



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



N° D'Ordre :159/2018

Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques
Formation Doctorale : Mathématiques et Physique Appliquée

THÈSE

Présentée par

EL HALLANI GHIZLAN

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc dopées et codopées (Al, Mg, Sn) pour des applications en photovoltaïque

Soutenue le 10/03/2018 à 9h devant la commission d'examen:

M. SAJIEDDINE	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal, Maroc	Président
A. ALMAGGOUSI	Professeur, Université Cadi Ayyad, F.S.T Guéliz-Marrakech, Maroc	Rapporteur
R. LBIBB	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal, Maroc	Rapporteur
A. ESSOUMHI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.P. Beni-Mellal, Maroc	Rapporteur
L. LAANAB	Professeur, Université Mohammed V, F.S. Rabat, Maroc	Examineur
E.H. ATMANI	Professeur, Université Hassan II, F.S.T. Mohammedia, Maroc	Examineur
N. FAZOUAN	Professeur, Université Hassan II, F.S.T. Mohammedia, Maroc	Directeur de thèse
A. LIBA	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Beni-Mellal, Maroc	Co-Directeur de thèse

*«Toute personne qui n'a jamais commis
d'erreurs n'a jamais tenté d'innover»*

- Albert Einstein -

Je dédie cette thèse de doctorat...

A mes parents, Ahmed EL HALLANI et Fatna EL HAMIDI, pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi tout au long de ma vie et pour m'avoir encouragée et soutenue tout au long de mon parcours scolaire et universitaire. Leur grand amour me comble. Que Dieu, le tout puissant les protège et leur prête bonne santé et longue vie afin que je puisse, à mon tour, les combler...

A mon cher grand-père, que Dieu te protège et te garde en bonne santé ;

A mon frère & mes sœurs (Yassin, Fatine et Zhour,) et mon beau-frère (Bendahou Badr) pour votre amour, votre soutien, votre gentillesse et votre compréhension : vous trouverez dans ce travail l'expression de ma gratitude et de mon profond amour pour vous ;

A mes chers neveux Mehdi et Karam. Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, votre joie et votre gaité me combent de bonheur.

« Que Dieu vous protège et illumine vos chemins... »

Ghizlan EL HALLANI, Le 10 Mars 2018.

En décembre 2011, commençait une aventure, au moment où je franchissais le portail du « Grand » Château, une aventure comme celle que j'ai vécue pendant 6 ans au laboratoire de physique des matériaux. Au-delà du cadre magnifique que j'ai arpenté de bords en bords toujours avec beaucoup de bruit, j'ai croisé sur mon chemin des personnes extraordinaires et c'est peu de l'écrire. Qui aurait pu me dire que me lever tôt le matin serait facile, en pensant aux nouveaux moments que j'allais vivre...mais j'espère pourtant que ceux-ci seront justes et suffisants pour exprimer ma sincère gratitude.

Avant-Propos

Ce présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat au Laboratoire de physique des matériaux de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane sous la direction du professeure **Nejma FAZOUAN** et la co-direction du professeur **Ahmed LIBA**.

J'aimerais en premier lieu remercier Allah, le tout puissant, qui a guidé mes pas et m'a donnée l'énergie, la volonté, la santé, et la patience pour réaliser cette thèse.

Je saisis cette occasion pour remercier toutes les personnes qui m'ont aidée par leur soutien, leurs encouragements et leur collaboration à réaliser ce travail.

Je tiens d'abord à remercier très chaleureusement, **M. Mohammed Sajieddine**, professeur et directeur du Laboratoire de physique des matériaux à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal pour m'avoir accueillie au sein du LPM et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de doctorat. Je le remercie vivement pour ses conseils, sa disponibilité et surtout ses qualités personnelles. Son soutien m'a permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Pendant ces années de thèse, j'ai eu la chance de bénéficier d'un très bon encadrement. Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude et mes vifs et chaleureux remerciements à ma directrice de thèse de doctorat **Mme Nejma FAZOUAN**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia de l'Université Hassan II de Casablanca, pour la confiance qu'elle m'a témoignée, pour sa disponibilité et sa grande valeur humaine qui m'a permis de trouver en elle plus qu'une encadrante mais une sœur. Elle m'a initié à l'art de la recherche et a su me guider au cours de ma thèse avec son enthousiasme, sa rigueur scientifique, ses conseils et son encadrement hautement professionnel. Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, son érudition et ses encouragements, m'ont permis d'avancer efficacement et sûrement dans mes travaux de thèse. Merci Professeur pour le soutien moral permanent et inconditionnel.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à mon co-encadrant de thèse de doctorat, **M. Ahmed LIBA**; Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal. Votre encadrement et vos encouragements ont été un apport précieux pour ce travail. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences scientifiques, de vos qualités humaines, de votre constante disponibilité et vos conseils avisés, tout au long de la réalisation de la présente thèse.

Je remercie vivement **Mr. Abdelmajid ALMAGGOUSI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cadi Ayyad à Marrakech, qui a bien voulu mobiliser son temps et ses compétences en qualité de rapporteur de ce travail de thèse et qui m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je le remercie pour la qualité des remarques et des orientations données dans le but de l'amélioration et la valorisation de ce travail.

Je tiens également à remercier **Mr. Rachid LBIBB**; Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal; pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant que rapporteur. Merci pour vos remarques fructueuses et vos conseils scientifiques.

Mes sincères remerciements s'adressent également à **Mr. Abdellatif ESSOUMHI**, Professeur à la Faculté polydisciplinaire de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et qui m'a fait l'honneur de juger cette thèse de doctorat. Je le remercie pour la qualité des remarques dans le but de valoriser ce travail.

Je remercie chaleureusement **Mr. Larbi LAANAB**, Professeur à la faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat et mon ex-professeur en cycles de licences et du Master, de bien vouloir enrichir le débat en examinant ce manuscrit. Merci pour vos remarques fructueuses et vos conseils scientifiques.

Mes sincères remerciements vont également à **Mr. El Houssine ATMANI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammed VI de l'Université Hassan II de Casablanca, pour avoir accepté de juger mon travail et mobiliser son temps et ses compétences en qualité d'examineur de ce travail de thèse. Merci pour vos suggestions et apport scientifiques.

Je voudrais également exprimer mes remerciements les plus sincères à ***Mr. Hassan GRIMECH*** et ***Mme. Zineb IHSSAN***, Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal, ***Mlle. Khadija Hrnini***, Professeur au centre régional des métiers de l'éducation et de la formation de Béni Mellal, ***Mr. Fodil MILOUA***, Professeur à la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès Algérie et ***Mr. Radouan JOUNDI*** professeur de l'enseignement secondaire à Béni Mellal, pour leur aide précieuse, pour leur soutien et leurs encouragements.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire LPM "laboratoire de physique des martiaux", grâce à tous ses membres, et doctorants qui maintiennent au quotidien une ambiance de travail chaleureuse. M. Khuili, S. Nasih, H. Badry, M. Manoua, M. Ounacer, S. Dahri, S. Tillaoui, B. Rabi, A. Es-Smairi, B. Tarboot, N. Ghouali, O. Dadah, A. EL Boubakri, T. Jannane, R. Rabi...je remercie aussi mes voisins des autres laboratoires Naoual, Hassna, Yassin...

Je ne manquerai pas de saluer et d'adresser toute mon amitié à l'ensemble des collègues de la Chambre de l'Agriculture de la région de Béni Mellal-Khénifra : Mr. K. ETTAQUI, Mr N. MIZI, Mr. M. OUFATOU, Mr. M. MENOUALI, M. MOUNAN, A. MAAROUF, A. EL KHOURB, A. KARROUM, H. ANTAR, A. MIMOUNI F.NYAZI, F. DERRAS, S. ELAZZOUZI...

Au cours de la préparation de cette thèse, j'ai eu le privilège de croiser plusieurs personnes qui m'ont marqué par leur savoir et savoir-faire, leur gentillesse et leur serviabilité. Je tiens à remercier ***les Professeurs du département de physique*** de la faculté des sciences et Techniques de Béni Mellal, le staff administratif et le directeur du ***CED à la FST de Béni Mellal***.

Mes remerciements vont également à ***Mr. Hassan CHARQAOUI, Mr. Mohammed ABD-LEFDIL, Mr. H. Abderrahim*** et ***Mr T. Wakrim***, Professeurs à la Faculté des Sciences de Rabat...

Sans doute que le fait d'avoir été bien entourée, a permis que cette thèse se déroule sans encombre. Je pense ici à mes amis qui ont constitué, durant ces années, un solide soutien sur lequel j'ai pu m'appuyer pour avancer : Khadija EL MAALAM, Houda BOUCHAFRA, Chirine BENZAZAH, Ghizlane CHBIRIK, Khadija, TAKEYA, Nezha LATIF, vous m'avez surprise par vos multiples qualités humaines et

Avant-Propos

savoir-faire !! Toujours là où il faut et souvent d'une précieuse aide ! Merci pour votre gentillesse et votre présence.

Des caractérisations importantes et indispensables à la réalisation de ce travail n'auraient pu être effectuées sans l'aide du Professeur Mohammed *SAJIEDDINE (DRX)*, du Professeur *Larbi LAANAB* (spectroscopie UV-visible), du Professeur *Mustapha MABROUKI* (AFM), du Professeur *Abdellatif SOUMHI* (ATD-ATG), du Professeur *Ahmed MZERD* (Effet Hall), Docteur, Chercheur *Omar MOUNKACHI* (MEB) ainsi que le Docteur *Adil HDRJ* et *Mouad SEKKATI* doctorant à la faculté des sciences de Rabat (Photoluminescence).

Merci pour votre implication.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui me connaissent et qui me permettent de me sentir exister...

Résumé:

Ce travail de thèse consiste à synthétiser et caractériser des films minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) non dopés, dopés et codopés par les éléments Al, Mg et Sn en adoptant la technique sol-gel associée au spin coating. Au cours de ce travail, nous avons optimisé les paramètres de dépôt tels que: la concentration du précurseur de zinc, le temps de vieillissement de la solution de dépôt, le nombre de cycle de dépôt, la température de recuit des films et le taux de dopage et du co-dopage. Cette optimisation a été menée par plusieurs techniques d'analyse : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique (AFM), la microanalyse EDX, la spectroscopie UV-visible, la photoluminescence (PL) et les mesures électriques par effet Hall ainsi que la méthode des quatre pointes. Ce travail nous a permis de maîtriser l'élaboration des gels à base d'acétate de zinc, d'éthanol et de monoéthanolamine permettant de déposer des couches minces de ZnO hautement cristallisées selon la structure hexagonale würtzite avec une direction préférentielle selon l'axe C. Ces couches sont parfaitement transparentes avec une transmittance supérieure à 90%, une énergie de gap qui varie entre 3.28 eV et 3.66 eV aboutissant à un élargissement de la fenêtre optique en longueurs d'onde de 40nm. Une émission intense dans le vert a été observée sur les couches dopées étain à un taux de 2% et une meilleure luminescence ainsi qu'une bonne conductivité électrique d'environ 2.5 S.cm^{-1} sont observées pour les couches dopées Al à 1%.

Abstract:

This thesis consists to elaborate and characterize undoped, doped and codoped Zinc oxide (ZnO) thin films by elements Al, Mg and Sn by adopting the sol-gel technique associated to spin coating. During this work, the deposition parameters were optimized: the concentration of the zinc precursor, the aging time of the deposition solution, the number of deposition cycles, the annealing temperature of the films and the doping and the co-doping rate. This optimization was carried out by several analytical techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, atomic force microscopy (AFM), EDX microanalysis, UV-visible spectroscopy, photoluminescence and electrical measurements carried out by Hall effect and the four-probes method. This work allowed us to control the elaboration of gels based on zinc acetate, ethanol and monoetanolamine, allowing to deposit highly crystallized ZnO thin layers according to the hexagonal würtzite structure with a preferential direction along the C axis. These layers are perfectly transparent with a transmittance exceeding 90%, a gap energy that varies between 3.28 eV and 3.66 eV leading to a optical window widening of 40 nm. An intense emission in the green was observed on the tin doped layers at a rate of 2% and better luminescence and electrical conductivity of about 2.5 S.cm^{-1} are observed for Al doped layers at 1%.

Keywords: ZnO, Sol-gel, Doping (Al, Mg, Sn), Co-doping, DRX, UV-visible, EDX, PL

Table des matières

<i>Liste des abréviations</i>	<i>i</i>
<i>Liste des symboles.....</i>	<i>ii</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>iii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>ix</i>
<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I : Etat de l'art sur ZnO</i>	
<i>Introduction.....</i>	<i>6</i>
<i>I. Oxyde de Zinc.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1. Propriétés générales.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2. Propriétés structurales</i>	<i>8</i>
<i>I.3. Structure de bandes d'énergie.....</i>	<i>9</i>
<i>I.4. Propriétés optiques et de luminescence de ZnO.....</i>	<i>10</i>
<i>I.5. Propriétés électriques.....</i>	<i>11</i>
<i>II. Méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO</i>	<i>12</i>
<i>II.1. Méthodes physiques.....</i>	<i>13</i>
<i>II.1.1. Pulvérisation Cathodique.....</i>	<i>13</i>
<i>II.1.2. L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy MBE).....</i>	<i>14</i>
<i>II.2. Méthodes chimiques :.....</i>	<i>15</i>
<i>II.2.1. Méthode de dépôt en phase liquide : (Spray).....</i>	<i>15</i>
<i>II.2.2. Méthode de dépôt: Sol-Gel.....</i>	<i>15</i>
<i>II.2.2.1. Principe de la méthode sol-gel</i>	<i>15</i>
<i>II.2.2.2. Mécanismes réactionnels</i>	<i>16</i>
<i>1. L'hydrolyse</i>	<i>16</i>
<i>2. La condensation.....</i>	<i>16</i>
<i>II.2.2.3. Différents procédés de dépôt par sol gel.....</i>	<i>17</i>
<i>1. Spin coating</i>	<i>17</i>
<i>1.1. Dépôt de la solution</i>	<i>18</i>
<i>1.2. Centrifugation.....</i>	<i>18</i>

<i>1.3. Evaporation du solvant.....</i>	<i>18</i>
<i>1.4. Séchage du film</i>	<i>18</i>
<i>1.5. Les avantages et les inconvénients de la technique spin coating.....</i>	<i>18</i>
<i>2. Dip Coating.....</i>	<i>19</i>
<i>III. Techniques de caractérisation des couches minces.....</i>	<i>20</i>
<i>III.1. Propriétés structurales.....</i>	<i>20</i>
<i>III.1.1. Caractérisation cristallographique par DRX.....</i>	<i>20</i>
<i>III.1.2. Microscopie électronique à balayage</i>	<i>23</i>
<i>III.1.3. Microscope à Force Atomique.....</i>	<i>23</i>
<i>III.2. Techniques de caractérisation optique.....</i>	<i>24</i>
<i>III.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible</i>	<i>24</i>
<i>III.2.2. Photoluminescence</i>	<i>25</i>
<i>III.3. Techniques de caractérisation électrique.....</i>	<i>26</i>
<i>III.3.1 Mesures par effet Hall.....</i>	<i>26</i>
<i>III.3.2. Méthode de Van der Pauw.....</i>	<i>26</i>
<i>III.3.3. Méthode des quatre pointes alignées.....</i>	<i>27</i>
<i>Conclusion</i>	<i>28</i>
 <i>Chapitre II : Synthèse de couches minces de ZnO non dopées, dopées et co-dopées</i>	
<i>Introduction.....</i>	<i>30</i>
<i>I. Synthèse des films minces de ZnO non dopés, dopés et codopés</i>	<i>30</i>
<i>I.1. Choix du Précurseur du Zinc</i>	<i>30</i>
<i>I.2.Choix du Solvant.....</i>	<i>31</i>
<i>I-3. Choix du Stabilisateur</i>	<i>31</i>
<i>II. Préparation de la solution de dépôt</i>	<i>32</i>
<i>III. Technique d'élaboration par spin coating.....</i>	<i>34</i>
<i>IV. Elaboration des couches minces</i>	<i>35</i>
<i>IV.1. Préparation du substrat.....</i>	<i>35</i>
<i>IV.2. Température de pré-chauffage</i>	<i>35</i>
<i>Conclusion</i>	<i>38</i>

Chapitre III: Optimisation des paramètres de dépôt des films minces de ZnO non dopés

<i>Introduction</i>	<i>41</i>
<i>I. Effet de la concentration du précurseur sur les propriétés de ZnO</i>	<i>41</i>
<i>I.1. Propriétés structurales</i>	<i>41</i>
<i>I.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>41</i>
<i>I.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>44</i>
<i>I.1.3. Analyse par la microscopie à force atomique</i>	<i>45</i>
<i>I.2. Propriétés Optiques</i>	<i>46</i>
<i>I.2.1. Analyse par la spectroscopie UV-visible</i>	<i>46</i>
<i>I.3. Propriétés Electriques</i>	<i>48</i>
<i>II. Effet de la température de recuit sur les propriétés de ZnO</i>	<i>49</i>
<i>II.1. Propriétés structurales</i>	<i>49</i>
<i>II.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>49</i>
<i>II.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>51</i>
<i>II.2. Propriétés Optiques</i>	<i>52</i>
<i>II.2.1. Spectroscopie UV-visible</i>	<i>52</i>
<i>II.3. Propriétés Electriques</i>	<i>53</i>
<i>III. Effet du temps de vieillissement sur les propriétés de ZnO</i>	<i>54</i>
<i>III.1. Propriétés structurales</i>	<i>54</i>
<i>III.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>54</i>
<i>III.1.3. Analyse par la microscopie à force atomique</i>	<i>56</i>
<i>III.2. Propriétés optiques</i>	<i>57</i>
<i>III.2.1. Spectroscopie UV-Visible</i>	<i>57</i>
<i>III.3. Propriétés Electriques</i>	<i>58</i>
<i>IV. Effet de l'épaisseur des films sur les propriétés de ZnO</i>	<i>59</i>
<i>IV.1. Propriétés structurales</i>	<i>59</i>
<i>IV.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>59</i>
<i>IV.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage</i>	<i>61</i>
<i>IV.2. Propriétés optiques</i>	<i>61</i>

<i>IV.2.1. Spectroscopie UV-Visible</i>	<i>61</i>
<i>IV.3. Propriétés Electriques</i>	<i>63</i>
<i>V. Photoluminescence</i>	<i>64</i>
<i>Conclusion</i>	<i>65</i>
<i>Chapitre IV : Dopage des films de ZnO Par les éléments (Al, Mg, Sn)</i>	
<i>Introduction</i>	<i>68</i>
<i>I. Cas de ZnO dopé à de faibles concentrations en Al</i>	<i>68</i>
<i>I.1. Propriétés structurales</i>	<i>68</i>
<i>I.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>68</i>
<i>I.1.2. Analyse par la Microscopie à Force Atomique</i>	<i>70</i>
<i>I.2. Propriétés optiques</i>	<i>71</i>
<i>I.3. Propriétés électriques</i>	<i>73</i>
<i>II. Cas de ZnO dopé avec de fortes concentrations en Al</i>	<i>74</i>
<i>II.1. Propriétés structurales</i>	<i>74</i>
<i>II.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>74</i>
<i>II.1.2. Analyse par la Microscopie à Force Atomique</i>	<i>76</i>
<i>II.2. Propriétés optiques</i>	<i>76</i>
<i>II.3. Propriétés électriques</i>	<i>79</i>
<i>III. Cas de ZnO dopé à de faibles concentrations en Mg</i>	<i>80</i>
<i>III.1. Propriétés structurales</i>	<i>80</i>
<i>III.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>80</i>
<i>III.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage</i>	<i>82</i>
<i>III.2. Propriétés optiques</i>	<i>83</i>
<i>III.3. Propriétés électriques</i>	<i>85</i>
<i>IV. Cas de ZnO dopé avec de fortes concentrations en Mg</i>	<i>86</i>
<i>IV.1. Propriétés structurales</i>	<i>86</i>
<i>IV.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>86</i>
<i>IV.1.2. Analyse par la Microscopie à Force Atomique</i>	<i>88</i>
<i>IV.2. Propriétés optiques</i>	<i>89</i>

<i>IV.3. Propriétés électriques</i>	<i>90</i>
<i>V. Cas de ZnO dopé Sn</i>	<i>92</i>
<i>V.1. Propriétés structurales</i>	<i>92</i>
<i>V.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>92</i>
<i>V.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage</i>	<i>94</i>
<i>V.2. Propriétés Optiques</i>	<i>95</i>
<i>V.3. Propriétés électriques</i>	<i>97</i>
<i>VI. Etude optique par Photoluminescence</i>	<i>99</i>
<i>VII. Figure de mérite</i>	<i>100</i>
<i>Conclusion</i>	<i>101</i>
<i>Chapitre V : Co-Dopage des films ZnO Par les éléments (Al, Mg) et (Al, Sn)</i>	
<i>Introduction</i>	<i>104</i>
<i>I. ZnO co-dopé Al-Mg (AMZO)</i>	<i>104</i>
<i>I.1. Propriétés structurales</i>	<i>104</i>
<i>I.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>104</i>
<i>I.1.2. Analyse par Microscopie électronique à balayage</i>	<i>105</i>
<i>I.2. Propriétés optiques</i>	<i>107</i>
<i>I.3. Propriétés électriques</i>	<i>108</i>
<i>II. ZnO co-dopé Al-Sn (ASZO)</i>	<i>109</i>
<i>II.1. Propriétés structurales</i>	<i>110</i>
<i>II.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X</i>	<i>110</i>
<i>II.1.2 Analyse par Microscopie électronique à balayage</i>	<i>111</i>
<i>II.2. Propriétés optiques</i>	<i>113</i>
<i>II.3. Propriétés électriques</i>	<i>114</i>
<i>III. Analyse par Photoluminescence</i>	<i>115</i>
<i>Conclusion</i>	<i>117</i>
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>119</i>
<i>Références</i>	<i>123</i>

Liste des abréviations

OTC ou TCO (Transparent Conducting Oxide)	: Oxyde Transparent Conducteur.
ITO (Tin doped indium oxide)	: Oxyde d'indium dopé étain.
CVD (Chemical Vapor Deposition)	: Dépôt chimique en phase vapeur.
AZ (Zinc Acetate)	: Acétate de Zinc.
MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition)	: Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques.
DRX ou XRD (X-ray diffraction)	: Diffraction des Rayons X
MBE (Molecular Beam Epitaxy)	: Epitaxie par jets moléculaires
MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy)	: Microscopie électronique à balayage.
EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)	: Analyse dispersive en énergie
MFA ou AFM (Atomic Force Microscopy)	: Microscopie à force atomique
UV-visible (ultraviolet-visible)	: Spectroscopie ultraviolet- visible
PL (Photoluminescence)	: photoluminescence.
AZO (Aluminum doped Zinc Oxide)	: Oxyde de zinc dopé aluminium
MZO (Magnesium doped Zinc Oxide)	: Oxyde de zinc dopé magnésium
SZO (Tin doped Zinc Oxide)	: Oxyde de zinc dopé étain
AMZO (Aluminum and Magnesium codoped Zinc Oxide)	: Oxyde de zinc codopé Aluminium et Magnésium
ASZO (Aluminum and Tin codoped Zinc Oxide)	: Oxyde de zinc codopé aluminium et étain

Liste des symboles

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire
(hkl)	: Plan réticulaire représenté par les Indices de Miller h, k et l
D	: Taille des cristallites
β	: Largeur à mi-hauteur
θ	: Angle de diffraction de Bragg.
λ	: Longueur d'onde
ε	: Déformation le long de l'axe C
σ	: Contrainte biaxiale
α	: Coefficient d'absorption d'un matériau.
R	: Réflectivité d'un matériau
T%	: Transmittance d'un matériau
Eg	: Energie de gap, largeur de la bande interdite
μ	: Mobilité des porteurs de charge
ρ	: Résistivité électrique
n	: Densité des porteurs de charge
RMS	: Rugosité quadratique moyenne de la surface.
q	: Charge élémentaire

Liste des figures

Chapitre I

<i>Figure I.1.: Evolution du nombre de publications sur de ZnO et SnO₂ depuis 1990 jusqu'à 2015 (Recherche effectuée sur la base de données « Scopus »).</i>	7
<i>Figure I.2. Structure hexagonale würtzite de ZnO.</i>	8
<i>Figure I.3: Représentation schématique des trois formes cristallographiques de ZnO. Les petites et les grandes sphères représentent respectivement les atomes d'oxygène et de Zinc</i>	9
<i>Figure I.4: Structure de bande de ZnO</i>	9
<i>Figure I.5.: Spectre de transmittance et d'absorption d'une couche ZnO.</i>	10
<i>Figure I.6: Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts</i>	11
<i>Figure I.7: Spectre de photoluminescence d'une couche ZnO</i>	11
<i>Figure I.8: Techniques de dépôt des couches minces.</i>	13
<i>Figure I.9. Schéma de principe de fonctionnement de la technique de Pulvérisation Cathodique</i>	14
<i>Figure I.10.: Schéma d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires</i>	14
<i>Figure I.11. Le Schéma d'équipement de dépôt de la méthode Spray Pyrolyse.</i>	15
<i>Figure I.12:Le principe de la synthèse sol-gel</i>	16
<i>Figure I.13: Le Résumé des principales réactions impliquées dans la chimie sol-gel basée sur l'hydrolyse et la condensation</i>	17
<i>Figure I.14: Schéma décrivant les 4 étapes de la formation d'une couche mince par spin coating.</i>	18
<i>Figure I.15: les étapes de préparation de couches minces par le procédé dip coating</i>	19
<i>Figure I.16: Schéma d'une diffractométrie des rayons X (DRX).</i>	21
<i>Figure I.17: Réflexion sur une famille de plans (hkl).(Loi de BRAGG)</i>	21
<i>Figure I.18: Microscope électronique à balayage (MEB),AFI,Quanta FEG 450 de la plateforme nanotechnologie de la Fondation MAScIR.</i>	23
<i>Figure I.19: Schéma du Microscope à force atomique (AFM).</i>	24
<i>Figure I.20.: Schéma de principe d'un spectrophotomètre.</i>	25
<i>Figure I. 21: a) Recombinaison radiative (1-3) : 1-Transition bande à bande ; 2- Transition niveau donneur à la bande de valence; 3-Transition Bande de conduction au niveau accepteur, (b) Schéma simplifié du dispositif PL.</i>	25
<i>Figure I.22.: Schéma de principe de l'effet Hall.</i>	26

Figure I.23.: Montage de mesure de la résistance carré des couches minces par la méthode Van der Pauw, E_1 à E_4 sont des contacts électriques, le codage couleur représente la distribution du potentiel électrique.....27

Figure I.24.: Principe de la détermination de la résistance carré par la méthode des 4 pointes.....27

Chapitre II

Figure II.1: Les étapes de préparation de la solution.33

Figure II.2: Procédure de préparation des couches minces de ZnO non dopées, dopées et co-dopée34

Figure II.3: Système Spin Coating utilisé pour le dépôt.....34

Figure II.4 : Schéma du dispositif d'ATD-ATG couplées.36

Figure II.5: Analyse ATD-ATG de ZnO non dopé et Dopé.....37

Chapitre III

Figure III.1: Diffractomètre des rayons X Bruker D8.....41

Figure III.2: Spectres de rayons X des échantillons d'oxyde de Zinc non dopé à différentes concentrations en Acétate de Zinc.42

Figure III.3 : Images MEB des films de ZnO non dopés pour différentes concentrations d'AZ.44

Figure III.4: Vue de l'ensemble de l'AFM45

Figure III.5: Images AFM des films de ZnO pour différentes concentrations du précurseur45

Figure III.6: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films minces de ZnO pour différentes concentrations du précurseur.46

Figure III.7: (a) Variation de l'épaisseur et de la viscosité (b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ZnO élaborées à différentes concentrations du précurseur.48

Figure III.8: Banc des mesures électriques I(V).....48

Figure III.9.: (a) Les caractéristiques I(V) et (b) conductivité des couches minces de ZnO pour diverses concentrations49

Figure III.10: Les diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO recuites à différentes températures.50

Figure III.11: Images MEB des couches minces de ZnO recuites à différentes températures.....51

Figure III.12: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO à différentes températures de recuit.....52

Figure III.13: (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) énergie de gap des couches minces de ZnO recuites à différentes températures53

Figure III.14:(a)Caractéristiques $I(V)$ et (b) conductivité électrique des couches minces de ZnO à différentes températures de recuit.....54

Figure III.15: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO élaborées à différents temps de vieillissement.....55

Figure III.16: Images AFM des films de ZnO pour différents temps de vieillissement du gel.....56

Figure III.17 : (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films ZnO élaborés à différents temps de vieillissement.....57

Figure III.18:(a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) énergie de gap des couches minces de ZnO élaborées à différents temps de vieillissement58

Figure III.19:(a) Caractéristiques $I(V)$ et (b) conductivité électrique des couches minces de ZnO à différents temps de vieillissement.....59

Figure III.20: les diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO élaborées pour différents nombre de cycles.....60

Figure III.21 : Images MEB des films de ZnO non dopés pour différents nombres de cycles de dépôt.....61

Figure III.22: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption de films de ZnO élaborés à différents nombre de cycles.....62

Figure III.23: (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) énergie de gap des couches minces de ZnO élaborées à différents nombres de cycles.....62

Figure III.23:(a)Caractéristiques $I(V)$ et (b) conductivité électrique des couches minces de ZnO pour différents nombres de cycles de dépôt63

Figure III.24 : Spectre de photoluminescence mesuré à la température ambiante d'une couche mince de ZnO élaborée aux conditions optimales.....64

Figure III.25:Analyse EDX d'une couche mince de ZnO élaborée dans les conditions optimales ...65

Chapitre IV

Figure IV.1.: Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées Al (AZO) en fonction du taux de dopage.....69

Figure IV.2: Images AFM des films de ZnO non dopés et dopés Al.....70

Figure IV.3: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO à différents taux de dopage d'Al.....71

<i>Figure IV.4 : (a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) évolution de l'énergie de gap des couches minces de AZO à différents taux de dopage en Al.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure IV.5 : Evolution de la mobilité, la concentration n_e et la conductivité des porteurs de charge pour les couches minces AZO à différents taux de dopage en Al.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure IV.6 : (a) Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées à de fortes concentrations en Al (AZO), (b) Shift du pic (002) correspondant. .</i>	<i>75</i>
<i>Figure IV.7: Images AFM des films de ZnO non dopés et dopés avec de fortes concentrations en Al.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure IV.8: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO aux forts taux de dopage en Al.</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV.9 : (a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) évolution de l'énergie de gap des couches minces de AZO à fort taux de dopage en Al.</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV.10: La caractéristique $I(V)$ des couches minces d'AZO à fort dopage en Al.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure IV.11: Conductivité électrique, concentration des porteurs de charge et leur mobilité des couches minces de AZO à fort dopage en Al.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure IV.12 :. (a) Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées à faible concentrations en Mg(MZO), (b) Shift du pic (002) correspondant.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure IV.13 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Mg.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure IV.14 : (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO à différents taux de dopage en Mg.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure IV.15 : (a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) l'évolution de l'énergie de gap des couches minces de MZO à différents taux de dopage en Mg.</i>	<i>84</i>
<i>Figure IV.16: Caractéristiques $I(V)$ des couches minces de ZnO et MZO pour différents taux de dopage en Mg.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure IV.17: Conductivité électrique, densité des porteurs de charge et leur mobilité pour différents taux de dopage en Mg.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure IV.18 :. (a) Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées à de forte concentrations en Mg(MZO), (b) Shift du pic (002) correspondant.</i>	<i>87</i>
<i>Figure IV.19 : Images AFM des films de ZnO non dopés et dopés avec de fortes concentrations en Mg.....</i>	<i>88</i>

Figure IV.20: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO aux forts taux de dopage en Mg.....	89
Figure IV.21 : (a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) l'évolution de l'énergie de gap des couches minces de MZO à différents taux de dopage en Mg	90
Figure IV.22: Caractéristiques I(V) des couches minces de MZO pour différents taux de dopage en Mg.....	91
Figure IV.23: Conductivité électrique, densité des porteurs de charge et leurs mobilités pour forts taux de dopage en Mg.....	92
Figure IV.24 : Les spectres des rayons X des films de ZnO non dopé et SZO dopé Sn.....	92
Figure IV.25 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Sn	94
Figure IV.26 : Analyse EDX des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Sn	95
Figure IV.27: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO dopés à différents taux de dopage en Sn.	95
Figure IV.28 : (a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage de ZnO en Sn	96
Figure IV.29: La caractéristique I(V) de couches minces ZnO et SZO pour différents taux de dopage en Sn.....	97
Figure IV.30: Conductivité électrique, densité des porteurs de charge et leurs mobilité pour différents taux de dopage en Sn.	98
Figure IV.31: Spectre de photoluminescence mesuré à la température ambiante des couches minces de ZnO non dopée et dopée : AZO, MZO et SZO.....	99
Figure IV.32: Facteur de mérite des films minces AZO, MZO et SZO pour différents taux de dopage en Al, Mg et Sn.	100
Chapitre V	
Figure V.1: Diffractogrammes de rayons X des couches minces de ZnO co-dopées Al-Mg.....	104
Figure V.2 : Micrographies MEB de couches minces AZO dopé Mg pour différente concentration en Mg	106
Figure V.3: Analyse EDX de la couche minces AMZO dopé 2% en Mg	106
Figure V.4: (a) Transmittance optique, (b) coefficient d'absorption des films AZO à différents taux de dopage en Mg.....	107

Figure V.5 : (a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de AMZO à différents taux de dopage en Al et Mg, et (b) l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.....108

Figure V.6: (a) les caractéristiques $I(V)$, (b) les paramètres électriques des films AMZO obtenus à différents taux de dopage en Mg.....109

Figure V.7 : Diffractogrammes de rayons X des couches minces de ZnOco-dopées Al-Sn.....110

Figure V.8 : Micrographies MEB des couches minces AZO dopées Sn pour différentes concentrations en Sn.....112

Figure V.9 : Analyse EDX de la couche mince ASZO dopée à 2% en Sn112

Figure V.10: (a) Transmittance optique, (b) coefficient d'absorption des films de AZO à différents taux de dopage en Sn.....113

Figure V.11 :(a) $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ASZO à différents taux de dopage en Al et Sn, et (b) l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.....114

Figure V.12: (a) Caractéristiques $I(V)$, (b) les paramètres électriques des films de AZO à différents taux de dopage en Sn.....115

Figure V.13 : (a) Spectres de photoluminescence mesurée à la température ambiante des couches minces, AZO, AMZO et ASZO, (b) Spectres de photoluminescence des couches minces MZO et AMZO, (c) Spectres de photoluminescence des couches minces SZO et ASZO.117

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de Zinc dans sa forme würtzite7

Tableau I.2 : Propriétés optiques de l'oxyde de Zinc10

Tableau I.3 : Propriétés électriques de l'oxyde de Zinc12

Chapitre II

Tableau II.1: Les produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution.32

Chapitre III

Tableau III.1: Paramètres structuraux de ZnO pour différentes concentrations en Acétate de Zinc.....44

Tableau III.2: Rugosité RMS des couches de ZnO pour les différentes concentrations en Acétate de Zinc46

Tableau III.3: Epaisseur, énergie de gap, et viscosité des films de ZnO à différentes concentrations d'Acétate de Zinc47

Tableau III.4 : Paramètres Structuraux de ZnO pour différentes températures de recuit.50

Tableau III.5 : Epaisseur et énergie de gap des films de ZnO recuits à différentes températures.....53

Tableau III.6 : Paramètre structuraux de ZnO pour différents temps de vieillissement.....56

Tableau III.7 : Rugosité RMS des couches de ZnO pour les temps de vieillissement varié de 0h à 168h.....57

Tableau III.8 : Epaisseur, énergie de gap et viscosité des films de ZnO élaborés à différents temps de vieillissement.58

Tableau III.9 : Paramètres structuraux de ZnO pour différents nombres de cycles de dépôt.61

Tableau III.10 : Epaisseur et énergie de gap des films de ZnO pour différents nombres de cycles de dépôt63

Chapitre IV

Tableau IV.1. : Paramètres structuraux déduits des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées Al (AZO) à différentes concentrations69

Tableau IV.2 : Rugosité RMS des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Al.....71

Tableau IV.3: Energie de gap et épaisseur des films AZO à différentes concentrations en Al.....73

<i>Tableau IV.4 : Mesures par effet Hall des paramètres électriques des films minces d'AZO.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau IV.5. : Paramètres structuraux déduits des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées à fortes concentrations en Al (AZO).....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau IV.6 : Rugosité RMS des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Al.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau IV.7 : Energie de gap des films AZO aux fortes concentrations en Al.....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau IV.8 : Paramètres électriques de ZnO dopé avec de fort taux en Al.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau IV.9 : Valeurs des paramètres structuraux des couches minces MZO.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau IV.10 : Energie de gap et épaisseur des films MZO à différentes concentrations en Mg. ...</i>	<i>84</i>
<i>Tableau IV.11 : Paramètre électrique de ZnO non dopé et MZO pour différente taux de dopage....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres structuraux des couches minces MZO élaborées avec de fortes concentrations en Mg.....</i>	<i>88</i>
<i>Tableau IV.13 : Rugosité RMS des couches minces de ZnO dopées aux fortes concentrations en Mg.</i>	<i>88</i>
<i>Tableau IV.14 : Energie de gap des films MZO à fortes concentrations en Mg.....</i>	<i>90</i>
<i>Tableau IV.15 : Paramètres électriques des films MZO pour de forts taux de dopage en Mg.....</i>	<i>91</i>
<i>Tableau IV.16.: Paramètres structuraux des couches minces de ZnO non dopé et dopé Sn(SZO) ..</i>	<i>93</i>
<i>Tableau IV.17: Energie de gap, épaisseur des films SZO à différentes concentrations.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau IV.18: Paramètres électriques de ZnO non dopé et SZO pour différents taux de dopage en Sn</i>	<i>98</i>
 <u>Chapitre V</u>	
<i>Tableau V.1: les paramètres structuraux de couches minces AMZO pour différentes concentrations en Mg</i>	<i>105</i>
<i>Tableau V.2: les différentes concentrations des éléments chimiques dans le film AMZO co-dopé 2% en Mg.</i>	<i>107</i>
<i>Tableau V.3: Energie de gap, épaisseur des films AMZO à différents taux de dopage en Mg.....</i>	<i>108</i>
<i>Tableau V.4: Paramètres électriques des films AMZO élaborés à différents taux en Mg.....</i>	<i>109</i>
<i>Tableau V.5: Paramètres électriques des films MZO et AMZO élaborés à différents taux en Mg.</i>	<i>110</i>
<i>Tableau V.6: Paramètres structuraux des couches minces ASZO pour différentes concentrations en Sn.</i>	<i>111</i>

Tableau V.7: Concentrations des différents éléments chimiques dans le film AMZO co-dopé à 2% en Sn.113

Tableau V.8: Energie de gap, épaisseur des films ASZO à différentes taux.....114

Tableau V.9: les propriétés électriques des films ASZO à différentes taux en Sn.....115

Tableau V.10: Paramètres électriques des films SZO et ASZO élaborés à différents taux en Sn....116

Introduction générale

Cette introduction permet de cadrer le travail de cette thèse en le plaçant dans le contexte le plus général de la recherche scientifique effectuée dans le domaine des énergies renouvelables et plus particulièrement des cellules solaires photovoltaïques.

