium cristallin. En 2012, elles représentent 90% de la part du marché [8]. On distingue deux grandes familles de cellules selon la nature de la plaquette de silicium, mono cristalline (m-Si) ou polycristalline (p-Si), pour lesquels les rendements records sont égaux à 25 et 20.4 %, respectivement [9]. Les modules classiques ont un rendement moyen de l'ordre de 15%. Ces technologies éprouvées ont un coût de fabrication en constante diminution. Certains matériaux semi-conducteurs peuvent se substituer au silicium, et ne nécessitent que quelques microns d'épaisseur (contre 200 μm environ pour le

silicium) pour absorber tous les photons de la lumière incidente. Des techniques de synthèse moins énergivores peuvent également être utilisées, ce qui permet une diminution substantielle des coûts de production comparé au silicium cristallin.

Au cours des dernières années, les technologies en couches minces ont connu une croissance rapide et ont réalisé d'importantes avancées technologiques, cimentant sa place dans le marché du solaire. En 2012, les films minces ont représenté environ 20% du marché mondial du PV (28.4 GW). Dans son étude de « Perspectives du marché mondial » de l'année 2013, l'Association européenne de l'industrie photovoltaïque (EPIA) estime que la capacité cumulée du photovoltaïque dans le monde a atteint 102 GW. Avec environ 11 GW installés à travers le monde, les technologies en couches minces représentent plus de 10% de la capacité cumulée mondiale de la photo voltaïque [10].

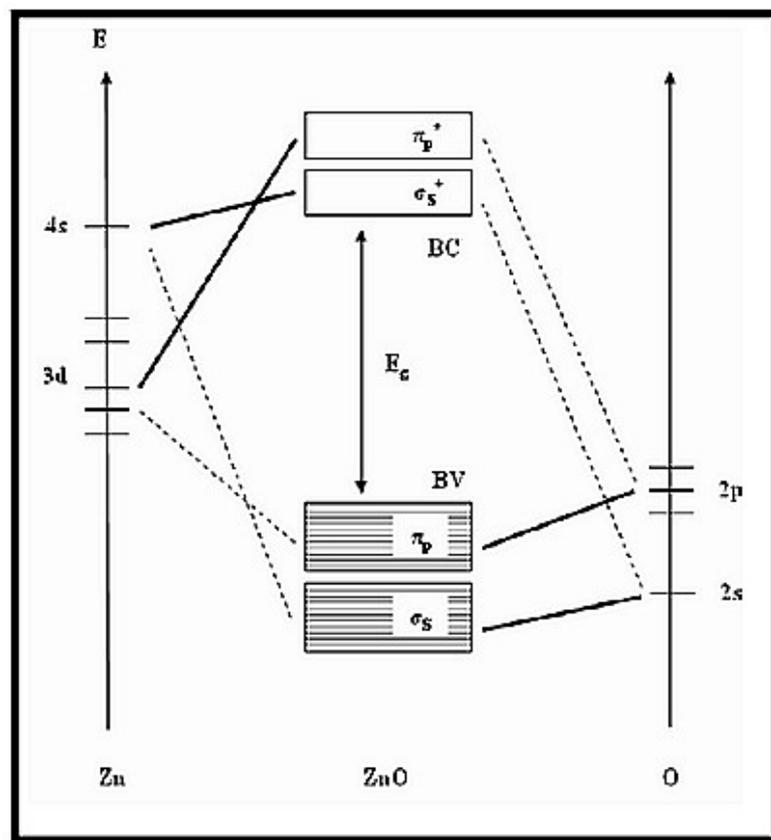


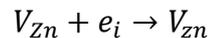
Figure.I. 1. Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium SiO_2 est isolant comme d'ailleurs l'oxyde de germanium GeO_2 . [11] L'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb PbO_2 a un comportement métallique.

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques possédant tous leurs propres propriétés. Ainsi, l'oxyde de vanadium possède une transition métal – semi-conducteur dépendant de la température. A une température de 68°C, le matériau change de structure et son comportement passe de semi-conducteur à métallique [12]. L'oxyde de titane, quant à lui, a une surface photo catalytique réagissant au rayonnement UV. Une application possible est la décontamination d'une surface propre qui tue toute bactérie à son contact sous illumination UV. De nombreuses recherches actuelles tentent, grâce à des dopants tels que le bore ou le vanadium, de ramener son activité photo catalytique dans le domaine du visible.

De nombreux autres matériaux sont étudiés tels que des oxydes ternaires Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , $MgIn_2O_4$ et $GaInO_3$ présentant des structures particulières telles que la structure de la fossile.

Afin d'illustrer les différents phénomènes mis en jeu au sein de tous ces matériaux, les notations de Kröger et Vink ont été utilisées dans ce manuscrit. Ces conventions décrivent les charges électriques et les positions de défauts présentes dans le réseau d'un cristal. La notation d'un élément M avec une charge C dans un site S se note M_C^S : Le M représente l'élément mis en jeu mais peut être aussi une vacance notée V, un électron ou un trou. Le C représente la charge avec M' pour une charge négative, M^\bullet pour une charge positive et M^x pour une charge neutre. Le S représente l'emplacement de l'élément, par exemple i, pour une position interstitielle. Les défauts intrinsèques et extrinsèques peuvent être écrits grâce à cette notation comme la capture d'un électron libre par une lacune de zinc :



Avant de décrire en détail les propriétés optiques et électriques des TCO, des solutions alternatives à l'utilisation de ces matériaux sont possibles. Des films de métaux extrêmement fins inférieurs à 10 nm, peuvent jouer le rôle de matériaux transparents et conducteurs.

En effet, des couches d'or, d'argent ou de cuivre peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh et al. Dans leurs travaux. Dans le cas de cellules solaires organiques, des recherches sont également poursuivies pour trouver un remplaçant organique, conducteur et transparent [13].

A. Dopage n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels qu'Al, Ga, In et autre. Il en est de même pour l'oxyde SnO₂ avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [14].

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO[15].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore ou encore au lithium.

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage[16].

Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N, ZnO:Al-N, SnO₂:Sb [17].

L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des TCO à structure delafossite comme CuAlO₂, une découverte de l'équiped'Hosono[18].

I.1. Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g .

Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide.

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, i.e. sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à large gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène. La méthode CLOA (Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons πp liantes et πp^* anti liantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à πp formant le haut de la bande de valence (BC).

De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment les orbitales σs liantes et σs^* anti liantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σs^* créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la figure I.9 pour la formation de ZnO où l'écart entre σs et σs^* forme le gap E_g . Pour résumer, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement

composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M.

Cette notion a été utilisée pour illustrer la possibilité de grande mobilité dans ces mêmes matériaux mais sous forme amorphe. H. Hosono a démontré la possibilité d'une forte mobilité dans les TCO amorphes. Le semi-conducteur transparent $\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ sous forme amorphe présente une grande mobilité d'environ $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, comparé à un matériau amorphe plus commun a-Si : H ayant une mobilité de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$. Grâce à cette découverte le dépôt de TCO à basse température sans cristallisation est possible.

I.2. Les propriétés des TCO

I.2.1 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $\text{SnO}_2 : \text{F}$, est représenté à la figure I.4 par une courbe noire [19]. Ces courbes sont tirées des travaux Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [20].

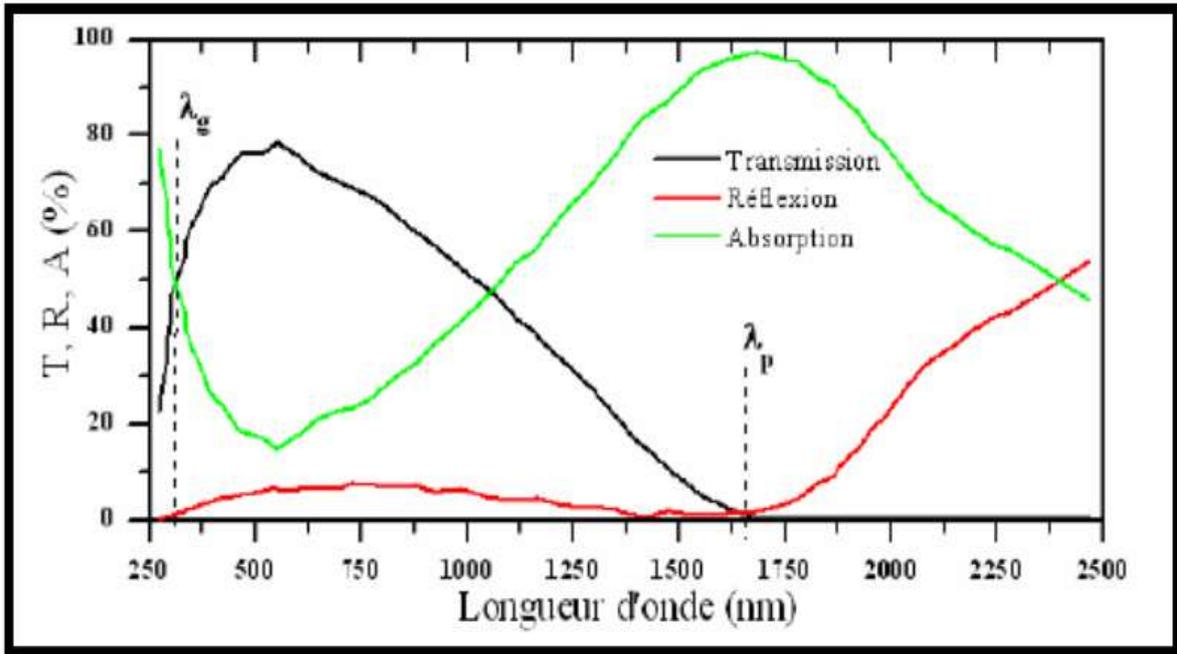


Figure. I. 2.Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur.

I.2.2 Les propriétés électriques

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées VO apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [19, 20]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :

$\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [19, 20]. De plus, des études menées par l'équipe d'A. ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO₂. Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i. Son niveau est plus proche de BC que le niveau de VO [21].

I.2.3 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (Fig.I.3.) est un oxyde de métaux de transition très important, est appelé par le nom «Zincite» avec une structure de réseau hexagonale HCP. Il se présente sous forme d'une

poudre blanche, floconneuse, jaunissant à la chaleur Il a été classé comme un semi-conducteur du group (II-VI) et de type- n.

Ily'a de nombreuses propriétés a fait de lui un semi-conducteur comme des propriétés (magnétiques, optiques, électroniques et chimiques ... etc.) qui permettent d'utiliser dans diverses applications, très prometteur pour les applications en opto-électronique dans le domaine UV visible[22].



Figure.I. 3. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle(a) et poudre(b)

Les propriétés générales de ZnO montré dans le tableau I.1.

Tableau. I. 1. Propriétés générales de ZnO

Propriétés	Valeur
Masse molaire(g/mol)	81.37
Solubilité dans l'eau(mg/L)	Soluble
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation à 298k	-348.3
Entropie S ₀ (JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	43.6
Capacité calorique C _p (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	40.3 -44.7 à 300K ou 50.6 à 800K
Conductivité thermique(Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	0.54

I.2.4 Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc est composé d'atomes d'oxygène et de zinc de formule ZnO. L'oxyde de zinc possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Blende, la phase Rocksalt et la phase Wurtzite(Figure I.4). On s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite.

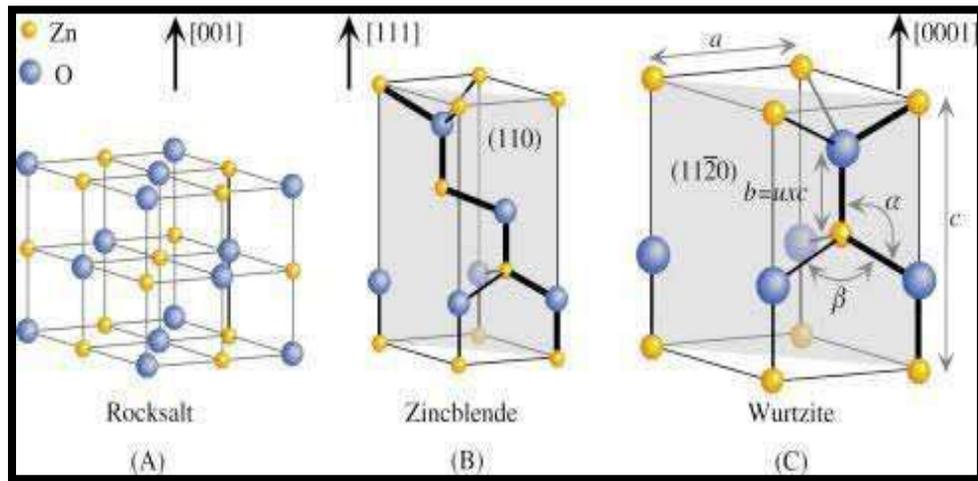


Figure.I. 4. Les phases de ZnO : (a) Rocksalt , (b) Zinc blende , (c) Wurtzite

Dans des conditions ambiantes, la structure de Wurtzite est la plus stable thermodynamique (FigI.4). La structure de Wurtzite peut être transformée en structure de sel de roche sous pression élevée. Toutefois, sous la décompression, le sel de roche ne revient pas à la structure de Wurtzite à la température ambiante, uniquement à des températures élevées.

La structure de Wurtzite appartient au groupe d'espace P6mc. Avec des constantes de cellules d'unité :

$$c= 3.249\text{Å} \text{ etc}=5,207\text{Å}, \text{où } \alpha =\beta=90^\circ \text{ et } \gamma=120^\circ [23]$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène dans les coins d'un tétraèdre et inversement, adoptant une structure de paquet fermée hexagonale. Les rayons ioniques pour Zn²⁺ et O²⁻ sont : R (Zn²⁺) = 0.74Å; R (O²⁻) = 1.24Å.

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont [23]

$$\text{Zn}^{2+} : (0,0,0) ; (1/3,2/3,1/2).$$

$$\text{O}_2 : (0,0,3/8) ; (1/3,2/3,7/8).$$

Il existe une relation entre le rapport (c /a) et le paramètre u en ce que lorsque le rapport (c /a) diminue, le paramètre u augmente de manière.

u= 0.375 dans une structure de Wurtzite en hexagonale idéale. Est défini comme la longueur de liaison Zn-O parallèle à l'axe C qui est égal à :

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

a, c: Paramètres cristallins.

Tableau. I. 2. Propriétés cristallographiques de ZnO.

Propriété	Valeur
Paramètre cristallin(Å)	a=3.24 c=5.20
Groupe d'espace	P6mc
Coordination(z)	2
Densité volumique(g/cm ³)	5.7

I.2.4.1 Propriétés électroniques de ZnO

ZnO est considéré comme un semi-conducteur le plus approprié parmi tous les membres de sa famille pour les UV-Visible à la température ambiante. L'aspect le plus important de la structure de la bande de ZnO est qu'il a un écart de gap direct. Ces états remplissant appelés la bande de valence et l'énergie au sommet des états vides au-dessus de l'écart ont appelés la bande de conduction.

Pour ZnO le bord de bande conduction dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k = 0$), le point γ , qui est également la valeur K de la bande valence. Étant donné que pour ZnO, la bande de valence et les bords de bande conduction se produisent sur les mêmes valeurs K, le matériau est appelé semi-conducteur de gap directesix bandes de valence peuvent être observées entre -6 et 0 eV. Ces six bandes de valence correspondent à l'orbitale 2p de l'oxygène qui contribue à la structure de la bande (Figure I.3)[24].

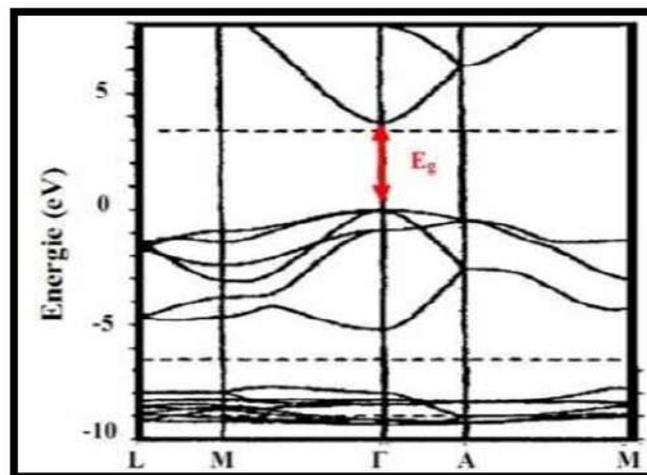


Figure.I. 5. Représentation des bandes d'énergie de ZnO

Les configurations électroniques de zinc et de l'oxygène sont : Zn: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d¹⁰

O: 1s²2s²2p⁴

La réaction (6) montre la formation de ZnO stœchiométrique :

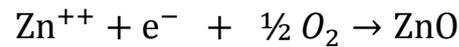


Tableau. I. 3. Quelques propriétés électriques de ZnO

Propriété	Valeur
Conductivité $\sigma(\Omega\text{cm})$	$-1 > 10^3$
Résistivité $\rho (\Omega \text{ cm})$	$10^5 - 10^{-3}$
Mobilité $\mu (\text{cm}^2/\text{V.s})$	$10 - 10^2$
Densités électronique $N (\text{cm}^{-3})$	$10^{18} - 10^{20}$
Energie $E_g (\text{eV})$	3.2---3.3
Constante diélectrique	$\epsilon_{11}=8.332, \epsilon_{33}=8.84$

I.2.4.2 Propriétés optiques de ZnO

ZnO est un matériau transparent ayant un gap direct, possédant une large bande interdite d'environ de 3,37 eV sous forme massif à température ambiante.

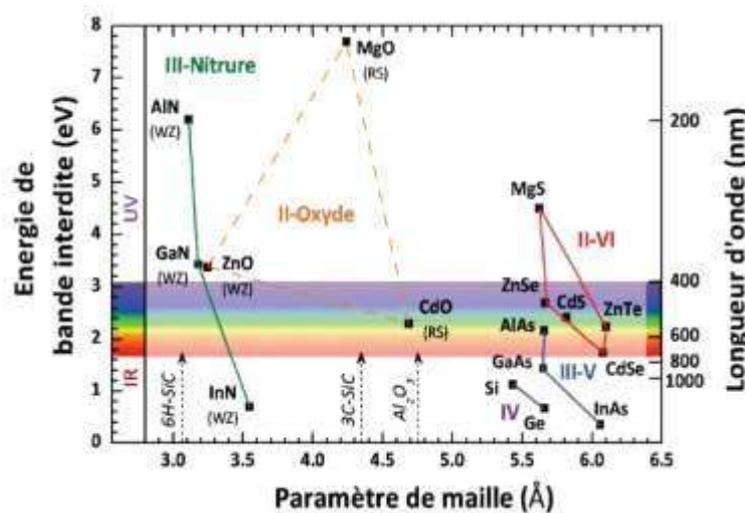


Figure.I. 6. Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille

Une autre propriété importante d'oxyde de zinc est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline il est sa forte transmittance, le ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Sous forme de couche mince les propriétés optiques d'oxyde de zinc dépendent des conditions de préparations, la méthode de dépôt utilisée. Le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, le type et la concentration du

dopant, et le type du substrat utilise. L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [25].

Tableau. I. 4. Quelques propriétés optiques de ZnO

Propriétés	Valeur
Transmittance(%)	>90%
Coefficient d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$	10^4
Indice de réfraction	1.90 et 2.20 [14]
Energie de liaison d'excitation(meV)	60

I.3 Oxydes de cuivre

Par miles oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre a attiré plus d'attention en raison de ses propriétés uniques [25]. L'oxyde de cuivre possède deux phases stables thermodynamiquement. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O ; la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique (CuO ; la ténorite à l'état naturel) [26]. CuO a été la première substance connue, avec le sélénium(Se), à se comporter comme un semi-conducteur [27].

Notons qu'il y a également un troisième oxyde de cuivre qui correspond à une valence mixte de cuivre CuI/CuII [27]. Il est métastable et est donc très peu observé. On observe une modification structurale quand le cuivre s'oxyde en Cu_2O ; l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une augmentation de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut engendrer des porosités ou des défauts dans la micro structure des matériaux[28]. Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200°C. La phase cubique obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [28]

Cependant ; ces deux oxydes de cuivre diffèrent dans leurs couleurs, leurs structures cristallines et leurs propriétés physiques. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être fortement exploitées dans plusieurs domaines pratiques : les cellules solaires. Les batteries, les supraconducteurs. Les systèmes de stockage magnétiques. Les capteurs de gaz, la catalyse, les revêtements électrochromes et les matériaux diélectriques pour micro-ondes[29-31].

I.4 Propriétés de l'oxyde cuivreux(Cu₂O)

I.4.1 Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux (Cu₂O) a une structure cubique assez simple (Tableau I.5). Il peut-être décrit comme une cellule cubique avec un paramètre de réseau $a = 0,427 \text{ nm}$, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu₄O au centre[32].

Tableau. I. 5. Propriétés physiques de Cu₂O

Densité	6,10g/cm ³
Masse moléculaire	143,092g/mol
Paramètre de maille	4,27Å
Point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'électron à labande de conduction	0,98me
Masse de trou dans la bande de valence	0,58me
Longueur de la liaison Cu-O	1,85 Å
Longueur de la liaison O-O	3,68Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3,02Å
Largeur de la bande interdite(E _g)	2,09ev

I.4.2 Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupé d'espace Pn3m Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent entre de la moitié des cubes d'arête $a\sqrt{2}$ (Figure I.7).

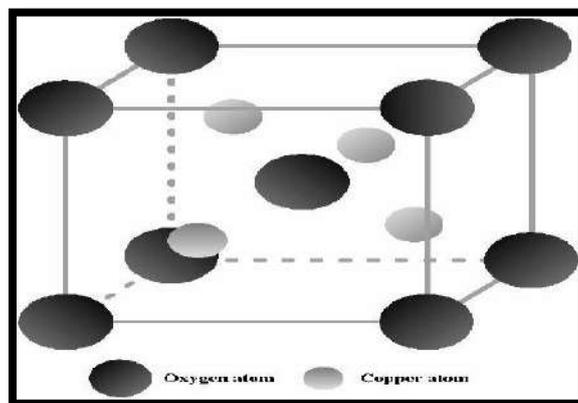


Figure.I. 7. Structure cristalline de Cu₂O

La structure est fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique). La figure I.6 montre les ions Cu qui se situent sur la maille conventionnelle CFC à la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et les ions oxygène sur la maille CC à la position $(3/4, 3/4, 3/4)$.