Au cours des quarante dernières années, les panneaux solaires sont devenus une solution incontournable pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Toutefois, ce procédé de production d'énergie se trouve freiné par les coûts de production et par le faible rendement des cellules solaires. Ainsi, beaucoup de groupes de recherche nationaux et internationaux se sont penchés sur cette problématique dans le but de déterminer le procédé de fabrication des cellules solaires ayant une efficacité maximale et à bas coût. Cette démarche consiste à développer une technologie non polluante et peu coûteuse permettant d'atteindre un rendement de conversion maximal ainsi que l'utilisation de matériaux non toxiques, abondants et faciles à extraire.

Lorsqu'on observe les diverses avancées technologiques effectuées ces dernières années, on voit l'apparition de différents matériaux ainsi que plusieurs assemblages possibles pour créer un système photovoltaïque fiable et à bas coût.

Le fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques exige l'utilisation d'électrodes transparentes conductrices comme fenêtres optiques pour la conversion photo-électrique limitant les pertes par effet joule et par absorption et réflexion. Ces électrodes sont actuellement à base de matériaux conducteurs transparents (TCO) comme l'oxyde d'indium dopé étain (ITO), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO).

L'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le TCO le plus utilisé en raison de sa haute transparence dans le visible et sa conductivité électrique élevée ^[1,2]. Cependant, son coût élevé et la toxicité de l'indium, qui en est l'élément constitutif principal, en plus de ses propriétés optiques et électriques qui se dégradent lorsqu'elles sont exposées à un environnement de plasma d'hydrogène ^[3], limitent l'utilisation de ce matériau TCO dans des applications en optoélectronique.

A cet égard, l'oxyde conducteur transparent ZnO suscite un vif intérêt comme alternative à l'ITO en raison de ses propriétés fondamentales attractives, optiques et électriques couplées au faible coût, à sa non toxicité et à son abondance dans la nature. ZnO est un matériau semi-conducteur transparent intrinsèquement de type n, à gap direct avec une large bande interdite (3.37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à la température ambiante. Ses

autres propriétés favorables comprennent une grande stabilité thermique et électrochimique ainsi que sa stabilité dans le plasma d'hydrogène par rapport à l'ITO.

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir des films minces d'oxyde de zinc telles que la radio fréquence-sputtering ^[4], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ^[5], le spray pyrolysis ^[6] et la technique sol gel ^[7].

Dans ce travail de thèse, la technique de dépôt adoptée pour élaborer des couches minces de ZnO non dopées, dopées et codopées qui soient transparents, conducteurs, homogènes et à faible coût est la technique sol gel associée au spin coating. Cette technique présente plusieurs avantages à savoir la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté et une facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe à des températures basses et à faible coût.

Les objectifs de ce travail sont, d'une part la maîtrise de la technique spin coating pour l'élaboration des couches minces de ZnO et d'autre part l'optimisation des conditions d'élaboration permettant d'obtenir les meilleures propriétés structurales, optiques et électriques en vue d'éventuelles applications.

Ce mémoire de thèse, est réparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre présentera un état de l'art sur le matériau ZnO ainsi que quelques unes de ses caractéristiques. Nous décrirons ensuite de manière non exhaustive les différentes méthodes de synthèse de ce matériau et plus particulièrement le procédé de la technique sol-gel que nous adopterons. Les différentes techniques de caractérisation utilisées seront aussi abordées.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les différentes étapes de synthèse par la technique de spin coating de nos films minces de ZnO non dopés, dopés (Al, Mg et Sn) et co-dopés (Al-Mg) et (Al-Sn) et une étude des choix des paramètres de dépôt par sol gel sera argumentée.

Le troisième chapitre se consacrera à l'étude des différents paramètres de dépôt de ZnO non dopé tels que la concentration du précurseur Acétate de Zinc (AZ), le temps de vieillissement du gel, l'épaisseur des films traduite par le nombre de cycles de dépôt et finalement la température de recuit des couches.

Le quatrième chapitre présentera l'effet du dopage à faible et à forte concentrations en éléments Al, Mg et Sn sur les propriétés des films minces de ZnO élaborés dans les conditions optimales de dépôt.

Le cinquième et dernier chapitre sera dédié à l'étude de l'effet du co-dopage par les éléments (Al,Mg) et (Al,Sn) sur les différentes propriétés des films de ZnO.

Les résultats des caractérisations structurales, optiques et électriques seront illustrés et discutés suite à l'effet de chaque paramètre sur la matrice de ZnO.

Enfin, une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus durant cette étude sera présentée en plus des perspectives à ce travail.

Partie I

Etat de l'art sur ZnO et procédure de synthèse des couches minces à base de ZnO

Chapitre I : Etat de l'art sur ZnO

Introduction

Pour le développement et la croissance mondiale du marché de la production d'énergie photovoltaïque (PV), la réduction des coûts d'investissement du système photovoltaïque, un bon rendement et une grande longévité constituent les préoccupations majeures.

Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium (99 % du marché) avec des rendements atteignant 25% en laboratoire ^[8]. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour la plus coûteuse et une des moins utilisées, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins onéreux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes bon marché. De ce fait, de nombreuses recherches se sont orientées vers la technologie la moins coûteuse; celle des cellules solaires à base des oxydes conducteurs transparents (TCO). Le premier TCO mis à jour fut l'oxyde de cadmium (CdO) par Bädeker en 1907 ^[9]. Ce n'est qu'à partir des années 1940 que le nombre de TCO découverts augmenta significativement. Nous pouvons mentionner à titre d'exemple l'oxyde d'indium dopé à l'étain (In₂O₃:Sn ou ITO) ^[10] utilisé comme électrodes pour des dispositifs optoélectroniques. Cependant, les TCO précités et plus particulièrement l'ITO sont toxiques et instables en plus de leur coût élevé.

Plus tard, l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (Sn₂O₃) ont été une alternative pour remplacer l'ITO. Le nombre d'articles publiés par année depuis les années 90 jusqu'à 2015, portant sur ZnO et SnO₂ dans différentes applications, témoignent que ZnO est le TCO le plus étudié, car il possède des propriétés optiques et électriques intéressantes et est utilisé dans plusieurs applications optoélectroniques telles que les diodes laser et comme électrodes pour les cellules solaires.

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue certaines des propriétés de ZnO, ainsi que certains résultats les concernant. Nous évoquerons ensuite ses principaux champs d'applications. Nous porterons ensuite notre attention sur les techniques les plus utilisées pour l'élaboration de ZnO ainsi que sur les méthodes de caractérisation structurale, optique et électrique permettant d'identifier les propriétés de ce matériau.

I. Oxyde de Zinc

L'oxyde de Zinc est un matériau TCO à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et à énergie de liaison d'excitons élevée (60 meV) ^[11] comparée à celle du matériau GaN couramment utilisé (25 meV). Aussi, ZnO est un matériau transparent dans le visible qui possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante ^[12]. Sa non-toxicité et son abondance, en plus de ses propriétés, font de lui un

candidat potentiel utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces.

Actuellement et avec la révolution des nanotechnologies, la recherche sur l'oxyde de zinc, en tant que matériau semi-conducteur, a vu une renaissance après des périodes de recherche intensives dans les années 1950 et 1970 [12,13]. L'énorme augmentation du nombre de publications sur ZnO depuis 1990 jusqu'à nos jours, témoigne de la place maîtresse qu'il occupe parmi les matériaux TCO.

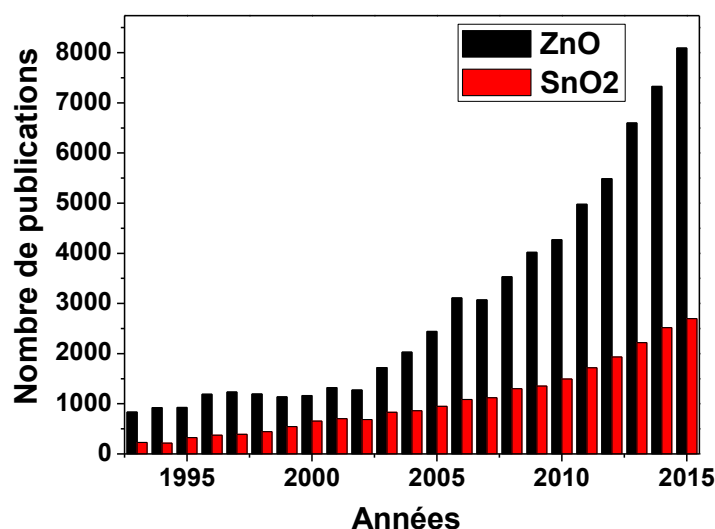


Figure I.1.: Evolution du nombre de publications sur de ZnO et SnO2 depuis 1990 jusqu'à 2015 (Recherche effectuée sur la base de données « Scopus »).

I.1. Propriétés générales

L'oxyde de Zinc, est un composé inorganique de formule ZnO, connu sous le nom de Zincite. Il existe dans la nature sous forme de minéral rouge rubis. Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme de poudre blanche ou massive. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool mais soluble dans les acides comme le HCl. Les caractéristiques physico-chimiques de ZnO sont illustrées dans le tableau (I.1).

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de Zinc dans sa forme würtzite

Nom chimique	Oxyde de Zinc
Phase Stable à 300K	Hexagonale Würtzite
Masse effective de l'électron	0.24 m_0
Mass effective du trou	0.59 m_0
Masse volumique (g /cm ³)	5.642
Point de fusion (°C)	1975
Energie de liaison excitonique (meV)	60
Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	1-1.2
Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)	10 ⁻⁴ - 10 ⁵
Solubilité	Dans les acides

I.2. Propriétés structurales

L'oxyde de Zinc est un composé semi-conducteur transparent de type binaire II-VI. Dans les conditions usuelles de température et de pression, ce matériau cristallise dans la structure hexagonale de type würtzite de groupe d'espace P63mc^[14], dans laquelle les ions de zinc et d'oxygène forment deux réseaux hexagonaux compacts insérés l'un dans l'autre et décalés d'un vecteur $\vec{u} = 0.375 \vec{c}$ (figure (I.2)).

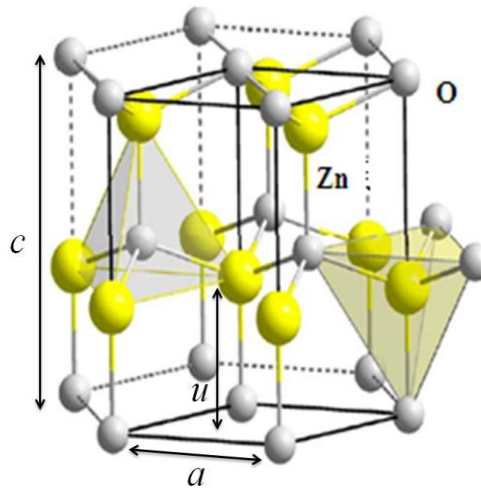


Figure I.2. Structure hexagonale würtzite de ZnO^[15].

Les ions Zn²⁺ et O²⁻ occupent les positions de coordonnées :

$$\text{Zn}^{2+} : (0,0,0) ; \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right) \qquad \text{O}^{2-} : (0,0,u) ; \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right),$$

Avec u la coordonnée interne le long de l'axe c donnée pour la structure hexagonale idéale

$$\text{par : } u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

Dans cette structure, chaque cation (Zn²⁺) est entouré de quatre anions (O²⁻) et vice-versa établissant une coordination tétraédrique de type covalente sp³.

- Liaison covalente

$$r_{\text{Zn}}^{\text{neutre}} = 1,31 \text{ \AA} \qquad r_{\text{O}}^{\text{neutre}} = 0,73 \text{ \AA} \qquad [16]$$

$$r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA} \qquad r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA} \qquad [16]$$

Les paramètres de la maille primitive de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5.204 \text{ \AA}$ avec un rapport de $c/a = 1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 8/3 = 1.633$)^[17].

On note que ZnO peut être synthétisé selon la phase cubique (Zinc Blende) lorsqu'il est déposé sur des substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression

hydrostatique (10-15 GPa)^[17] au ZnO de structure würtzite, le transforme en phase (Rocksalt) qui est métastable. Cependant, la phase würtzite est thermodynamiquement stable dans les conditions usuelles.

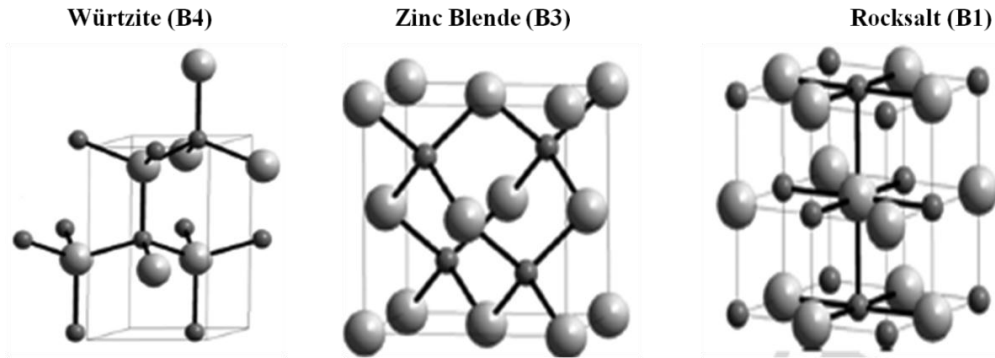


Figure I.3: Représentation schématique des trois formes cristallographiques de ZnO. Les petites et les grandes sphères représentent respectivement les atomes d'oxygène et de Zinc^[18].

I.3. Structure de bandes d'énergie

La structure de bandes d'énergie de ZnO est liée d'une part à sa structure cristallographique et d'autre part aux configurations électroniques de l'oxygène (O) ($1s^2 2s^2 2p^4$) et du Zinc (Zn) ($1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^{10} 4s^2$). Les états 2p de l'oxygène et 3d du zinc forment la bande de valence et les états 4s du Zinc constituent le bas de la bande de conduction du semi-conducteur ZnO^[19]. La figure (I.4) montre la structure de bandes de l'oxyde de Zinc^[20]. Cette figure permet de montrer dans l'espace réciproque de la 1^{ère} zone de Brillouin au point Γ ($K=0$) que le matériau de ZnO est un semiconducteur à gap direct, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point Γ ($K=0$) de l'espace réciproque. La largeur de la bande interdite est d'environ 3,37eV à 300K^[21].

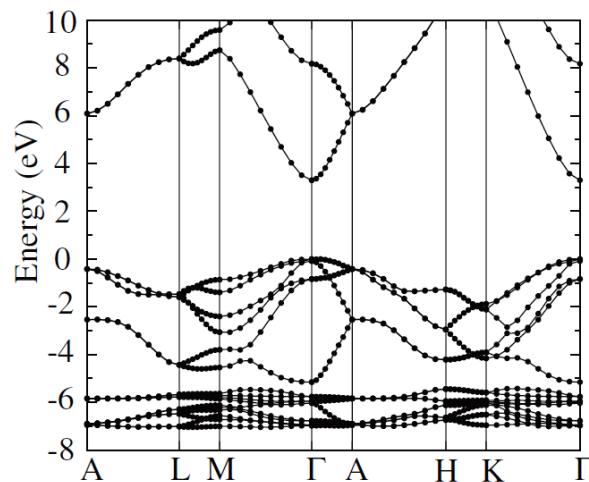


Figure I.4: Structure de bande de ZnO^[20].

I.4. Propriétés optiques et de luminescence de ZnO

À ce jour, ZnO a attiré l'attention par ses propriétés optiques uniques et prometteuses qui ont fait de lui un candidat pour la photonique à courte longueur d'onde [22]. Ces propriétés proviennent de sa large et directe bande interdite de 3,37 eV. Aussi, ZnO est un matériau qui absorbe fortement dans le proche ultraviolet aux environs de 380 nm ($E_g=3,37$ eV), et est transparent dans les domaines du visible et du proche infrarouge [23]. Le tableau (I.2) résume quelques propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes méthodes d'élaboration.

Tableau I.2 : Propriétés optiques de l'oxyde de Zinc

Méthode de dépôt	Température de dépôt (°C)	Traitement thermique (°C)	Transmission%	Energie du gap (E_g) eV	Ref
Sol-gel	100	400	80%	3.72	[24]
Spray	350	-	70%	3.31	[25]
Sputtering	-	400	85%	3.26	[26]
MOCVD	320	-	85%	3.28	[27]
Pulsed Laser	400	250	60-70%	3,98	[28]

La figure suivante présente la transmittance et l'absorption d'une couche ZnO

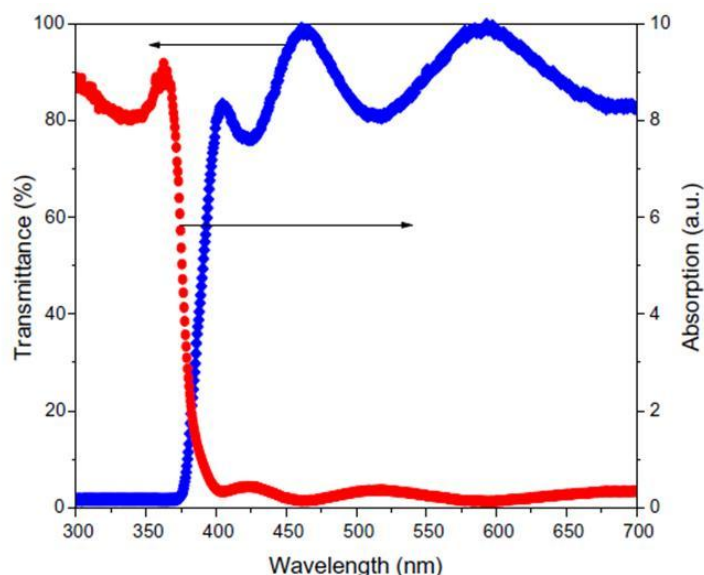


Figure I.5.: Spectre de transmittance et d'absorption d'une couche ZnO [29].

L'émission UV du spectre de luminescence de ZnO située presque à 3.37 eV (~368 nm), est attribuée à la recombinaison radiative des paires électron-trou [30,31]. En revanche La

luminescence dans le visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par le dopage^[32] figure (I.6).

- V_{Zn} et V_O sont respectivement des lacunes de zinc et d'oxygène.
- Zn_i et O_i sont respectivement des sites interstitiels occupés par le zinc et l'oxygène.
- O_{Zn} est un défaut d'antisites où un atome d'oxygène occupe le site du zinc.

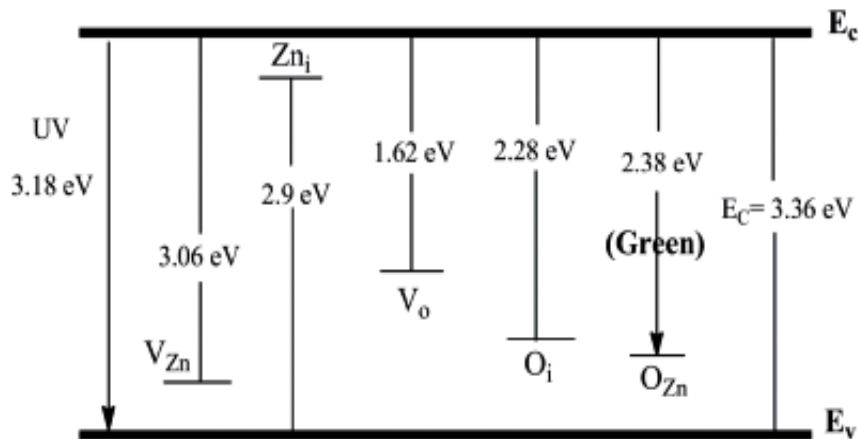


Figure I.6: Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts^[32].

La figure suivante présente la photoluminescence d'une couche ZnO

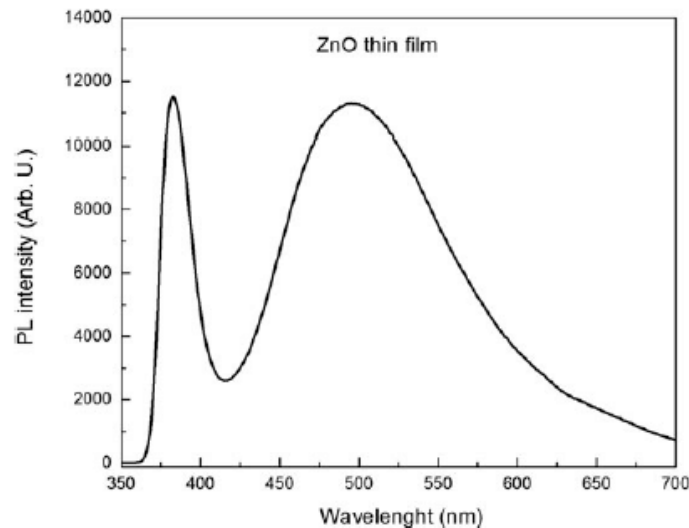


Figure I.7: Spectre de photoluminescence d'une couche ZnO^[33].

1.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques telles que la résistivité, la concentration des porteurs libres, leur mobilité ainsi que leur type (n ou p) sont déterminées par la technique d'Effet Hall et la

méthode des quatre pointes. Quel que soit le procédé d'élaboration utilisé, les mesures d'effet Hall ont montré que le ZnO est naturellement un semi-conducteur intrinsèque de type n avec une densité de porteurs de charge en général entre 10^{14} et 10^{16} cm^{-3} [20]. Ce type de conduction n est dû à la présence de deux types de défauts intrinsèques liés aux lacunes d'oxygène et au zinc en positions interstitielles [34].

Le tableau ci-dessous représente quelques valeurs des paramètres électriques de ZnO élaboré par différents procédés de dépôt afin de montrer l'influence de la technique de synthèse sur ces propriétés.

Tableau I.3 : Propriétés électriques de l'oxyde de Zinc

Méthode de dépôt	Température de dépôt (°C)	Traitement thermique (°C)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ref
Sol-gel	150	500	9.47×10^{-2}	8.85×10^{19}	0.74	[35]
Spray	350	-	7.0×10^{-1}	1.3×10^{19}	0.68	[36]
Sputtering	450	-	1.10×10^{-1}	1.61×10^{18}	31.2	[37]
Pulsed Laser	300	-	6.79×10^{-3}	4.84×10^{19}	18.97	[38]
MOCVD	320	-	5.48	9.49×10^{17}	36	[27]

II. Méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO

Dès la découverte d'un matériau semi-conducteur, le premier obstacle de l'époque était d'abord de l'extraire de la mine, puis de le raffiner et enfin, d'en faire un matériau massif monocristallin. Cette façon de faire est complexe et coûteuse. De nos jours, la tendance à utiliser ces matériaux en couches minces prend beaucoup d'importance grâce à leur facilité d'élaboration par rapport au matériau massif. L'intérêt des couches minces est pratiquement incontestable. Dans ce qui suit, nous allons présenter en bref, certaines méthodes consacrées à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces. Les techniques de dépôt des couches minces peuvent être classées en deux catégories selon le processus physique ou chimique utilisé.

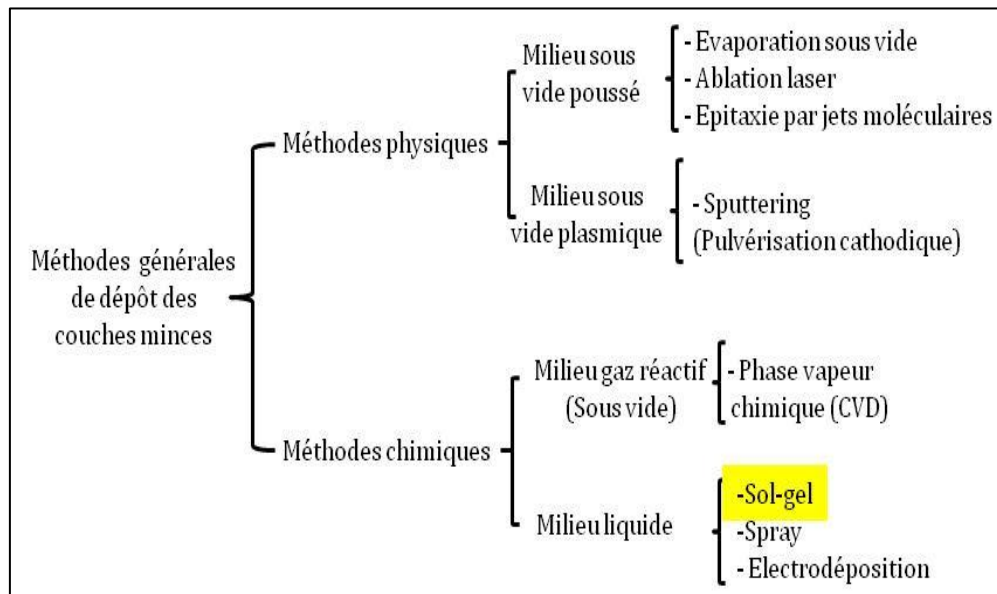


Figure I.8: Techniques de dépôt des couches minces.

II.1.Méthodes physiques

Les méthodes physiques sont très nombreuses. Citons à titre informatif celles que nous pensons être les plus classiques, les plus appréciées et les plus utilisées

II.1.1. Pulvérisation Cathodique

Cette méthode, connue aussi sous le nom de sputtering, est un procédé de dépôt en phase vapeur. Elle consiste à créer une décharge électrique entre deux électrodes sous une tension continue de 250 à 5.000V ou Radio fréquence (13.56 MHz). L'usage d'un gaz intermédiaire, est nécessaire. Le gaz utilisé généralement est de l'argon à basse pression. Sous l'effet de la décharge, les atomes d'argon s'ionisent et subissent une accélération par la tension appliquée vers la cathode constituée du matériau à déposer. Sous l'action des ions Ar⁺, des atomes sont arrachés à la cible passant ainsi en phase vapeur et finissant par se coller sur le substrat froid ou chauffé.

Les systèmes de pulvérisation cathodique sont très populaires en milieu industriel. Ils sont simples à mettre en œuvre et permettent le dépôt d'une grande variété de matériaux solides non organiques à température ambiante. La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des matériaux en général. La figure (I.9) montre un schéma illustrant le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique ^[39].

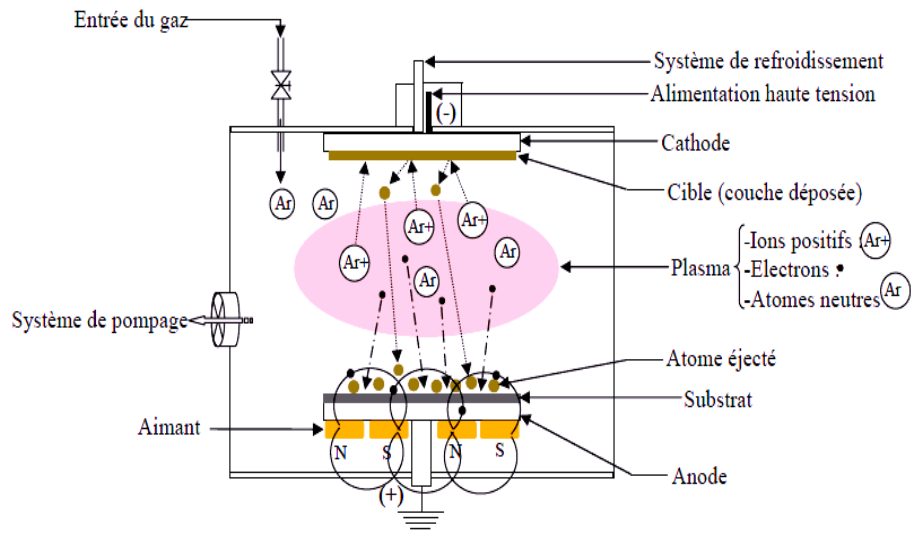


Figure I.9. Schéma de principe de fonctionnement de la technique de Pulvérisation Cathodique ^[40].

II.1.2. L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une technique d'évaporation sous vide. C'est l'une des techniques, les plus anciennes et les plus faciles de dépôt de films solides. L'épitaxie par jets moléculaires est un processus de dépôt de couches minces épitaxiales à partir de faisceaux moléculaires ou atomiques sur un substrat chauffé dans des conditions de vide ultra-élevé (UHV) (10^{-11} à 10^{-12} Torr). La figure (I.10) montre un diagramme schématique d'un système EJM typique.

Malgré la haute qualité des films obtenus par cette technique EJM, celle-ci consomme trop de puissance électrique ce qui constitue un inconvénient majeur limitant son utilisation à l'échelle de laboratoire.

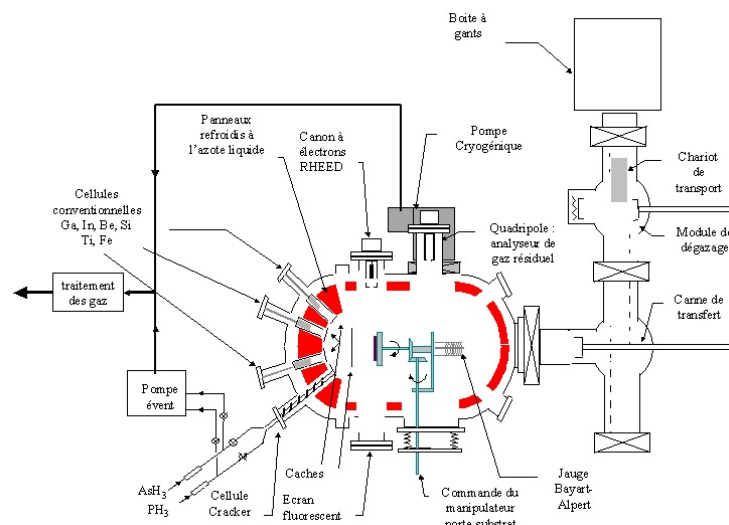


Figure I.10.: Schéma d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires ^[41].

II.2. Méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques sont très nombreuses et très diverses. Nous signalons celles qui sont les plus familières.

II.2.1. Méthode de dépôt en phase liquide : (Spray)

La technique spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique opérant en phase liquide, elle compte parmi les procédés les plus simples et les plus économiques. Elle ne nécessite pas de vide ou de plasma. Cette technique permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, un récipient contenant la solution, une plaque chauffante de substrat, un régulateur de température et un compresseur d'air (figure (I.11)).

Le principe de dépôt de couches minces, par la technique spray pyrolyse se fait par la pulvérisation de la solution chimique de différents composés réactifs en fines gouttelettes sur un substrat chauffé. Au contact du substrat, une réaction chimique se produit et un dépôt de la couche du composé désiré résultat de l'opération se forme ^[39].

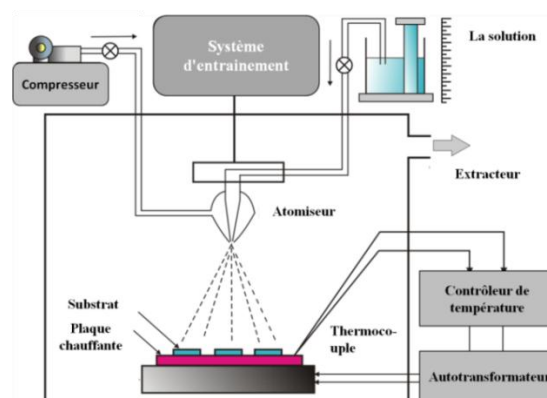


Figure I.11. Le Schéma d'équipement de dépôt de la méthode Spray Pyrolyse ^[39].

II.2.2. Méthode de dépôt : Sol-Gel

II.2.2.1. Principe de la méthode sol-gel

La technique sol-gel est largement utilisée car elle permet d'obtenir des matériaux organiques, inorganiques, des céramiques, des matériaux hybrides et des biomatériaux parfaitement contrôlés, modulables à l'aide de synthèses simples et peu coûteuses en énergie, en comparaison avec les autres procédés classiques utilisés en chimie de synthèse.

Le procédé sol-gel correspond à l'abréviation "solution-gélification", c'est une méthode qui consiste à former un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation d'espèces moléculaires.

Après ces deux réactions on passe par une phase de polymérisation constituée de colloïdes qui forment le sol, suivie d'une phase de vieillissement pour former le gel. La synthèse est généralement effectuée à partir d'un précurseur alcoxyde de formule $M(OR)_n$ où M est un métal de transition et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} .

Les principaux termes utilisés lorsque l'on étudie la chimie réactionnelle du sol-gel sont ^[42] :

- le sol qui est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien.
- Un gel qui est un réseau solide tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores.

Le principe de la méthode sol-gel est montré sur la figure (I.12).

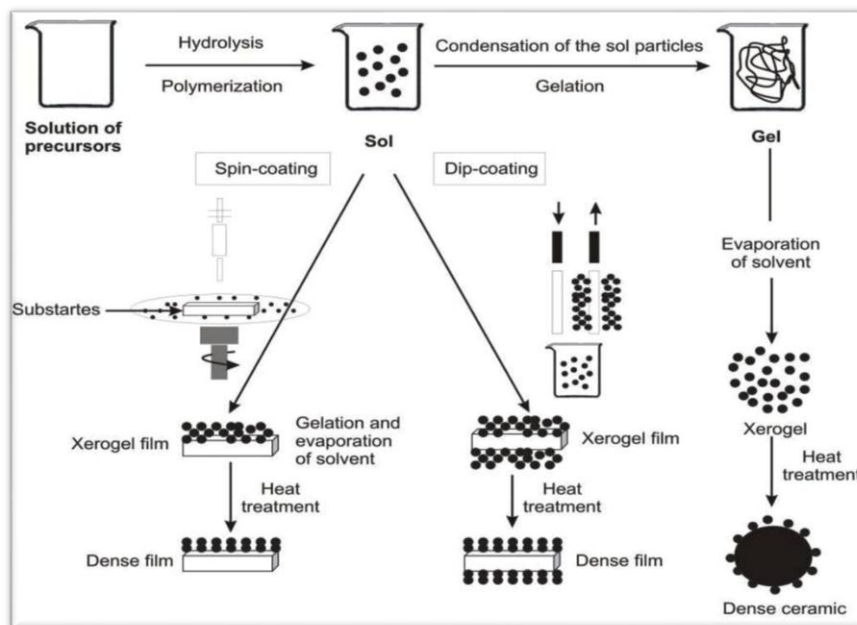


Figure I.12: Le principe de la synthèse sol-gel ^[43].

II.2.2.2. Mécanismes réactionnels

Les principales réactions impliquées dans la chimie du sol-gel sont basées sur l'hydrolyse et la condensation des alcoolates métalliques, qui peuvent se résumer comme suit :

1. L'hydrolyse

Dans cette première étape, les groupements alcoxydes (OR) sont substitués par les groupements hydroxyles (OH) par attaque nucléophile d'eau.

2. La condensation

Dans la seconde étape, la réaction de condensation amène à la constitution du réseau amorphe M-O-M avec élimination de l'eau et de l'alcool.

Un schéma réactionnel général pour la synthèse chimique de composés dérivés par sol-gel est représenté sur la Figure (I.13), où le mécanisme de formation d'une liaison d'oxyde métallique à partir de précurseurs d'alcoxyde métallique s'effectue par hydrolyse de la partie alcoxyde suivie d'une réaction de condensation qui élimine un groupe H₂O ou ROH.

Ces réactions ont typiquement lieu dans une solution contenant des traces d'eau et d'alcool, tel que l'éthanol ou le méthanol ^[44].

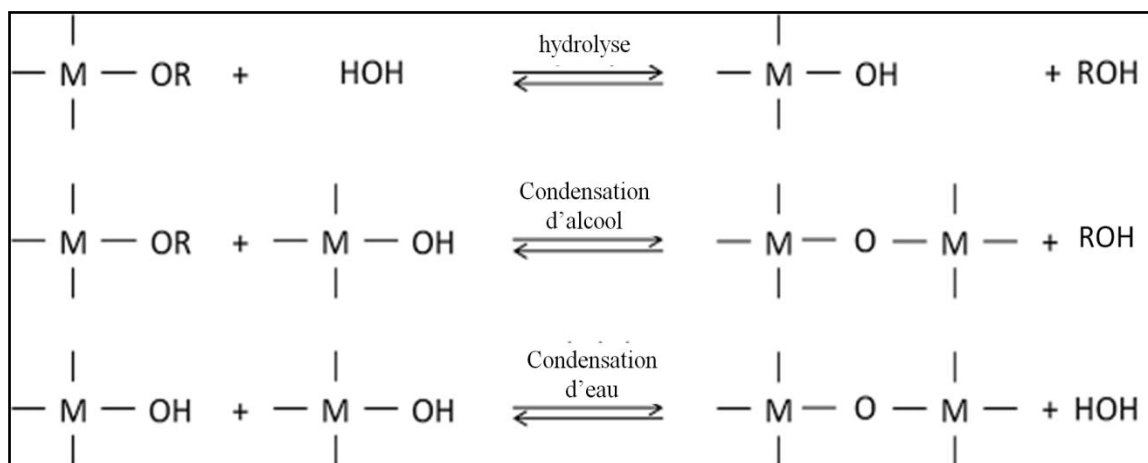


Figure I.13: Le Résumé des principales réactions impliquées dans la chimie sol-gel basée sur l'hydrolyse et la condensation ^[44].

Du fait que la cinétique d'hydrolyse dans un environnement neutre est très lente, il est généralement préférable de réaliser la réaction en catalyse acide ou basique.

II.2.2.3. Différents procédés de dépôt par sol gel

Du fait que la solution sol-gel maintient encore la phase liquide avant la gélification, il est facile de revêtir des couches minces sur divers substrats. Il existe deux procédés de dépôt de films minces par voie sol-gel, tels que le revêtement par immersion (dip coating) et le revêtement par centrifugation (spin coating). **Dans notre travail de thèse, nous nous intéresserons plus spécifiquement au processus de dépôt par spin coating.**

1. Spin coating

La méthode spin coating, utilise fondamentalement le principe de la force centrifuge. Lorsque le disque tourne dans n'importe quelle direction, la force centrifuge générée entraîne la solution déposée à s'étaler sur la surface du substrat.

Le procédé spin coating comporte quatre étapes distinctes.

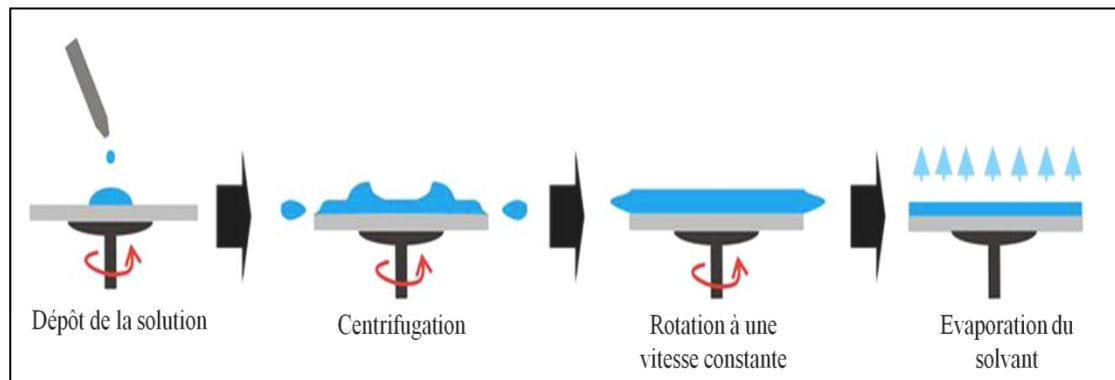


Figure I.14: Schéma décrivant les 4 étapes de la formation d'une couche mince par spin coating.