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O₂ comme dans la delafossite CuFeO_2 . Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le Tableau I.3.

Tableau. I. 6. Donnée cristallographiques de l'oxyde cuivreux

	Cu_2O
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille(Å)	A=4,296
Volume(Å ³)	77,83
Volume molaire(cm ³ .mol ⁻¹)	23,44
Masse volumique(g.cm ⁻³)	6,106
Z	2

Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie de.

I.4.3 Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été largement étudiées. Cet oxyde, soit en état massif ou sous forme de couche mince, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite (E_g) de l'ordre de ~ 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence ; à la température ambiante, de lacunes de cuivre. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y}O .

I.5 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 photo générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration nV : 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 nV dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut sebrunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans[33-36].

Chapitre II
Méthodes
générales de
dépôt des
couches minces

I. Méthodes générales de dépôt des couches minces

II.1 Définition d'une couche mince

Par définition une couche dite mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'une des dimensions géométriques (épaisseur) est très faible, de quelques dizaines de 10^{-9} à quelques 10^{-6} , ce qui confère à la couche la quasi bi dimensionnalité, entraînant une modification de la majorité des propriétés physiques[37, 38].

C'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[39].

II.2 Histoire du développement des couches minces

L'échangeur deLa technologie des couches minces est à la fois l'un des arts les plus anciens et l'une des sciences les plus récentes[40].

L'implication de films minces remonte aux âges métalliques de l'antiquité. Considérez l'ancien art de battre l'or, pratiqué de façon continue depuis au moins quatre millénaires. La grande malléabilité de l'or lui permet d'être martelée dans une feuille d'une finesse extraordinaire, tandis que sa beauté et sa résistance à la dégradation chimique ont permis son utilisation à des fins d'ornement et de protection durables[41].

La nanotechnologie, en tant que concept, a été lancée par Richard Feynman lors d'une réunion de la « American Physical Society » en 1959. Le terme « nanotechnologie » a été utilisé pour la première fois et défini par NorioTaniguchi de l'Université des Sciences de Tokyo dans un document datant de 1974. Il a déclaré: «La nanotechnologie» comprend principalement le traitement, la séparation, la consolidation et la déformation de matériaux par un atome ou une molécule[2].

Dans les années 1980, Eric Drexler a souligné l'importance technologique des phénomènes et des matériaux à l'échelle nanométrique.

Dans le même temps, de nouvelles techniques expérimentales ont été inventées, ce qui a considérablement stimulé les nanotechnologies. L'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 par Gerd Benning et Heinrich Rohrer .

Lauréats du prix Nobel de Physique en 1986, et de la microscopie à force atomique (AFM) en 1986 par Calvin F. Quate et Christopher Gerber ont eu un impact très important dans le développement de la nanotechnologie et des nanosciences. En général, ces techniques permettaient non seulement.

L'observation de nano-objets, mais aussi des manipulations précises d'atomes et de molécules uniques. La microscopie électronique à transition (MET) et la microscopie électronique à balayage (SEM) sont utilisées pour l'observation des nanomatériaux. Le prix Nobel de Physique a été attribué à Ernst Ruska en 1986, plus de 50 ans après la construction de son premier microscope électronique en 1928 et de première observation avec une résolution supérieure à celle du microscope optique en 1933. Depuis ces dernières années, la méthode[42]

« Descendante top-down » constitue le socle de la nanotechnologie

II.3 Étapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi[43]:

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur ;
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film) ;
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans l'orientation et la structure cristalline de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces dépend en grande partie des paramètres suivants :

- Nature de la technique de dépôt.
- Accord de paramètres de maille entre film et substrat.
- Qualité du substrat.
- Température de dépôt.
- Composition chimique.

II.4 Classification des modes de croissance

La croissance de couches minces sur un substrat est classée en trois modes schématiquement illustrés sur la Figure II.1 (a, b, c)[44, 45] :

a) *La croissance en îlots (mode Vollmer-Weber) :*

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (Figure I.13.a). Cette croissance aura lieu lorsqu'elles atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants[46].

b) *La croissance en couches (mode Franck-VanderMerwe) :*

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (Figure II.1 .b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche[46].

c) *La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :*

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (Figure II.1 .c)[46] .

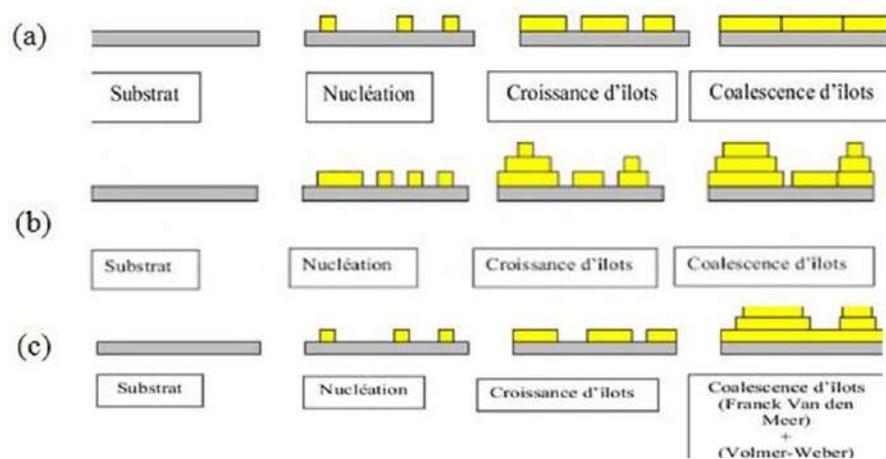


Figure.II. 1. Modes de croissance (a) îlots ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski-Krastanov

II.5 Techniques de dépôt des couches minces

L'élaboration de films minces est une étape très importante car les propriétés des films obtenus dépendent de la méthode de dépôt. Il est donc important de choisir la méthode de préparation la plus adéquate à l'application souhaitée et de contrôler autant que possible les paramètres et les conditions d'élaboration.

On distingue deux grandes familles de méthodes d'élaboration : les méthodes physiques et les méthodes chimiques (Figure II.2). Généralement, les méthodes physiques offrent des films de haute qualité qui requièrent des dépenses élevées. Les techniques chimiques sont plus simples, plus faciles et moins coûteuses, et elles sont également bien développées durant ces dernières décennies[47].

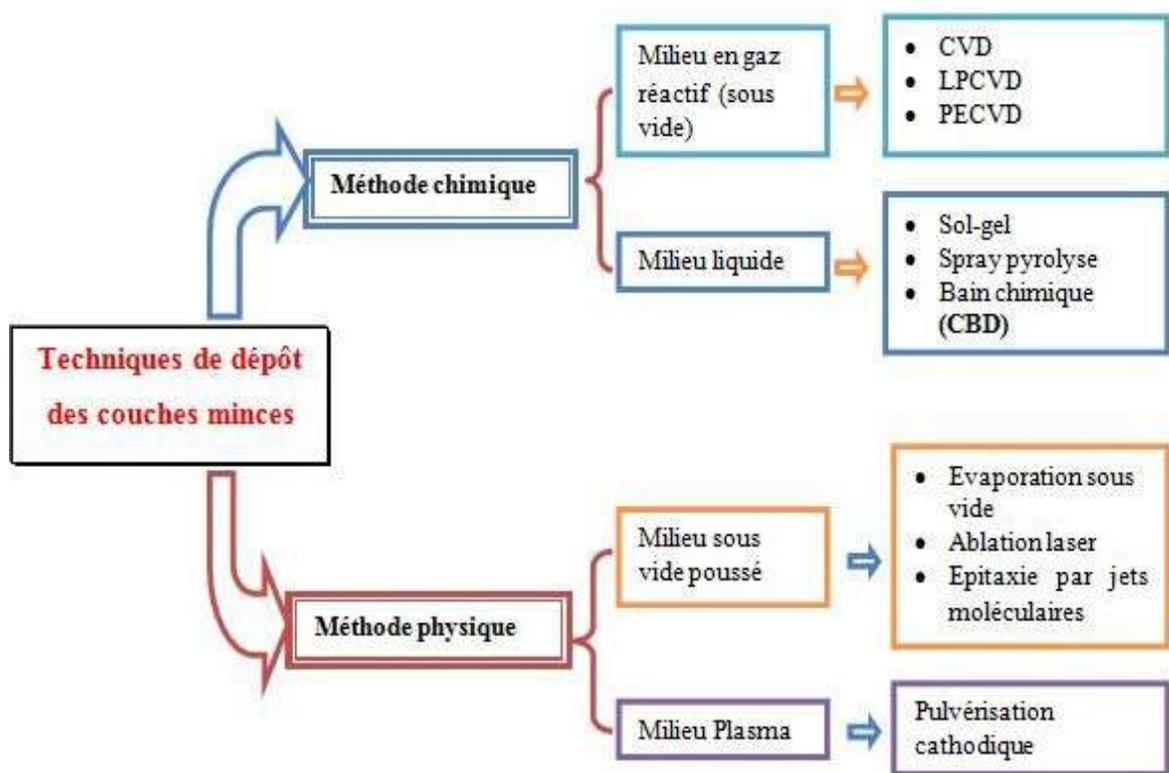


Figure. II. 2. Méthodes générales pour déposer une couche mince

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux méthodes chimiques pour déposer nos couches : la méthode spray pyrolyse et la méthode sol-gel (trempage- tirage). Ces deux techniques sont très prometteuses en raison des avantages qu'elles offrent. Dans ce qui suit, nous allons présenter une description détaillée de chacune de ces deux méthodes.

II.6 Technique de spray pyrolyse

II.6.1 Description de la méthode spray pyrolyse

La méthode spray pyrolyse a été utilisée pour la première fois en 1966 par les chercheurs R. R. Chamberlin et J. S. Skarman pour déposer des films de sulfure de cadmium (CdS) destinés aux cellules solaires[48]. En raison de ses caractéristiques spécifiques, cette technique a gagné en notoriété dans l'élaboration de films minces.

Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt, le spray pyrolyse est une technique très simple, elle ne nécessite pas de produits chimiques de haute qualité et a la capacité de produire des films sur de grandes surfaces. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films minces et épais, denses et poreux, ainsi que des multicouches.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution renfermant le précurseur, un élément chauffant du substrat et un régulateur de température. La technique de spray pyrolyse est utilisée couramment avec des atomiseurs ultrasoniques. Les fréquences ultrasoniques d'un atomiseur ultrasonique produisent les ondes courtes indispensables pour obtenir une atomisation fine. Le dépôt de couches minces par cette méthode chimique se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel métallique sur un substrat préchauffé (Figure II.3). Les gouttelettes arrivant sur le substrat[49]

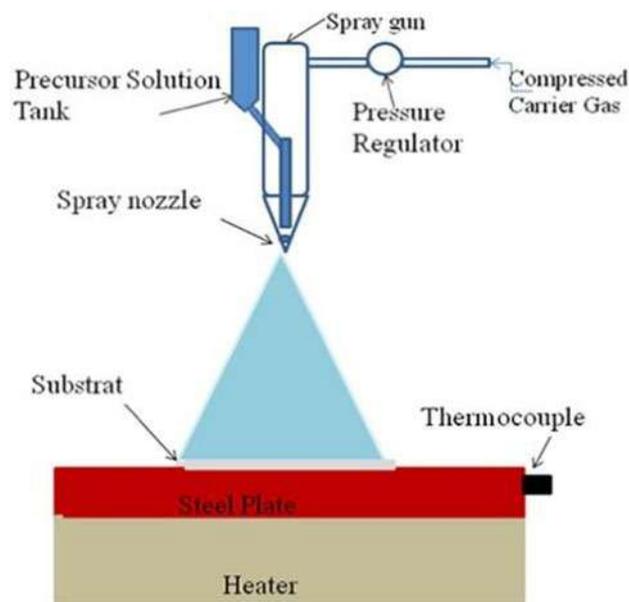


Figure.II. 3. Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

II.6.2 Principe général du procédé spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou Par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyses » peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec ;
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse[50].

II.6.3 Mécanisme de déposition par spray pyrolyse

Le dépôt de couches minces par la méthode spray pyrolyse peut être réalisé en trois étapes principales :

- Atomisation de la solution du précurseur ;
- Transport de l'aérosol résultant ;
- Décomposition contrôlée du précurseur sur le substrat.

Lors de la troisième étape, de nombreux processus se produisent simultanément lorsqu'une gouttelette frappe la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, étalement de la gouttelette et décomposition du sel. Ont proposé les processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes lorsque la température du substrat augmente :

Processus I : à des températures plus basses, les projections directes des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.

Processus II : à des températures plus élevées, le solvant s'évapore complètement pendant le transport et avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat, et le précipité sec frappe le substrat où il se décompose.

Processus III : à des températures encore plus élevées, le solvant s'évapore également lorsque la gouttelette s'approche du substrat, et à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (passage direct de l'état solide à l'état gazeux). Ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.[51]

Processus IV : Aux températures les plus élevées, le précurseur (le composé métallique) se vaporise avant d'atteindre le substrat et par conséquent, les particules solides se forment après la réaction chimique en phase vapeur.

La figure II.4 permet de schématiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse sont de type I ou II, et dans notre cas, les films minces de l'oxyde CuO sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe 480°C suivant le processus de type I[51].

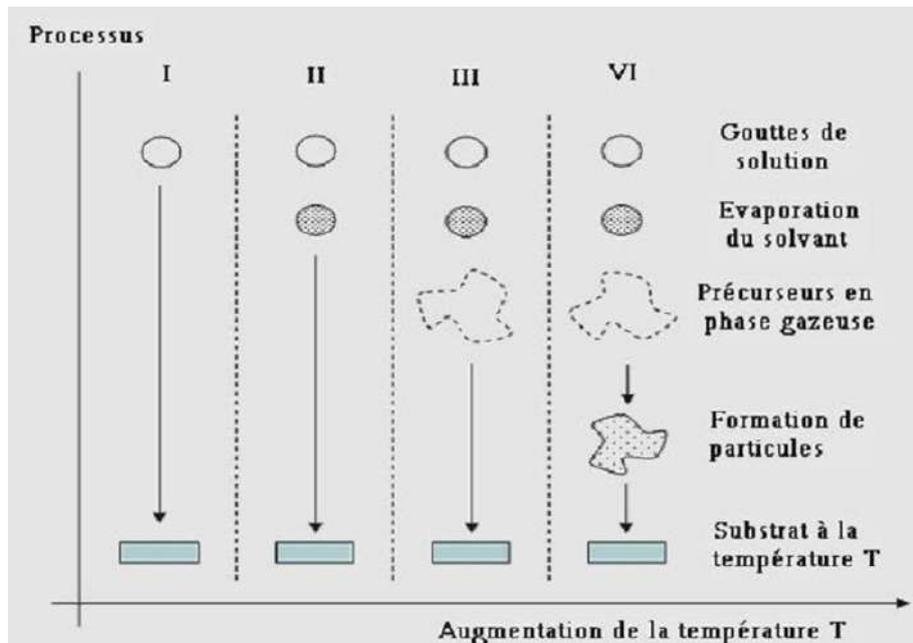


Figure.II. 4. Processus de décomposition de la solution précursaire avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz

II.7 Avantages du procédé spray pyrolyse

Le choix de cette technique pour élaborer des couches minces est motivé pour les raisons suivantes :

- Possibilité de déposer une large gamme de matériaux ;
- Technique simple consistant à ajouter le précurseur par la voie d'un spray ;
- Un vaste choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, et ainsi la solution pourra être atomisée ;
- Elle ne requiert pas de cibles et / ou de substrats de haute qualité, ni de vide / atmosphère inerte, contrairement aux autres méthodes de dépôt en phase vapeur ;
- Le taux de croissance est élevé puisque le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;

- Elle constitue un moyen facile pour doper des films avec pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel rapport en les ajoutant aisément sous une forme soluble à la solution de pulvérisation ;
- Possibilité de former des couches minces sur des matériaux moins robustes, fonctionnant à des températures raisonnables.[52]

II.8 La méthode sol-gel

- La méthode sol-gel a été utilisée aussi dans ce travail pour déposer des couches minces d'oxydes à base de TiO_2 . La méthode sol-gel est simple, permet de fabriquer des couches de bonne qualité et elle a l'avantage d'être de moindre coût de revient. Il est donc utile et opportun de décrire cette technique.
- Description de la méthode sol-gel ;
- L'appellation «sol-gel » est une contraction des termes « solution-gélification » ;
- La méthode sol-gel est une technique permettant la synthèse, à partir de précurseurs en solution, de couches minces de différents types de matériaux tels que les céramiques, les verres et les composés hybrides organo-minéraux ;
- Cette méthode est mise en œuvre dans les conditions de la chimie douce avec des températures nettement inférieures à celles requises dans les autres techniques de synthèse classiques. Ces conditions donnent habituellement la possibilité d'associer et de coupler des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux ;
- Possédant de nouvelles propriétés. Ce procédé peut être utilisé dans divers domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais il trouve son application principale dans la réalisation de dépôts en couches minces.
- La première polymérisation sol-gel est "la conversion sur verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide" réalisée en 1845 par Ebelmen. Cependant, le début d'obtention de la polymérisation sol-gel a eu lieu dans les années 1930 avec l'utilisation pour la première fois d'un procédé sol-gel pour la fabrication de récipients en verre et de miroirs par la société allemande Schott Glaswerke. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.[53]

II.8.1 Principe de la méthode sol-gel

- Le principe du procédé sol-gel est basé sur l'utilisation de réactions successives d'hydrolyse-condensation, à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alkoxy des métalliques, tels que les alkoxy des de silicium, zirconium, aluminium,

titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être adaptés selon leurs applications.

- Avant d'obtenir l'état de gel, le système est à l'état liquide : il consiste en un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules et ; en fonction du degré d'avancement de la réaction de
- Polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés se forment. La dispersion stable des particules colloïdales dans un liquide est appelée "sol". La taille des particules solides doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas dépassées par la gravitation.
- Le gel est composé d'un réseau d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau lui conférant un caractère rigide et indéformable (un gel peut avoir un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (3D) de liaisons de Van der Waals. Le temps requis pour que le "sol" se transforme en "gel" est appelé le temps de congélation (ou point de congélation)[53].

A. Le précurseur

- Le précurseur constituant "le sol" est un réactif chimique qui permet de déclencher la réaction. Il s'agit souvent de :
- Un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ;
- Un sel métallique.

Il existe deux types de précurseur de synthèse sol-gel qui sont :

- a. **Les précurseurs inorganiques ou colloïdaux** : obtenus à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, et c'est la raison pour laquelle elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- b. **Les précurseurs métallo-organiques ou polymériques** : obtenus à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Par la voie aqueuse, on peut obtenir des gels composés de particules appelées hydrogels, dont la forme est généralement relativement connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde

hydraté : MO_x, nH_2O . La réaction sol-gel se fait en deux étapes : la synthèse du "sol" puis la formation du "gel".

✚ La synthèse du « sol » :

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [54].

Réaction d'hydrolyse :



✚ La formation du « gel »

Le gel c'est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aqua-gel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

Réactions de condensation-polymérisation :



II.1 Elaboration du matériau

II.2 Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé une solution à base de zinc et de cuivre, obtenue à partir des sources suivantes :

Acétate de zinc $[Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O]$.

Acétate de cuivre $Cu_2(CH_3COO)_4$.

Une masse de 1.097 g de zinc a été fondue dans 50 ml d'idoles à une concentration de 0.1 mol/l, le poids requis a été obtenu en utilisant la relation suivante :

$$m = C \cdot V \cdot M \quad (III.1)$$

M : Représente la masse molaire (g/mol) ;

C : la concentration de molybdène (mol/l) ;

V : Ce Volume du molybdène (l).

Après une heure de retournement magnétique à 70 °C. Le cuivre est ajouté dans différents rapports, le poids du rapport requis pour le cuivre est obtenu en utilisant la relation suivante :

X : Le pourcentage de cuivre ajouté.

$$N = \frac{X}{100} \times \frac{N_{ZnO}}{M_{ZnO}} \times M_{CuO} \text{ (III.2).}$$

nZnO: Masse de zinc.

MZnO : Masse molaire de zinc.

MCuO : Masse molaire de cuivre.

Nous avons préparé trois (3) groupes de couches composées d'un mélange d'oxyde de zinc(ZnO) et d'oxyde de cuivre (CuO) à (0% ,10 %,20%).

II.3 Préparation des substrats

Le processus de nettoyage du substrat est une étape importante pour obtenir de bons échantillons. Il est nécessaire de le faire pour nettoyer le substrat de la poussière et des impuretés.

Dans notre étude, nous avons utilisé des substrats en verre pour être mis en raison de son abondance et son faible coût, et il préserve également les propriétés photométriques de la couche mince parce qu'il a une grande transparence dans le champ visuel. Le substrat est nettoyé en suivant des étapes :

- Nettoyage dans de l'eau distillée pendant quelques minutes.
- Le substrat est bien lavé dans du méthanol.
- Le substrat doit être placé en acétone.
- Le substrat est bien séché avec du papier hygiénique.

II.4 Préparation des couches minces

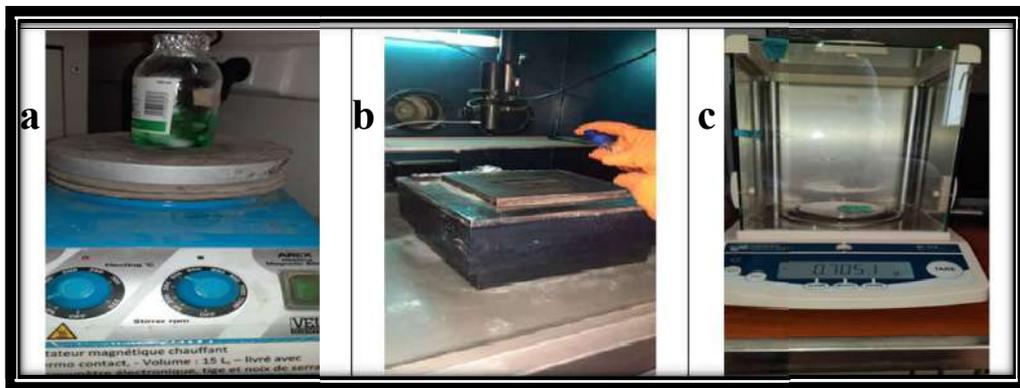


Figure .III. 1. Les images des moyens utilisés pour le dépôt de nos films : le mélangeur magnétique, le dispositif de thermolyse, la balance.