1.1. Dépôt de la solution

Au cours de cette étape, la solution est versée sur un substrat en rotation accéléré à la vitesse désirée.

1.2. Centrifugation

La centrifugation permet d'étaler la solution versée sur toute la surface du substrat et d'éliminer l'excès de solution.

1.3. Evaporation du solvant

Au cours de la rotation, une première évaporation du solvant s'effectue menant à l'amincissement de la couche déposée.

1.4. Séchage du film

Après la troisième étape vient l'étape de séchage qui permet d'évaporer le solvant restant et de condenser la structure du film déposé.

1.5. Les avantages et les inconvénients de la technique spin coating

✓ Les avantages :

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration des couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont:

- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs qui doivent être d'une grande pureté ;
- Utilisation de températures basses ;
- Possibilité de former des multicouches ;
- Homogénéité et reproductibilité des films obtenus ;
- Possibilité de dépôt sur différents types de substrat: verres, céramiques, métaux, polymères et plaquettes de silicium.

✓ Les inconvénients :

- Coût très élevé de certains précurseurs ;
- Temps d'élaboration relativement long ;

2. Dip Coating

La technique dip coating, peut être décrite comme un procédé dans lequel le substrat à revêtir est immergé dans la solution de dépôt, puis retiré verticalement avec une vitesse de retrait bien définie dans des conditions de température et d'atmosphère contrôlées. Ce qui provoque un processus complexe impliquant un drainage gravitationnel, avec séchage simultané et continuité de la réaction de condensation ^[45].

La figure (I.15) résume les différentes étapes qui caractérisent le dépôt par la méthode dip coating.

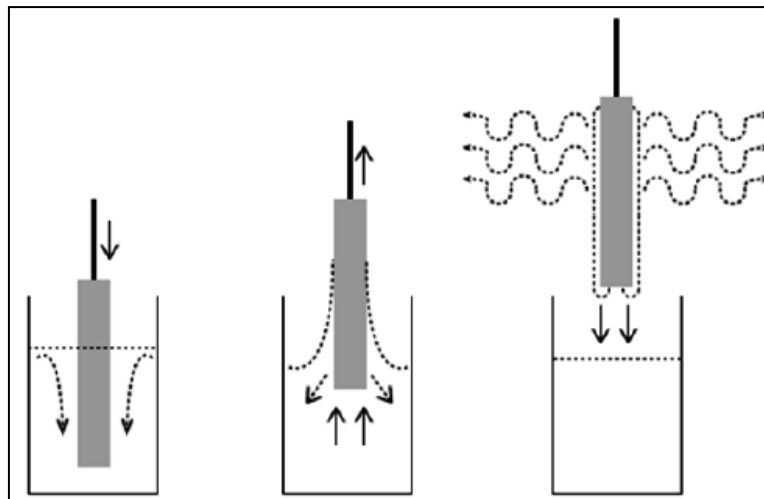


Figure I.15: les étapes de préparation de couches minces par le procédé dip coating ^[37].

Il existe de nombreux paramètres qui impliquent une influence sur la texture et la structure des matériaux synthétisés par la technique sol gel (spin coating, dip coating). Elles sont essentiellement affectées par les conditions initiales telles que les précurseurs, le PH de la solution, la température de préparation de la solution, le rapport molaire des réactifs utilisés, le temps de vieillissement de la solution et la température de séchage.

1. Pour les précurseurs, deux exigences générales sont à satisfaire ^[46] :

- être solubles dans les milieux réactionnels
- être assez réactifs pour participer à la formation du gel.

Les précurseurs communément utilisés sont les sels, oxydes, hydroxydes ; les alcoolates, les phénylacrylates et les amines ^[46].

2. Le PH joue un rôle principal dans le procédé sol-gel. Le type de catalyse soit acide ou basique, définit la morphologie finale du matériau. Dans les conditions de catalyse acide, la cinétique de l'hydrolyse est favorisée au lieu de la condensation, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

3. La température est un paramètre qui intervient dans toutes les réactions chimiques. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation durant la préparation du sol, plus elle est élevée plus les réactions sont rapides.

4. le vieillissement du sol permet la polycondensation pour compléter la formation du gel. La structure de gel est renforcée par des liaisons croisées supplémentaires, ce qui provoque une contraction de la matrice de gel et une expulsion de la solution des pores qui se rétrécissent.

5. Le séchage du film est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-O-M présents dans le gel.

6. Le recuit est séparé de la phase de séchage; celui-ci est primordial dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales qui sont l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau.

III. Techniques de caractérisation des couches minces

III.1. Propriétés structurales

III.1.1. Caractérisation cristallographique par DRX

La diffractométrie des rayons X (DRX) permet de déterminer pour un échantillon sous forme massive ou en couches minces, son taux de cristallinité (cristallin ou amorphe), les phases présentes, l'orientation préférentielle des cristallites ainsi que leur taille moyenne.

Un diffractomètre est composé d'une source de rayons X(Cu k_{α}); d'un monochromateur; d'une platine goniométrique assurant le déplacement angulaire de l'échantillon et d'un détecteur.

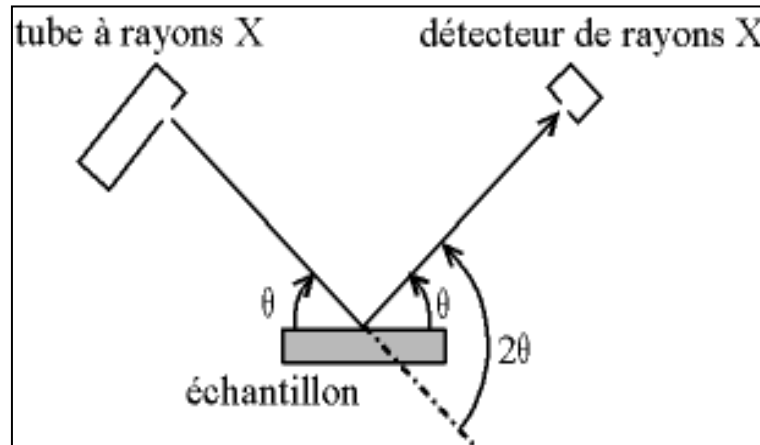


Figure I.16: Schéma d'une diffractométrie des rayons X (DRX).

W. L. BRAGG propose une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal en supposant que les plans réticulaires se comportent comme des miroirs vis-à-vis des rayons X (voir figure (I.17)). La condition de diffraction qu'il a établie s'énonce selon l'équation ci-dessous :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (I.1)$$

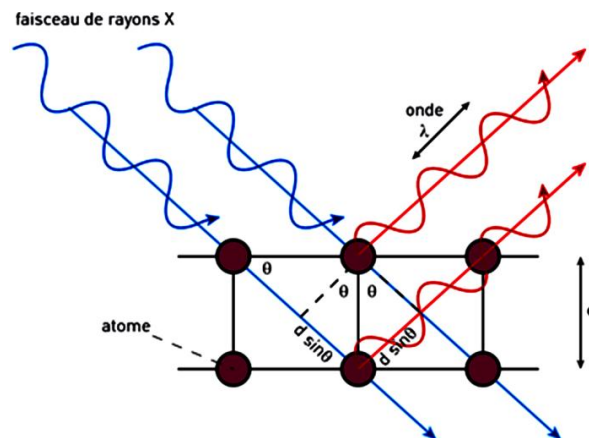


Figure I.17: Réflexion sur une famille de plans (hkl). (Loi de BRAGG) ^[47].

avec λ est la longueur d'onde du rayon X incident, $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire entre les plans (hkl), θ est l'angle entre le rayon-X incident et le plan (hkl) et n est le nombre d'ordre de la diffraction. Selon l'angle auquel un pic se produit, on peut calculer la distance interréticulaire, et en déduire ainsi la phase du matériau. De même, cette distance interréticulaire permet de déterminer les paramètres de maille du réseau étudié.

Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres de maille a et c comme montrés sur la figure (I.17). Le calcul de ces paramètres se déduit de la relation :

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a^2/c^2)}} \quad (I.2)$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin(\theta)_{(100)}} ; \quad (I.3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta)_{(002)}} ; \quad (I.4)$$

Pour la taille moyenne des cristallites, elle est déterminée en utilisant la formule de Sherrer ^[48] suivante :

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} ; \quad (I.5)$$

K est une constante, λ est la longueur d'onde du doublet Cu ($K_{\alpha_1+\alpha_2}$) du diffractogramme utilisé, β est la largeur à mi-hauteur en radians (FWHM) et θ l'angle de Bragg ^[47].

A partir du paramètre de maille c calculé, on peut définir la déformation selon l'axe c ainsi que la contrainte biaxiale selon les équations suivantes :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{(c - c_0)}{c_0} \times 100 ; \quad (I.6)$$

Où $c_0 = 5.20661 \text{ \AA}$ est la constante de maille de ZnO obtenue à partir du fichier JCPDS (36-1451) et c est le paramètre de maille de la couche élaborée.

$$\sigma_r = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{C_{13}} \times \frac{(c - c_0)}{c_0} \times 100 ; \quad (I.7)$$

Les valeurs des constantes élastiques (C_{ij}) pour la structure monocristalline de ZnO ont été reportées par Bateman et al. ^[49].

III.1.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment utilisée dans l'imagerie de surface des matériaux. Le MEB est couplé à un système de microanalyse EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) qui permet de déterminer la composition chimique de la surface analysée.

Dans cette technique, un faisceau d'électrons focalisé balaye l'ensemble de l'échantillon et génère des signaux différents qui servent à former une image de la surface de l'échantillon. La méthode principale d'imagerie dans un MEB repose sur les électrons secondaires émis lorsque le faisceau d'électrons primaires bombarde l'échantillon ^[50]. Un détecteur de rétrodiffusion peut être également configuré pour produire une image qui donne un contraste basé sur la topologie de la surface utilisé pour visualiser des défauts de structure à l'échelle micrométrique. A l'aide d'un microanalyseur, il est possible d'analyser la distribution d'énergie en fonction de l'intensité détectée des rayons X émis après bombardement permettant d'effectuer une analyse semi-quantitative des éléments chimiques constituant l'échantillon.

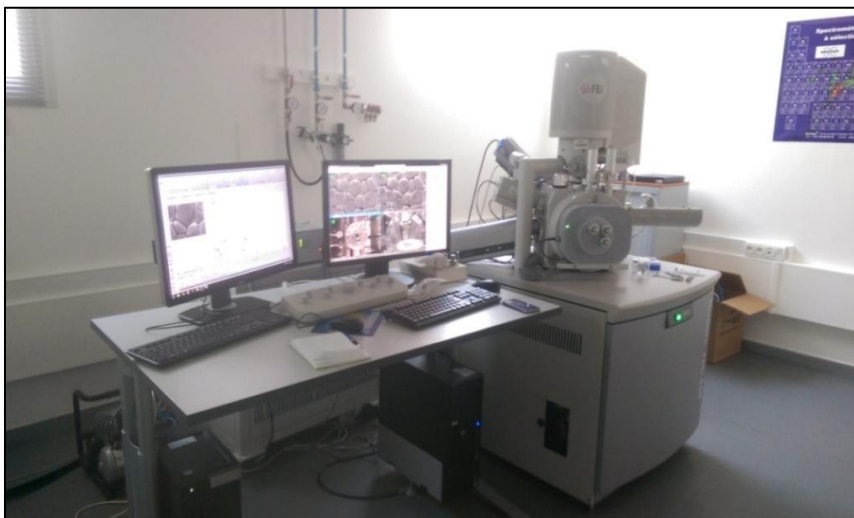


Figure I.18: Microscope électronique à balayage (MEB),AFI,Quanta FEG 450 de la plateforme nanotechnologie de la Fondation MAScIR.

III.1.3. Microscope à Force Atomique

Le microscope à force atomique (AFM) a été inventé en 1986 par G.Binning, C.Quate, et C. Gerber ^[51]. Il s'inscrit dans le cadre de la microscopie à champ proche, à l'instar du microscope à effet tunnel (STM) ^[52].

Cette technique dénommée en anglais « Atomic Force Microscopy (AFM) » permet, dans le cas des couches minces d'observer la topographie et d'estimer avec précision la rugosité de la

surface des échantillons. Cette méthode consiste à approcher sur la surface d'un échantillon, une pointe extrêmement fine fixée à l'extrémité d'un micro-levier (cantilever en anglais), afin de mesurer la force entre la pointe et la surface. A la verticale de la pointe, un faisceau laser focalisé à l'extrémité du micro-levier est réfléchi et détecté par un système de photodiodes de position, permettant ainsi de suivre et d'enregistrer les déflexions de la pointe.

Le microscope à force atomique peut fonctionner selon plusieurs modes :

- Mode contact : La pointe et l'échantillon sont en contact ;
- Le mode à force constante : La déflexion du micro-levier est maintenue constante ;
- Le mode à hauteur constante : la position verticale de la tige piézo-électrique reste fixe ;
- Le mode tapping : correspond à la vibration du micro levier.

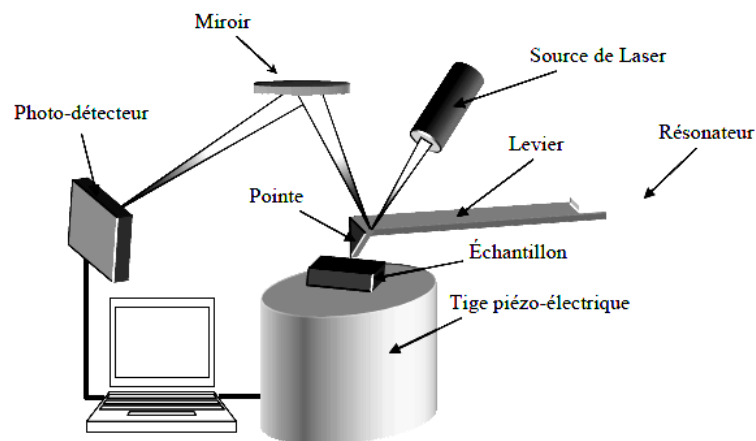


Figure I.19: Schéma du Microscope à force atomique (AFM) ^[52].

III.2. Techniques de caractérisation optique

III.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation employée pour étudier les propriétés optiques d'un matériau comme la transmittance, la réflectance et l'absorbance qui permettent de déduire l'énergie de gap et l'indice de réfraction du matériau ainsi que son épaisseur. Cette technique est fondée sur le phénomène de transitions électroniques ^[53] et son principe repose sur un double faisceau fonctionnant dans la gamme ultraviolet-visible, un faisceau pour la référence et le second pour l'échantillon à analyser.

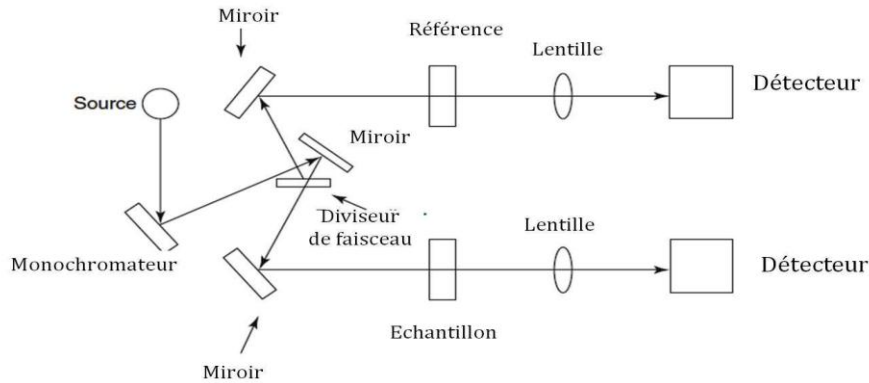


Figure I.20.: Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

III.2.2. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique optique non destructive capable de donner des informations sur la structure de bande ou le niveau d'impuretés dans un semi-conducteur. Son principe de fonctionnement est basé sur l'excitation des électrons du matériau par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Une partie du rayon incident sera absorbée par le matériau. Le rayon ainsi absorbé permet aux électrons du matériau de transiter vers des niveaux d'énergie supérieure. En arrêtant la source Laser, le matériau se désexcite en émettant de l'énergie sous forme de photons dont l'énergie avoisine celle du gap dans le cas d'une transition bande à bande et des photons d'énergie inférieure au gap pour des transitions entre les bandes et les niveaux localisés accepteurs ou donneurs. L'acquisition de ces émissions se fait à l'aide d'un détecteur. Les informations acquises permettent de donner l'allure du spectre de photoluminescence ^[40] (figure (I.21).

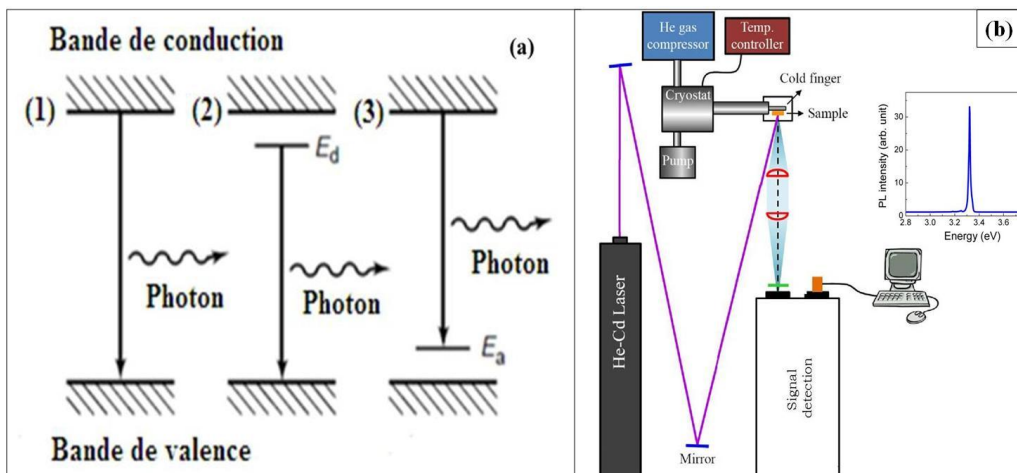


Figure I. 21: a) Recombinaison radiative (1-3) : 1-Transition bande à bande ; 2- Transition niveau donneur à la bande de valence; 3-Transition Bande de conduction au niveau accepteur, (b) Schéma simplifié du dispositif PL.

III.3. Techniques de caractérisation électrique

III.3.1 Mesures par effet Hall

Les mesures par effet Hall sont parmi les outils précieux pour la caractérisation électrique des matériaux depuis que Edwin Hall découvrit le phénomène en 1879. Cette technique permet de déterminer la concentration des porteurs de charge ainsi le type de conduction dans un matériau. Son principe repose sur l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon qui est parcouru par un courant électrique (figure I.22). Ce la induit un déplacement de charges dans la direction perpendiculaire au plan formé par le champ magnétique et le courant donnant naissance à une tension Hall.

$$V_H = R_H \frac{I \cdot B}{d} \quad (I.8)$$

Où R_H est la constante de Hall, I est le courant injecté, B est le champ magnétique appliqué et d est l'épaisseur de l'échantillon.

La constante de Hall est donnée par $R_H = -\frac{1}{n \cdot e}$ avec n la densité des porteurs de charge en cm^{-3} .

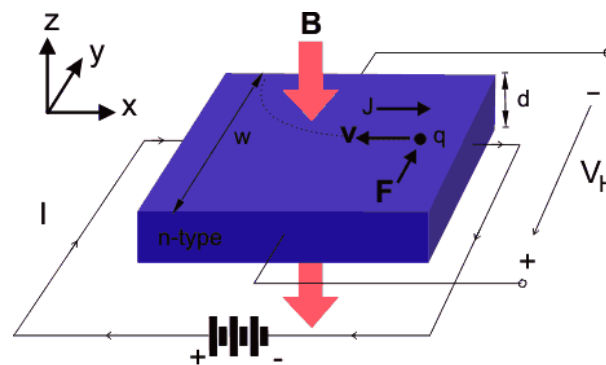


Figure I.22.: Schéma de principe de l'effet Hall

III.3.2. Méthode de Van der Pauw

La méthode de Van Der Pauw, sert à mesurer la résistance par carré électrique d'un échantillon sous forme de couche mince selon le modèle représenté par la figure (I-23). Selon ce modèle, une première mesure est effectuée en injectant un courant électrique entre les contacts E_1 et E_2 de l'échantillon et en mesurant une tension entre les deux autres contacts E_3 et E_4 . La résistance électrique est ainsi : $R_{12,34} = V_{34}/I_{12}$. Une deuxième mesure consiste à appliquer un courant entre les contacts E_1 et E_3 et on relève une tension entre les contacts E_2 et E_4 . La résistance électrique est ainsi : $R_{13,24} = V_{24}/I_{13}$.

La résistivité électrique donnée par cette méthode est donnée par:

$$\rho = f \cdot \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \frac{(R_{12,34} + R_{13,24})}{2} \quad (I.9)$$

avec f un facteur de correction compris entre 0 et 1 et qui dépend de la symétrie de l'échantillon.

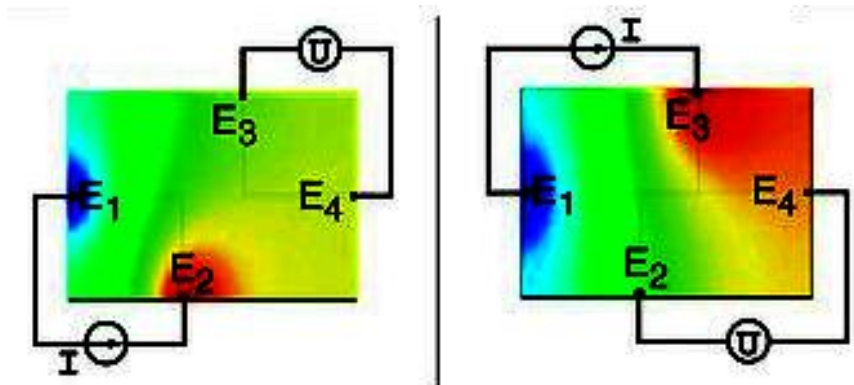


Figure I.23.: Montage de mesure de la résistance carrée des couches minces par la méthode Van der Pauw, E_1 à E_4 sont des contacts électriques, le codage couleur représente la distribution du potentiel électrique ^[54].

III.3.3. Méthode des quatre pointes alignées

La méthode des quatre pointes est aussi une méthode utilisée pour mesurer la résistance carrée d'un échantillon sous forme de couche mince. Cette technique consiste à appliquer sur l'échantillon 4 pointes métalliques fines et équidistantes (figure (I.24)).

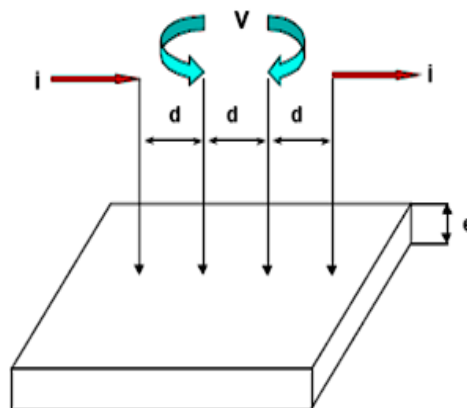


Figure I.24.: Principe de la détermination de la résistance carrée par la méthode des 4 pointes.

On injecte un courant I entre les deux pointes externes et on mesure la différence de potentiel V entre les deux pointes internes. La résistance carrée ainsi mesurée est donnée par :

$$R_{\square} = K \cdot V/I.$$

qui donne une résistivité électrique du matériau selon la relation :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot d \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{I.10})$$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques propriétés structurales, électriques et optiques de ZnO, afin de mieux cerner ses domaines d'intérêt dans différentes applications potentielles. Le ZnO fait partie des matériaux conducteurs transparents à large bande interdite, cristallisant selon la structure hexagonale wurtzite la plus stable énergétiquement. Ce matériau peut être élaboré par plusieurs techniques que nous avons énoncées dans ce chapitre à titre non exhaustif tout en mettant le point sur la technique sol gel associée au spin coating que nous utiliserons pour élaborer ce matériau. Nous avons aussi décrit dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation permettant de déterminer les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de ce matériau.

Chapitre II : Synthèse de couches minces de ZnO non dopées, dopées et co-dopées

Introduction

La synthèse des couches minces d'oxyde de zinc, est une étape importante dans la recherche et la détermination des conditions optimales d'élaboration. La qualité des échantillons dépend dans une large mesure de la méthode de synthèse utilisée. Dans notre travail, nous avons adopté la méthode de dépôt par sol gel associée au spin coating pour la synthèse des couches minces de ZnO. Cette étude a pour objectif de maîtriser les paramètres de dépôt adéquats permettant d'obtenir de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques demandées pour une diversité d'applications telles que les fenêtres optiques dans les cellules photovoltaïques, les composants optoélectroniques, la détection de gaz....

I. Synthèse des films minces de ZnO non dopés, dopés et codopés

Dans le cadre de ce travail, les films de ZnO dopés et non dopés ont été réalisés par la méthode sol-gel. La méthode sol-gel est un procédé chimique dans lequel le précurseur moléculaire subit les étapes suivantes pour la formation de films d'oxyde : 1) hydrolyse du précurseur, 2) polymérisation, 3) condensation de la déshydratation, 4) nucléation et 5) croissance. Selon la nature des précurseurs moléculaires, deux voies sol-gel sont actuellement utilisées: alkoxi des métalliques dans des solvants organiques ou des sels métalliques dans des solutions aqueuses ^[55,56]. Les principales méthodes d'élaboration des films de ZnO par la voie liquide, telles que rapportées dans la littérature et mentionnées dans le chapitre I, utilisent des sels métalliques dans des solutions alcooliques. En effet, les couches minces de ZnO sont obtenues à partir de sels inorganiques (nitrates de zinc, chlorures de zinc,...), ou de sels organiques tels que les acétates et les acétylacétonates dissous dans des milieux alcooliques.

1.1. Choix du Précurseur du Zinc

Pour la synthèse des films minces de ZnO, plusieurs précurseurs de Zinc ont été employés comme les nitrates, les chlorures, les acétates dihydratés et les alcoxydes ^[57-60]. Les alcoxydes métalliques, bien qu'ils présentent plusieurs avantages chimiques, ne conviennent pas car ils sont très sensibles à l'humidité, très réactifs et restent assez coûteux. En revanche et en raison de leur faible coût, de leur facilité d'utilisation et de leur disponibilité commerciale, les sels métalliques sont intéressants comme précurseurs et pourraient être plus appropriés pour des applications à grande échelle.

Puisque les sels de métaux incluent les substances organiques et inorganiques, il est évident de souligner les comparaisons faites et rapportées entre eux par certains auteurs. En effet, les sels inorganiques tels que les nitrates sont souvent utilisés comme précurseurs des matériaux à

base de ZnO élaboré par sol-gel, même si leur principal inconvénient est lié à l'inclusion ou au retrait difficile des espèces anioniques dans le produit final^[61-64]. Par contre, L. Armelao et al^[64], démontrent en utilisant l'acétate de Zinc comme précurseur, que les groupes acétate, constituent des contaminants du gel qui se décomposent facilement pendant la phase de recuit pour produire des sous produits volatils de combustion. Après cette brève comparaison, et afin d'éviter les problèmes posés par certains anions inorganiques, l'utilisation de sels organiques comme précurseurs dans des milieux alcooliques reste avantageuse. En conséquence nous avons choisi l'acétate de zinc dihydraté de formule chimique $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ comme précurseur principal du zinc vu sa bonne solubilité dans les alcools.

1.2.Choix du Solvant

Il est bien connu que les solvants à constante diélectrique élevée facilitent la dissolution des sels inorganiques et organiques^[65], et que cette constante dépend de la longueur de la chaîne carbonique^[66]. Parmi les solvants les plus utilisés, les alcools à faible nombre d'atomes de carbone, tels que le Méthanol ($\epsilon_r= 32.35$ à 20 °C), l'Ethanol ($\epsilon_r= 25.00$ à 20 °C), le 2-méthoxyéthanol ($\epsilon_r= 16,90$ à 20 °C) et le 1-Propanol ($\epsilon_r= 20.81$ à 25 °C)^[67].

Pour les sels organiques, plusieurs études ont été effectuées pour déterminer leur solubilité dans le solvant alcoolique. En effet, Hosono et al.^[68] ont réalisé une étude comparative de la formation de ZnO à l'aide de l'acétate de zinc en utilisant trois différents solvants alcooliques (Méthanol, Ethanol et 2-Methoxyéthanol) à basse température, et ont révélé la formation d'un produit intermédiaire sous forme d'hydroxyde $Zn_5(OH)_8(AC)$. Ce même complexe a été également observé par Fujihara et al.^[69,70] et par Wang et al.^[71] par utilisation du méthanol comme solvant. D'autre part, Takumoto et al.^[72] ont montré que l'acétate de zinc dissous dans l'éthanol forme du zinc oxy-acétate $(Zn_4O(AC)_6)$.

Une étude comparative menée par K. L. Foon et al.^[65] ainsi que par Benramach et al.^[73] sur l'effet du solvant sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO a révélé que l'éthanol comme solvant donne une meilleure structuration cristalline avec une taille de grains élevée, une bonne transmittance optique ainsi qu'une faible résistivité électrique par rapport aux autres solvants. D'où notre choix pour l'éthanol en tant que solvant pour la synthèse de nos solutions de dépôt.

1-3. Choix du Stabilisateur

Les stabilisants sont des espèces chimiques contenant au moins un groupe fonctionnel. L'hydroxyde de métal alcalin, l'acide carboxylique, les alcanolamines, les alkylamines,

l'acétylacétone et les polyalcools sont quelques uns des stabilisants utilisés pour déposer des films de ZnO [67].

Les amines sont les candidats les plus appropriés des stabilisants dans les dépôts de films de ZnO pour plusieurs raisons. Dans certains cas, ils contribuent à la dissolution du sel de Zinc dans des solvants alcooliques. En effet, Il est bien connu que l'acétate de Zinc dihydraté se dissout facilement dans des alcools par addition de stabilisant comme la monoéthanolamine [74] ou la triéthanolamine [75]. Dans d'autres cas, les amines ont pour rôle d'empêcher la précipitation rapide de l'hydroxyde de Zinc et contribuent à la formation de solutions plus stables [67].

Les amines, comme la monoéthanolamine et la diéthanolamine sont parmi les stabilisants courants utilisés dans le dépôt sol-gel de couches minces de ZnO. Dans notre procédé sol-gel, nous avons choisi la monoéthanolamine comme stabilisateur.

II. Préparation de la solution de dépôt

D'après les protocoles décrits dans la littérature, et les paramètres précités en haut, il est clair que la synthèse de ZnO dépend de plusieurs facteurs (nature du précurseur, le solvant et le stabilisant). Les solutions d'élaboration des films de ZnO non dopés, dopés et co-dopés étudiés dans notre travail de thèse ont été préparées en utilisant l'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) comme précurseur de base, l'éthanol (C_2H_6O) comme solvant et le monoéthanolamine (MEA) (C_2H_7NO) comme stabilisateur. Pour les éléments dopants (Al, Mg et Sn) nous avons choisi respectivement le nitrate d'aluminium nanohydraté ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), l'acétate de magnésium tétrahydraté ($Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) et le chlorure d'étain pentahydraté ($(SnCl_4) \cdot 5H_2O$).

Tableau II.1: Les produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution.

<i>Produit chimique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse molaire g/mol</i>	<i>Pureté</i>	<i>Densité g/cm³</i>
Acétate de zinc	$(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$	219.50	98%	-
Nitrate d'aluminium nonahydrate	$(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$	375.13	98%	-
Acétate de magnésium tétrahydraté	$(Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$	214.45	-	-
Chlorure d'étain pentahydraté	$((SnCl_4) \cdot 5H_2O)$	350.60	-	-
Ethanol	(C_2H_6O)	46.07	99.9%	0.79-0.793
Monoethanolamine	(C_2H_7NO)	61.08	99.5%	1.02

Le protocole de préparation de la solution de ZnO non dopée, dopée et co-dopée, consiste tout d'abord à dissoudre une masse d'acétate de zinc dihydraté (AZ) de concentration bien définie, dans un volume d'éthanol absolue sous agitation durant 10 mn. On ajoute à cette solution, un volume de stabilisateur Monoéthanolamine (MEA) permettant de la rendre transparente avec un rapport molaire de [MEA] / [AZ] maintenu à 1. Ensuite la solution de dépôt est mise à reflux dans un bain-marie pendant 1 heure à 80 °C sous agitation constante. Une solution homogène, transparente et stable est obtenue figure (II.1). Cette solution est ensuite filtrée et vieillie à température ambiante.

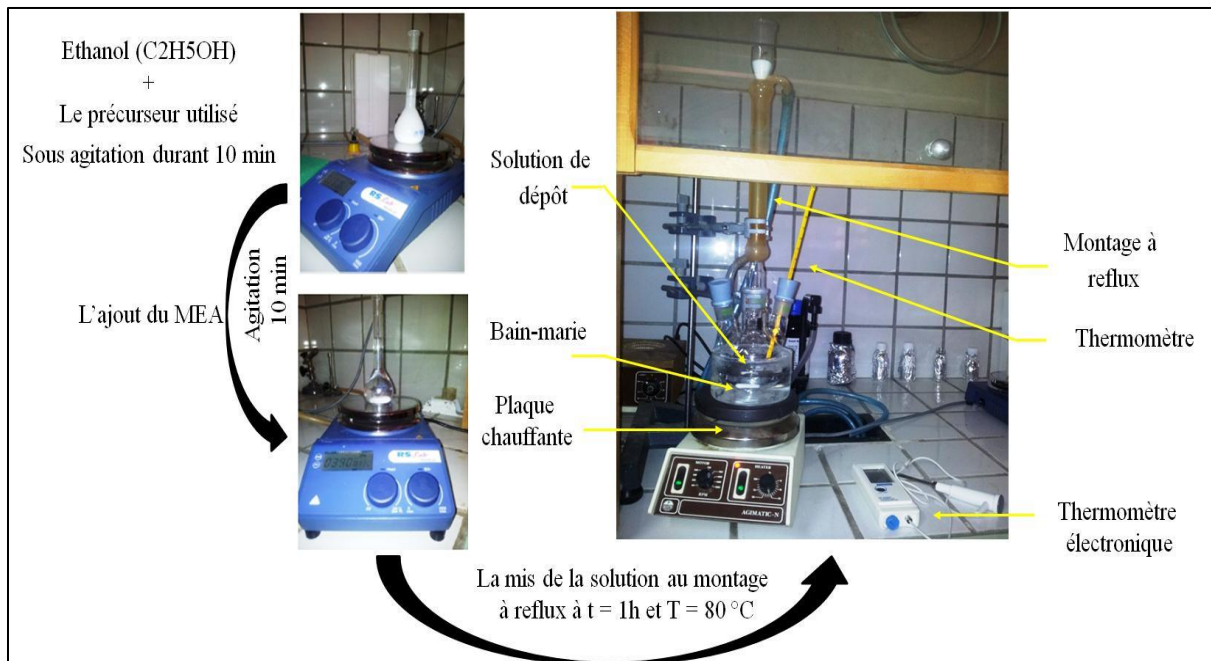


Figure II.1: Les étapes de préparation de la solution.

Les couches de ZnO ont été déposées par le procédé spin coating, à une vitesse de rotation de 3000 trs/min pendant 30s sur des substrats en verre. Ensuite la couche déposée subit deux traitements de pré-chauffage successifs pour éliminer tous les résidus organiques : le premier à 80°C et le deuxième à 300°C durant 5 min chacun à l'air ambiant. Ces deux températures ont été déterminées par les analyses thermiques ATD (analyse thermique différentielle) et ATG (analyse thermogravimétrique) effectuées sur nos solutions de dépôt comme montré sur la figure (II.5). Ensuite, les films obtenus ont été recuits pendant une heure dans un four à l'air libre. Le protocole de synthèse des solutions ainsi que la procédure de dépôt sont illustrés sur la figure (II.2).

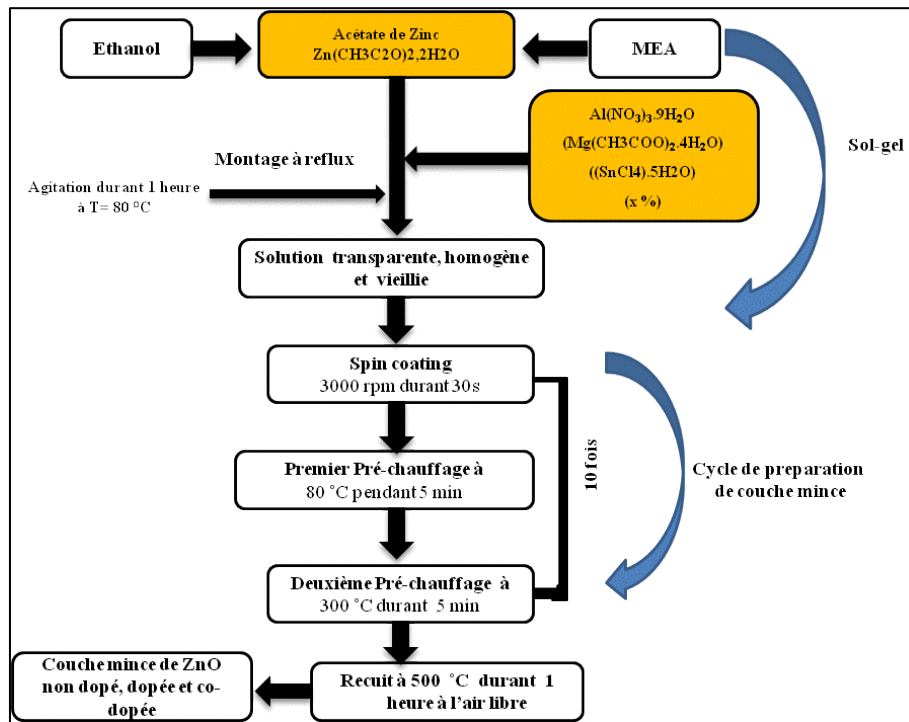


Figure II.2: Procédure de préparation des couches minces de ZnO non dopées, dopées et co-dopées.

III. Technique d'élaboration par spin coating

Dans notre étude, nous avons utilisé le spin-coater modèle (Laurell WS- 650MZ 23NPP /OND / UD3 /UD3B), figure (II.3), qui se compose d'une enceinte équipée de 3 seringues, un moteur pour faire tourner le mandrin, d'une platine de rotation pour fixer le substrat et d'un couvercle transparent protégeant l'environnement de dépôt. Ce système est contrôlé par un logiciel Spin 3000 qui nous permet de réguler le jet de la solution sur un substrat fixé par un vide primaire.

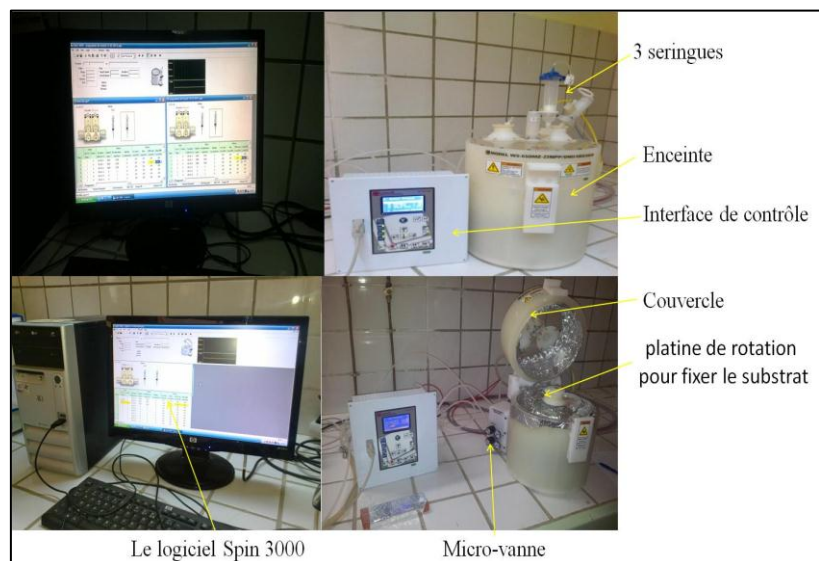


Figure II.3: Système Spin Coating utilisé pour le dépôt.