Les couches minces ont été produites à l'aide d'une technique de spray pyrolyse.

Cette technique nécessite plusieurs étapes :

- Préparation de la solution ;
- Préparation des substrat (nettoyage) ;
- Production de membranes spray pyrolyse.

Après la préparation des solutions à déposer, le nettoyage des substrats, et le traitement du système d'arrosage, nous commençons le processus de dépôt de chaque solution de la même manière que :

Placer substrat en verre au-dessus du support (chauffe- électrique) et attendre qu'il atteigne la température requise de 480 °C afin d'éviter que substrat ne soit affecté par le changement soudain de température.

Ayant confirmé que le spray de la solution est chauffé par un flacon de verre de 20ml pendant une courte période de temps seulement pour éviter le refroidissement soudain de la base de verre (substrats) causer des fissures et attendre un court laps de temps pour s'assurer que la température du substrat de verre revient à la température requise.

Une fois le processus spray pyrolyse terminé, le chauffage électrique est arrêté, laissant la base de verre au-dessus jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante pour permettre aux membranes fluorées de compléter le processus d'oxydation et de croissance des cristaux et aussi éviter de casser la base de verre



Figure.III. 2. Technique de spray pyrolyse

RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

Résultats et discussions

II.5 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre. Une étude structurale, morphologique, optique et électrique des couches sera menée par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et (m-lines), la spectrométrie UV-Visible et enfin l'effet Hall, pour la caractérisation électrique pour évaluer l'efficacité des couches (produit laboratoire) en tant que composants potentiels pour la réalisation des cellules solaires.

II.6 Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

Les résultats d'analyse par DRX des films de ZnO non dopé et dopé Cuivre 10 et 20 % at (ZC0, ZC10 et ZC20) déposées par la technique Spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés à 480°C sont présentés sur figure III.2.

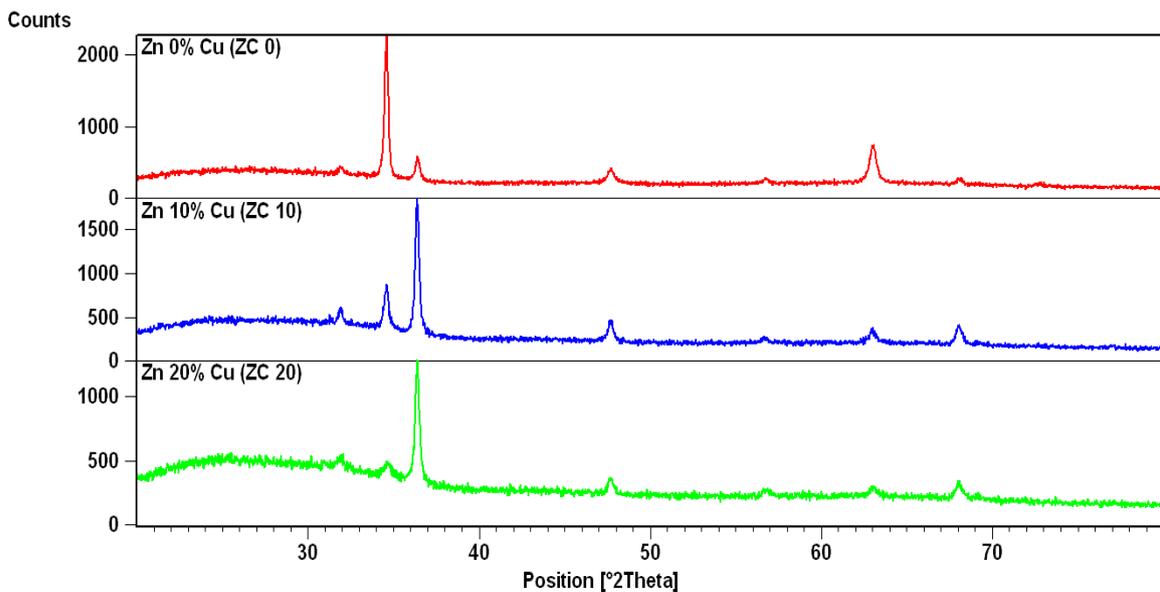


Figure.III. 3. Spectre de DRX les deux films ZC0, ZC10 et ZC20

II.7 Qualité cristalline des films minces

Dans tous les spectres, nous observons la présence de pics pour des angles de diffraction 2θ de l'ordre de 32.03, 34.61, 36.44, 47.75, 63.06, 68.15 et 72,85° qui correspondent respectivement aux pics (100), (002), (101), (102),(110), (103) et (004) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS N° 36-1451) (figure III.1). Nous pouvons observer que toutes les couches minces ZnO déposées présentent une structure poly cristalline hexagonale de type wurtzite[1]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c perpendiculaire à la surface des substrats. Cette

orientation préférentielle (002) est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c'est le plan le plus dense. On remarque que l'intensité des pics (002) et (103) diminue avec l'augmentation de dopage de Cu. On remarque également que l'intensité des pics (100), (101), (102) et (112) augmente avec l'augmentation de dopage par Cu.

On observe aussi une forte diminution de l'intensité du pic (002) dans le cas du dopage. De plus, aucun pic associé à des phases secondaires, tels que Cuivre métallique Cu ou l'oxyde de Cuivre (CuO ou Cu₂O), n'a été remarqué dans les spectres des échantillons ZC10 et ZC20. On observe la disparition du pic de diffraction (004) dans le film ZC10 et ZC20.

Pour les films ZC0, ZC10 et ZC20 le pic (002) se positionne sur les diffractogrammes à 34.61, 34.55 et 34.89° respectivement. Le décalage angulaire vers les petites valeurs de θ est une conséquence de l'augmentation du paramètre cristallin c de la maille. Donc à cause du dopage, la présence de contraintes dans les films déposées.[55]

II.8 Les paramètres structuraux des films minces

Taille des cristallites D(nm).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \text{ III.3}$$

Paramètre de la maille c(A°)

$$C = \frac{\lambda}{\sin\theta} \text{ III.4}$$

Tableau. III. 1; Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO, ZC10 et ZC20

Les échantillons	2 θ	Hkl	FWHM	Taille des Cristallite D (nm)	Paramètre de la maille c (Å)
ZnO	32.03	100	0.8447	1.578	5.588
	34.61	002	0.1278	10.366	5.183
	36.44	101	0.1544	8.563	4.931
	47.75	102	0.0010	1268.882	3.809
	56.99	110	0.0900	13.550	3.231
	63.06	103	0.0061	193.895	2.948
	69.15	112	0.0900	12.694	2.716
	73.01	004	0.0900	12.393	2.591
	31.91	100	0.0685	19.477	5.608
	34.55	002	0.0100	132.502	5.191
36.41	101	0.0602	21.919	4.935	

	47.75	102	0.0010	1268.882	3.809
ZC10	56.63	110	0.0900	13.573	3.250
	63.17	103	0.4014	2.945	2.943
	69.09	112	0.0010	1142.956	2.718
	32.09	100	0.0424	31.452	5.578
	34.89	002	0.3789	3.493	5.142
	36.42	101	0.0380	34.687	4.933
ZC20	47.75	102	0.0795	15.960	3.809
	56.99	110	0.0900	13.550	3.231
	63.11	103	0.0977	12.102	2.946
	69.10	112	0.0157	72.795	2.718

Le paramètre c de la maille varie entre 2.591 et 5.608 Å. La taille des cristallites augmente quand la concentration de Cuivre 10 % et diminue à 20% molaire. Le film dopé possède la taille la plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches.

II.9 Caractérisation par spectres copie UV-visible:

L'étude des propriétés optiques des films minces est basée sur l'analyse par spectroscopie UV-Visible, qui fournit des informations sur les applications technologiques dans lesquelles elles peuvent être utilisées. En effet, la spectroscopie utilisée dans notre étude va nous permettre de tracer les courbes de transmission des films ZC0, ZC10 et ZC20. Les spectres expérimentaux de transmission obtenus sont réalisés dans la gamme de longueurs d'onde 300-800 nm (Figure III. 3)

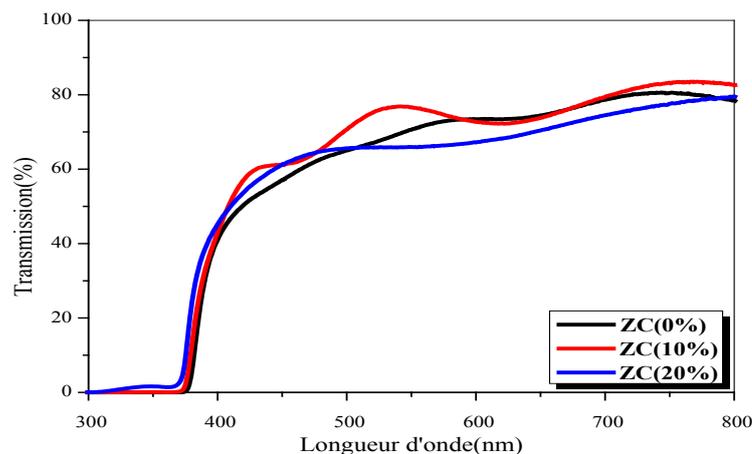


Figure.III. 4. Spectres de transmission optique des échantillons de ZnO, ZC10%, ZC20%

Région $\lambda < 400$ nm : se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique inter bandes, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches.

Région visible [400-800 nm] : se caractérise par des valeurs de transmittance les plus élevées variant entre 78%-84%. avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZnO.

II.10 Détermination du gap optique

A partir des spectres de transmission des films, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le gap optique du matériau (E_g) grâce à les relations suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) (\alpha h\nu)^m = A(E_g - h\nu) \quad \text{III.5}$$

On a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), les valeurs de m présumées sont 2 pour une transition direct étude, la nature de la transition est direct ($m=2$)

On a utilisé la méthode de Tauc pour déterminer la valeur du gap optique

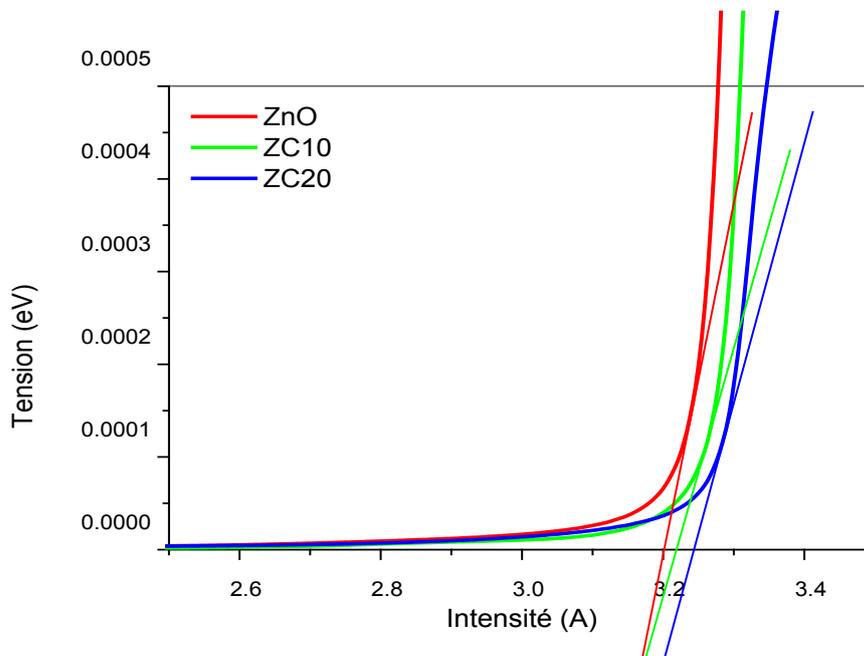


Figure. III. 5. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc

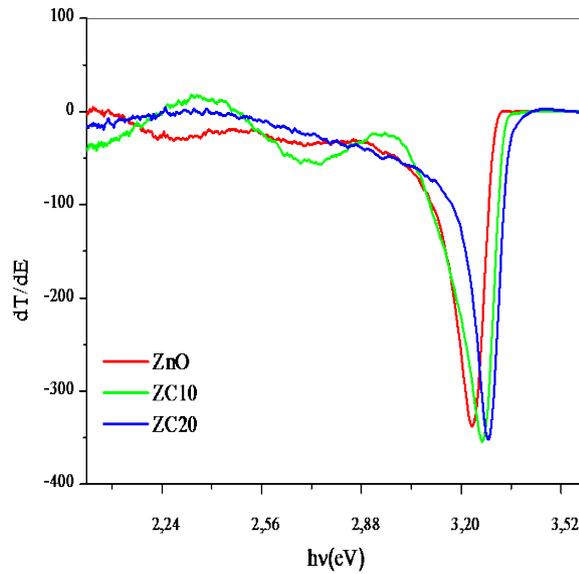


Figure.III. 6. Détermination du gap optique selon la méthode de Dérivée

Tableau. III. 2.Valeurs du gap optique des échantillons ZnO, ZC10 et ZC20

Film	$E_g(\text{Tauc})$	$E_g(\text{Dérivée})$
ZnO	3.20	3.22
ZC10	3.220	3.25
ZC20	3.248	3.27

D’après le tableau III.2, on voit que :

Les valeurs des énergies interdites varient entre (3,22 et 3,27 eV) pour ZnO .On remarque l’énergie de gap augment quand la concentration de CuO augment.

II.11 Caractérisation par Effet Hall

Les propriétés électriques sont déterminées dans cette recherche par la résistivité, conductivité, Mobilité et concentration de sélectrons libres ainsi que le type du semi-conducteur et cela grâce à l’effet Hall. Ce dernier utilise un dispositif à effet Hall (Ecopia HMS3000) dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode Vander Paw. Au laboratoire, des contacts entre les surfaces des deux films ZnO , quatre pointes amovibles (ab, bc, cd et da) à température ambiante et sans champ magnétique sont réalisés.

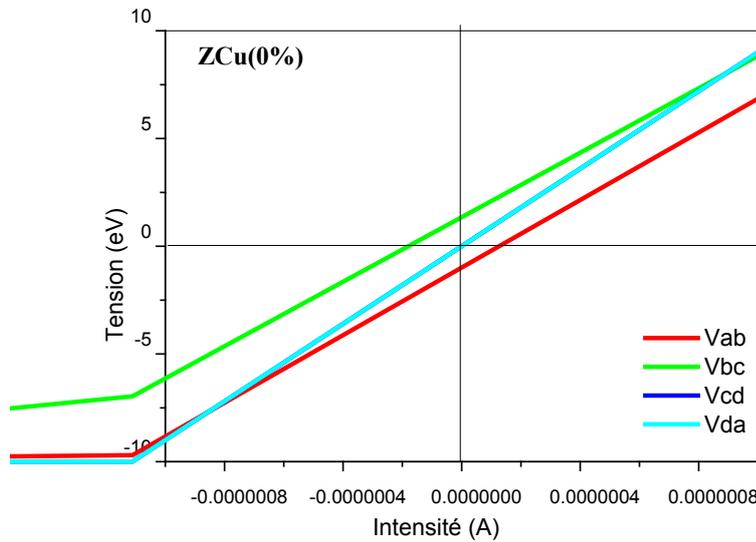


Figure. III. 7. Courbe I=f(V) des contacts (bornes ab, bc, cd et da) le film ZnO

Tableau. III. 3. Paramètres caractéristiques électriques des films ZnO

Échantillon	Concentration des électrons libres n (cm ⁻³) *10 ⁺¹⁵	Mobilité Hall μ (cm ² /V.s)	Résistivité ρ (Ω.cm) x10 ⁻⁰²	Conductivité σ(1/Ω.cm)*10 ⁻²
ZnO	-6.861	9.152	9.941	1.006

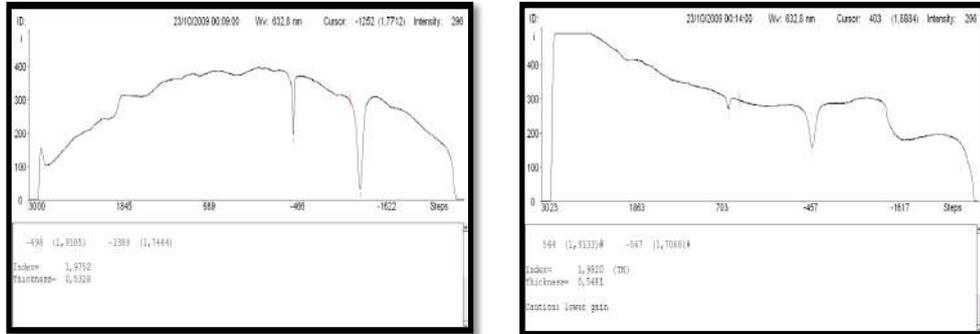
Ces mesures indiquent que la conduction est de type n pour le film ZnO. Les porteurs de charges majoritaires dans le film ZnO sont les électrons, ce qui confirme que le film est de type n. La concentration des porteurs de charges pour ZnO peut être très élevée (de l'ordre de 10⁺¹⁵ atomes/cm³), ce qui permet d'atteindre des résistivités de 9.941.10⁻² Ω. cm.

II.12 Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

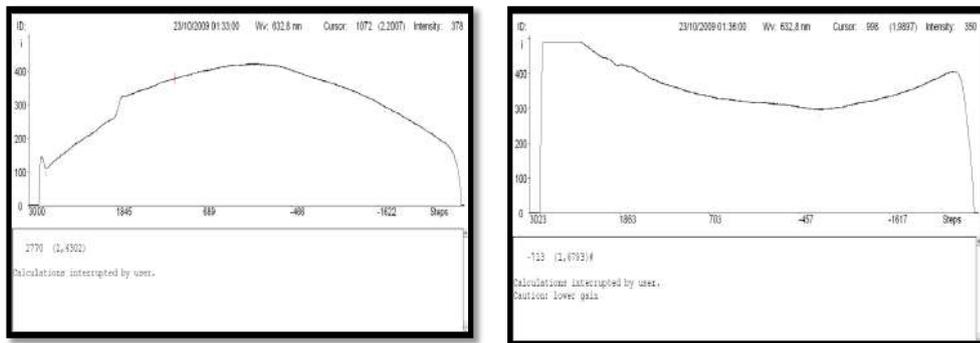
Les films de ZnO, ZC10 et ZC20 ont été analysés par la spectroscopie M-lines afin de tester leurs performances dans le guidage de la lumière d'un côté et de déterminer leurs caractéristiques opto-géométriques de l'autre. Cette méthode de caractérisation optique est basée sur le couplage par prisme de la lumière dans le film guidant. Cette technique d'analyse nécessite la présence d'au moins deux modes se propageant dans le guide pour faire des mesures exactes sur l'indice et l'épaisseur. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs par le calcul à partir des équations aux valeurs propres des modes TE et TM. La figure III.3 représente les spectres m-ligne de notre couche mince. L'observation des spectres obtenus en fonction des différents pourcentages molaires montrent que l'échantillon de ZCu(0%) est bi-modes pour les deux polarisations TE et TM (deux modes en TE et deux modes en TM). Cela

confirme que la technique de déposition de couches minces Spray pyrolyses permet de fabriquer des guides d'ondes de bon qualité à base de ZnO. Pour les échantillons ZCu(10%) et ZCu(20%) ne présentent pas aucun modes pour les deux polarisation. par ce que l'oxyde de cuivre est un matériaux sombre, donc le taux de Dopage a effectué le guidage de ZnO.

ZnO



ZC10



ZC20

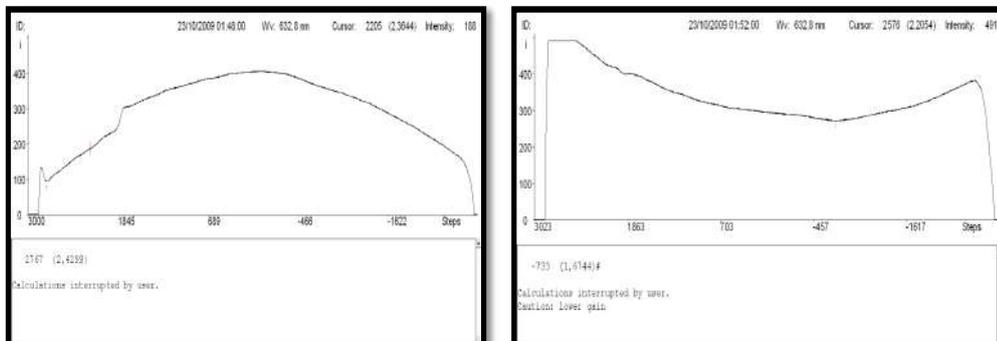


Figure.III. 8. Modesoptique guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZC10 et ZC20

II.13 Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX

La Microscopie Electronique à Balayage associée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons (MEB-EDX) permet à la fois d'effectuer des analyses de routine et de plus puissantes investigations. Elle possède l'avantage de pouvoir réaliser une analyse quantitative autant sur un échantillon de plusieurs centimètres carrés que sur des particules d'à peine quelques microns. Cette méthode est destinée à des matériaux non organiques.

L'utilisation d'un canon à effet de champ permet d'obtenir des images en très hautes résolution du fait du grandissement allant jusqu'à x 1 000 000.

En couplant la spectrométrie à dispersion d'énergie au MEB, il est possible de déterminer la composition chimique de l'élément analysé. Il suffit d'observer les rayons X générés par l'échantillon, ces derniers sont retranscrits sous forme de spectre où apparaissent des pics d'intensité variable caractérisant les éléments métalliques ou minéraux présents.

Les résultats obtenus par MEB-EDX permettent entre autres de déterminer la nature des charges minérales ou métalliques ou d'étudier les surfaces des éléments (oxydation, traitement de nitruration, corrosion etc.).