IV. Elaboration des couches minces

Le mode opératoire d'élaboration des films de ZnO répondant à nos besoins a été finalisé après plusieurs essais. L'objectif de ces essais était de traiter surtout les problèmes de l'étalement et de l'adhérence des films sur le substrat. Dans les premiers essais, le dépôt a été effectué manuellement à différentes vitesses de rotation du spineur. Les couches obtenues avec cette procédure étaient mal étalées en surface et non homogènes.

En outre, pour améliorer la qualité des dépôts, nous avons utilisé le mode d'éjection de la solution par les seringues associées à l'enceinte du spin-coating et contrôlées par les micro-vannes à ouverture régulée en pression. Le programme de dépôt des films de ZnO élaborés a été optimisé en termes de vitesse et accélération du mandrin ainsi que la durée de rotation de l'échantillon. Le contrôle de l'épaisseur de dépôt est possible par le suivi de la viscosité de la solution ainsi par le choix du programme définissant le protocole de dépôt. Avec cette procédure, les échantillons élaborés sont transparents, de haute qualité et présentent une bonne homogénéité.

IV.1. Préparation du substrat

Dans notre étude, nous avons choisi, des substrats de verre. Ce choix a été motivé par notre intérêt à l'application des films de ZnO élaborés par sol gel dans les dispositifs optoélectroniques. Pour éliminer toutes les traces d'impuretés, les substrats ont été nettoyés avec un détergent, puis rincés à l'eau distillée et à l'acétone, puis une deuxième fois à l'eau distillée. Ensuite les substrats sont trempés dans un bécher contenant de l'éthanol pendant une dizaine de minutes, et sont finalement séchés à l'aide d'un séchoir.

IV.2. Température de pré-chauffage

Pour estimer les températures de pré-chauffage et de recuit de nos couches, nous avons procédé à des analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD-ATG) des différents gels de ZnO non dopés et dopés (Al, Mg et Sn) dans un intervalle de température entre 25 °C et 800 °C.

L'analyse thermique implique la mesure des changements physiques et chimiques, qu'un matériau subit lorsqu'il est chauffé. Ces changements peuvent inclure une libération ou une absorption d'énergie, une perte ou un gain de masse, ou un changement de dimension ou de résistance. De tels changements se produisent à des températures caractéristiques d'un matériau particulier et de son historique thermique. Parmi les méthodes thermiques susceptibles d'être utiles sont l'analyse thermogravimétrique et l'analyse différentielle.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une méthode thermique qui implique la mesure de la perte de masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps. Elle peut être utilisée pour quantifier le changement de masse dans un matériau associé à des transitions ou des processus de dégradation. L'analyse thermique différentielle (ATD), est la technique d'analyse thermique dans laquelle la différence de température, ΔT , entre un échantillon et un matériau de référence est mesurée lorsqu'ils sont soumis à un programme de température contrôlée ^[76].

L'appareil utilisé est de type LabSys EVO Setaram 1600 disponible à la Faculté Polydisciplinaire de Béni Mellal (figure (II.4)). Il est constitué d'une microbalance et d'un four programmable en température. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui permet de tracer la courbe de variation de la masse de l'échantillon et la courbe d'analyse thermique différentielle.

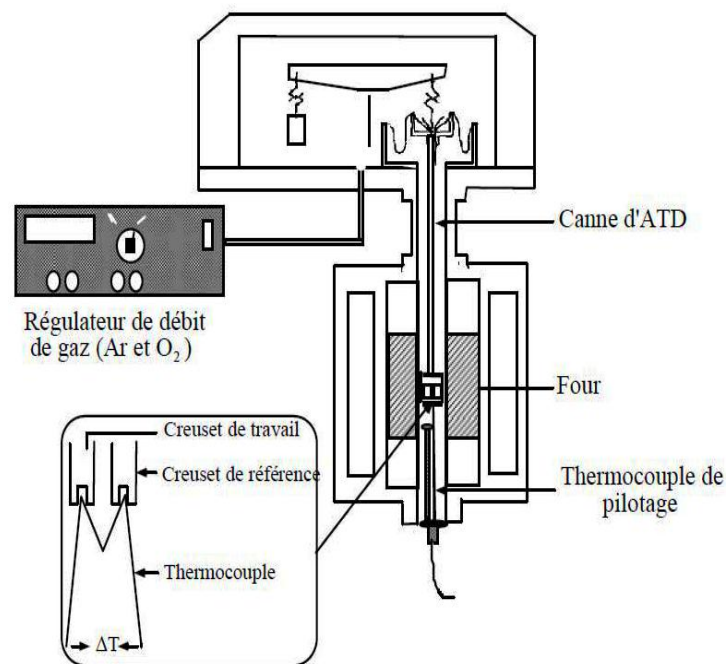


Figure II.4 : Schéma du dispositif ATD-ATG couplées ^[77].

La figure (II.5) représente les courbes ATD-ATG des gels de ZnO analysés.

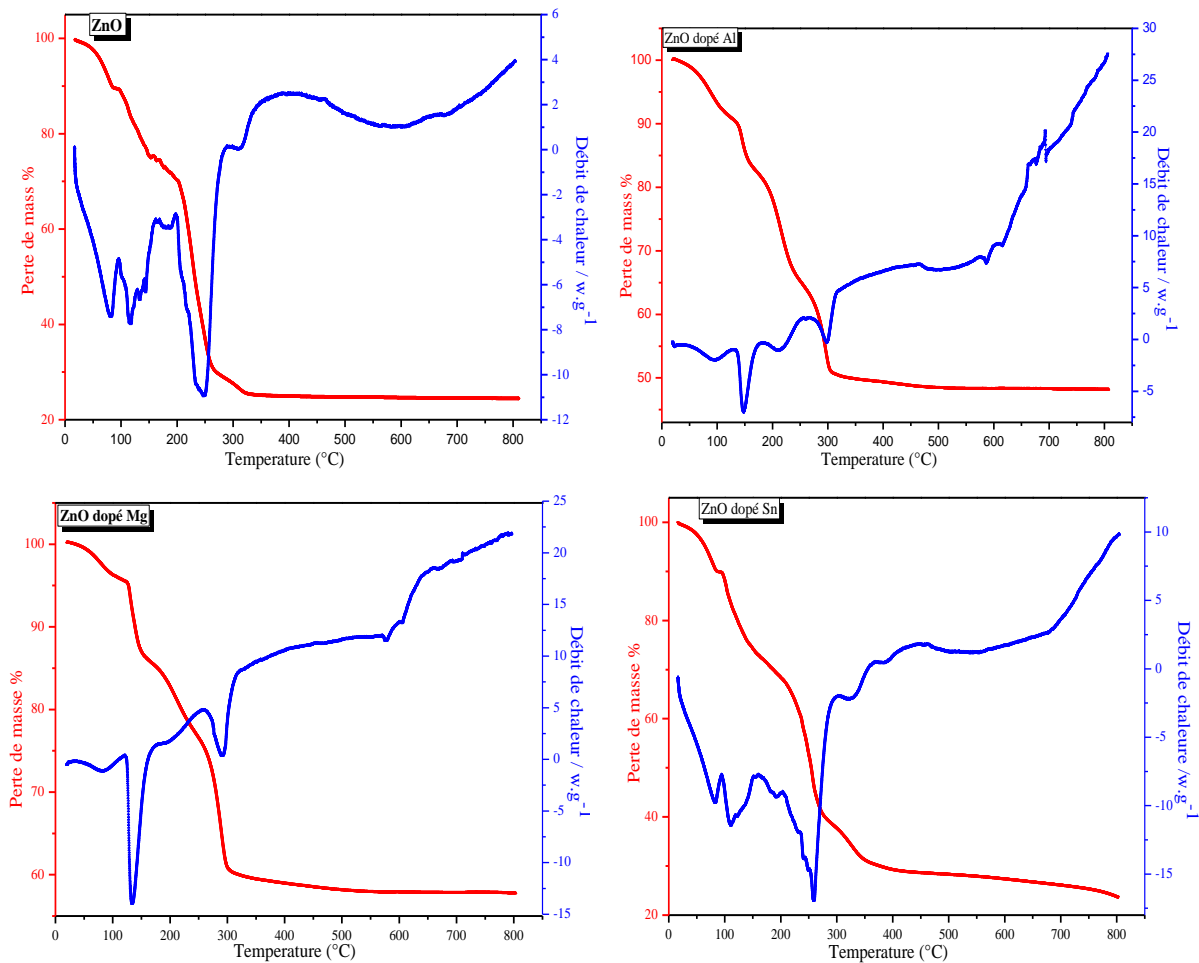


Figure II.5: Analyse ATD-ATG de ZnO non dopé et Dopé

Pour les quatre gels, on observe une première perte de masse entre 25 et 100°C, associée à un pic endothermique, qui indique l'évaporation de l'éthanol et de l'eau [78,79].

Les quatre gels présentent également des pertes de masse dans des intervalles de températures distinctes : [100°C -200°C], [200°C -300°C], et [300°C- 400°C], pour les trois premiers gels on remarque qu'au delà de 300°C il n'y a plus de pertes de masse, mais dans le cas de ZnO dopé Sn les pertes continuent jusqu'à 400°C. Dans une étude faite par d'autres auteurs [78,80] sur ZnO dopé Al et Li; les pertes de masses s'arrêtent aussi à 300°C. Ces pertes sont attribuées à l'évaporation des substances volatiles, qui peuvent être des composés organiques dissociatifs dans le gel et du stabilisateur MEA. Cela a pour effet d'entraîner également la décomposition et la condensation de la plupart des groupes fonctionnels organiques. Par conséquent, la température de 300°C est choisie comme température de préchauffage, sous prétexte que, la plupart des composants organiques sont décomposés, et le maximum des pores et des vides dans les films sont réduits. Donc les températures de préchauffage convenables sont 80°C et 300°C, et au-delà de cette température, on estime la formation de cristallites de ZnO.

Les films de ZnO déposés sont influencés par différents paramètres tels que la concentration du précurseur, le vieillissement de la solution, l'épaisseur et le traitement thermique des films. L'effet de chacun de ces paramètres sur les films de ZnO déposés sera discuté dans le chapitre suivant.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthode de synthèse qui a permis l'élaboration de nos couches minces, son principe et ses étapes, en détaillant les conditions opératoires adoptées. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les différentes propriétés: structurales, morphologiques, optiques, et électriques. Les différents résultats obtenus seront présentés dans les chapitres suivants.

Partie II
Résultats et discussions

*Chapitre III: Optimisation des paramètres de dépôt des
films minces de ZnO non dopés*

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à optimiser et à étudier l'effet des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des films minces de ZnO non dopés. Ces films ont été élaborés par la technique sol gel associée au spin coating selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 2. Tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre. L'amélioration des propriétés de ces couches minces en fonction des paramètres de dépôt a fait l'objet d'un défi continu durant notre étude, afin d'obtenir des couches ayant les propriétés recherchées en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires à base de silicium.

Nous scindons cette étude en quatre grandes parties dans lesquelles on présentera et on discutera les résultats des analyses structurales, morphologiques, optiques et électriques en fonction de l'effet de la concentration du précurseur, du temps de vieillissement de la solution de dépôt (sol), de l'effet de la température de recuit et du nombre de cycles de dépôt.

Cette étude préliminaire mais nécessaire nous permettra de déduire les paramètres optimum nous permettant d'élaborer le dopage et le co-dopage de ZnO.

I. Effet de la concentration du précurseur sur les propriétés de ZnO

I.1. Propriétés structurales

I.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Dans ce travail, les spectres de DRX ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Advanced Bruker D8 installé au Centre d'Analyse de la FST de Béni Mellal (figure III-1). Les rayons X produits par cet instrument ont une longueur d'onde égale à 1.5406 Å, dérivés d'une source de radiation Cu ($K\alpha$) caractéristique des rayons X. L'intensité des rayons X est enregistrée sur une gamme de 2θ allant de 20° à 80° .



Figure III.1: *Diffractomètre des rayons X Bruker D8.*

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les couches minces synthétisées. Les spectres obtenus par la diffraction des rayons X, des couches minces de ZnO non dopées dont la solution de départ contient différentes molarités d'acétate de zinc 0.25M (mol/l), 0.5 M, 0.75M et 1 M sont présentés sur la figure (III.2).

L'analyse des spectres montre une structure polycristalline de type hexagonale würtzite avec la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction [002] et une émergence des pics (100), (101), (103) et (004) d'intensités comparativement plus faibles. Ce résultat suggère que la concentration de la solution affecte la cristallisation des films ainsi que l'orientation des cristallites.

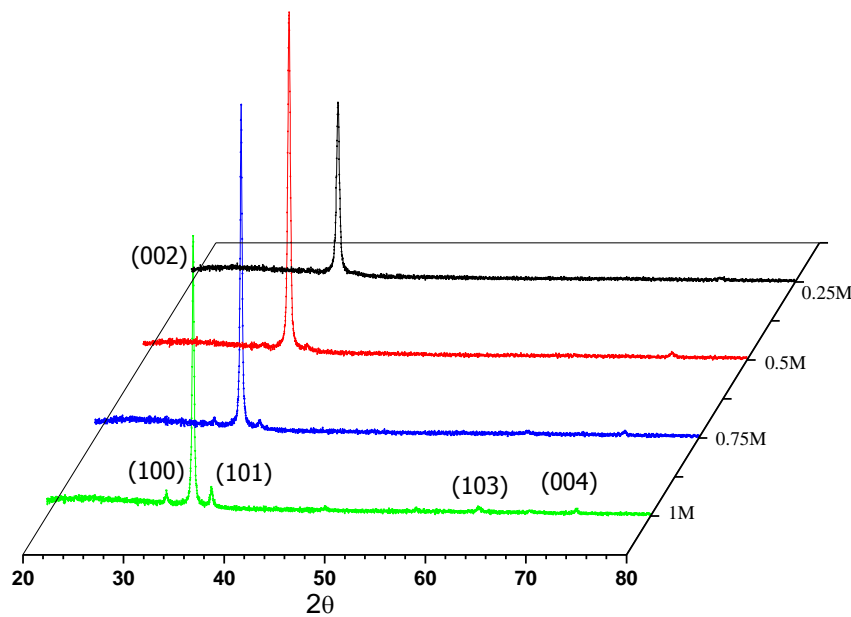


Figure III.2: Spectres de rayons X des échantillons d'oxyde de Zinc non dopé à différentes concentrations en Acétate de Zinc.

L'effet de la concentration de la solution sur l'orientation des films a été reporté par plusieurs auteurs et a connu une controverse. En effet, l'orientation selon l'axe c des films minces de ZnO a été reportée pour une solution faiblement concentrée (<0.7 M) par S.O'Brien et al.^[81], pour une concentration moyenne de 0.7M par Y.S. Kim et al.^[82] et pour de fortes concentrations de 1M par S.Y.Kuo et al.^[83]. Selon Baneto et al.^[84] l'orientation des cristallites suivant la direction [002] est attribuée à la faible énergie de surface du plan (002). En outre Wang et al.^[78] a attribué le mécanisme de croissance des films minces de ZnO selon l'axe c, à un processus d'interactions dipôle-dipôle entre les particules polaires Zn^{2+} et O^{2-} selon cet axe. Pour une concentration très faible, les interactions substrat-particules jouent un rôle dominant dans l'orientation le long de l'axe a des couches minces de ZnO comme reporté par Znaidi et al.^[74]. Lorsque la concentration de la solution est modérée, les interactions particules-particules gouvernent l'orientation préférentielle le long de l'axe c de la croissance des cristallites comme mentionné par E.V. Gritskova et al.^[85].

Dans notre cas, tous les échantillons présentent une orientation préférentielle le long de la direction c . On peut attribuer ceci au fait que le plan (002) des couches minces de ZnO présente une énergie de surface minimale facilitant la croissance des cristallites selon la direction [002] comme reporté par Fujimura et al.^[86].

La taille moyenne (D) des cristallites orientées selon la direction [002], la déformation ϵ et la contrainte résiduelle σ_r sont estimées à partir des équations (III.1), (III.2) et (III.3) respectivement. Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau (III.1).

La taille moyenne $D_{(hkl)}$ des cristallites est calculée selon l'équation de Scherrer déjà décrite au chapitre 1.

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad ; \quad (III.1)$$

K est une constante, λ est la longueur d'onde du doublet Cu ($K_{\alpha_1+\alpha_2}$) du diffractogramme utilisé, β est la largeur à mi-hauteur en radians (FWHM) et θ l'angle de Bragg^[47]. Dans la représentation des spectres, la composante α_2 a été éliminée pour ne laisser que celle correspondant à la raie Cu (K_{α_1}).

A partir du tableau, on remarque que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration du précurseur et couvre une plage allant de 26 à 43 nm, indiquant l'amélioration de la cristallinité des films. Ce résultat est en accord avec d'autres résultats expérimentaux^[87, 88, 73].

Les paramètres de maille a et c sont calculés selon les relations ci-dessous et sont reportés dans le tableau (III.1).

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (III.2)$$

$$c = 2d_{002} \quad (III.3)$$

Nous soulignons que ces paramètres ne varient pas de manière significative avec la variation de la concentration du précurseur.

A partir du paramètre de maille c déterminé, nous avons calculé la déformation ϵ_{zz} selon l'axe C ainsi que la contrainte résiduelle σ_r selon les relations ci-dessous déjà décrites au chapitre 1:

$$\epsilon_{zz} = \frac{(c - c_0)}{c_0} \times 100 \quad (III.4)$$

$$\sigma_r = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{C_{13}} \times \epsilon_{zz} \quad (III.5)$$

Tableau III.1 : Paramètres structuraux de ZnO pour différentes concentrations en Acétate de Zinc

Concentration d'AZ (mol/l)	$d_{(002)}$	$d_{(100)}$	D (nm)	Paramètre de maille (Å)		$\epsilon(x10^{-3})$	$\sigma(\text{GPa})$
				a	c		
0.25	2.5937	2.8063	26.76	3.2404	5.1874	-3.7	0.4884
0.5	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-1.7	0.2244
0.75	2.5974	2.8093	42.00	3.2440	5.1948	-2.3	0.3036
1	2.5959	2.8064	43.30	3.2405	5.1918	-2.8	0.3696

Le signe de la déformation indique si les films sont en état de compression ou de traction. La déformation dans un matériau est de nature intrinsèque due aux impuretés et aux défauts dans le cristal ou extrinsèque due à l'incompatibilité du réseau à déposer avec le substrat. Dans notre cas, le signe négatif de la déformation (ϵ) indique que les couches subissent une contrainte compressive parallèlement à l'axe c qui augmente avec la concentration du précurseur d'acétate de zinc. Toutefois, cette contrainte est très faible justifiant en quelque sorte la direction préférentielle [002] de croissance. Nous notons aussi que les couches les moins contraintes sont obtenues pour une concentration optimale de 0.5 M.

I.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des films minces de ZnO a été analysée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure (III.3) montre les images MEB des films minces de ZnO obtenues pour des concentrations de précurseurs variant de 0,25M à 1M. Les films montrent une morphologie uniforme et dense pour une concentration en précurseur de 0.5 M avec des grains sphériques qui s'agglomèrent fortement pour les concentrations 0.75 et 1M. Un effet similaire a été observé par Saleem et al.^[89].

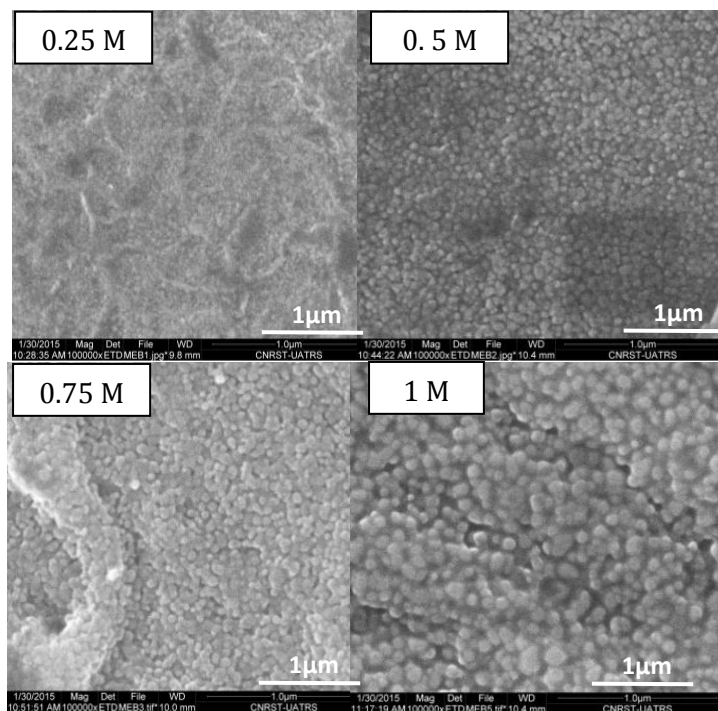


Figure III.3 : Images MEB des films de ZnO non dopés pour différentes concentrations d'AZ.

I.1.3. Analyse par la microscopie à force atomique

L'influence de la concentration du précurseur sur la morphologie de la surface des couches minces de ZnO a été étudiée en utilisant un microscope à force atomique (AFM) Flex Nanosurf fonctionnant en mode contact installé au Centre d'Analyse de la FST de Béni Mellal (figure III-4).



Figure III.4: Vue d'ensemble de l'AFM Flex Nanosurf

Les images AFM à deux dimensions (2D) des films minces de ZnO à différentes concentrations sont illustrées sur la figure (III.5). Les images montrent que les films se composent de grains ayant une forme sphérique dont la taille augmente avec la concentration. Ces images confirment bien les calculs de la taille moyenne des cristallites déduites de l'analyse des spectres DRX.

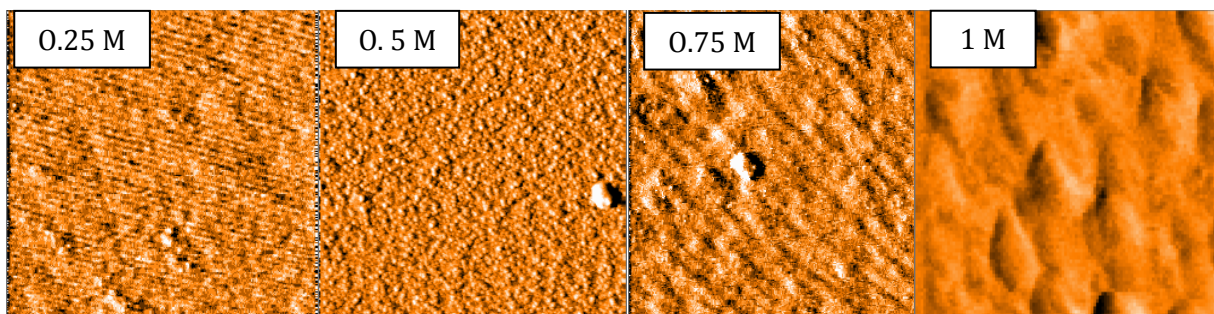


Figure III.5: Images AFM des films de ZnO pour différentes concentrations du précurseur($8\mu\text{m}/8\mu\text{m}$)

La rugosité de surface des films élaborés à différentes concentrations, a été déduite des images AFM et est reportée dans le tableau (III.2). On remarque que la rugosité des couches minces augmente de 1.59 à 4.55nm lorsque la concentration passe de 0.25 à 1M. Cette évolution de la rugosité de surface est due à l'émergence d'autres directions de croissance autre que la direction (002) comme montré ci-haut sur les spectres de diffraction DRX.

Tableau III.2: Rugosité RMS des couches de ZnO pour les différentes concentrations en Acétate de Zinc

Concentration d'AZ (mol/l)	RMS (nm)
0.25	1.59
0.5	3.78
0.75	4.18
1	5.77

1.2. Propriétés Optiques

1.2.1. Analyse par la spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmittance optique ont été réalisés à l'aide de deux spectrophotomètres UV-Visible à sphère d'intégration et à double faisceaux lumineux de type « Perkin Elmer Lambda 900 » installé à la faculté des Sciences de Rabat et « T92⁺ pg instruments » du Laboratoire de physique des Matériaux à la FST de Béni Mellal. Ces spectrophotomètres sont pilotés respectivement par les logiciels UV-winlab et win5 pour le traitement des spectres et fonctionnent dans la gamme spectrale s'étalant de 190 nm à 2000 nm pour le spectro Perkin Elmer et de 190nm à 1100nm pour le spectro T92⁺ pg instruments.

Sur la figure (III.6), nous avons regroupé les spectres de transmittance (III.6a) et le coefficient d'absorption(III.6b) des couches minces de ZnO déposées sur verre pour les différentes concentrations considérées, dans la gamme de longueurs d'onde entre 250 et 800 nm.

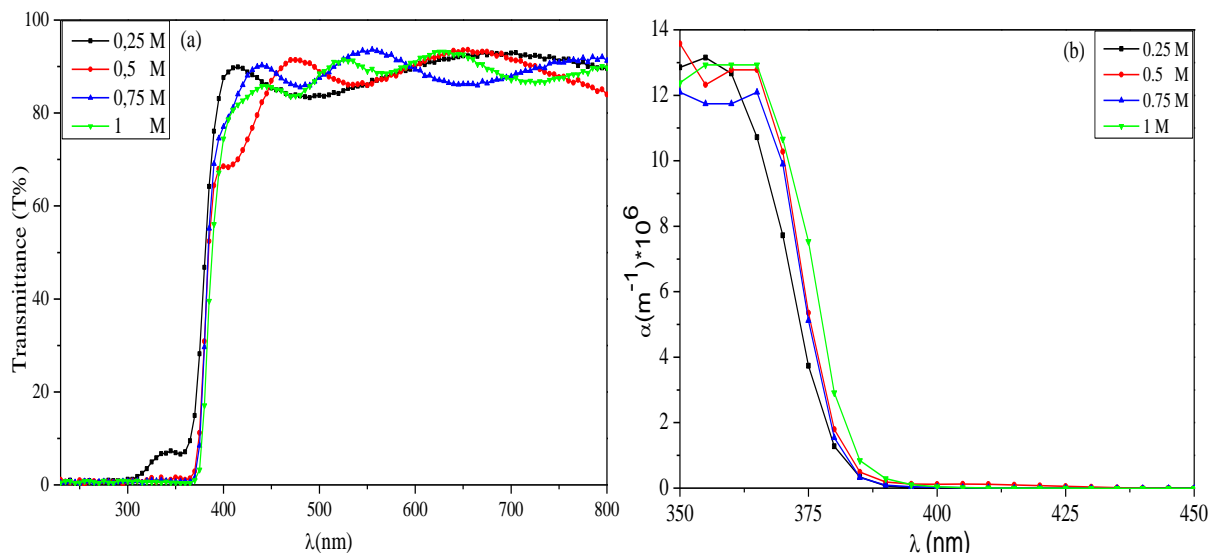


Figure III.6: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films minces de ZnO pour différentes concentrations du précurseur.

Tous les films présentent une transmittance optique élevée de valeur moyenne d'environ 90% dans la gamme du visible avec des franges d'interférences résultant de la réflexion de la lumière entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. La présence de ces franges indique que les films élaborés présentent une surface plus ou

moins lisse minimisant les pertes par diffusion de la lumière. Ces spectres montrent aussi un seuil d'absorption dans l'UV entre 370 et 400 nm correspondant bien à celui de ZnO. Lorsque la concentration du précurseur augmente, l'amplitude des oscillations diminue légèrement suite à la rugosité de surface plus ou moins élevée pour les grandes concentrations.

Les épaisseurs des couches ont été estimées en utilisant la formule de Bouguer-Lambert-Beer^[90].

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (III.6)$$

où d est l'épaisseur de la couche, R sa réflectivité et α son coefficient d'absorption.

Dans le tableau (III.3) nous avons reporté les valeurs des épaisseurs des films calculés à partir de la relation ci-dessus. On observe que l'épaisseur augmente lorsque la concentration du précurseur croît de 0.25M à 1M. Cela peut être dû à une augmentation de la viscosité de la solution comme indiqué dans le tableau ci-dessous et représenté sur la figure (III-7a).

Tableau III.3: Epaisseur, énergie de gap, et viscosité des films de ZnO à différentes concentrations d'Acétate de Zinc

<i>Echantillon</i>	<i>Epaisseur</i>	<i>Energie du Gap (eV)</i>	<i>Viscosité (Pa.s)</i>
0.25 M	226.213	3.3024	0.021
0.5 M	478.240	3.2831	0.024
0.75 M	537.917	3.2828	0.029
1 M	562.681	3.2658	0.034

La valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) pour les différentes concentrations est estimée par le modèle de Tauc^[91] définie par l'expression (III.7).

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (III.7)$$

avec α le coefficient d'absorption (en cm^{-1}), C une constante indépendante de l'énergie, E_g l'énergie de la bande interdite (eV) et $(h\nu)$ l'énergie du photon incident en (eV). L'estimation de l'énergie de gap s'effectue par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ à l'axe des énergies $(h\nu)$ comme présenté sur la figure (III.7a). Les valeurs des énergies de gap obtenues sont rapportées dans le tableau (III.3) et représentées dans la figure (III.7b). Une légère diminution de la largeur de la bande interdite est observée lors de l'augmentation de la concentration du précurseur qui peut être liée à l'augmentation de la taille des grains ou à la déformation compressive des films comme indiqué sur le tableau (III.1). Ce résultat a été aussi observé par Saleem et al.^[89].

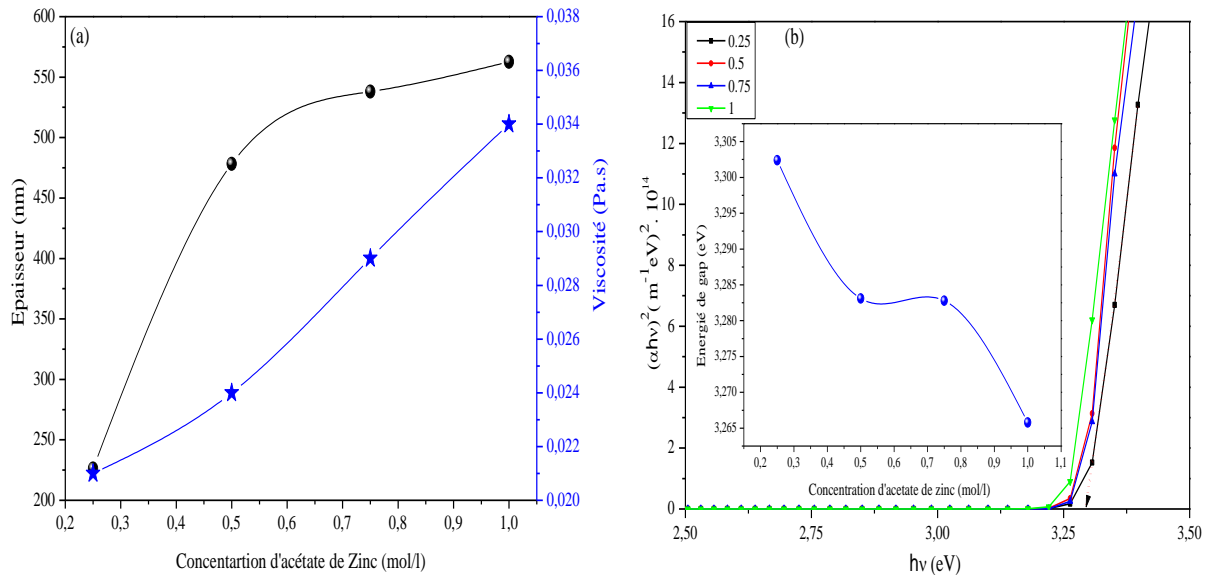


Figure III.7: (a) Variation de l'épaisseur et de la viscosité (b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ZnO élaborées à différentes concentrations du précurseur.

I.3. Propriétés Electriques

La mesure de la résistance carré R_{\square} de nos échantillons a été effectuée sur un banc I(V) de la FST de Béni Mellal, de type Keithly constitué d'un support de fixation à quatre pointes, de deux sources de mesure courant-tension 238-237 permettant de mesurer de très faibles courants de l'ordre de 10^{-15} A et un logiciel d'acquisition des mesures comme montré sur la figure (III.8).



Figure III.8: Banc des mesures électriques I(V)

Dans le cas d'un film mince et comme décrit dans le premier chapitre, la résistivité calculée à partir des quatre pointes alignées, est calculée selon l'équation suivante :

$$\rho = d \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{III.8})$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon, I l'intensité du courant appliqué et V la tension détectée. La résistance carrée de l'échantillon en Ohm est donnée par.

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{III.9})$$

Il faut noter que R_{\square} est indépendante de la géométrie de l'échantillon et qu'elle dépend uniquement du matériau étudié.

Les caractéristiques I(V) des films minces de ZnO à différentes concentrations du précurseur sont reportées sur la figure (III.9a). Les courbes sont linéaires et confirment que les dépôts sont homogènes et présentent un comportement ohmique.

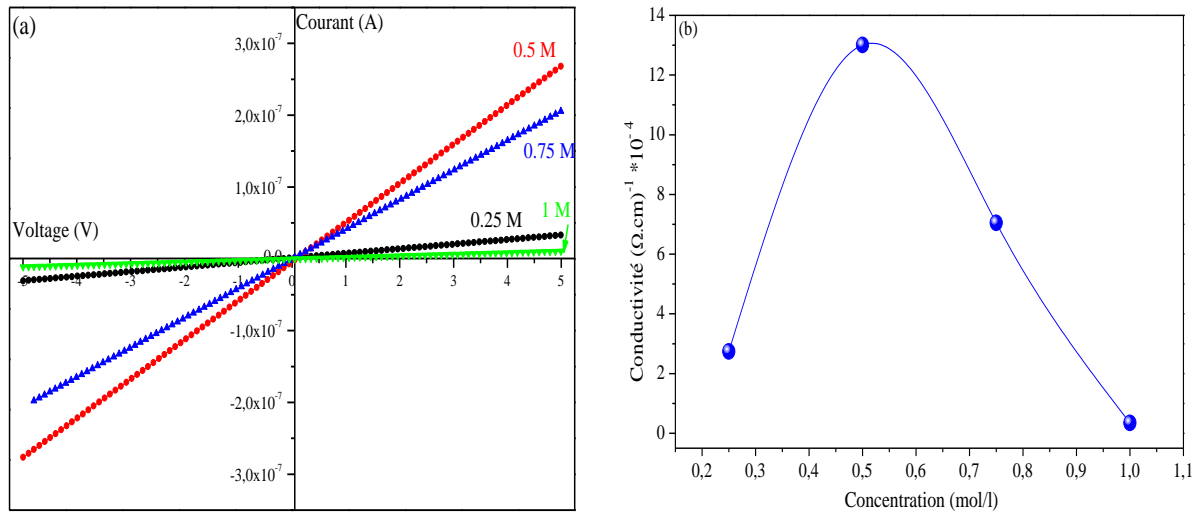


Figure III.9.: (a) Les caractéristiques I(V) et (b) conductivité des couches minces de ZnO pour diverses concentrations

Il ressort de la figure (III.9b) que la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement de la molarité qui atteint sa valeur maximale à 0.5M puis diminue au delà de cette concentration. On peut attribuer cette augmentation de la conductivité à la bonne cristallinité des films élaborés à 0.5M présentant le faible taux de déformation. La diminution de la conductivité au delà de 0.5M peut être attribuée à une structure rugueuse et fortement agglomérée conduisant à une possible adsorption de l'oxygène gazeux dans les films en phase de croissance comme déjà trouvé par Mridha et al.^[92] et par Zahedi et al.^[93].

II. Effet de la température de recuit sur les propriétés de ZnO

II.1. Propriétés structurales

II.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

Dans le but d'étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales des couches minces de ZnO, nous avons effectué le recuit des films à des températures variant entre 300°C et 600°C en maintenant une durée de recuit à 1h. Sur la figure (III.10) nous avons représenté les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des films de ZnO relatifs à ces différentes températures de recuit. Les résultats montrent que tous les films cristallisent dans une structure hexagonale würtzite en accord avec la carte standard de donnée (JCPDS n° 36-1451) avec une orientation préférentielle le long de la direction [002]. On peut remarquer

aussi que la cristallisation des films débute à 300°C pendant la phase de préchauffage pour atteindre son maximum à 500°C.

En outre, en comparant les films recuits à celui non recuit, on note que l'intensité du pic (002) augmente progressivement avec l'augmentation de la température de recuit montrant l'amélioration progressive de la cristallinité des films. Cependant, le pic (002) présente une intensité maximale à la température de 500°C avec un rétrécissement de sa largeur à mi-hauteur suggérant que cette température présente un optimum.

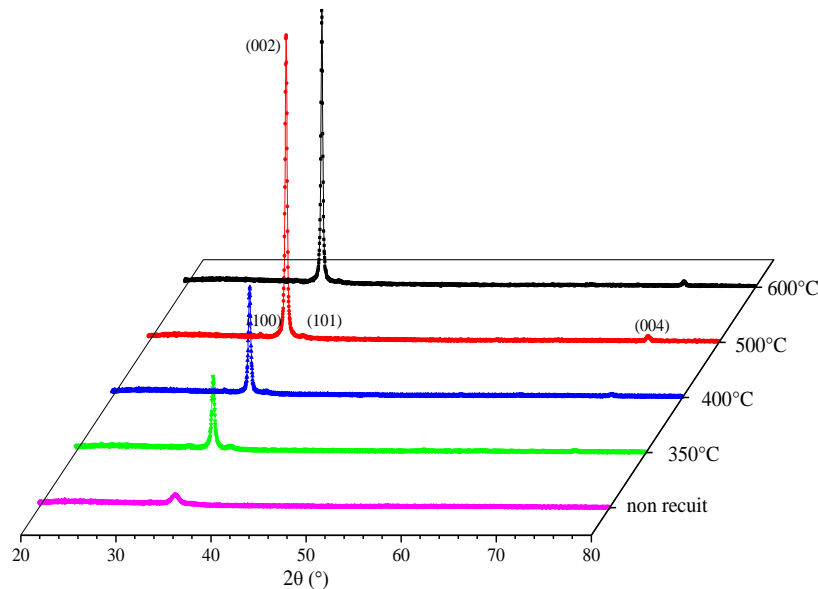


Figure III.10: Les diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO recuites à différentes températures.

La taille moyenne (D) des cristallites selon la direction [002], a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (équation III-1). Le tableau (III.4) regroupe les propriétés structurales déduites des spectres DRX des films recuits.

Tableau III.4 : Paramètres Structuraux de ZnO pour différentes températures de recuit.