L'observation morphologique par MEB de nos échantillons est rapportée dans la Figure III.8

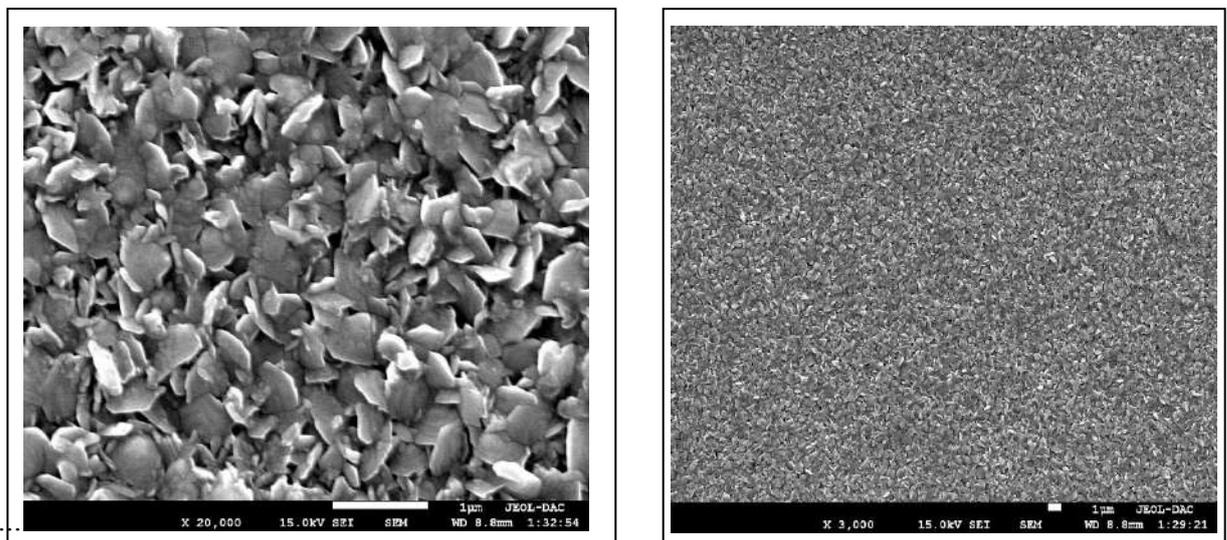


Figure.III. 8. Images MEB des couches minces ZnO (Spectres EDX de :ZnO)

La figure III.8 représente le Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX)

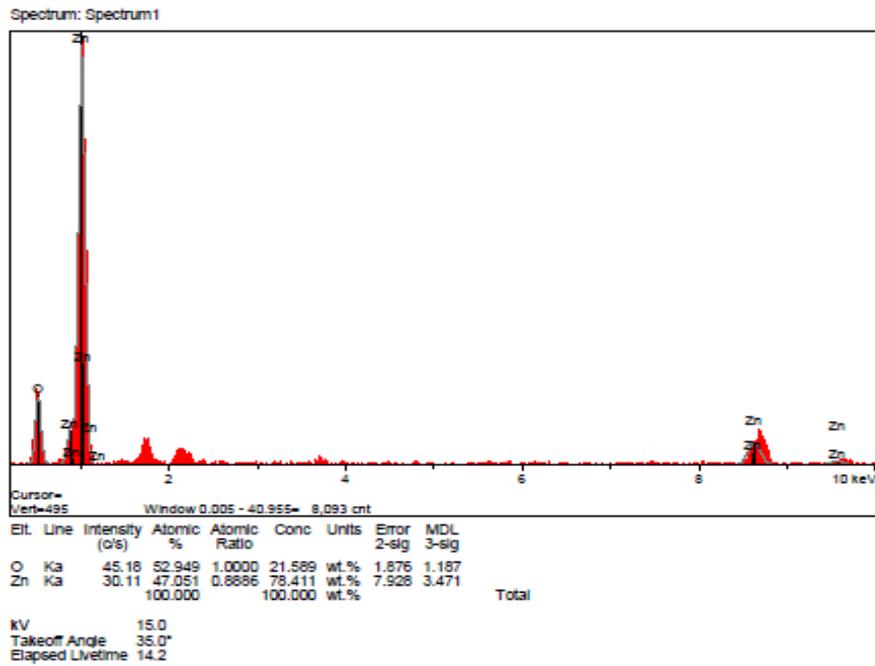
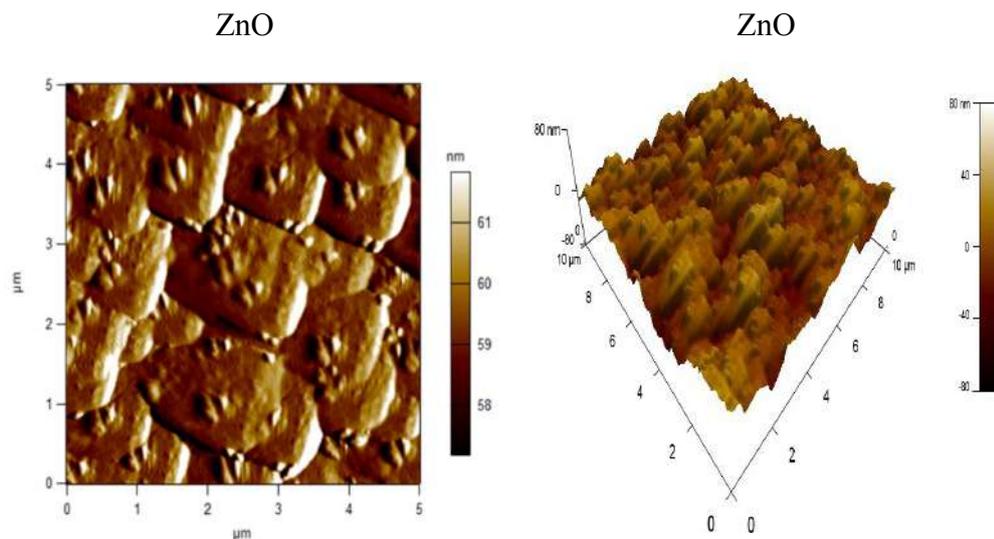


Figure.III. 9.Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX)

II.14 Analyse par AFM

La morphologie des surfaces des films minces de ZnO pur et nanocomposite ZnO/CuO a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique.



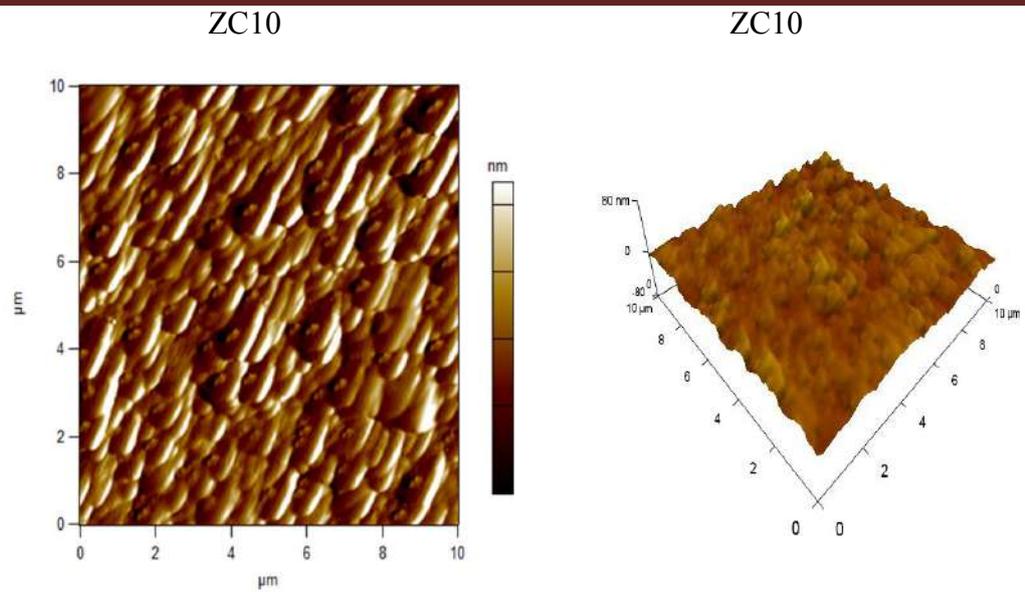


Figure.III. 10.Image AFM des films de ZnO et des composites ZnO/CuO

La figure III.10.Montre les images AFM tridimensionnelles et bidimensionnelles typiques de ZnO et de nano composite TN. L'observation AFM permet de constater que la surface de ZnO est rugueuse avec des grains fins sous forme pyramidale. Les résultats AFM montrent que l'addition de CuO réduit d'une façon évidente la rugosité de la surface ZnO.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail on a élaboré puis caractériser des couches d'oxyde de zinc (ZnO), nano composite d'oxyde de zinc et de cuivre (CuO) avec l'utilisation de la méthode spray pyrolyse à la température 480°C. Les méthodes de caractérisation utilisées sont : La diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie des lignes noires (M-lines), MEB, AFM et l'effet halle. Notre étude a porté d'abord sur l'élaboration et la caractérisation des couches nano composite (ZnO (ZC), (ZC10) et (ZC20))

- Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montrent que les couches minces ZC, ZC10 et ZC20 déposées par spray pyrolyse sur des substrats de verre, chauffés à 480°C, présentent globalement une structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [002] parallèle à l'axe C perpendiculaire à la surface des substrats.
- Les résultats de la spectroscopie des lignes noires : L'observation des spectres obtenus en fonction des différents pourcentages molaires montrent que l'échantillon de ZC (0%) est bi-modes pour les deux polarisations TE et TM (deux modes en TE et deux modes en TM). Cela confirme que la technique de déposition de couches minces Spray pyrolyses permet de fabriquer des guides d'ondes de bonne qualité à base de ZnO. Pour les échantillons ZCu (10%) et ZCu (20%) ne présentent pas aucun mode pour les deux polarisation. par ce que l'oxyde de cuivre est un matériau sombre, donc le taux de dopage a effectué le guidage de ZnO.
 - Les valeurs des énergies varient entre (3,22 et 3,27 eV) pour ZnO On remarque l'énergie de gap augment quand la concentration de CuO augment.
 - Les films ZC sont caractérisés par une transmission optique moyenne de [78-85%] dans la région visible. Avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZnO.

Alors

Le dopage de type p du ZnO n'est pas forcément indispensable pour toutes les applications. C'est notamment le cas lorsqu'il s'agit de former un dispositif à base d'une hétérojonction de type II comme les cellules solaires à colorant ou encore les cellules ETA.

Reference bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu," 2012: Littoral.
- [2] R. Benrabbah, "Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque: dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD: mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20° C) et liquide (1414° C) par LIBS," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [3] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques," Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [4] L. Xu and X. Li, "Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, no. 6, pp. 851-855, 2010.
- [5] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, and X.-D. J. J. o. C. G. Gao, "Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)," vol. 276, no. 3-4, pp. 507-512, 2005.
- [6] N. Solar Energy Perspectives. Energy Agency.
- [7] L. p. d. é. r. e. d. l. e. é. E. Disponible. (24 Mars 2022).
- . Available: <http://www.mem-algeria.org/francais/index.php?page=le-programme-desenergies-renouvelables-et-de-l-efficacite-energetique>
- [8] R. R. Harmon, H. Demirkan, and D. Raffo, "Roadmapping the next wave of sustainable IT," *J Foresight*, 2012.
- [9] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 57)," *Progress in photovoltaics: research applications*, vol. 29, no. 1, pp. 3-15, 2021.
- [10] M. Tripathy, P. Sadhu, S. J. R. Panda, and S. E. Reviews, "A critical review on building integrated photovoltaic products and their applications," vol. 61, pp. 451-465, 2016.
- [11] K. Haga, F. Katahira, and H. Watanabe, "Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone," *J Thin solid films*, vol. 343, pp. 145-147, 1999.
- [12] J. Nishino and Y. Nosaka, "Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method," *Journal of crystal growth*, vol. 268, no. 1-2, pp. 174-177, 2004.
- [13] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, and H. Imai, "Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films," *J Journal of colloid interface science*, vol. 272, no. 2, pp. 391-398, 2004.
- [14] E. Andrade and M. Miki-Yoshida, "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin solid films*, vol. 350, no. 1-2, pp. 192-202, 1999.
- [15] M. R. Waugh, G. Hyett, and I. P. Parkin, "Zinc oxide thin films grown by aerosol assisted CVD," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 14, no. 11-12, pp. 366-372, 2008.

- [16] J.-H. Lee and B.-O. Park, "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment," *J Materials Science Engineering: B*, vol. 106, no. 3, pp. 242-245, 2004.
- [17] N. Kavasoglu and A. S. Kavasoglu, "Metal–semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis," *J Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, no. 17, pp. 2807-2810, 2008.
- [18] T. P. Rao and M. Santhoshkumar, "Highly oriented (1 0 0) ZnO thin films by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 16, pp. 7212-7215, 2009.
- [19] S. Narushima, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, "Electronic structure and transport properties in the transparent amorphous oxide semiconductor $2 \text{ CdO} \cdot \text{ GeO}_2$," *Physical Review B*, vol. 66, no. 3, p. 035203, 2002.
- [20] E. Fortunato *et al.*, "Paper field effect transistor," in *Zinc Oxide Materials and Devices IV*, 2009, vol. 7217, p. 72170K: International Society for Optics and Photonics.
- [21] J.-L. Zhao, X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, and C.-Y. Zhang, "Comparison of structural and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition and ultrasonic spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1763-1766, 2006.
- [22] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. Ramos-Barrado, "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon," *J Journal of Crystal Growth*, vol. 247, no. 3-4, pp. 497-504, 2003.
- [23] W. Vann, R. Wagner, and A. Castleman, "Gas-phase reactions of nickel oxide clusters with nitric oxide. 1. Formation of nitrogen dioxide on nickel oxide cluster anions," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 10, pp. 1708-1718, 1998.
- [24] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, and M. Troyon, "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *J Materials Chemistry Physics*, vol. 80, no. 2, pp. 438-445, 2003.
- [25] A. Boughelout, A. Bensouilah, L. CHABANE, N. ZEBBAR, A. HAMMOUDA, and M. KECHOUANE, "L'influence de la pression des gazes dans un plasma de la pulvérisant cathodique DC sur les propriétés des couches minces de ZnO," in *Première Journées internationales de Physique de Constantine (JIPC1)*.2013.
- [26] Y. Igasaki and H. Saito, "Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO: Al epitaxial films on sapphire (1210)," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 4, pp. 2190-2195, 1991.
- [27] E. Sacht, M. D. Losego, J. Guske, S. Franzen, and J.-P. Maria, "Mid-infrared surface plasmon resonance in zinc oxide semiconductor thin films," *J Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 5, p. 051111, 2013.
- [28] P. J. P. Espitia, N. d. F. F. Soares, J. S. d. R. Coimbra, N. J. de Andrade, R. S. Cruz, and E. A. A. Medeiros, "Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications," *Food bioprocess technology*, vol. 5, no. 5, pp. 1447-1464, 2012.
- [29] G. Neri, "First fifty years of chemoresistive gas sensors," *J Chemosensors*, vol. 3, no. 1, pp. 1-20, 2015.
- [30] A. Zerga, F. Benyarou, and B. Benyousef, "Optimisation du rendement d'une cellule solaire NP au silicium monocristallin," *Revue des Energies Renouvelables*, pp. 95-100, 1998.

- [31] M. A. Cheikh, M. C. Belhadj, M. Bassaid, M. Becherif, and C. Larbes, "Simulation et réalisation d'un contrôleur de batterie solaire à base de PIC16F876," vol. 2, pp. 1-9, 2012.
- [32] H. Abdelkader, "Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices," Université de Jijel, 2016.
- [33] D. Dadoo, "Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre," Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, 2010.
- [34] S. Khelifi and A. Belghachi, "Le rôle de la couche fenêtre dans les performances d'une cellule solaire GaAs," *Rev. Energ. Ren*, vol. 7, no. 1, pp. 13-21, 2004.
- [35] M. Mesrouk, "Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique," Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [36] Y. Boubaa and M. E. LAHMER, "Etude de l'effet des propriétés d'une couche TCO sur le rendement et les caractéristiques d'une cellule solaire à base de GaAs," Université de Jijel, 2021.
- [37] S. Bouhadjar, M. Zabat, and H. Moualkia, "Synthèse par bain chimique de couches minces de sulfures métalliques; application à la photodégradation de l'orange II," 2020.
- [38] M. Khechba, "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier," 2008.
- [39] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)," *mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri-Constantine*, 2010.
- [40] C. Bilzer, "Susceptibilité micro-ondes de couches minces ferromagnétiques: métrologie et analyse de la dynamique de l'aimantation," Paris 11, 2007.
- [41] M. Hehn, "Magnétisme et transport polarisé en spin: de la couche mince aux dispositifs à électronique de spin," Université Henri Poincaré-Nancy I, 2004.
- [42] K. E. Drexler, *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [43] A. Siad, "Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive," Paris, ENSAM, 2016.
- [44] ب. عمرة and حبيبة, "L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique," Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [45] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)," *J mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri-Constantine*, 2010.
- [46] F. Durut, "RECHERCHE DES MECANISMES MICROSTRUCTURAUX QUI REGISSENT LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES DE DEPOTS DE CHROME: INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999.
- [47] C. Pépin, *Étude spectroscopique des dépôts de couches minces de Fe (CO)₅ et de CpCo (CO)₂ sur des substrats organiques stabilité thermique et processus induits par des électrons lents*. National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa, 2003.
- [48] P. S. J. M. C. Patil and physics, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," vol. 59, no. 3, pp. 185-198, 1999.
- [49] D. Perednis and L. J. J. J. o. e. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," vol. 14, no. 2, pp. 103-111, 2005.

- [50] S. Guitouni, "Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray," 2005.
- [51] O. RAYANE and A. CHEIKHAOUI, "Etude l'effet de dopage et de co-dopage par le Cobalt et le Nickel sur les propriétés des couches minces de SnO₂ préparées par spray pyrolyse," Univ M'sila, 2020.
- [52] M. Maache, "Dépot et caractérisation de couches minces de ZnO par spray pyrolyse," Université Mohamed Khider-BISKRA, 2005.
- [53] N. Kaneva *et al.*, "A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis and sol-gel method," vol. 207, pp. 5-10, 2012.
- [54] S. Demirci *et al.*, "Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol-gel derived magnesium oxide nano-scale particles," vol. 34, pp. 154-161, 2015.
- [55] B. Gharbi *et al.*, "Spray pyrolysis synthesized and ZnO–NiO nanostructured thin films analysis with their nanocomposites for waveguiding applications," *J Semiconductors*, vol. 55, no. 1, pp. 37-43, 2021.
- [56] B. Gharbia,b , A. Taaboucheb,c , M. Brellaa, R. Gheriania , Y. Bouachibad, A. Bouabelloub , F. Haninie , S. Baroukb , H. Serrarf , and B. Rahalg. _2020

Résumé

المخلص

تمت دراسة الخواص التركيبية لأكسيد الزنك غير المشبع (ZnO) وأكسيد الزنك المشبع بالنحاس (CuO) المحضر بتقنية الانحلال الحراري بالرش. يشير تحليل XRD إلى تلك الأفلام.

يحتوي ZnO على هيكل wurtzite سداسي الأضلاع مع تبلور عالي على طول الاتجاه [002] باعتباره الاتجاه المفضل لنمو المحور c. الأفلام التي تم الحصول عليها لها انتقال بصري يتراوح من 78 إلى 85 % في المرئي. طاقات النطاقات الضوئية المحظورة، المستخلصة من النفاذية، هي (3.22 و 3.27 فولت) لـ ZnO وتزداد طاقة الفجوة عندما يزيد تركيز CuO.

لا يعتبر تعاطي المنشطات من نوع ZnO p-type ضرورياً بالضرورة لجميع التطبيقات. هذا هو الحال بشكل خاص عندما يتعلق الأمر بصنع جهاز يعتمد على النوع الثاني غير المتجانسة مثل الخلايا الشمسية الصبغية أو خلايا ETA تتجه الدراسات حول هذا الموضوع الآن نحو إنشاء مجمعات خلل لإنشاء منشطات مستقرة من النوع p.

الكلمات المفتاحية: NiO، ZnO، bilayers، Thin film، sputtering، Sol-Gel، Spray Pyrolysis، التوجيه البصري، معامل الانكسار.

Résumé

Les propriétés structurelles d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé, nanocomposite d'oxyde de zinc dopé de cuivre (CuO) préparées par le technique spray pyrolyse ont été étudiées. L'analyse XRD indique que les films de ZnO ont une structure wurtzite hexagonale avec une haute cristallinité suivant la direction [002] comme orientation privilège de la croissance sur l'axe c. Les films obtenus ont une transmission optique variant de 78 à 85 % dans le domaine visible. Les énergies des bandes optiques interdites, déduites de la transmittance, sont de (3,22 et 3,27 eV) pour ZnO et On remarque l'énergie de gap augment quand la concentration de CuO augment. Le dopage de type p du ZnO n'est pas forcément indispensable pour toutes les applications. C'est notamment le cas lorsqu'il s'agit de former un dispositif à base d'une hétérojonction de type II comme les cellules solaires à colorant ou encore les cellules ETA. Les études sur ce sujet sont maintenant orientées vers la création de complexes de défauts pour créer un dopage de type p stable. Mots Clés : NiO, ZnO, bicouches, Films minces, pulvérisation cathodique, Sol-Gel, Spray Pyrolyse, guidage optique, indice de réfraction.

Abstract

The structural properties of undoped zinc oxide (ZnO), copper-doped zinc oxide (CuO) nanocomposite prepared by the spray pyrolysis technique were investigated. XRD analysis indicates that films of have a hexagonal wurtzite structure with high crystallinity along the [002] direction as the preferred orientation for c-axis growth. The films obtained have an optical transmission varying from 78 to 85% in the visible. The energies of the forbidden optical bands, deduced from the transmittance, are (3.22 and 3.27 eV) for ZnO and the gap energy increases when the CuO concentration increases. ZnO p-type doping is not necessarily essential for all applications. This is particularly the case when it comes to making a device based on type II heterojunction such as dye-sensitized solar cells or ETA cells. Studies on this topic are now moving towards the creation of defect complexes to create stable p-type doping. Keywords: NiO, ZnO, bilayers, thin films, sputtering, Sol-Gel, Spray Pyrolysis, optical guidance, refractive index.