Echantillon	$d_{(002)}(\text{Å})$	$d_{(100)}(\text{Å})$	$D (nm)$	Paramètres de maille (Å)		$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\sigma (GPa)$
				a	c		
Non recuit	2.5999	2.8065	10.39	3.2406	5.1998	-1.31	0.1729
350°C	2.5993	2.8069	28.56	3.2411	5.1986	-1.54	0.2033
400°C	2.5990	2.8097	32.61	3.2444	5.1980	-1.65	0.2178
500°C	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-1.69	0.2231
600°C	2.6048	2.8164	42.55	3.2521	5.2096	0.574	0.0757

D'après le tableau (III.4), on voit très bien l'effet du recuit sur la taille des cristallites. En effet, cette taille est 3 fois voire même 4 fois plus grande en passant du film non recuit aux films recuits traduisant la coalescence entre les cristallites lorsque la température de recuit augmente. Lors du recuit thermique, les ions zinc ou oxygène piégés dans les joints de grain acquérant de l'énergie vont permettre de stimuler la coalescence de petites cristallites en

grains plus particulièrement aux températures de recuit plus élevées. Cette coalescence a pour effet de minimiser les joints de grains et donc d'améliorer la cristallinité des couches.

Les paramètres de maille a et c sont calculés en utilisant les relations (III.2) et (III.3). Les valeurs sont regroupées dans le tableau (III.4). On observe que ces paramètres varient légèrement quand la température de recuit augmente.

Les valeurs estimées de la déformation des films à différentes températures de recuit sont listées dans le tableau (III.4). D'après les valeurs de la déformation ϵ on constate que pour des températures de recuit inférieures à 500°C, les films de ZnO présentent une compression le long de l'axe c . Au delà de cette température, le réseau de ZnO a connu une faible extension qui peut être due à l'augmentation de l'épaisseur des films engendrant une relaxation de la contrainte compressive du réseau. Comme déjà observé par [94-96].

II.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB des films recuits à différentes températures sont présentées sur la figure (III.11). Ces images montrent que les films sont homogènes et uniformes présentant une structure granulaire. L'augmentation de la température engendre une croissance de la taille des grains sous forme d'agglomérats suite à la réduction des joints de grains dans les films de ZnO ce qui est en bon accord avec nos résultats d'analyse par DRX.

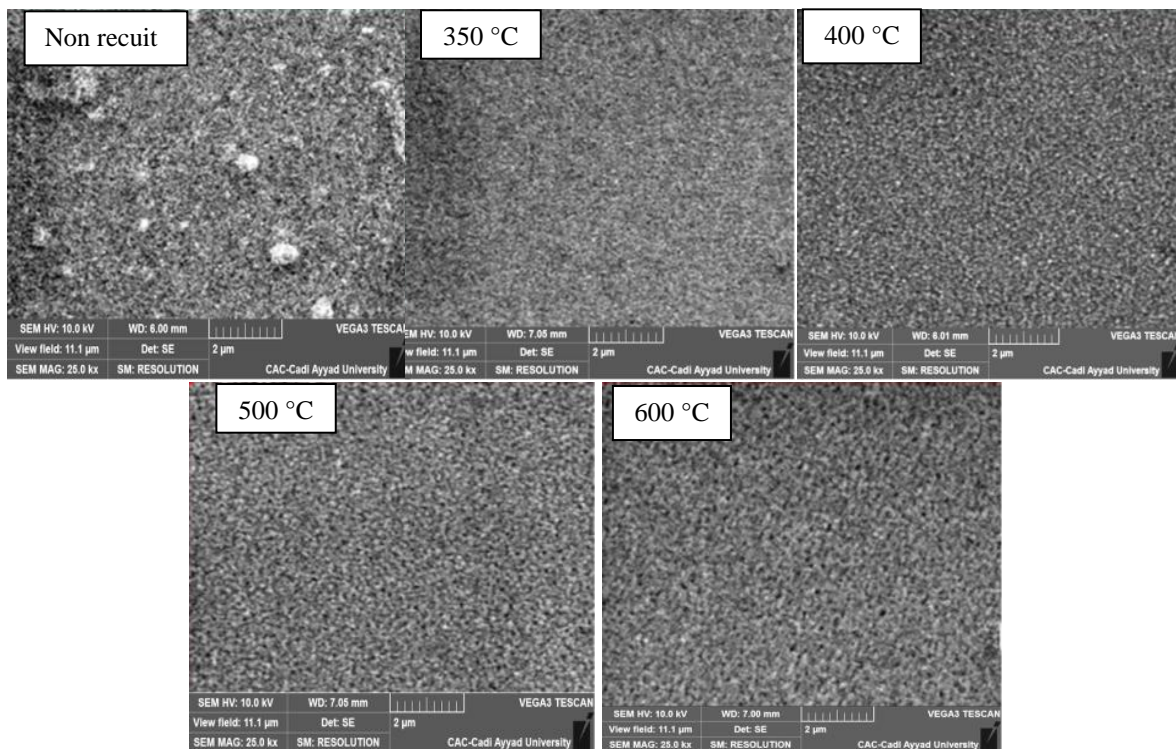


Figure III.11: Images MEB des couches minces de ZnO recuites à différentes températures.

II.2. Propriétés Optiques

II.2.1. Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO recuites à différentes températures sont obtenues en utilisant la spectroscopie UV-Visible. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la gamme des longueurs d'onde 300-800 nm. La figure (III.12) illustre les spectres de transmittance (III.12a) et le coefficient d'absorption (III.12b) des films. Ces spectres présentent un seuil d'absorption dans l'UV entre 370 et 400nm. On remarque que toutes les couches ont une bonne transparence optique montrant des franges d'interférences dans le visible et une transmittance moyenne d'environ 90 %.

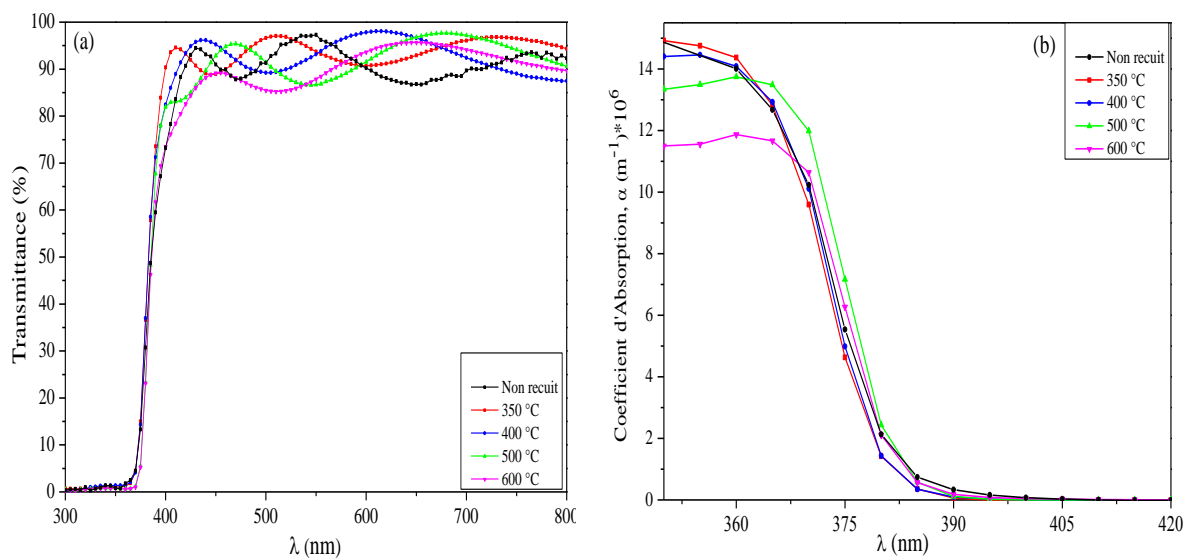


Figure III.12: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO à différentes températures de recuit.

Les valeurs de l'épaisseur des films sont reportées dans le tableau (III.5). Nous remarquons que l'épaisseur augmente avec la température de recuit suite à l'augmentation de la taille D des cristallites calculée selon la direction [002] comme reporté sur le tableau (III-4).

La courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ est représentée sur la figure (III.13a) et les valeurs de l'énergie de gap déduites comme décrit ci-haut de la courbe sont reportées dans le tableau (III.5) et illustrées sur la figure (III.13b).

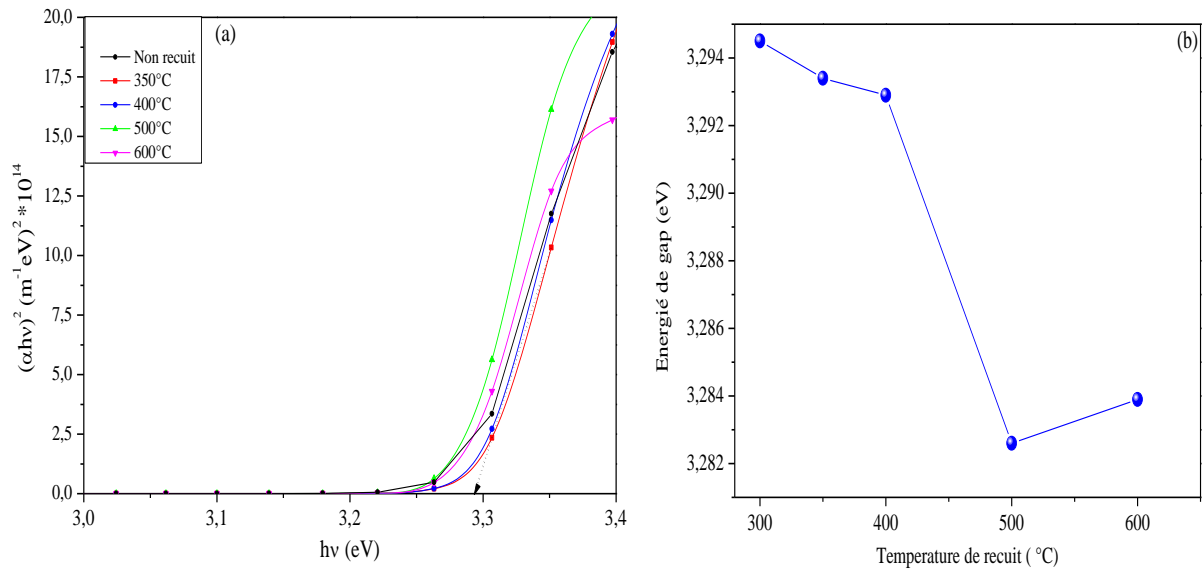


Figure III.13: (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) énergie de gap des couches minces de ZnO recuites à différentes températures

L'énergie de gap des films minces de ZnO recuits diminue légèrement suite à la déformation de compression des films qui diminue lorsque la température de recuit augmente. Ceci est en bon accord avec les résultats reportés par Malek et al.^[96] qui ont constaté que les contraintes de compression dans les films provoquent une diminution de la bande interdite optique. Le minimum de gap est obtenu pour la température optimale de 500°C.

Tableau III.5 : Epaisseur et énergie de gap des films de ZnO recuits à différentes températures

Température (°C)	Epaisseur (nm)	Energie de Gap (eV)
Non recuit	367.79	3.2945
350	398.37	3.2934
400	402.62	3.2929
500	478.24	3.2831
600	559.40	3.2839

II.3. Propriétés Electriques

Afin d'élucider l'effet de la température sur les propriétés électriques des couches minces déposées, des mesures par la méthode des quatre pointe sont été effectuées. Les caractéristiques I(V) des films de ZnO recuits à différentes températures sont présentées sur la figure (III.14a). Tous les films montrent un comportement ohmique. En outre, les résultats indiquent une nette augmentation du niveau du courant pour la température de recuit de 500°C.

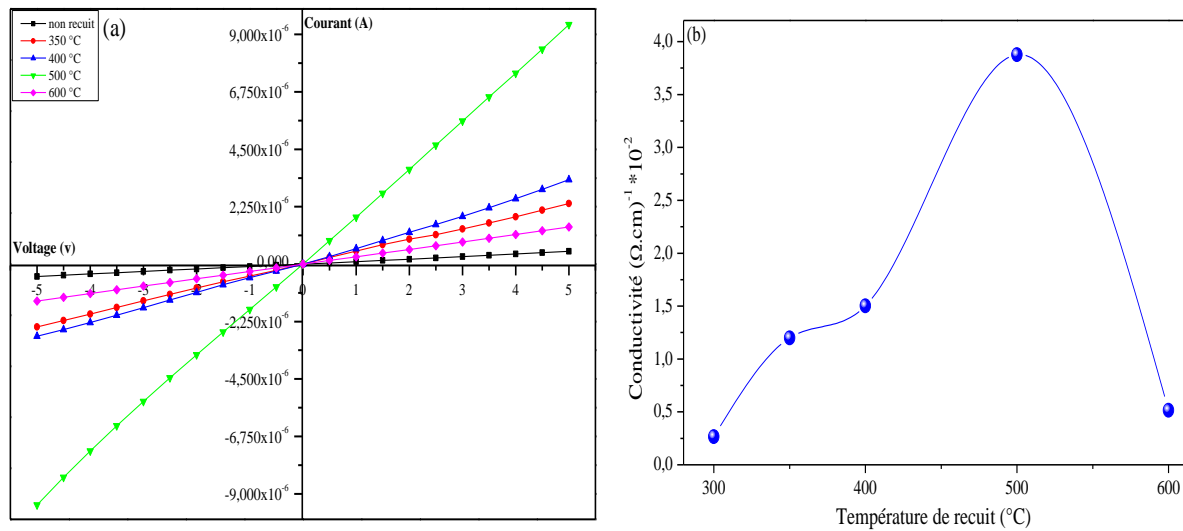


Figure III.14:(a)Caractéristiques I(V) et (b) conductivité électrique des couches minces de ZnO à différentes températures de recuit.

La conductivité des films en fonction de la température de recuit est illustrée sur la figure (III.14b). Il est bien connu que la conductivité électrique des films minces de ZnO non dopé est générée principalement par les défauts intrinsèques, tels que l'excès de zinc en positions interstitielles et/ou les sites vacants en oxygène. La tendance de la conductivité trouvée est justifiée par la variation de l'énergie de gap des films recuits. Il est à noter que le maximum de conductivité est enregistré pour la température de recuit de 500°C pour laquelle un minimum de gap a été trouvé. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Malek et al.^[96] et Hannas et al.^[97].

III. Effet du temps de vieillissement sur les propriétés de ZnO

III.1. Propriétés structurales

III.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

La figure (III.15) montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de ZnO non dopé en fonction du temps de vieillissement de la solution de dépôt de 0h à 168h (1 semaine). Tous les films minces de ZnO présentent un pic dominant correspondant au plan (002) confirmant que les films cristallisent dans la structure hexagonale de type würtzite. Ce résultat est similaire à celui rapporté par Fathollahi et al.^[98] et Li et al.^[99] qui ont tous les deux trouvé que le vieillissement en sol pouvait améliorer le degré d'orientation préférentielle du cristal le long de l'axe c sans toutefois changer l'orientation de la croissance cristalline. Cependant, Guerra et al.^[100] et Rozati et al.^[101] ont préparé des films minces de ZnO par spray pyrolyse et ont trouvé que le temps de vieillissement de la solution avait un grand effet sur l'orientation de la croissance. Guerra et al. ont trouvé que le film mince de ZnO déposé à 500°C par une solution vieillie pendant 24h était préférentiellement orienté selon la direction

(002), alors que les couches minces de ZnO déposées par une solution vieillie à plus de 24h étaient préférentiellement orientées le long de la direction (100). En ce qui concerne la méthode sol-gel que nous avons utilisée, nos résultats suggèrent que les couches de ZnO élaborées avec un sol vieilli pendant 24 heures est idéal pour la fabrication de couches minces de ZnO de haute qualité orientées selon la direction [002].

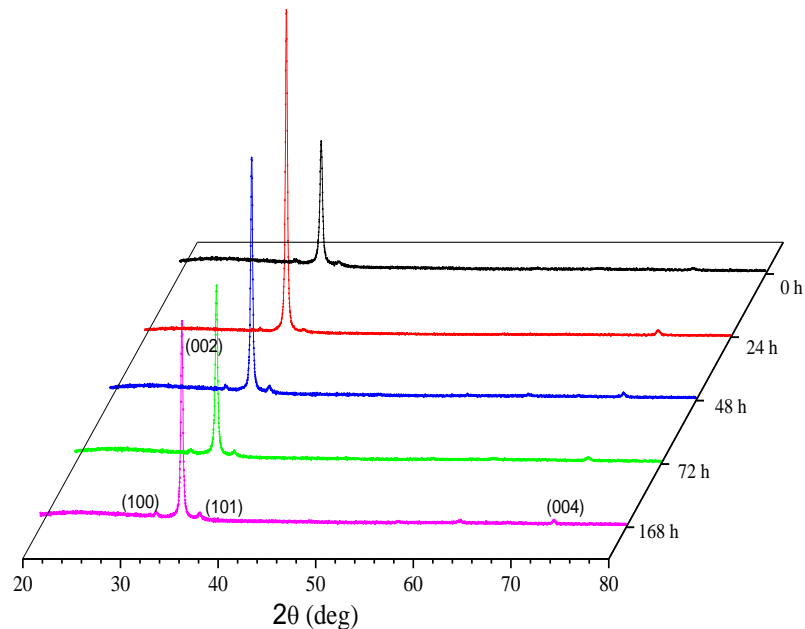


Figure III.15: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO élaborées à différents temps de vieillissement.

L'effet du temps de vieillissement sur la taille des cristallites, les paramètres de maille a et c et la contrainte engendrée dans les films est illustré dans le tableau (III.6). Nous constatons que les valeurs calculées de la taille des cristallites varient de 30 à 43 nm, ce qui montre un faible changement de la taille des cristallites avec le temps de vieillissement allant de la synthèse de la solution jusqu'à une période d'une semaine. Ce résultat est conforme avec ceux trouvés par Babar et al., Znaidi et al.^[102, 67] et A. Maldonado et al.^[103] qui ont également étudié l'effet du temps de vieillissement de la solution pour l'élaboration de films minces de ZnO non dopés et dopés Fluor et Zirconium et ont trouvé que le temps de vieillissement de la solution n'a pas d'effet majeur sur la taille des cristallites. On peut suggérer que la variation observée de la taille des cristallites avec le vieillissement de la solution peut être attribuée à l'évaporation du solvant piégé dans les pores interconnectant le réseau solide tridimensionnel formant le gel. Les paramètres de maille a et c calculés montrent une légère décroissance quand le temps de vieillissement augmente induisant des contraintes compressives dans les films.

Tableau III.6 : Paramètre structuraux de ZnO pour différents temps de vieillissement

Echantillon	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	D (nm)	Paramètre de maille (Å)		$\epsilon(\times 10^{-3})$	σ (Gpa)
				a	c		
0h	2.5999	2.8077	30.52	3.2420	5.1998	-1.31	0.1729
24 h	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-1.69	0.2231
48 h	2.5983	2.8078	40.09	3.2422	5.1966	-1.92	0.2534
72h	2.6001	2.8046	41.53	3.2387	5.1948	-2.27	0.2996
168 h	2.5973	2.8058	43.23	3.2383	5.1946	-2.31	0.3049

III.1.3. Analyse par la microscopie à force atomique

Les images AFM des couches minces de ZnO préparées à différents temps de vieillissement de la solution, sont illustrées sur la figure (III.16). Ces images montrent que les couches élaborées sont plus ou moins rugueuses.

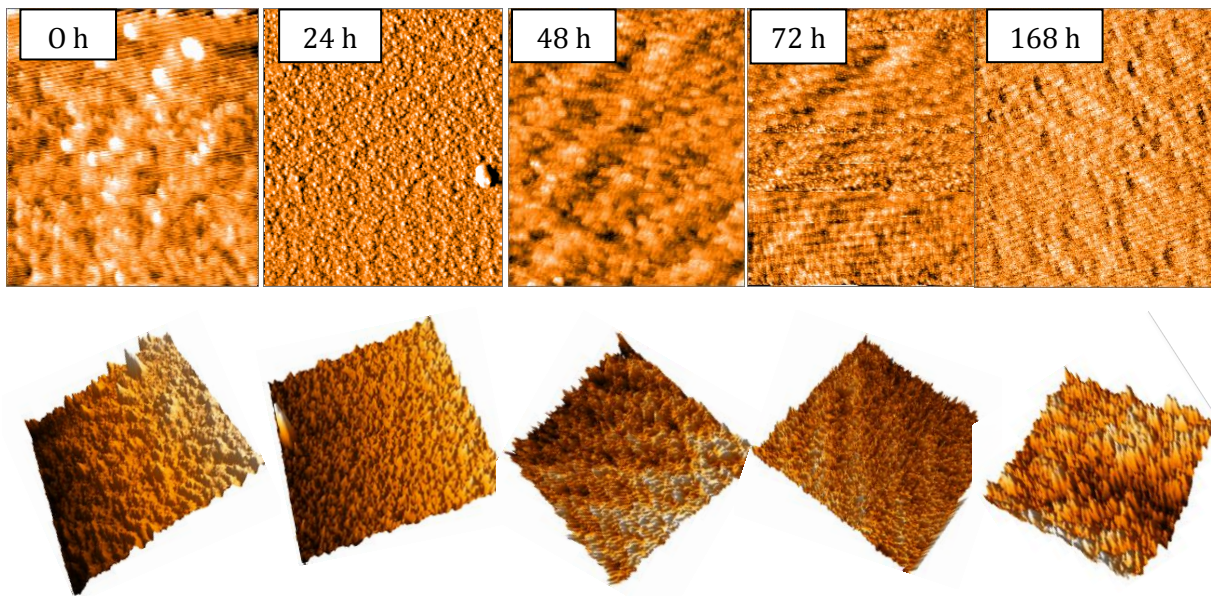


Figure III.16: Images AFM des films de ZnO pour différents temps de vieillissement du gel.

La rugosité moyenne de surface des films a été déduite et elle est présentée dans le tableau (III.7). A partir de ces données, nous constatons que la rugosité de surface diminue lorsque le temps de vieillissement augmente de 0h à 24h, puis augmente pour les sols vieillis pendant 48h, 72h et 168 h. L'augmentation de la rugosité de surface avec le temps de vieillissement du sol peut être attribuée à la formation de gros grains et à la porosité des films comme on peut le voir nettement sur les images AFM à 3D. Cet effet a été aussi reporté par S. Marouf et al. [104] sur des couches minces de ZnO élaborées par dip coating à différents temps de vieillissement. Li et al. [99] ont montré que les cristallites de ZnO deviennent plus uniformes au fur à mesure que le gel devient stable et homogène. Dans notre cas la stabilité du gel est atteinte à 24h vu l'uniformité des cristallites et la faible rugosité de surface ce qui est en bon accord avec les résultats d'analyse DRX.

Tableau III.7 : Rugosité RMS des couches de ZnO pour les temps de vieillissement varié de 0h à 168h.

Echantillon	RMS (nm)
0h	7.19
24 h	3.79
48 h	3.96
72h	4.03
168 h	6.40

III.2. Propriétés optiques

III.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de la transmittance et du coefficient d'absorption des couches minces vieilles de 0h à 168h en fonction de la longueur d'onde dans le domaine 350-800 nm sont représentés sur les figures (III.17a) et (III.17b) respectivement. La transmittance moyenne des films est d'environ 90% dans le domaine du visible avec des franges d'interférences indiquant que les films sont uniformes et peu rugueux en surface (voir tableau III.8). Les spectres présentent une chute abrupte de la transmittance pour une longueur d'onde avoisinant 400nm. En outre, le temps de vieillissement de la solution n'affecte pas de manière significative l'absorption des films de ZnO qui présentent une forte absorption dans l'ultraviolet pour carrément s'annuler dans le visible.

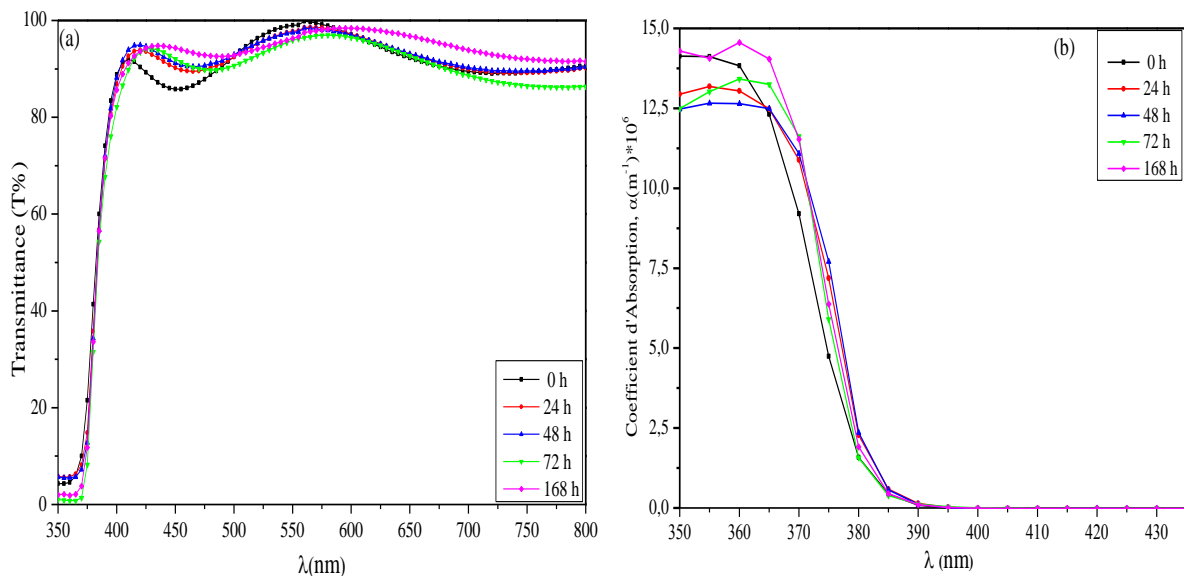


Figure III.17 : (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films ZnO élaborés à différents temps de vieillissement.

Les courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des films élaborés à différents temps de vieillissement sont illustrées sur la figure (III.18a). Les valeurs calculées de l'énergie de gap optique déduites de ces courbes sont reportées dans le tableau (III.9) et représentées sur la figure (III.18b), Une très légère variation de l'énergie de gap lors de l'augmentation du temps de

vieillessement a été observée montrant que le vieillissement de la solution de dépôt n'affecte pas ou très peu le seuil d'absorption des films [105].

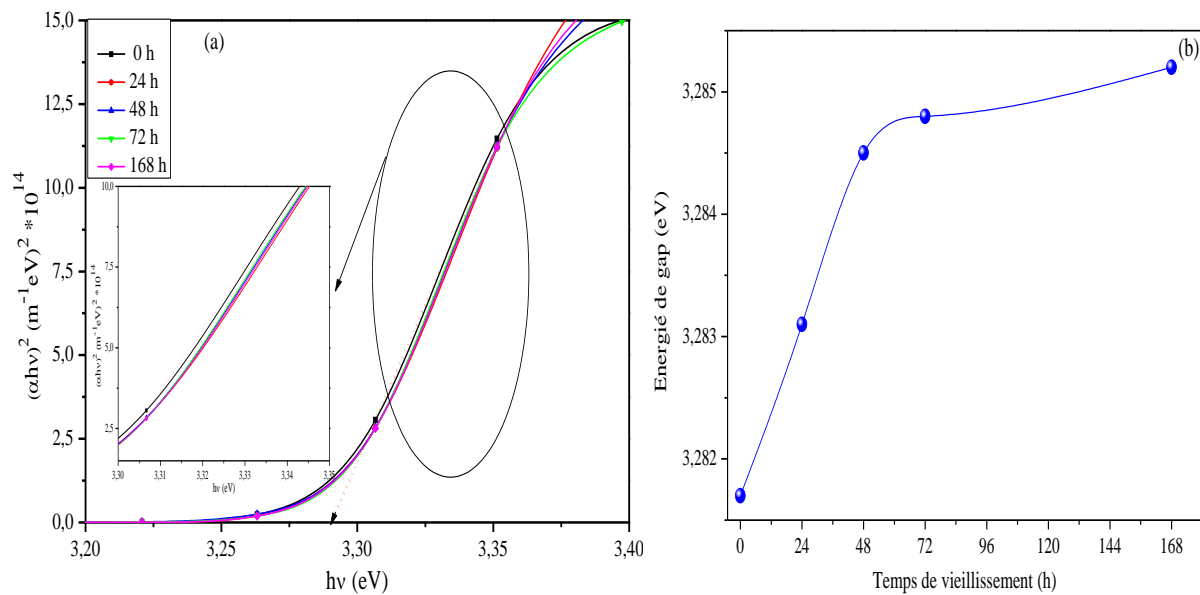


Figure III.18:(a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) et (b) énergie de gap des couches minces de ZnO élaborées à différents temps de vieillissement

Dans le tableau (III.8), nous avons reporté l'épaisseur des films élaborés à différents temps de vieillissement. Nous constatons que l'épaisseur des films augmente de manière significative lorsque le temps de vieillissement de la solution augmente de 0h à 24h pour se stabiliser au delà de ce temps. Cela suggère que le gel s'est bien stabilisé et que la taille des agrégats formant la solution gel a atteint sa saturation pour un temps de vieillissement de 24h.

Tableau III.8 : Epaisseur, énergie de gap et viscosité des films de ZnO élaborés à différents temps de vieillissement.

Echantillon	Epaisseurs (nm)	Energie du Gap (eV)	Viscosité (Pa.s)
0h	392.40	3.2817	0.022
24 h	478.25	3.2831	0.024
48 h	478.09	3.2845	0.028
72h	474.83	3.2848	0.032
168 h	483.72	3.2852	0.039

III.3. Propriétés Electriques

Nous avons également étudié l'effet du temps de vieillissement sur les propriétés électriques des films minces de ZnO. La figure (III.19a) montre les caractéristiques I(V) obtenues par la méthode des quatre pointes. Nous remarquons que les couches présentent une variation linéaire confirmant le comportement ohmique des films. La conductivité électrique en fonction du temps de vieillissement est présentée sur la figure (III.19b). Nous notons que la

conductivité présente une valeur maximale pour un temps de vieillissement de 24h qui peut être principalement attribuée à la meilleure cristallinité des couches et à l'augmentation de la taille des cristallites qui réduit la diffusion des électrons dans les joints de grains.

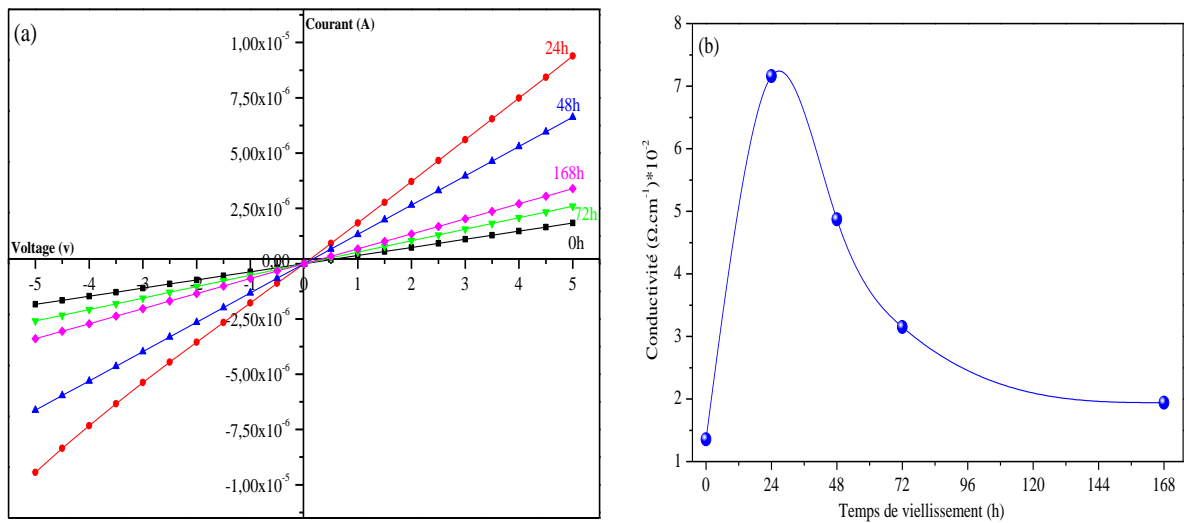


Figure III.19:(a) Caractéristiques $I(V)$ et (b) conductivité électrique des couches minces de ZnO à différents temps de vieillissement

IV. Effet de l'épaisseur des films sur les propriétés de ZnO

IV.1. Propriétés structurales

IV.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

Pour étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales des films de ZnO, nous présentons sur la figure (III.20) les spectres DRX relatifs à une série de couches minces élaborées en faisant varier le nombre de cycles de 3, 5, 7, 10 et 15. Les spectres DRX montrent des pics de diffraction caractéristiques de la phase hexagonale zincite (structure wurtzite) qui sont superposables à ceux de la référence JCPDS (N 36-1451). Les films sont polycristallins avec une orientation préférentielle le long de la direction [002] confondue avec l'axe cristallographique c et l'apparition des pics (100), (101) et (004) de très faibles intensités. On constate aussi que l'intensité du pic de diffraction (002) augmente au fur et à mesure que l'épaisseur des films augmente.

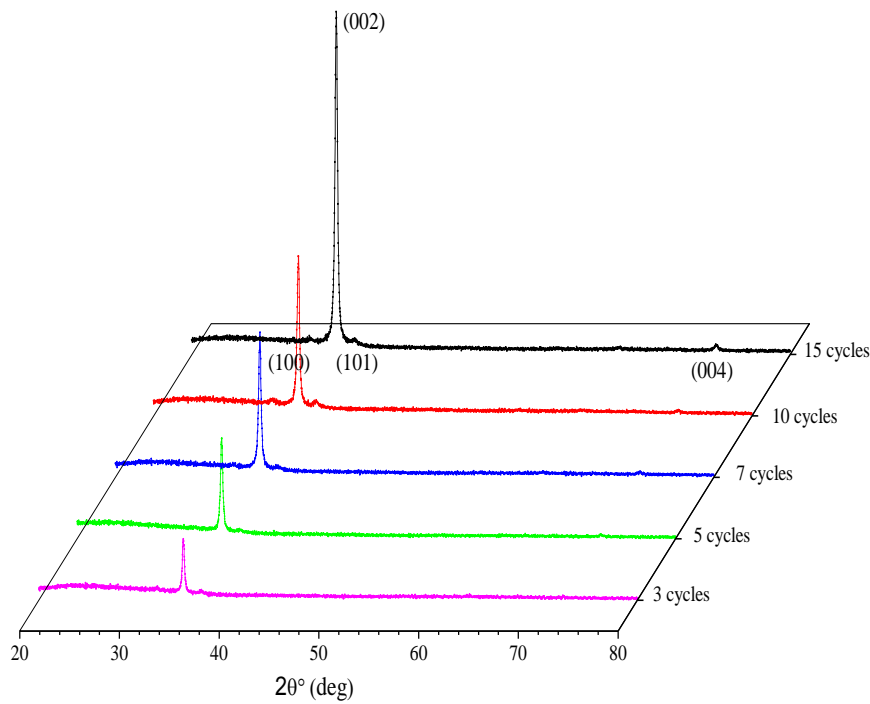


Figure III.20: les diffractogrammes des rayons X des couches minces de ZnO élaborées pour différents nombre de cycles.

La taille D des cristallites a été évaluée en utilisant la formule de Scherrer (Equation III.1). Les distances interréticulaires $d_{(002)}$ et $d_{(100)}$, la taille D , les paramètres de maille a et c , la déformation ε et la contrainte résiduelle σ selon la direction $[002]$ sont reportés dans le tableau (III.9). Nous n'avons pas noté de changements significatifs dans la taille des cristallites selon l'axe $[002]$ lorsque l'épaisseur des films augmente. Ceci peut être dû à la stabilisation du gel utilisé dans l'élaboration des films qui est vieillie à 24h. Les paramètres de maille a et c ont été calculés selon les équations (III.4) et (III.5), la déformation et la contrainte dans les films ont été déduites du modèle biaxial en utilisant les relations (III.2) et (III.3) respectivement. Nous notons que le paramètre de maille c n'a pas été trop affecté par la variation de l'épaisseur des films comme c'est le cas pour le paramètre a qui a connu une diminution pour une variation du nombre de cycles de 3 à 7 cycles et une légère augmentation qui se stabilise au delà de 10 cycles. Cela suggère une relaxation des contraintes dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance $[002]$.

On peut aussi remarquer que la nature de la contrainte dans les films ZnO est initialement compressive pour un nombre de cycles inférieur ou égal à 10 et devient extensive par relaxation pour 15 cycles.

Tableau III.9 : Paramètres structuraux de ZnO pour différents nombres de cycles de dépôt.

Echantillon	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	D (nm)	Paramètres de maille (Å)		$\epsilon(\times 10^{-3})$	σ (GPa)
				a	c		
3c	2.5996	2.8483	36.05	3.2590	5.2012	-1.04	0,0137
5c	2.5982	2.8015	35.53	3,2349	5.1964	-1.96	0,0258
7c	2.5995	2.7960	34.66	3.2286	5.1972	-1.81	0,0238
10c	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-169	2,2308
15c	2.5992	2.8086	32.92	3.2432	5.2068	0.036	-0,00047

IV.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage

Les micrographies caractéristiques du MEB des films ZnO déposés à différents nombre de cycles sont présentées dans la figure (III.21). Ces images montrent que les surfaces des films sont homogènes, compactes et adhérents bien sur le substrat.

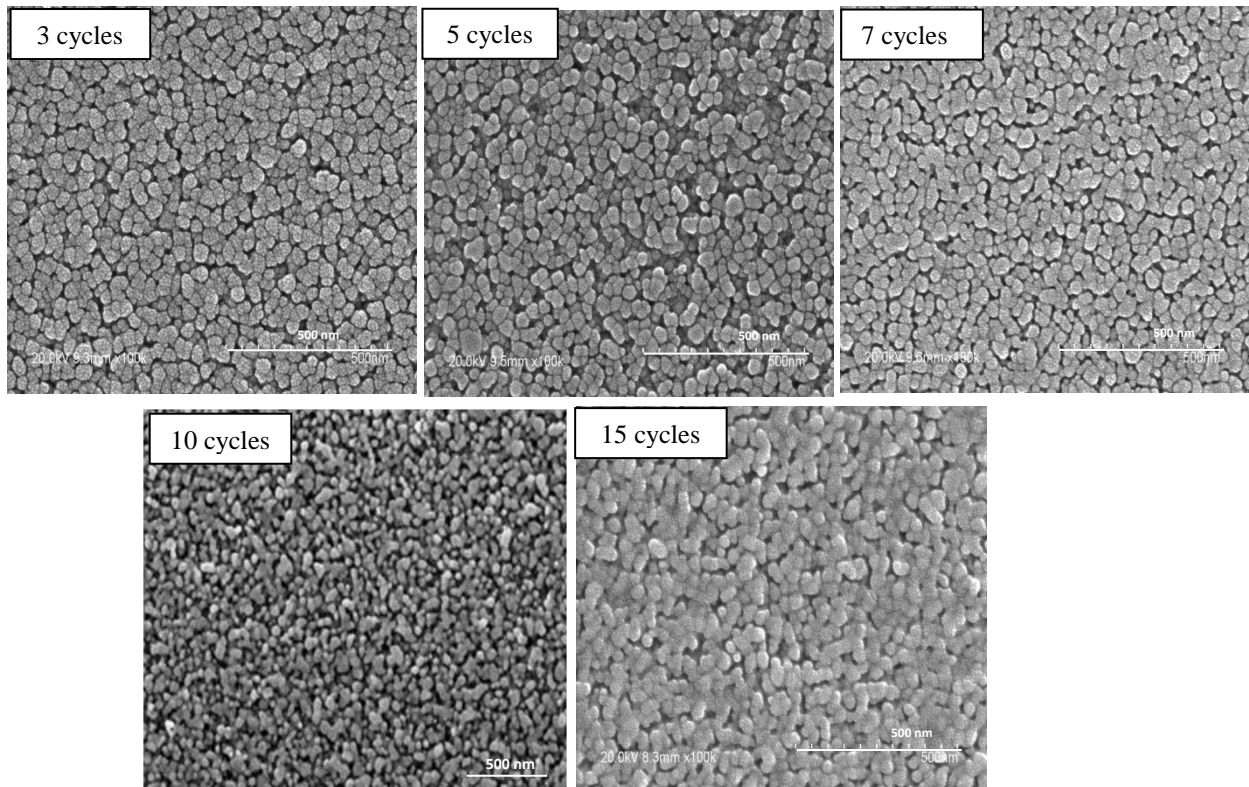


Figure III.21 : Images MEB des films de ZnO non dopés pour différents nombres de cycles de dépôt.

IV.2. Propriétés optiques

IV.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmittance optique et le coefficient d'absorption des films minces de ZnO élaborés à des cycles de dépôt allant de 3 à 15 sont illustrés sur les figures (III.22a) et (III.22b) respectivement. Nous remarquons que les échantillons présentent dans la gamme du visible, une bonne transmittance autour de 90% avec un nombre de franges d'interférence qui

s'accroît au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Nous notons que le seuil d'absorption des films se déplace vers les grandes longueurs d'ondes lorsque l'épaisseur des films augmente. Nous soulignons aussi dans la gamme de l'UV, un épaulement des spectres qui s'atténue au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente.

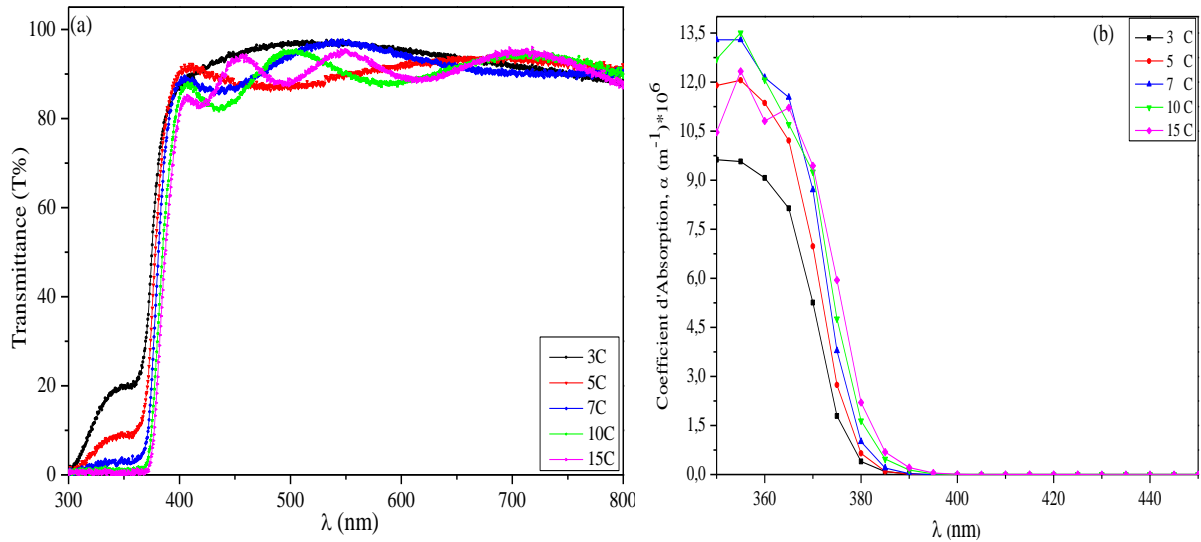


Figure III.22: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption de films de ZnO élaborés à différents nombre de cycles.

Les figures (III.23a) et (III.23b) montrent respectivement les spectres de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique excitant les films de ZnO élaborés à différents nombres de cycles ainsi que l'énergie de gap associée.

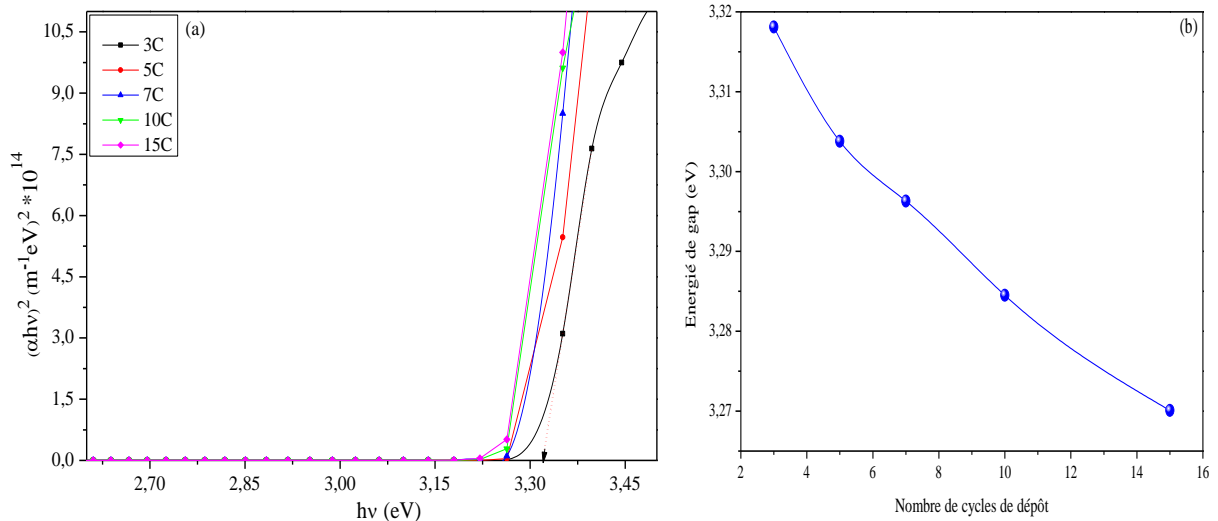


Figure III.23: (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) énergie de gap des couches minces de ZnO élaborées à différents nombres de cycles.

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe des énergies permet d'estimer la valeur du gap optique des films. Les variations de l'énergie de gap et de l'épaisseur des films en fonction du nombre de cycles sont données dans le tableau (III.10). Nous observons que l'énergie de gap diminue avec le nombre de cycles de dépôt ce

qui peut être expliqué par la contrainte compressive engendrée dans les films. Lorsque la contrainte engendrée dans les films est compressive, un élargissement des bandes 2p de l'oxygène formant le haut de la bande de valence et 4s de zinc formant le bas de la bande de conduction induisant une diminution du gap avec l'augmentation de l'épaisseur comme observé par [106,107].

Tableau III.10 : Epaisseur et énergie de gap des films de ZnO pour différents nombres de cycles de dépôt.

<i>Echantillon</i>	<i>Epaisseurs (nm)</i>	<i>Energie du gap (eV)</i>
3C	148.2827	3.3181
5C	220.9066	3,3038
7C	342.0919	3,2963
10C	497.4062	3,2845
15C	621.6191	3,2701

IV.3. Propriétés Electriques

La figure (III.23a) montre une courbe linéaire de la caractéristique I(V) des films minces de ZnO élaborés à différents nombres de cycles de dépôt. Les courbes linéaires indiquent que les échantillons présentent un comportement ohmique indiquant que les dépôts sont homogènes. La conductivité des films en fonction du nombre de cycles est représentée dans la figure (III.23b).

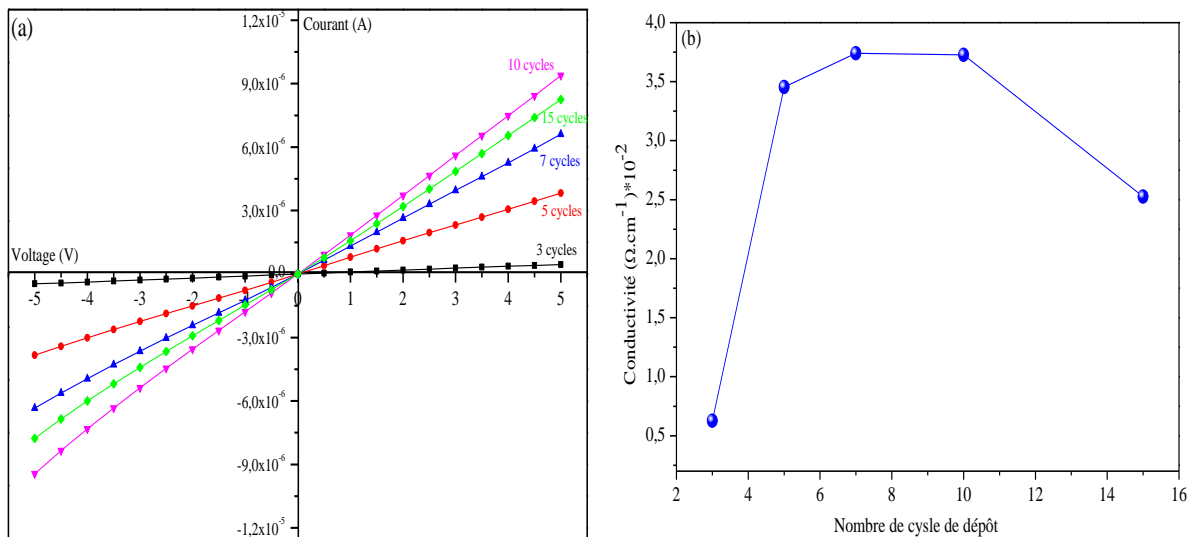


Figure III.23:(a)Caractéristiques I(V) et (b) conductivité électrique des couches minces de ZnO pour différents nombres de cycles de dépôt

Nous relevons de ces courbes que la conductivité électrique croît lorsque le nombre de cycles de dépôt augmente de 3 cycles pour atteindre un maximum pour un nombre de cycles égal à 10. On peut expliquer ce phénomène par la diminution du gap optique des films. La diminution de la conductivité électrique observée entre 10 et 15 cycles peut être due à la diminution de la taille des cristallites enregistrée pour le nombre de cycle égal à 15, induisant

donc un élargissement des joints de grains qui jouent le rôle de centres piégeages d'électrons réduisant ainsi leur mobilité [108].

V. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est fréquemment utilisée pour étudier les propriétés intrinsèques du matériau et celles des défauts dont les niveaux d'énergie sont localisés dans sa bande interdite. Des mesures de PL dans le domaine UV-Visible et à température ambiante ont été effectuées sur un échantillon de ZnO non dopé élaboré avec les conditions optimales extraites des résultats établis ci-dessus : Concentration en précurseur égale à 0.5M, température de recuit de 500°C, une solution de dépôt vieillie pendant 24h et un nombre de cycles égal à 10.

L'échantillon est excité avec un laser Nd-YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) d'une longueur d'onde de 1064 nm (1.16 eV). Cette longueur d'onde a été triplée en fréquence pour atteindre 355 nm (3.5 eV), afin de pouvoir exciter nos échantillons.

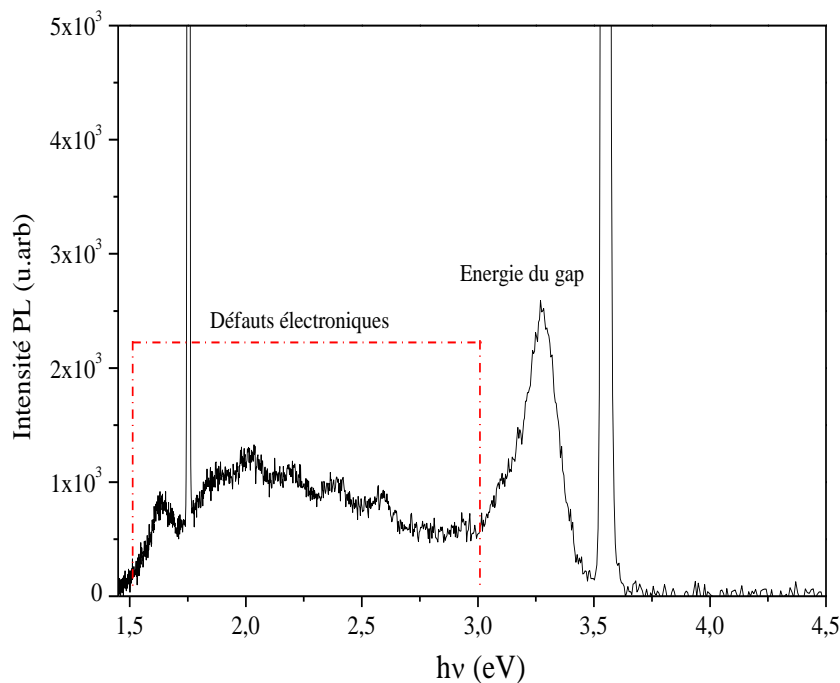


Figure III.24 : Spectre de photoluminescence mesuré à la température ambiante d'une couche mince de ZnO élaborée aux conditions optimales

La figure (III.24) présente le spectre de PL du film ZnO non dopé enregistré pour une plage en énergie allant de 1.55 à 4.96 eV. Le spectre montre l'existence de deux pics du laser. Le premier pic se situe à 1.75 eV et le second à 3.56 eV correspondant au deuxième ordre de diffraction sur le réseau du monochromateur du triplet à 3.56 eV. Par ailleurs, le spectre de la PL du film ZnO révèle une forte bande de luminescence à environ 3.28 eV (378 nm) dans le domaine UV, correspondant à l'émission excitonique, c'est-à-dire, à la recombinaison des électrons et des trous à travers la bande interdite de l'échantillon. Le second ordre de cette bande de PL est dans le visible à 1.63 eV. Les bandes centrées respectivement autour de 2.01, 2.20, 2.39 et 2.59 eV sont caractéristiques des niveaux profonds des défauts intrinsèques

d'oxygène et de zinc et aussi aux contaminations extrinsèques dans la matrice de ZnO^[109] comme le montre la microanalyse par spectroscopie EDX (Figure III.25) effectuée sur le même échantillon. Sur cette analyse, on note bien l'excès de la couche en zinc et son déficit en oxygène ainsi que la présence d'autres constituants impurifiés tels que le carbone et le Si.

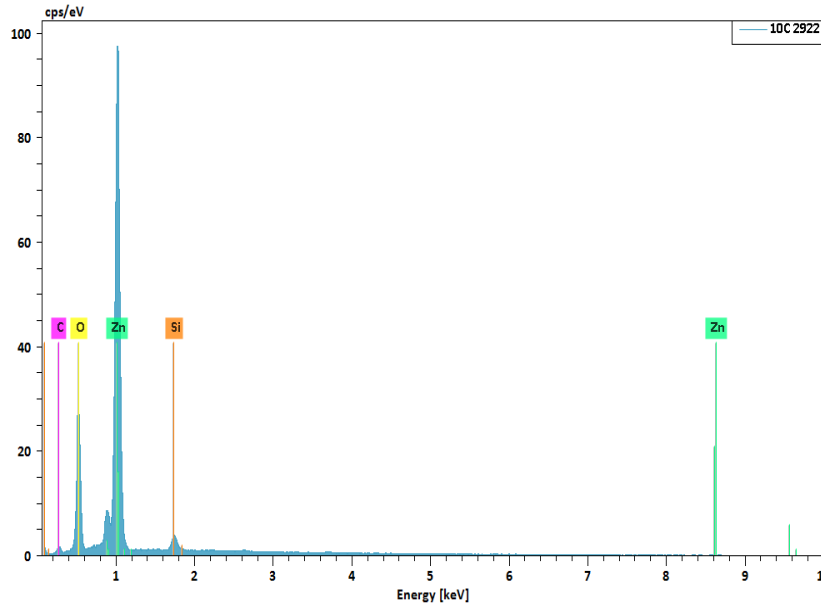


Figure III.25: Analyse EDX d'une couche mince de ZnO élaborée dans les conditions optimales

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis d'étudier l'effet des différents paramètres d'optimisation de dépôt sur la croissance et les propriétés des couches minces de l'oxyde de zinc non dopé. L'élaboration de nos échantillons a été réalisée par la technique spin coating sur des substrats de verre à la température ambiante. L'effet des différents paramètres de dépôt tels que la concentration du précurseur acétate de zinc, la température de recuit des films, le temps de vieillissement de la solution et le nombre de cycles des couches déposées sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques a été étudié. L'effet de chaque paramètre sur ces propriétés est déterminé en faisant varier l'un de ces paramètres tout en fixant les autres.

Tous les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons ont révélé une croissance polycristalline où tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale würtzite de ZnO avec une forte orientation le long de la direction [002].

La morphologie des films de ZnO non dopés, élaborés aux différentes concentrations du précurseur, montre un aspect granulaire dense et uniforme. Une structure fortement agglomérée avec des grains de grande taille a été observée à des molarités élevées de 0,75 M

et 1 M. En raison de l'augmentation de la concentration du précurseur, la rugosité de surface des films varie de 1.59 à 4.55nm lorsque la concentration du précurseur passe de 0.25M à 1M.

La caractérisation optique par spectrophotomètre UV-Visible a montré que les films élaborés avec différents paramètres de dépôt présentent une transmittance élevée d'environ 90% dans la gamme du visible avec des franges d'interférence. Ceci indique que les couches déposées ont des surfaces homogènes et très peu rugueuses présentant une faible perte par diffusion. Les spectres montrent aussi un front au bord d'absorption dans l'UV entre 370 et 400nm correspondant au seuil d'absorption de ZnO. Le spectre de photoluminescence (PL) mesuré à la température ambiante dans le domaine UV-Visible, montre la présence de deux pics caractéristiques, un pic intense à 378 nm relatif au gap de ZnO, et une large bande qui renvoie aux défauts intrinsèques et/ou extrinsèques de ZnO.

Les mesures électriques par la méthode des quatre pointes des différents échantillons, ont été effectuées à l'obscurité et à température ambiante. Les caractéristiques I(V) des films minces de ZnO déposés à différents paramètres, montrent que tous les films révèlent un comportement ohmique indiquant que les dépôts sont bien homogènes.

Les couches minces de ZnO non dopées préparées dans les conditions optimales: concentration du précurseur 0.5M, nombre de cycles de dépôt 10, température de recuit 500°C et temps de vieillissement 24h, ont présenté une conductivité maximale attribuée à la bonne cristallinité de ces couches.

Chapitre IV : Dopage des films de ZnO
Par les éléments (Al, Mg, Sn)

Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de fixer les conditions optimales d'élaboration des films de ZnO non dopés à savoir une concentration du précurseur de zinc égale à 0.5M, une solution de dépôt vieillie pendant 24h, un nombre de cycles de dépôt égal à 10 et une température de recuit égale à 500°C. Ces films présentent la meilleure cristallinité avec une morphologie surfacique uniforme, une bonne transmittance et une faible résistivité.

Toutefois, la résistivité électrique des films minces de ZnO non dopés que nous avons élaboré reste relativement élevée. Afin d'améliorer ces propriétés électriques, il est donc nécessaire de procéder au dopage de ZnO par des éléments extrinsèques. A cet effet nous avons choisi comme dopants les éléments métalliques l'Aluminium (Al) et l'Etain (Sn). Et dans le but d'améliorer les propriétés optiques de ZnO intrinsèque, nous avons opté pour l'élément alcalino-terreux le Magnésium (Mg). En effet les films ZnO dopés Al, Sn et Mg présentent une bonne stabilité optique et électrique dans les plasmas de passivation en hydrogène des cellules solaires à absorbeur en Silicium.

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier l'effet de ces dopants sur les propriétés structurales et morphologiques des couches de ZnO afin de moduler leurs propriétés optiques et électriques.

I. Cas de ZnO dopé à de faibles concentrations en Al

I.1. Propriétés structurales

I.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

Les films ZnO dopés Al ont été préparés selon la procédure détaillée dans le chapitre II.

La figure(IV.1) illustre les spectres DRX des films de ZnO non dopé et dopés Al (AZO) élaborés à différents taux de dopage en Al allant de 0.5 à 5%. D'après la figure, les spectres indiquent que les films de ZnO non dopé et dopés Al sont polycristallins, présentant une structure de type hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe C. Nous remarquons également qu'aucun pic d'oxyde d'aluminium n'est détecté. De plus, en comparant l'intensité du pic de diffraction (002) des couches de ZnO non dopées à celles dopées, on constate qu'après le dopage l'intensité de ce pic diminue d'une manière régulière, suivi de son élargissement avec l'augmentation du taux de dopage. Cela indique la formation de cristallites de petite taille suggérant une baisse de cristallinité des films au fur et à mesure que la teneur en Al augmente.

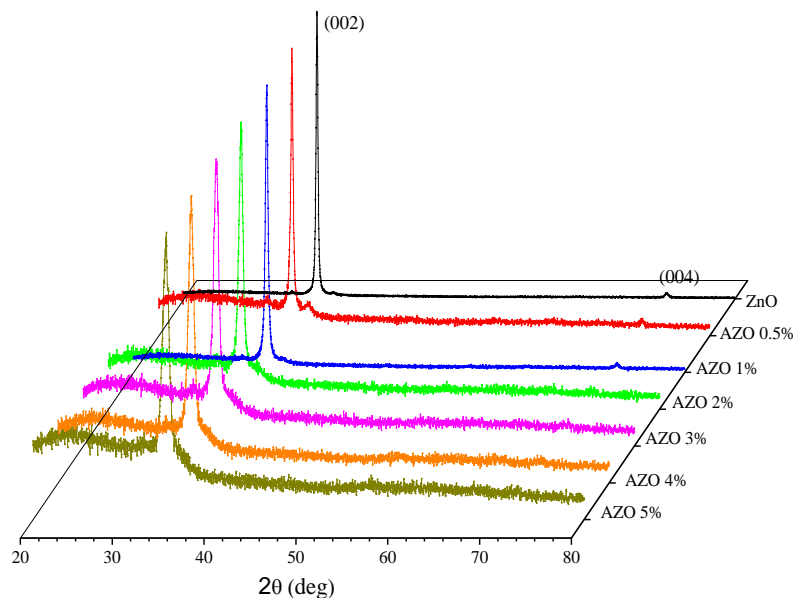


Figure IV.1.: Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées Al (AZO) en fonction du taux de dopage.

La taille des cristallites, les paramètres de maille a et c , la déformation ϵ et la contrainte σ de l'ensemble des films élaborés ont été calculés et les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau (IV.1). On constate que la taille des cristallites ainsi que les paramètres de maille a et c diminuent avec l'augmentation du taux de dopage en Al. Cette réduction peut être attribuée à l'incorporation des ions Al^{3+} de rayon ionique plus petit (0.54\AA) que celui de Zn^{2+} (0.74\AA) comme déjà reporté dans les travaux référencés [110-114]. La diminution de cristallinité des films dopés Al a déjà été observée par d'autres auteurs M. C. Jun et al. [110], A. El Manouni [111] et B.J. Babu [112] qu'ils ont aussi attribué à la contrainte générée dans les films suite à la différence de rayon ionique entre l'élément dopant Al et le Zn.

D'après les résultats du tableau (IV.1), nous remarquons que les films de ZnO présentent une déformation compressive qui s'accroît lorsque la teneur en Al dans les films augmente. Nous pouvons interpréter cela par la différence des rayons ioniques entre l'aluminium et le zinc comme soulevé ci-haut.

Tableau IV.1. : Paramètres structuraux déduits des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées Al (AZO) à différentes concentrations

Echantillon	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	D (nm)	Paramètres de maille (Å)		ϵ ($\times 10^{-3}$)	σ (GPa)
				a	c		
ZnO non dopé	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-1.692	0.2244
AZO 0.5%	2.5985	2.8102	32.28	3.2449	5.1970	-1.845	0.2376
AZO 1%	2.5983	2.8068	27.80	3.2410	5.1966	-1.922	0.2508
AZO 2%	2.5979	2.8067	17.93	3.2408	5.1958	-2.076	0.2640
AZO 3%	2.5977	2.8070	15.57	3.2412	5.1955	-2.133	0.2772
AZO 4%	2.5976	2.8074	14.04	3.2417	5.1953	-2.172	0.2904
AZO 5%	2.5968	2.8052	12.28	3.2493	5.1962	-2.690	0.2539

I.1.2. Analyse par la Microscopie à Force Atomique

L'influence du dopage sur la morphologie de la surface des films minces de ZnO a été étudiée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). La figure (IV.2) montre les images AFM à deux et à trois dimensions des couches minces de ZnO non dopées et dopées Al (AZO). Les différentes images montrent une morphologie de surface uniforme avec une structure granulaire et dense avec des grains ayant une forme sphérique. Nous constatons d'après ces micrographies que la taille des grains diminue lorsque le taux d'Al augmente, confirmant ainsi les résultats obtenus par analyse DRX.

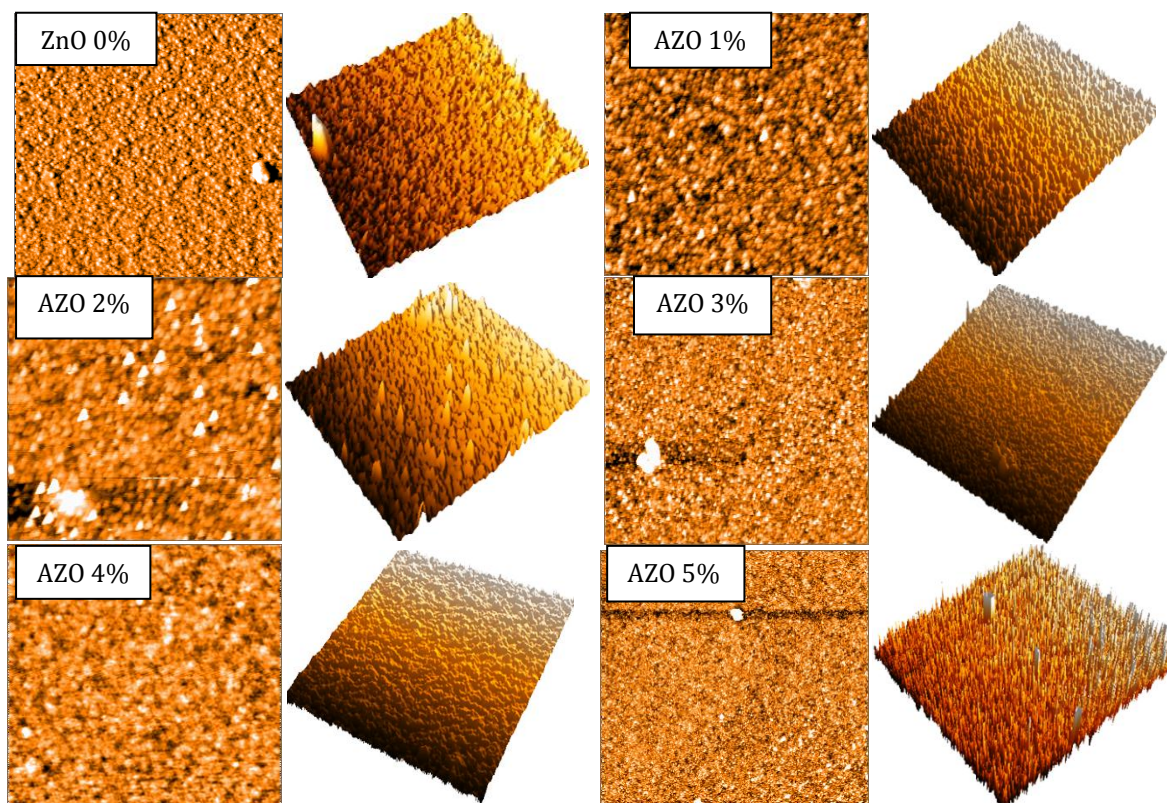


Figure IV.2: Images AFM des films de ZnO non dopés et dopés Al

La rugosité des couches a été déduite et les valeurs obtenues sont données dans le tableau (IV.2). La surface des films est plus ou moins rugueuse avec une rugosité moyenne quadratique $RMS < 5\text{nm}$. De même nous soulignons que le film ZnO non dopé présente une rugosité moyenne de surface plus prononcée que les films dopés.

Tableau IV.2 : Rugosité RMS des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Al

Echantillon	RMS (nm)
ZnO non dopé	3.78
AZO 1%	2.31
AZO 2%	2.37
AZO3%	2.44
AZO4%	2.02
AZO5%	2.90

1.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmittance optique et le coefficient d'absorption des films minces AZO à différentes concentrations de dopage en Al sont illustrés respectivement dans les figures (IV.3a) et (IV.3b). Nous remarquons que ZnO non dopé présente une transmittance moyenne d'environ 90% dans le domaine du visible, alors que tous les films AZO présentent une transmittance optique plus élevée de l'ordre de 95% quand la concentration en dopant Al augmente. Les spectres présentent des franges d'interférences s'expliquant par la faible rugosité de la surface des films AZO comme confirmé par l'analyse structurale.

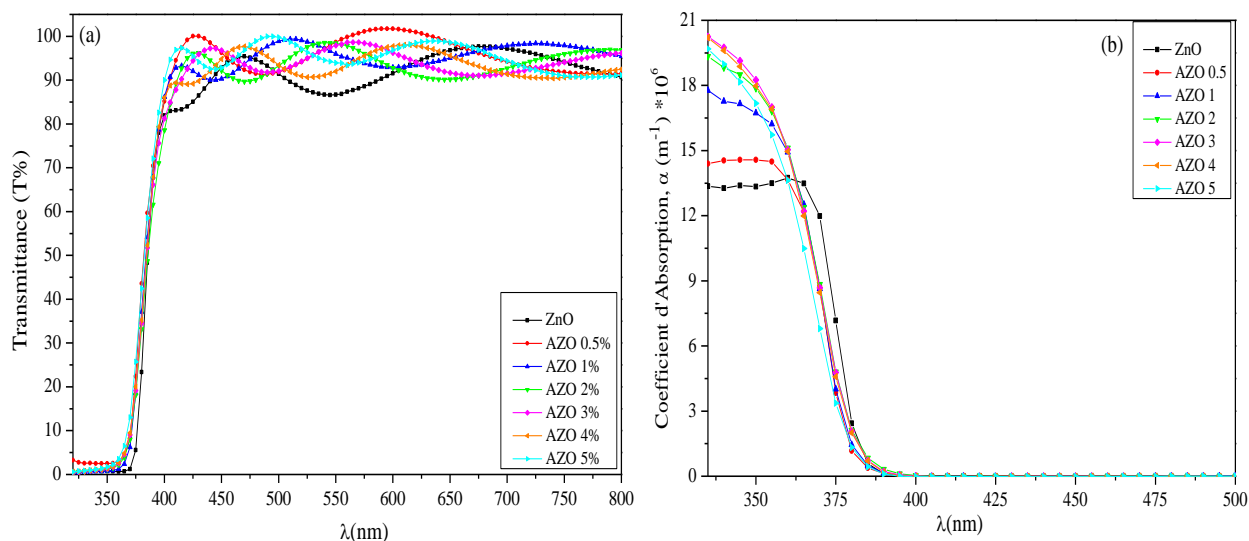


Figure IV.3: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO à différents taux de dopage d'Al.

Une forte absorption dans le domaine UV et un faible déplacement du seuil d'absorption vers le bleu sont observés avec l'augmentation de l'insertion de l'Al dans la matrice de ZnO. Ce shift du seuil mène à un faible élargissement de la largeur de la fenêtre optique.

L'énergie de gap optique des films a été déterminée en utilisant la loi de Tauc exprimant la relation entre $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie $(h\nu)$ des photons incidents. Les courbes représentant cette loi

sont présentées sur la figure (IV.4a) et les valeurs du gap déduites de ces courbes sont données dans le tableau (IV.3) et illustrées sur la figure (IV.4b).

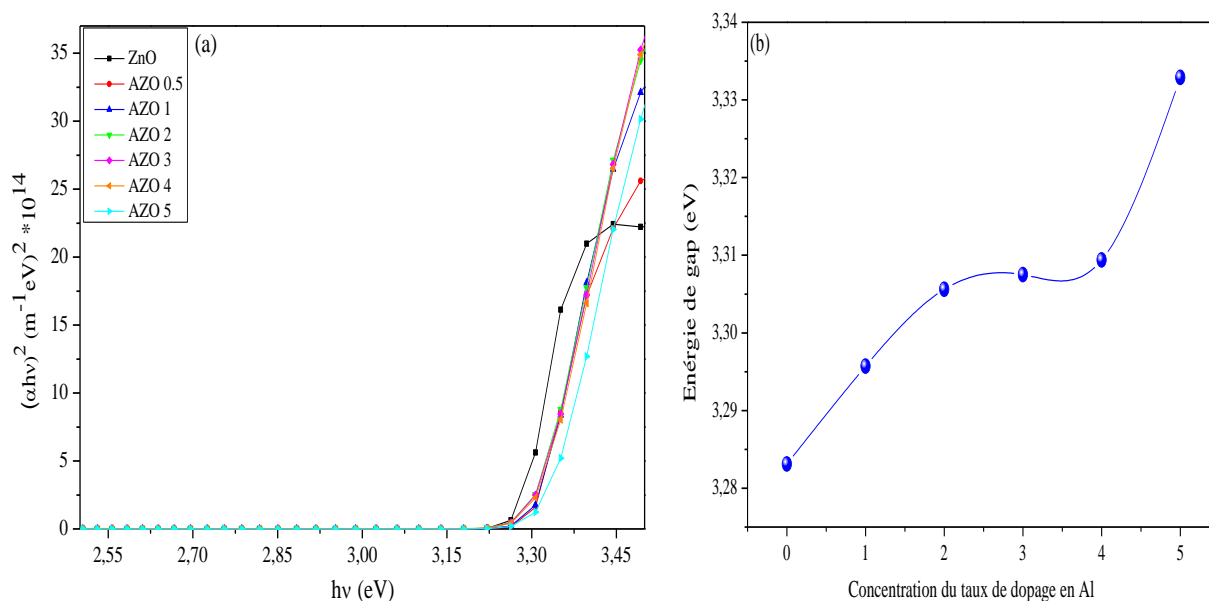


Figure IV.4 : (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) évolution de l'énergie de gap des couches minces de AZO à différents taux de dopage en Al.

Nous observons une augmentation de l'énergie de gap de 3.28eV à 3.33eV avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage vers le bleu est attribué à l'effet de Burstein-Moss ^[115,116] résultant du déplacement du niveau de Fermi vers le haut de la bande de conduction et les états qui occupent le fond de celle-ci deviennent comme une barrière supplémentaire qui s'ajoute au gap du matériau. Ce déplacement de l'énergie de gap optique selon la théorie de Burstein Moss est donné par la relation suivante ^[117] :

$$\Delta E_g = (h^2 / 2m^*) (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (IV.1)$$

où ΔE_g est le décalage du gap dû, m^* est la masse effective réduite, h est la constante de Planck et n la concentration en électrons.

Comme on peut le voir, il y a une corrélation entre la variation de l'énergie de gap et la concentration en électrons libres. Nous remarquons aussi que ce changement est en accord avec le décalage du seuil d'absorption observé dans le spectre de transmittance.

Les valeurs estimées de l'épaisseur des films sont reportées dans le tableau (IV.3). Nous constatons que l'épaisseur diminue avec l'augmentation de la concentration en dopant Al dans les films que nous pouvons attribuer à la diminution de la taille des cristallites selon la direction [002] comme observé dans la partie structurale.

Tableau IV.3 : Energie de gap et épaisseur des films AZO à différentes concentrations en Al

<i>Echantillon</i>	<i>Epaisseurs (nm)</i>	<i>Energie du Gap (eV)</i>
ZnO non dopé	478.24	3.2831
AZO 0.5%	320.19	3.2952
AZO 1%	352.45	3.2957
AZO 2%	321.56	3.3056
AZO3%	305.55	3.3075
AZO4%	304.14	3.3094
AZO5%	303.59	3.3329

I.3. Propriétés électriques

Afin de comprendre l'effet du dopage sur les propriétés électriques des films élaborés, des mesures par effet Hall ont été effectuées à l'obscurité et à température ambiante. Les caractéristiques électriques de ces couches sont regroupées dans le tableau (IV.4).

Tableau IV.4 : Mesures par effet Hall des paramètres électriques des films minces d'AZO

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration (n_e) (10¹⁶cm⁻³)</i>	<i>Mobilité (cm²/V.s)</i>	<i>Conductivité (Ω.cm)⁻¹</i>
ZnO non dopé	4.73	1,88	0.014
AZO 0.5%	44.86	1.01	0.073
AZO 1%	102.15	14.97	2.446
AZO 2%	41.46	3.56	0.236
AZO 3%	31.54	4.08	0.206
AZO 4%	13.39	3.53	0.075
AZO 5%	5.21	2.65	0.022

Ces résultats nous montrent que la conductivité électrique des films AZO augmente pour les faibles taux de dopage et atteint sa valeur maximale de 2.44 S.cm⁻¹ pour 1% en Al. Ceci est due à l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions donneurs Al³⁺ incorporés dans les sites substitutionnels du réseau ZnO^[118] comme indiqué sur le tableau. Au-delà de 1% en Al la conductivité diminue due probablement à la ségrégation des ions Al au niveau des joints de grains du réseau ce qui limite à la fois l'augmentation de la densité de porteurs de charges et leurs diffusion dans le réseau. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par Z.Q.Xu et al.^[119]. D'après la figure (VI.5) représentant les paramètres électriques en fonction du dopage en Al, on note qu'effectivement la conductivité électrique des films est bien gouvernée par la concentration en porteurs de charges libres.

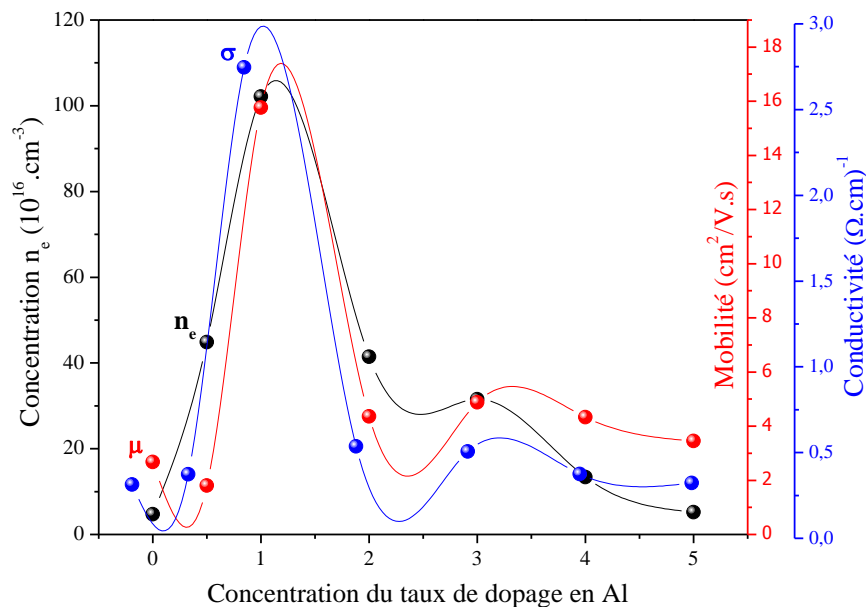


Figure IV.5 : Evolution de la mobilité, la concentration n_e et la conductivité des porteurs de charge pour les couches minces AZO à différents taux de dopage en Al

II. Cas de ZnO dopé avec de fortes concentrations en Al

II.1. Propriétés structurales

II.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des films minces AZO élaborés à de fortes concentrations de dopage en Al allant de 5% à 30% sont représentés sur la figure (IV.6a). Par rapport aux données de diffraction des poudres (JCPDS, 36-1451), les spectres indiquent que tous les films, sont polycristallins et présentent une structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe C pour des concentrations au dessous de 25%.

De cette figure, nous notons une diminution de l'intensité du pic (002) suivie de son élargissement lorsque la concentration en Al augmente et l'émergence des pics de diffractions (100) et (101) indiquant la formation de cristallites de petites tailles suivant la direction préférentielle. La diminution de la cristallinité de nos films à fort dopage en Al est en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux rapportés par S.Y. Kuo et al.^[120], M-C Jun et al.^[110] et Maanoini et al.^[111]. Cet effet est dû à la contrainte compressive générée dans les films, comme indiqué dans le tableau (VI.5), induite de la différence entre les rayons ioniques du zinc et de l'élément dopant aluminium ($Zn^{+2} = 0.74\text{\AA}$ et $Al^{+3} = 0.54\text{\AA}$). De plus, ces spectres ne montrent pas de phase secondaire qui pourrait correspondre à la formation des composés Al_2O_3 ou encore à la phase $ZnAl_2O_4$ comme reporté par J. T-Thienprasert et al.^[121] et J. Wiff et al.^[122].

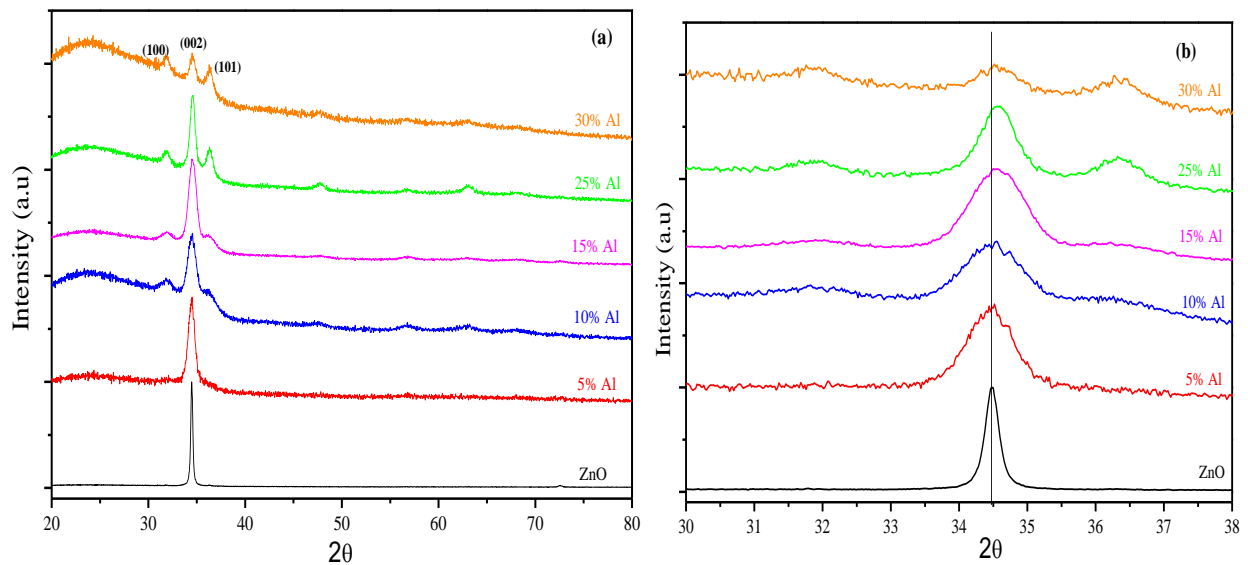


Figure IV.6 : (a) Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées à de fortes concentrations en Al (AZO), (b) Shift du pic (002) correspondant.

La figure (IV.6b) montre le léger déplacement du pic (002) vers les grands angles lorsque la teneur en Al augmente par comparaison à sa position dans le film mince de ZnO non dopé. Ceci indique une diminution du paramètre de maille c en conséquence. Ce déplacement s'explique par la substitution effective de Zn^{2+} par Al^{3+} dans la matrice ZnO comme rapporté par d'autres auteurs F.A.Garcés et al.^[123], Dongy Frang et al.^[124], Ahirwar Vishnu et al.^[125] et Qiu et al.^[126].

Les paramètres de maille a et c ainsi que la taille D des cristallites déduits des spectres DRX sont listés dans le tableau (IV.5). Nous soulignons une légère diminution de la taille des cristallites D entre le ZnO non dopé et les films dopés témoignant d'une légère baisse de cristallinité avec l'incorporation du dopant Al.

La contrainte induite dans les couches minces d'AZO dopées à fortes concentrations en Al est calculée en utilisant le modèle de contrainte biaxiale décrit dans le chapitre III. Les valeurs des contraintes sont indiquées dans le tableau (IV.5). Nous constatons que la contrainte est plus compressive aux faibles concentrations en Al pour se relaxer au delà de la concentration de 25%. Cette relaxation peut être due à l'apparition des autres directions de croissance [100] et [101].

Tableau IV.5. : Paramètres structuraux déduits des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées à fortes concentrations en Al (AZO).

Echantillon	D (nm)	Paramètres de maille (Å)		$\epsilon (\times 10^{-3})$	σ (GPa)
		a	c		
ZnO non dopé	38.52	3.2509	5.2004	-1.47	0.1515
AZO 5%	12.28	3.2493	5.1962	-1.92	0.2539
AZO 10%	10.10	3.2445	5.1945	-2.24	0.2954
AZO 15%	10.23	3.2442	5.1925	-2.60	0.3442
AZO 25%	15.31	3.2463	5.1937	-2.38	0.3149
AZO 30%	14.73	3.2498	5.2035	-0.57	0.0758

II.1.2. Analyse par la Microscopie à Force Atomique

La morphologie de surface des couches minces AZO pour les concentrations en Al de 10% à 25% a été analysée par microscopie à force atomique (AFM). Les images 2D sont illustrées sur la figure (IV.7).

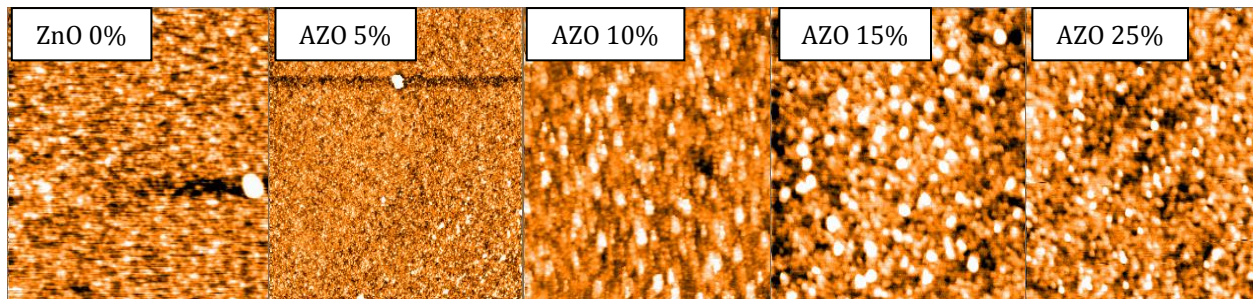


Figure IV.7: Images AFM des films de ZnO non dopés et dopés avec de fortes concentrations en Al.

Ces images montrent d’une part une morphologie granuleuse et dense des films et d’autre part une influence claire du dopage sur leur morphologie. La rugosité de surface RMS a été calculée et les résultats sont reportés dans le tableau (IV.6). Ces résultats montrent une diminution de la rugosité de la surface des films allant jusqu’à 0,7 nm pour une concentration de 25% en Al. Ce résultat est en bon accord avec celui reporté par Znaidi et al.^[127].

Tableau IV.6 : Rugosité RMS des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Al.

<i>Echantillon</i>	<i>RMS Rq (nm)</i>
ZnO non dopé	3.7825
AZO 5%	2.9008
AZO 10%	1.7429
AZO 15%	0.8092
AZO 25%	0.7088
AZO 30%	-

II.2. Propriétés optiques

Les spectres de la transmittance optique (T) et du coefficient d’absorption (α) en fonction de la longueur d’onde pour des taux de dopage en Al allant de 5% à 30% sont représentés sur les figures (IV.8a). et (VI.8b) respectivement.

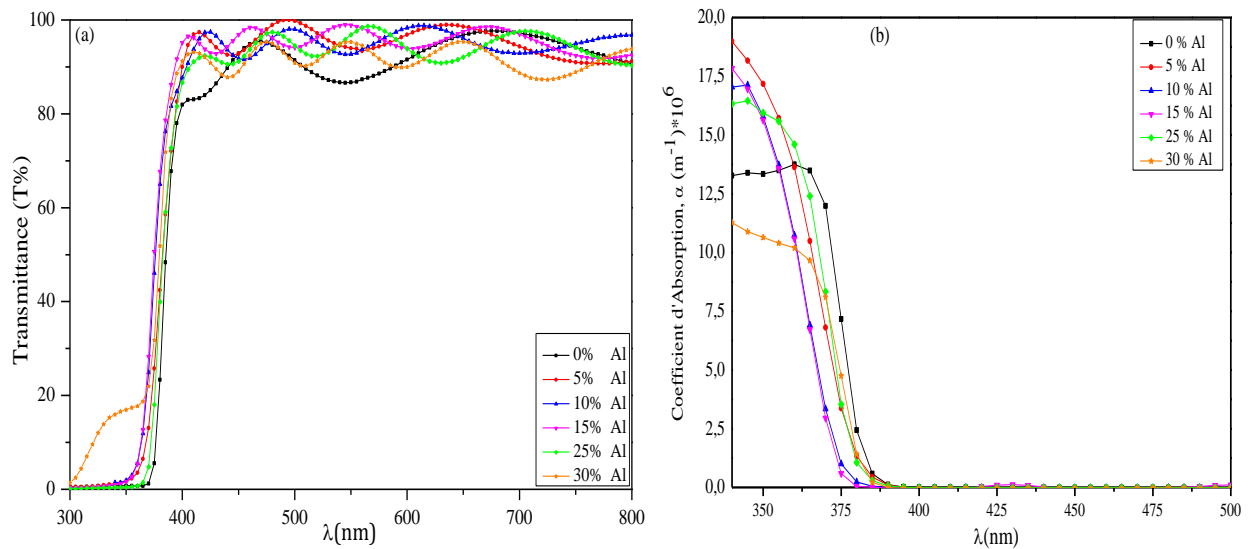


Figure IV.8: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO aux forts taux de dopage en Al.

Les films AZO présentent une bonne transmittance optique qui excède 95% avec un nombre de franges d'interférences dans la gamme spectrale de 400 à 800 nm qui augmente avec l'augmentation de la concentration en Al. Ces franges d'interférence sont dues aux réflexions multiples sur les deux bords du film, c'est-à-dire aux interfaces film/air et film/substrat qui indiquent que les surfaces supérieures des films déposés sont peu rugueuse et uniformes comme l'indiquent les valeurs RMS reportées dans le tableau (IV.6). D'où l'intérêt des films ZnO fortement dopés pour des applications en optoélectronique.

Comparés aux films AZO élaborés à de faibles concentrations en Al, les films AZO obtenus avec de fortes teneurs en Al présentent un coefficient d'absorption plus faible dans le domaine UV avec un décalage vers le bleu du seuil d'absorption indiquant un élargissement de la fenêtre optique d'AZO. Toutefois pour des concentrations au delà de 15% cette tendance cesse et un décalage vers le rouge est observé.

Les valeurs de l'énergie de gap des films minces AZO à différentes teneurs en Al (5% à 30%), sont reportées dans le tableau (IV.7) et sont représentées dans la figure (IV.9). L'énergie de gap augmente pour des concentrations au dessous de 15% et varie de 3,33 eV à 3,38 eV indiquant un shift vers le bleu que nous pouvons attribuer à l'effet de Moss Burstein^[115].

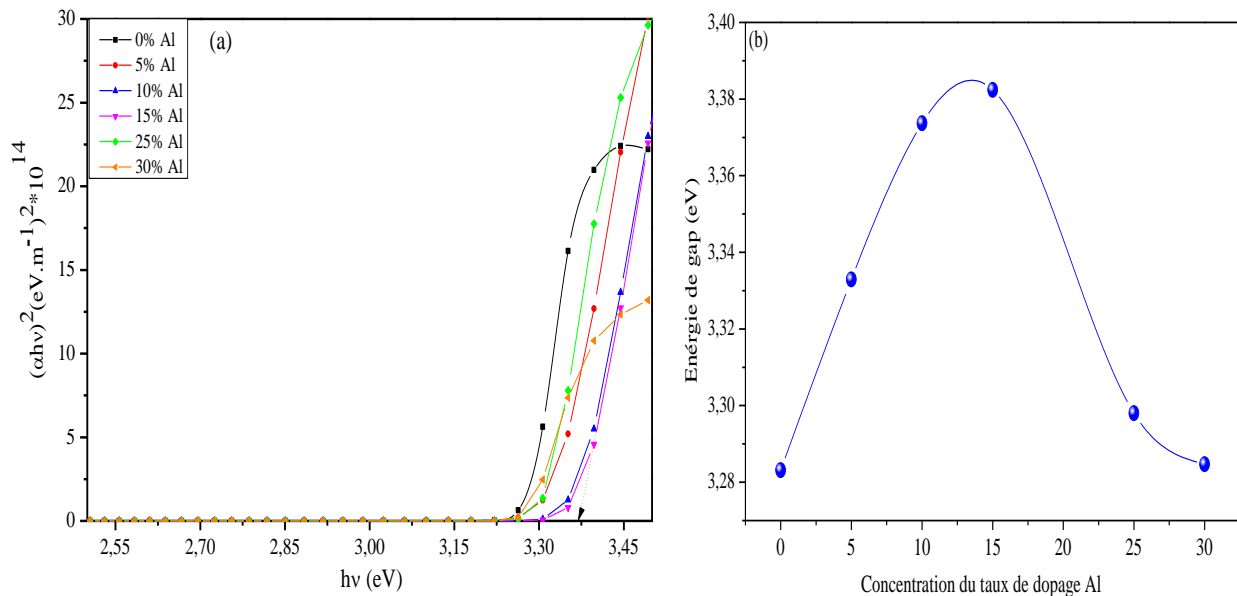


Figure IV.9 : (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) évolution de l'énergie de gap des couches minces de AZO à fort taux de dopage en Al.

L'élargissement de la bande interdite donné selon la théorie de Burstein Moss dans l'équation (IV.1), montre la corrélation entre l'énergie de gap et la concentration des porteurs de charge indiquant qu'une concentration élevée de ces porteurs induira un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction entraînant une augmentation de la valeur de E_g . Quant à la diminution observée de l'énergie de gap au delà de 25% elle a déjà été rapportée par Mohanty et al.^[128] qu'ils ont expliqué en termes de mécanisme de relaxation des contraintes et par Aranovich et al.^[129] qu'ils ont interprété par un déplacement d'une bande d'impureté dans la bande de conduction. Dans notre travail, nous pouvons associer ce décalage vers le rouge du gap optique, d'une part à une réduction des contraintes dans les films de AZO comme il est indiqué dans le tableau (IV.7) et d'autre part, à la création de nouveaux états électroniques donneurs juste en dessous de la bande de conduction due à l'hybridation entre les états de ZnO et des dopants Al comme rapportés par Khuili et al.^[130,131] dans leur étude par la théorie de la DFT. Il est possible que la formation de ces niveaux donneurs compense l'effet Burstein-Moss et entraîne le rétrécissement de la bande interdite.

Tableau IV.7 : Energie de gap des films AZO aux fortes concentrations en Al.

Echantillon	Energie de Gap E_g (eV)
AZO 0%	3.2831
AZO 5%	3.3329
AZO 10%	3.3737
AZO 15%	3.3824
AZO 25%	3.2980
AZO 30%	3.2847

II.3. Propriétés électriques

La figure (IV.10) montre les caractéristiques I(V) des films minces AZO enregistrées aux fortes concentrations de dopage en Al (5% à 30%) en utilisant la méthode des quatre points alignés à température ambiante. Les courbes I(V) sont linéaires et confirment que les films sont homogènes et présentent un comportement ohmique.

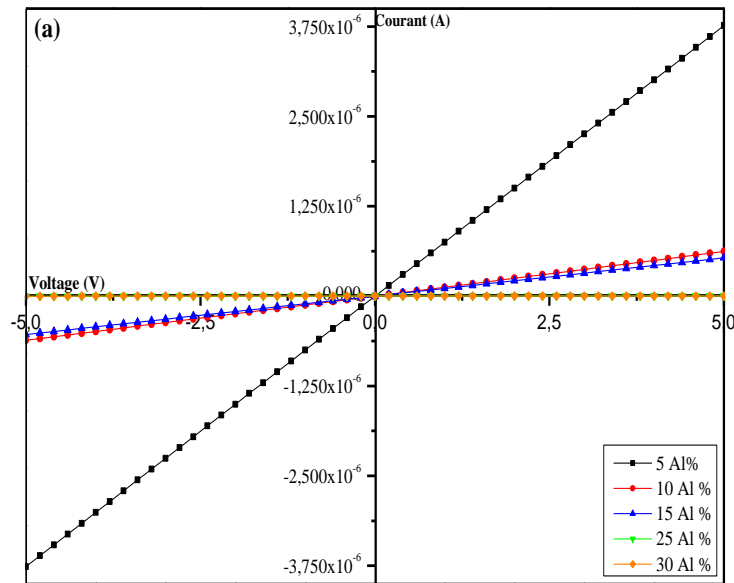


Figure IV.10: La caractéristique I(V) des couches minces d'AZO à fort dopage en Al

La conductivité électrique, la densité des porteurs de charge et leur mobilité sont représentées sur la figure (IV.11) et les valeurs sont reportées dans le tableau (IV.8) en fonction de la concentration en Al.

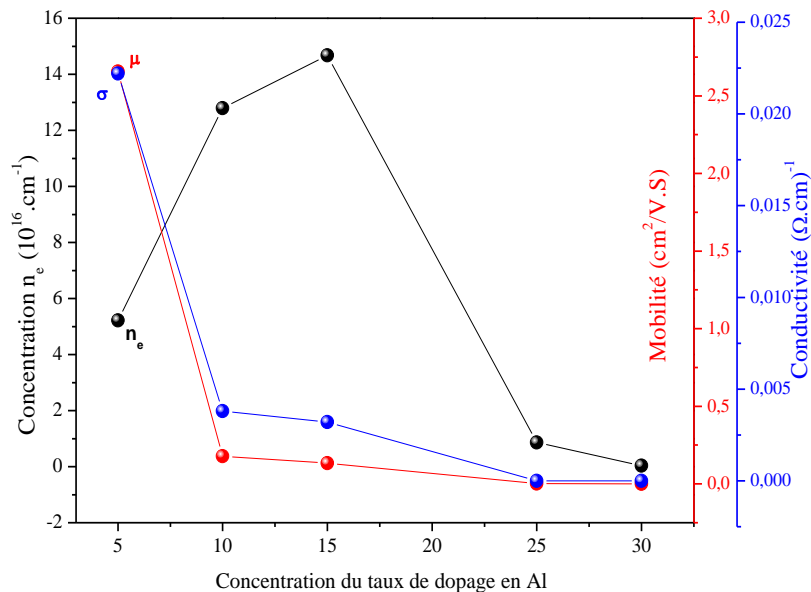


Figure IV.11: Conductivité électrique, concentration des porteurs de charge et leur mobilité des couches minces de AZO à fort dopage en Al

Nous remarquons une faible augmentation de la concentration en porteurs de charge atteignant une valeur maximale pour un dopage en Al de 15% indiquant la faible incorporation du dopant Al dans les sites substitutionnels du réseau de ZnO. Cette faible incorporation de l'Al a fortement limité la mobilité des porteurs de charges ce qui s'est répercuté sur la conductivité électrique des films AZO. En effet, nous notons sur la figure (IV.11) que le comportement de la conductivité est bien gouverné par la mobilité des porteurs de charge suggérant que le mécanisme de diffusion des électrons par les joints de grains est le mécanisme dominant par rapport au phénomène de diffusion électronique. Ainsi l'état structural des films est le facteur limitant largement leur conductivité.

Tableau IV.8 : Paramètres électriques de ZnO dopé avec de fort taux en Al

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration ne (10^{16} cm^{-3})</i>	<i>Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)</i>	<i>Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹</i>
ZnO non dopé	4.73	1.89	1.43×10^{-02}
AZO 5%	5.22	2.6566	2.22×10^{-02}
AZO 10%	12.78	0.1781	0.0038
AZO 15%	14.67	0.1339	0.0032
AZO 25%	0.860	0.0019	2.0038×10^{-6}
AZO 30%	0.033	0.0002	2.3815×10^{-8}

III. Cas de ZnO dopé à de faibles concentrations en Mg

III.1. Propriétés structurales

III.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

L'évolution de la structure des couches minces de ZnO dopées de 0 à 5% en magnésium (MZO) est obtenue par analyse DRX et elle est représentée sur la figure (IV.12a). Les spectres montrent que toutes les couches sont polycristallines et cristallisent selon le système hexagonal structure würtzite sans aucune phase secondaire apparente avec une orientation préférentielle suivant la direction [002] le long de l'axe C. En revanche, l'intensité du pic (002) diminue légèrement avec un très faible élargissement du pic avec l'augmentation du taux de dopage en Mg. Ceci suggère que l'incorporation du Mg dans la structure de ZnO n'affecte pas de manière significative la cristallinité des films, car le rayon ionique de Mg^{2+} (0.72 Å) est comparable à celui de l'ion Zn^{2+} (0.74 Å).

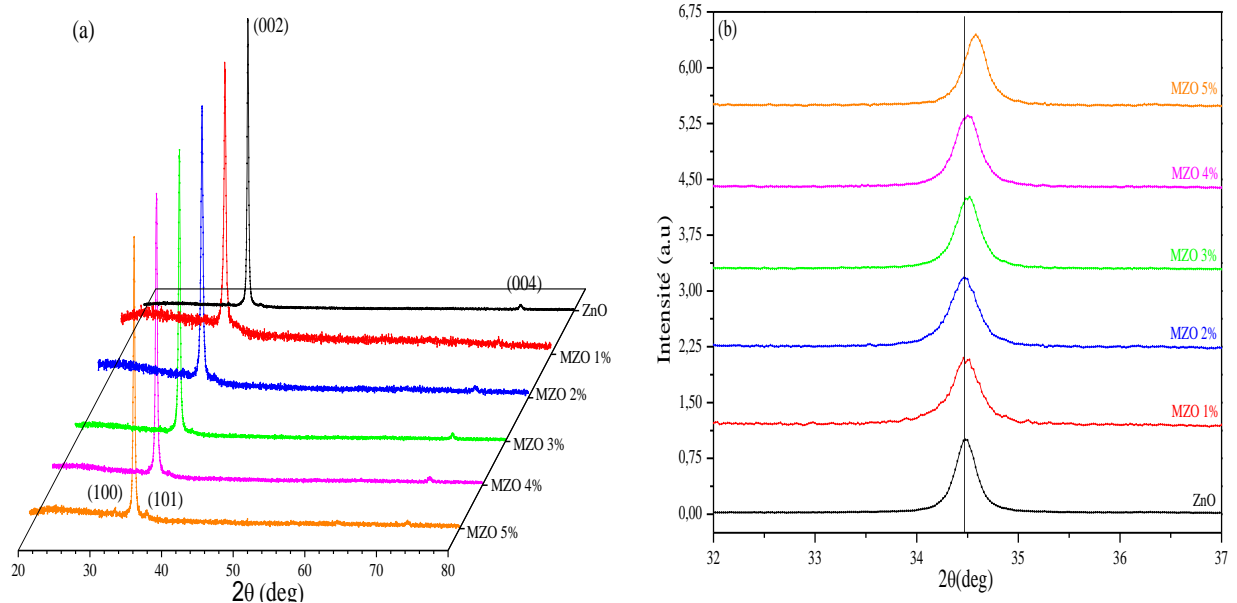


Figure IV.12 : (a) Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées à faible concentrations en Mg(MZO), (b) Shift du pic (002) correspondant.

La figure (IV.12b) montre un zoom sur la position du pic (002) des films de ZnO dopés et non dopés. Comparé au cas de ZnO non dopé, nous remarquons un léger déplacement vers les grands angles du pic (002) lorsque le taux de dopage en Mg excède 2%. Ce décalage est dû à la bonne substitution de Zn par le Mg dans la matrice de ZnO comme déjà reporté par d'autres auteurs [123-126]. Ce shift du pic (002) induira en conséquence une légère diminution du paramètre de maille c .

Les paramètres de maille a et c , la taille D des cristallites, la déformation ε ainsi que la contrainte résiduelle σ générée dans les couches déposées ont été calculés à partir des équations énoncées au chapitre III. Les valeurs calculées de ces paramètres sont reportées dans le tableau (IV.9). Nous remarquons que le paramètre de maille c diminue légèrement lorsque la concentration en Mg augmente alors que le paramètre a connaît une légère augmentation. Cette tendance des paramètres de maille peut être due à la différence d'électronégativité entre les deux ions Zn^{2+} et Mg^{2+} . En effet, Mg^{2+} plus électropositif que Zn^{2+} induira une interaction coulombienne répulsive plus importante selon l'axe a menant à une extension de la structure suivant cette direction. Selon l'axe c , l'effet attractif de l'interaction des ions Mg^{2+} avec les ions O^{2-} induit une compression de la structure selon cet axe.

Concernant la taille des cristallites, nous remarquons une légère variation de celle-ci avec l'insertion des atomes de Mg comparé au cas du dopage en Al. L'évolution de la contrainte et de la déformation avec l'augmentation du taux de dopage en Mg, montre que l'insertion des atomes Mg dans la maille de ZnO induit une contrainte compressive selon l'axe C due à la différence d'électronégativité entre les ions Mg^{2+} et Zn^{2+} .

Tableau IV.9 : Valeurs des paramètres structuraux des couches minces MZO

Echantillon	$d_{(002)}(\text{Å})$	$d_{(100)}(\text{Å})$	D (nm)	Paramètre de maille (Å)		$\varepsilon (\times 10^{-3})\%$	σ (GPa)
				a	c		
ZnO non dopé	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-1.692	0.2244
MZO 1%	2.5987	2.8113	34.65	3.2462	5.1974	-1.77	0.2336
MZO 2%	2.5982	2.8128	31.50	3.2480	5.1964	-1.96	0.2587
MZO 3%	2.5969	2.8130	33.48	3.2482	5.1938	-2.46	0.3247
MZO 4%	2.5962	2.8141	32.31	3.2495	5.1925	-2.71	0.3577
MZO 5%	2.5993	2.8037	36.53	3.2498	5.1987	-1.52	0.2006

III.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage.

Les images MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées Mg à différentes concentrations sont illustrées sur la figure (IV.13).

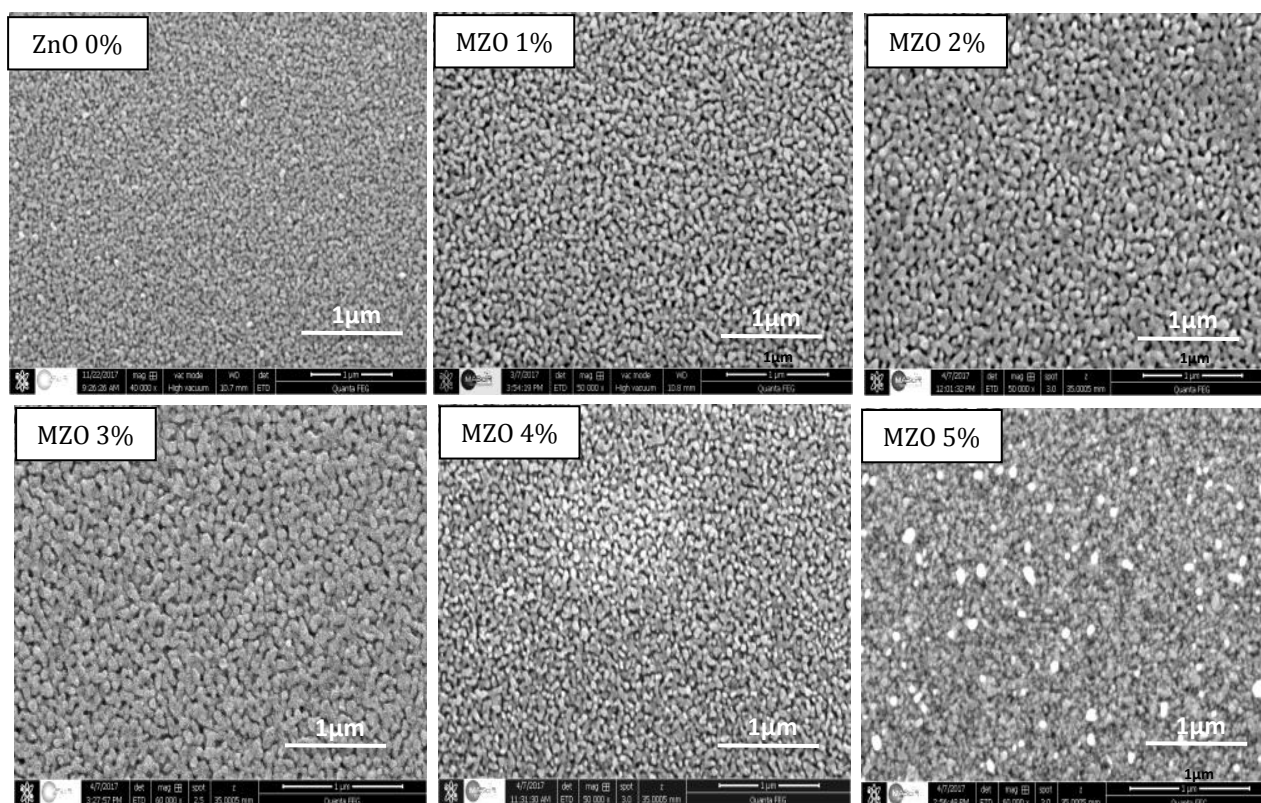


Figure IV.13 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Mg.

Ces images montrent que la surface des films est homogène et apparaît plus compacte et plus dense avec un faible changement de morphologie de la surface avec l'augmentation du taux de dopage en Mg. Mia et al.^[132] ont observé la même morphologie lors du dopage de ZnO par le Mg. Ces images confirment la faible variation de la taille des cristallites trouvées par analyse DRX.

III.2. Propriétés optiques

L'effet du dopage par le magnésium (Mg) sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO a été aussi étudié. Les figures (IV.14a) et (IV.14b) présentent les spectres de transmittance et du coefficient d'absorption des films minces de ZnO non dopés et dopés à différentes concentrations en Mg. Nous remarquons que la couche de ZnO non dopée présente une transmittance moyenne de 90% dans le visible. En revanche, cette valeur atteint environ 95% pour les films minces de MZO. Toutefois, tous les spectres de transmittance montrent des franges d'interférences dans l'intervalle spectral entre 400 et 800 nm. En outre, les couches minces MZO présentent une faible amplitude des franges d'interférences au fur et à mesure que la teneur en Mg dans les films augmente.

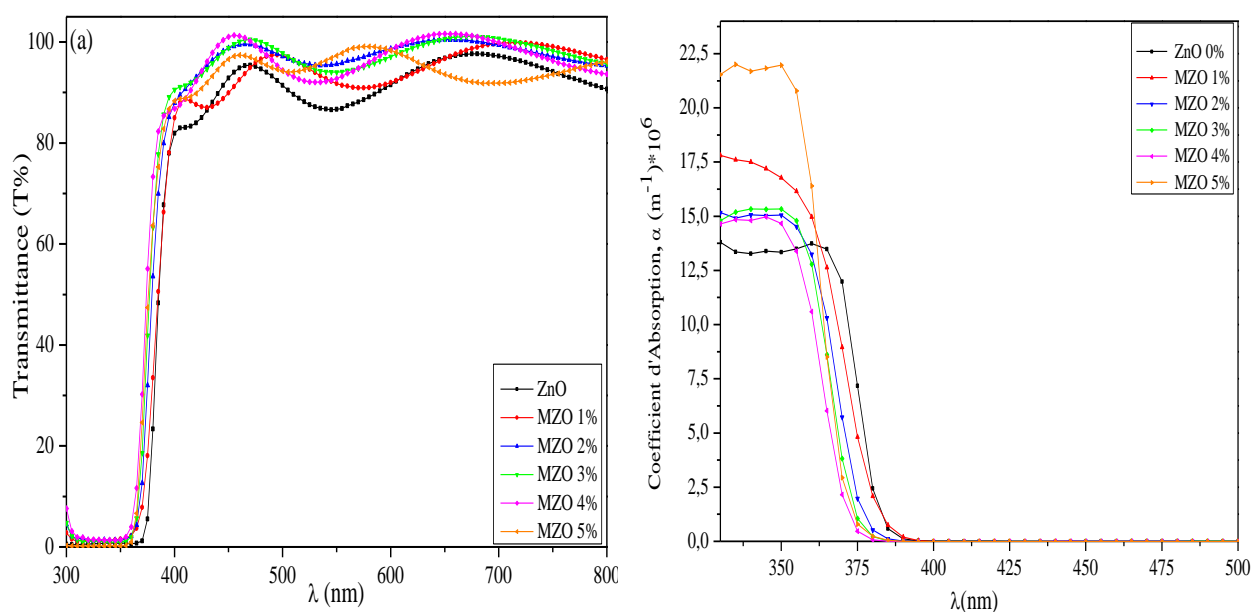


Figure IV.14 : (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO à différents taux de dopage en Mg.

En outre, nous constatons que tous les films présentent une forte absorption autour de 380 nm dans le domaine ultra-violet (UV) correspondant au seuil d'absorption de ZnO avec une faible absorption dans le visible. Cette décroissance brutale d'absorption est due à la transition électronique inter-bande. De plus, un décalage du seuil d'absorption vers la région des faibles longueurs d'onde est observé. Cet effet a été déjà observé par plusieurs auteurs [133-135]. Ce décalage vers le bleu indique un élargissement de la fenêtre optique des films MZO.

La figure (IV.15a) montre le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces de ZnO non dopée et dopées Mg. L'estimation des valeurs de l'énergie de gap E_g de ces couches se fait par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe des énergies. Les valeurs estimées de l'énergie de gap ainsi que les épaisseurs des films MZO sont regroupées dans le

tableau (IV.10). Les épaisseurs des couches élaborées sont relativement proches vu la faible variation de la taille des grains comme nous l'avons déjà mentionné lors des analyses par MEB et par DRX.

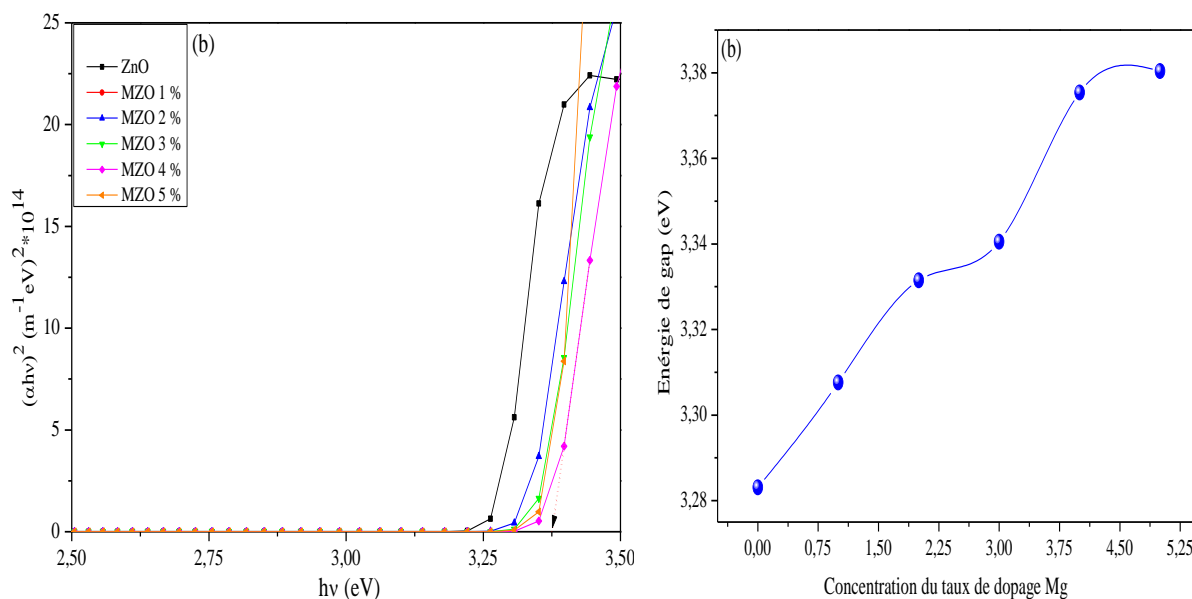


Figure IV.15 : (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) l'évolution de l'énergie de gap des couches minces de MZO à différents taux de dopage en Mg.

En augmentant le taux de dopage, nous observons sur la figure (IV.15b) une augmentation de l'énergie de gap. Cette variation de l'énergie de gap peut être expliquée par l'effet de Burstein Moss^[115,134]. Un électron de la bande de valence ne peut transiter que vers un état d'énergie au-dessus du niveau de Fermi qui normalement, après la substitution de Zn^{2+} par Mg^{2+} , se trouve dans la bande de conduction car tous les niveaux au-dessous du niveau de Fermi qui sont des niveaux donneurs sont occupés. De ce fait la largeur de la bande interdite s'élargit et conduit à un décalage du gap vers le bleu.

Tableau IV.10 : Energie de gap et épaisseur des films MZO à différentes concentrations en Mg.

Echantillon	Epaisseurs (nm)	Energie du Gap (eV)
ZnO non dopé	478.24	3.2831
MZO 1%	338.50	3.3076
MZO 2%	368.37	3.3315
MZO 3%	394.26	3.3405
MZO 4%	372.41	3.3754
MZO 5%	367.95	3.3804

III.3. Propriétés électriques

La figure (IV.16) montre les caractéristiques I(V) des films minces de MZO à différentes concentrations de dopage en Mg obtenues en utilisant la méthode des quatre pointes à la température ambiante. Nous observons que tous les films présentent une variation linéaire confirmant que les couches sont homogènes et présentent un comportement ohmique.

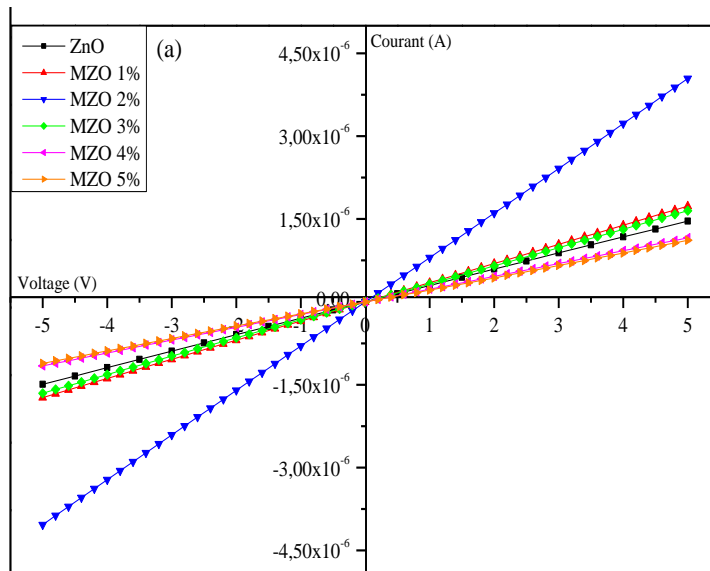


Figure IV.16: Caractéristiques I(V) des couches minces de ZnO et MZO pour différents taux de dopage en Mg

La conductivité électrique des films MZO pour divers taux de dopage en Mg, la densité des porteurs de charge ainsi que leurs mobilités sont illustrées sur la figure (IV.17), et sont reportés dans le tableau (IV.11). Nous notons que la concentration des porteurs de charge augmente avec une diminution continue de leur mobilité lorsque la concentration en Mg s'élève.

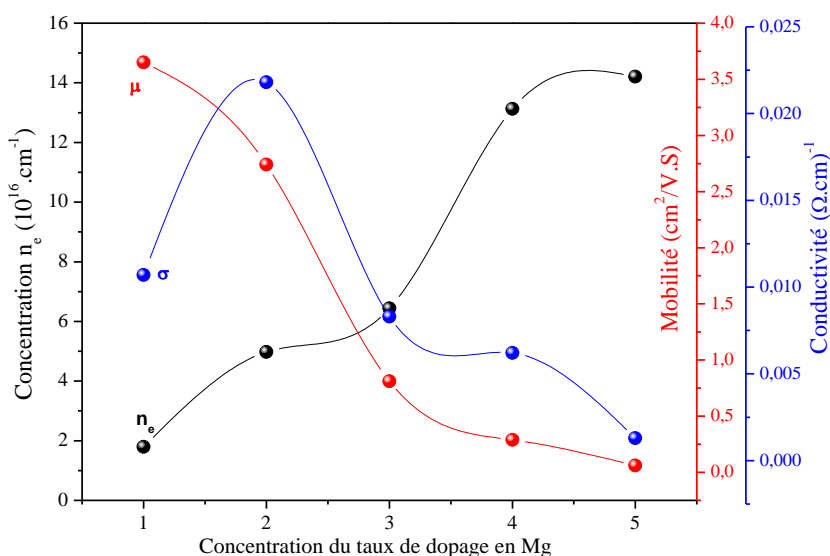


Figure IV.17: Conductivité électrique, densité des porteurs de charge et leur mobilité pour différents taux de dopage en Mg.

Nous pouvons remarquer sur la figure (IV.17) que pour une concentration en Mg inférieure à 2%, la conductivité électrique de MZO est gouvernée par la concentration des électrons et qu'au delà de cette concentration la conductivité suit l'évolution de la mobilité électrique. Cela suggère que le mécanisme de diffusion des électrons par les joints de grain est le facteur influençant la conductivité de ZnO dopé Mg. Nous remarquons en outre que la conductivité atteint sa valeur maximale qui est de $2.18 \cdot 10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$ pour un taux en Mg de 2% indiquant que c'est le taux optimal de dopage obtenu pour améliorer la conductivité de nos couches minces dopées Mg. Cette valeur reste tout de même inférieure à celle obtenue avec le dopage en Al. Cela nous poussera à étudier le codopage de ZnO avec les éléments Al et Mg pour tirer profit des avantages des deux dopants à savoir la modulation du gap offerte par le Mg et la bonne conductivité électrique atteinte avec l'Al. Cette étude sera détaillée dans le chapitre V qui va suivre.

Tableau IV.11 : Paramètre électrique de ZnO non dopé et MZO pour différente taux de dopage.

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration (ne) ($10^{16}cm^{-3}$)</i>	<i>Mobilité ($cm^2/V.s$)</i>	<i>Conductivité ($(\Omega.cm)^{-1}$)</i>
ZnO Non dopé	4.73	1.88	0.014
MZO 1%	1.79	3.65	0.0107
MZO 2%	4.98	2.74	0.0218
MZO 3%	6.44	0.81	0.0083
MZO 4%	13.13	0.29	0.0062
MZO 5%	14.21	0.06	0.0013

IV. Cas de ZnO dopé avec de fortes concentrations en Mg

IV.1. Propriétés structurales

IV.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces MZO à fortes concentrations de dopage en Mg (5% à 30%) sont représentés sur la figure (IV.18a). Par rapport aux données de diffraction des poudres (JCPDS, 36-1451), les spectres indiquent que les films, MZO sont polycristallins et présentent une structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe C. Nous remarquons aussi que pour les fortes concentrations en Mg, il y a émergence d'autres pics de diffraction correspondant au plan (101), (100) et (004). Aussi l'intensité du pic (002), comme le montre la figure (IV.18a), diminue légèrement avec un élargissement très faible aux fortes concentrations en Mg. Ceci suggère que l'incorporation du Mg dans la structure de ZnO n'affecte pas substantiellement la cristallinité des films en raison des rayons ioniques similaires des atomes de Mg (0,72 Å) et ceux du Zn (0,74 Å). Toutefois,

pour la concentration de 30% en Mg, les spectres montrent l'apparition d'une phase secondaire correspondante à la phase rock salt de MgO ($2\theta = 42,94^\circ$).

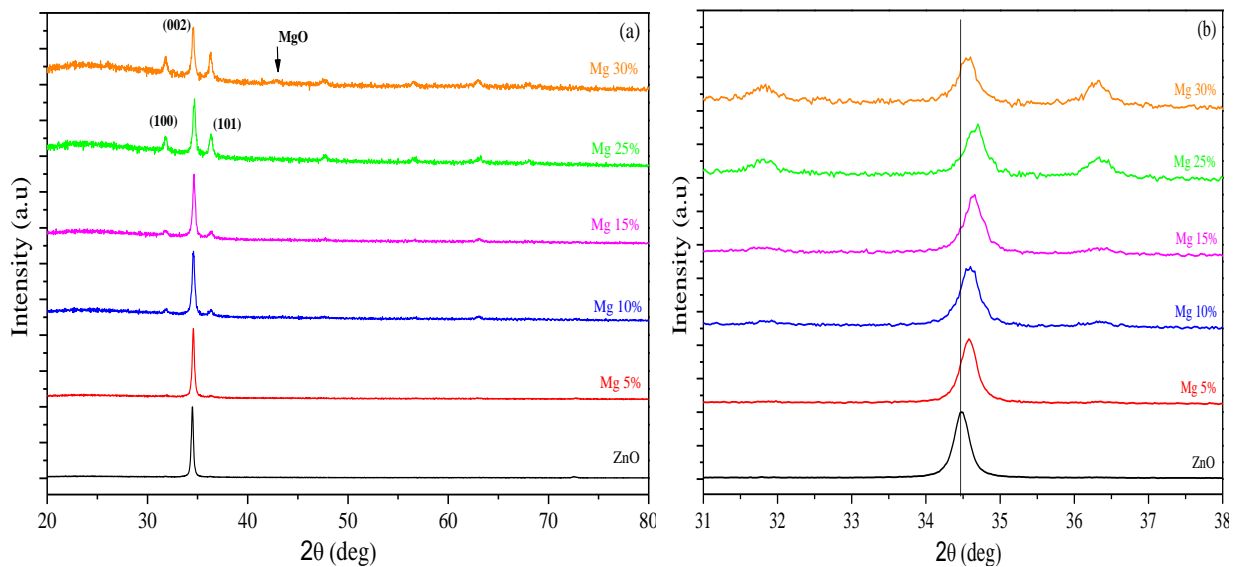


Figure IV.18 : (a) Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopée et dopées à de fortes concentrations en Mg(MZO), (b) Shift du pic (002) correspondant.

Le pic (002) représenté sur la figure (IV.18b) a été comparé à sa position dans le film mince de ZnO non dopé. Nous notons un déplacement de ce pic vers les grands angles lorsque la concentration en Mg augmente ce qui indique une diminution du paramètre c en conséquence. Ce déplacement s'explique par la substitution effective de Zn par le Mg dans la matrice ZnO comme il a été déjà trouvé dans le cas du dopage en Al et rapporté par d'autres auteurs ^[123,124]. Pour la concentration de 30%, la position du pic a reculé vers les faibles angles traduisant l'augmentation du paramètre c . Cet effet peut être dû à l'apparition dans ce cas de dopage à la seconde phase rock salt de MgO.

Les paramètres de maille a et c et la taille des cristallites D extraits des spectres DRX ainsi que la contrainte σ générée dans les films sont listés dans le tableau (IV.12). Les paramètres de maille montrent une légère diminution avec l'augmentation de la concentration en Mg qui peut être due à la différence d'électronégativité entre Zn et Mg. Une interaction coulombienne attractive entre les ions Mg^{2+} et les ions O^{2-} conduira à une certaine compression de la structure le long de l'axe c .

Contrairement au cas d'AZO élaboré avec de fortes concentrations en Al, le dopage de ZnO aux fortes teneurs en Mg ne manifeste pas un changement significatif dans la taille des cristallites. En plus, et comme on peut le voir sur la valeur de σ , les films dopés à fortes concentrations en Mg sont plus contraints que ceux élaborés avec de faible dopage. Cette contrainte qui est de nature compressive augmente au fur et à mesure que le taux en Mg dans les films croît pour se relaxer pour la concentration de 30% révélant le début d'apparition de la phase rock-salt de MgO.

Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres structuraux des couches minces MZO élaborées avec de fortes concentrations en Mg.

Echantillon	D (nm)	Paramètres de maille (Å)		$\epsilon (\times 10^{-3})$	σ (GPa)
		a	c		
ZnO non dopé	38.52	3.2509	5.2004	-1.14	0.1515
MZO 5%	36.53	3.2498	5.1987	-1.46	0.1929
MZO 10%	32.59	3.2474	5.1964	-1.88	0.2491
MZO 15%	31.58	3.2481	5.1923	-2.64	0.3491
MZO 25%	33.48	3.2466	5.1911	-2.86	0.3783
MZO 30%	32.92	3.2454	5.1998	-1.26	0.1661

IV.1.2. Analyse par la Microscopie à Force Atomique

L'analyse par AFM en mode contact des films minces MZO à fortes concentrations en Mg a été faite. La morphologie des surfaces MZO représentée en images 2D sont données sur la figure (IV.19) pour différentes concentrations de dopage. Les figures montrent clairement l'influence du dopage sur la morphologie de surface des films. Pour une concentration en Mg inférieure à 10%, les films présentent une structure homogène avec des grains sphériques. Mais au-delà de 10% de Mg, l'agglomération des particules est observée avec une structure peu compacte, nématique torsadée.

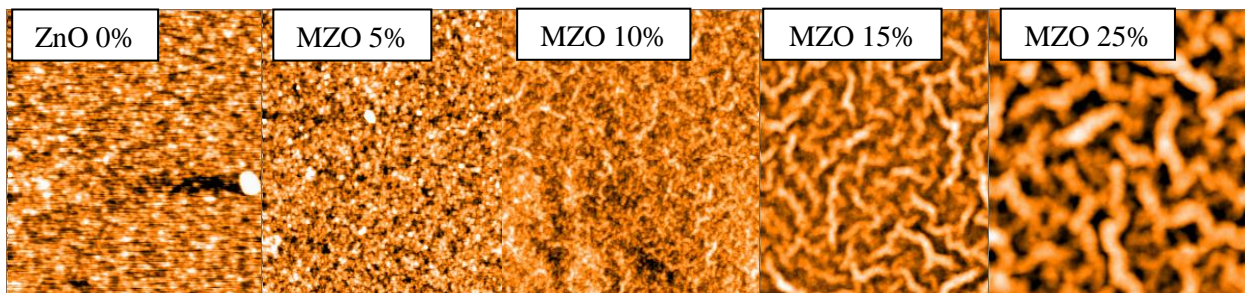


Figure IV.19 : Images AFM des films de ZnO non dopés et dopés avec de fortes concentrations en Mg.

La rugosité de surface RMS est évaluée par le logiciel d'analyse de surface Nanosurf Easyscan 2 et les résultats sont résumés dans le tableau (IV.13). Nous remarquons que la rugosité de surface augmente avec la teneur en Mg pour atteindre une rugosité maximale de 69.53 nm. Ces résultats indiquent une surface MZO significativement plus rugueuse que celle des films AZO. Cette rugosité peut être attribuée à la forme torsadée des films.

Tableau IV.13 : Rugosité RMS des couches minces de ZnO dopées aux fortes concentrations en Mg.

Echantillon	RMS Rq (nm)
ZnO non dopé	3.7825
MZO 5%	3.5508
MZO 10%	10,8182
MZO 15%	22,1537
MZO 25%	69,5339
MZO 30%	-

IV.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmittance optique et du coefficient d'absorption des films minces MZO à différentes concentrations en Mg sont illustrés sur les figures (IV.20a) et (IV.20b) respectivement. Les spectres montrent une moyenne de transmittance d'environ 95% dans le domaine visible avec des franges d'interférence dont l'amplitude diminue avec l'augmentation de la concentration en Mg ce qui est en corrélation avec les valeurs RMS rapportées dans le tableau (IV.13).

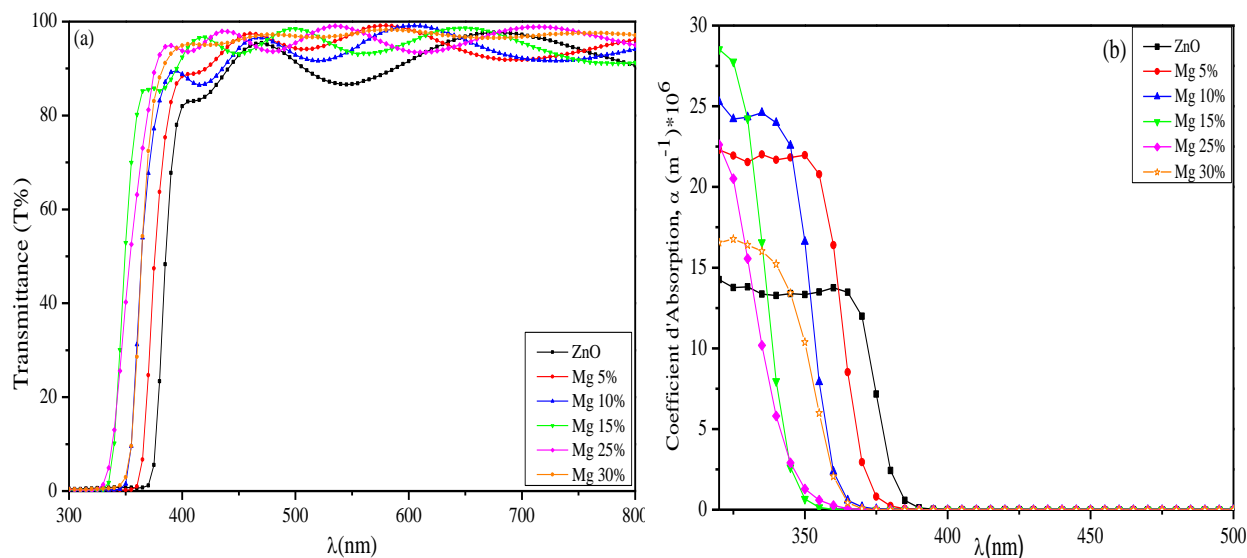


Figure IV.20: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO aux forts taux de dopage en Mg.

Le coefficient d'absorption α des films minces MZO élaborés à fortes concentrations en Mg, présente un seuil d'absorption dans la région UV dans la gamme 320 - 400 nm. Au delà de 400 nm, ce coefficient tend vers zéro indiquant que les films MZO n'absorbent pas dans le domaine visible. Comme pour les films AZO à fortes concentrations, un décalage vers le bleu plus prononcé du seuil d'absorption est observé pour les films MZO lorsque la concentration en Mg augmente. Ce décalage indique un élargissement de la fenêtre optique de MZO permettant son utilisation dans la région UV pour des dispositifs optoélectroniques tels que les LED et les lasers bleus. Au-delà d'une teneur en Mg de 25%, cette tendance cesse et un décalage vers le rouge est observé. Ce retour peut être dû à une réduction des contraintes dans les films de MZO comme il est indiqué dans le tableau (IV.12) ou encore à la limite de solubilité de Mg dans MZO comme le montre l'apparition dans les spectres DRX de la phase secondaire rock-salt de MgO.

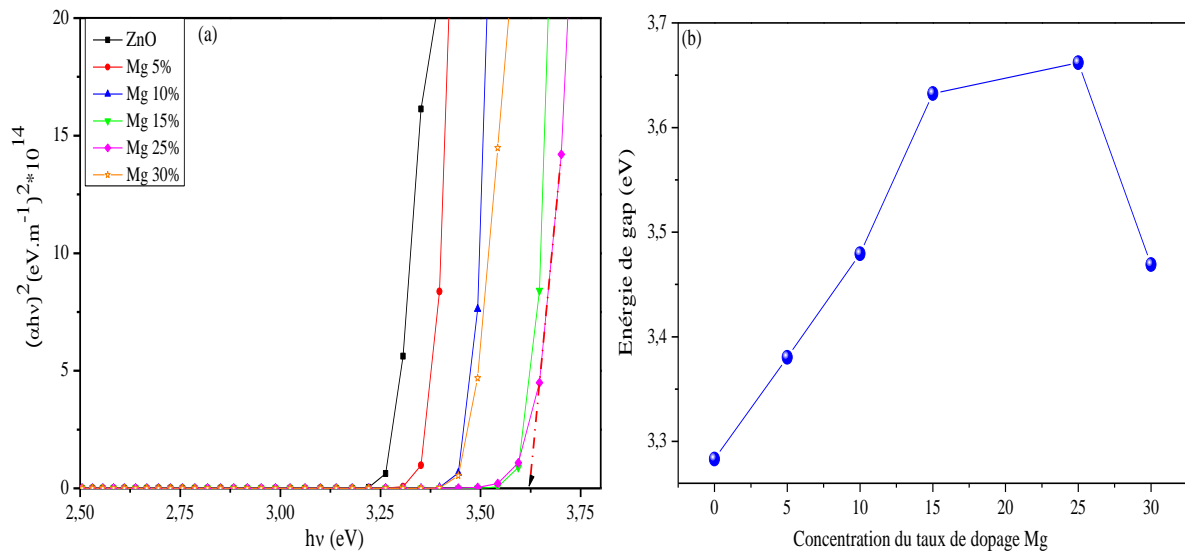


Figure IV.21 : (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et (b) l'évolution de l'énergie de gap des couches minces de MZO à différents taux de dopage en Mg

Les valeurs de l'énergie de gap des films minces MZO à différentes teneurs en Mg (0 à 30%), sont indiquées dans le tableau (IV.14) et sont représentées dans la figure (IV.21). Le gap optique, augmente de 3.38 eV à 3.66 eV puis diminue pour une concentration de dopage de 30%. Le décalage vers le bleu peut être attribué à l'effet de Burstein-Moss, quant au décalage de l'énergie de gap vers le rouge on peut l'expliquer, comme pour le cas de ZnO dopé à de fortes concentration en Al, par la faible contrainte compressive dans les films et/ou par la création de nouveaux états électroniques donneurs juste en dessous de la bande de conduction pouvant compenser l'effet Burstein-Moss.

Tableau IV.14 : Energie de gap des films MZO à fortes concentrations en Mg.

Echantillon	Energie de Gap Eg (eV)
ZnO non dopé	3.2831
MZO 5%	3.3804
MZO 10%	3.4793
MZO 15%	3.6324
MZO 25%	3.6619
MZO 30%	3.4690

IV.3. Propriétés électriques

Les caractéristiques I(V) des films minces MZO à différentes concentrations en Mg obtenues en utilisant la méthode des quatre pointes à température ambiante sont représentées sur la figure (IV.22). Les courbes linéaires confirment bien le comportement ohmique des échantillons.

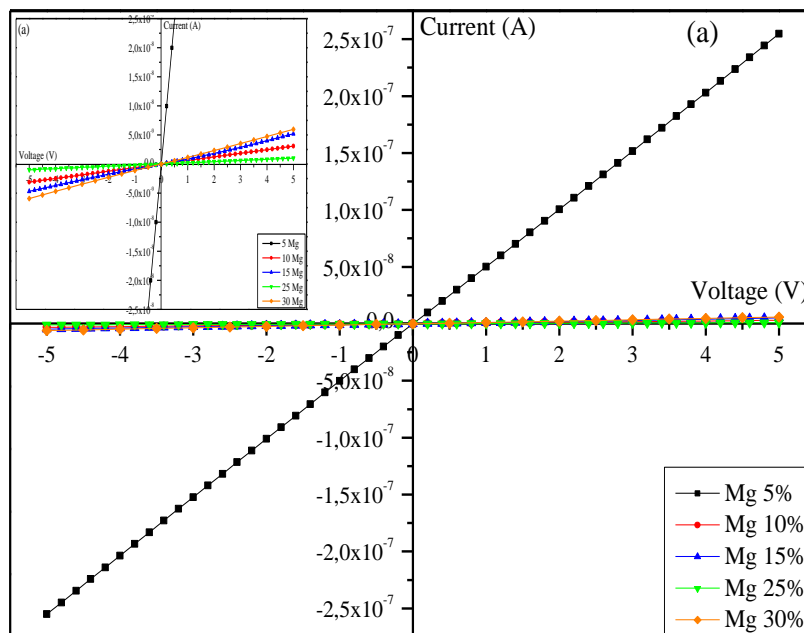


Figure IV.22: Caractéristiques $I(V)$ des couches minces de MZO pour différents taux de dopage en Mg.

Dans le tableau (IV.15), nous avons regroupé, pour les films MZO en fonction des concentrations de dopage en Mg, les valeurs de la conductivité électrique, de la densité des porteurs de charge et leur mobilité. Ces paramètres sont aussi représentés sur la figure (IV.23). Nous remarquons que les films dopés au delà de 5% en Mg présentent une faible densité de porteurs de charge ainsi qu'une faible mobilité de ces derniers indiquant que ce type de dopage n'a pas d'effet sur l'électrique de ZnO. Néanmoins, le dopage en Mg nous a permis d'élargir la fenêtre optique d'environ 40 nm.

Tableau IV.15 : Paramètres électriques des films MZO pour de forts taux de dopage en Mg

Echantillon	Concentration n_e (10^{16} cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Conductivité ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
ZnO non dopé	4.73	1.89	1.43×10^{-2}
MZO 5%	14.21	0.0596	1.36×10^{-3}
MZO 10%	40.68	0.0003	1.65×10^{-5}
MZO 15%	96.65	0.0002	2.55×10^{-5}
MZO 25%	109.15	3.0459×10^{-5}	5.33×10^{-6}
MZO 30%	37.52	3.8216×10^{-4}	2.30×10^{-5}

La figure (IV.23) montre clairement que la conductivité électrique des films MZO élaborés avec de fortes concentrations en Mg est gouvernée par la mobilité des électrons. Ceci suggère que c'est l'état structural des films qui dans notre cas a défini la conductivité électrique à travers le mécanisme de piégeage des électrons dans les joints de grains.

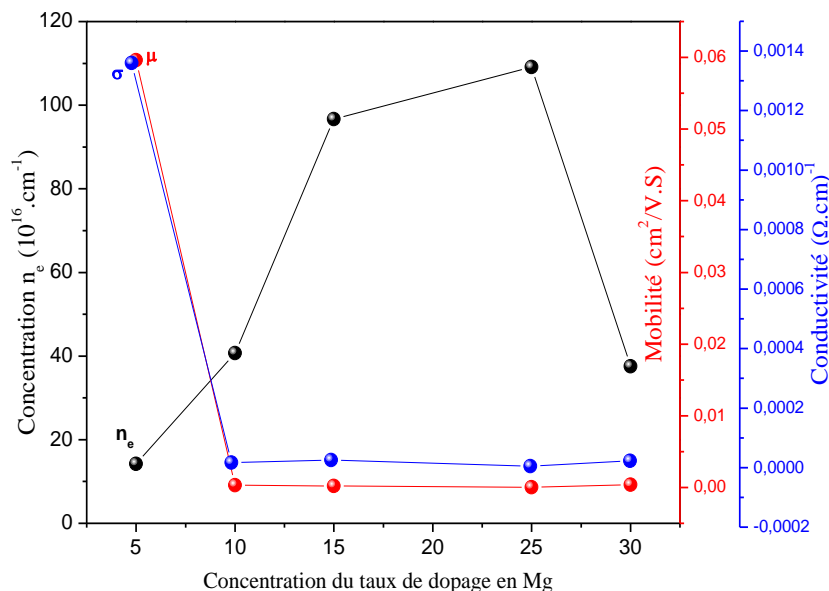


Figure IV.23: Conductivité électrique, densité des porteurs de charge et leurs mobilités pour de forts taux de dopage en Mg

V. Cas de ZnO dopé Sn

V.1. Propriétés structurales

V.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

La figure (IV.24) présente à la fois les spectres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé et dopés étain (SZO) élaboré à différents taux de dopage en Sn. Ces diffractogrammes montrent que toutes les couches sont polycristallines et présentent un pic préférentiel et dominant suivant la direction [002], correspondant à la structure hexagonale würtzite de ZnO. Aucune ségrégation du dopant Sn n'est détectée par DRX, puisqu'aucun pic caractéristique de la phase d'oxyde d'étain n'a été observé.

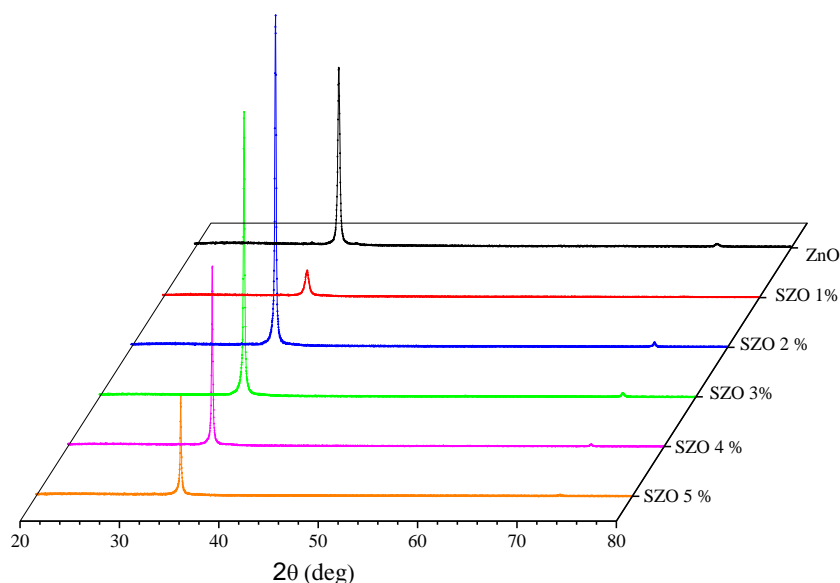


Figure IV.24 : Les spectres des rayons X des films de ZnO non dopé et SZO dopé Sn.

L'intensité du pic (002) varie avec le taux de dopage en Sn. Pour une concentration de 1%, nous remarquons une baisse de cristallinité par rapport au ZnO non dopé. Par contre, pour le film SZO dopé avec la concentration 2%, l'intensité devient maximale avec une largeur à mi-hauteur plus étroite indiquant que la qualité du film mince SZO a été améliorée. L'augmentation de l'intensité du pic (002) pour 2% Sn peut être due à la substitution des ions Sn⁴⁺ dans les sites du zinc qui réduit l'énergie de surface du plan (002). Au delà de 2% Sn, les ions Sn⁴⁺ substitués, déclinent la cristallinité des films suite à la formation de contraintes compressives induites par la différence de la taille des rayons ioniques entre Sn⁴⁺ (0.69Å) et Zn²⁺ (0.74Å). Un résultat similaire a été aussi reporté par Manoharan et al.^[136]. De plus, nous observons qu'avec l'augmentation du taux de dopage en Sn, la position du pic (002) se déplace légèrement vers les grands angles. Ce décalage peut être expliqué par la bonne substitution des ions Sn⁴⁺ dans la matrice de ZnO qui induira des contraintes compressives dans les films et donc une diminution du paramètre de maille *c* et un décalage de la position du pic (002).

La taille des cristallites, les paramètres de maille *a* et *c*, la déformation ϵ et la contrainte σ des couches SZO sont regroupés dans le tableau (IV.16). Nous notons que les paramètres de maille *a* et *c* diminuent légèrement avec l'augmentation du taux de dopage en Sn indiquant l'existence de contraintes compressives dans les films. La taille des cristallites diminue par rapport à celle de ZnO non dopé lorsque le taux de dopage en Sn est de 1% pour ensuite connaître une augmentation au delà de 2%. La diminution de la taille des cristallites pour la concentration 1% en dopant Sn est probablement due à l'augmentation des centres de nucléation^[137]. Cependant, au dessus de cette concentration, l'augmentation de la taille des cristallites peut être due à l'agglomération des petites cristallites pour former de gros grains. Le signe négatif de la déformation des couches minces à différents taux de dopage en Sn, indique que les couches subissent une contrainte compressive parallèle à l'axe C qui augmente avec la teneur en Sn dans les films.

Tableau IV.16. : Paramètres structuraux des couches minces de ZnO non dopé et dopé Sn(SZO).

Echantillon	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	<i>D</i> (nm)	Paramètre de maille		$\epsilon(\times 10^{-3})$	σ (GPa)
				<i>a</i>	<i>c</i>		
Non dopé	2.5989	2.8104	38.52	3.2452	5.1978	-1.69	0.2231
SZO 1%	2.5977	2.8101	20.78	3.2448	5.1954	-2.15	0.2838
SZO 2%	2.5969	2.8077	59.13	3.2421	5.1939	-2.44	0.3221
SZO 3%	2.5955	2.8065	60.03	3.2407	5.1911	-2.98	0.3933
SZO 4%	2.5953	2.8062	69.08	3.2403	5.1906	-3.07	0.4052
SZO 5%	2.5933	2.8040	72.58	3.2378	5.1866	-3.84	0.5073

V.1.2. Analyse par la microscopie électronique à balayage.

La figure (IV.25) montre la morphologie de surface des films ZnO et SZO déposés à différentes concentrations en Sn allant de 0% à 5%. Ces images montrent différentes morphologies de surface qui dépendent de la concentration du dopage en Sn. En effet, les films de ZnO non dopé et dopé 1% Sn présentent une morphologie de surface qui est constituée de microcristaux sphériques distribués de façon homogène et dense. En revanche, le film dopé 1% Sn présente une taille de cristallites plus petites que celle de ZnO non dopé. Cependant, une transition de géométrie des grains avec une absence de morphologie serrée et une nature poreuse est observée pour les films minces dopés à 2% et 4% en Sn avec une agglomération entre des cristallites de taille nanométrique. Pour la concentration de dopage de 5%, les grains sont plus ségrégués et intégralement répartis sur toute la surface du substrat. De l'observation MEB, il est évident que Sn joue un rôle important dans le contrôle de la morphologie des films SZO.

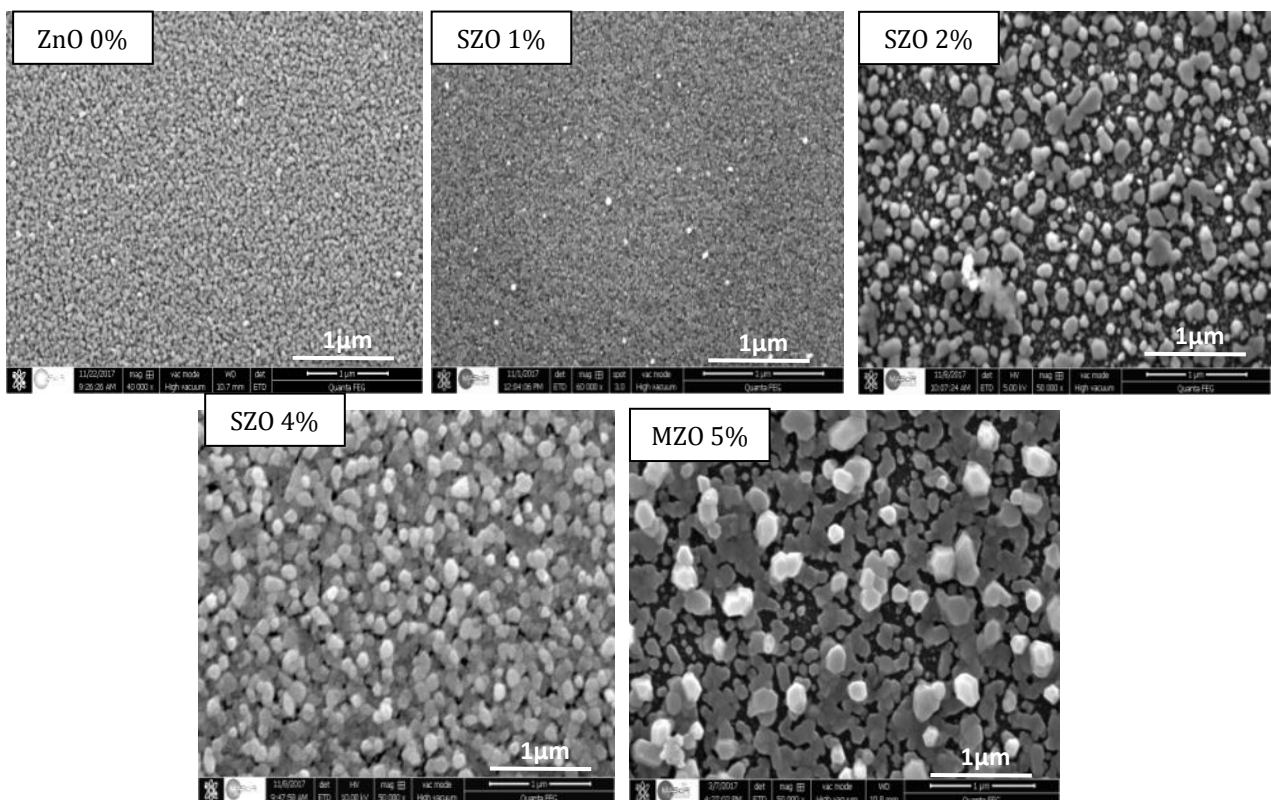


Figure IV.25 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Sn

L'analyse par spectroscopie dispersive en énergie (EDX) faites sur les échantillons SZO à différentes concentrations a révélé l'existence d'impuretés tels que le sodium (Na), le calcium (Ca), le carbone (C) et le silicium (Si) comme le montre la figure (IV.26) ci-dessous. Cette contamination peut être l'une des causes de changement de morphologie observée par le MEB.

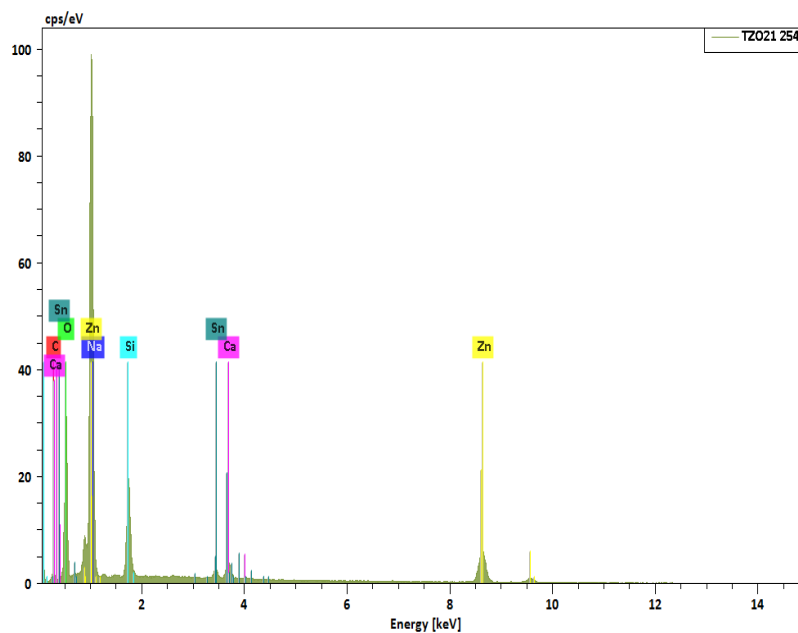


Figure IV.26 : Analyse EDX des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations en Sn

V.2. Propriétés Optiques

Nous avons regroupé sur les figures (IV.27a) et (IV.27b) les spectres de transmittance et le coefficient d'absorption respectivement de tous les échantillons élaborés à différents taux de dopage en Sn. Nous constatons que le niveau de transmittance diminue lors du dopage pour atteindre une valeur moyenne de 75%, comportement déjà trouvé par Ganesh et al.^[138] et Shelke et al.^[139]. Cette décroissance est probablement due à l'augmentation de la taille des cristallites avec le dopage ou peut être aussi attribuée aux défauts de structure générés dans les films en cours de la phase de croissance comme il a été observé par d'autres auteurs R. D. Sun et al.^[140].

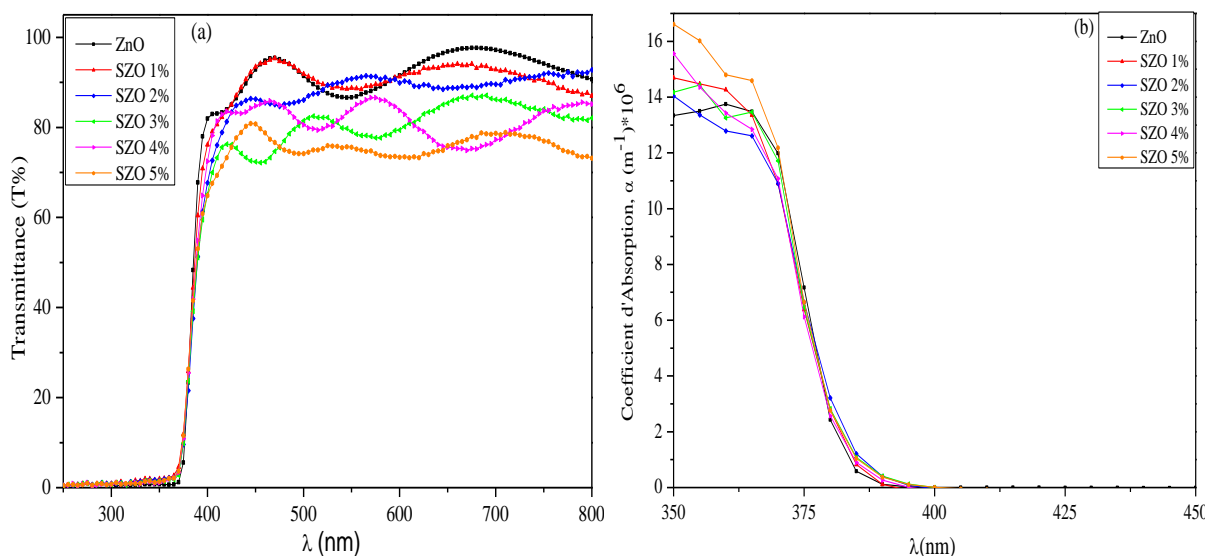


Figure IV.27: (a) Transmittance optique et (b) coefficient d'absorption des films de ZnO dopés à différents taux de dopage en Sn.

Nous remarquons que le seuil d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'ondes quand la concentration en Sn augmente ce qui indique la diminution de l'énergie de gap des couches dopées étain contrairement au cas de ZnO dopé Al ou Mg.

Les valeurs de l'énergie de gap des films SZO ont été estimées en utilisant la loi de Tauc (équation III.8) et les courbes $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) ainsi que l'évolution de l'énergie E_g sont représentées sur les figures (IV.28a) et (IV.28b) pour les différentes concentrations en Sn. Les valeurs de l'énergie de gap E_g sont reportées dans le Tableau (IV.17).

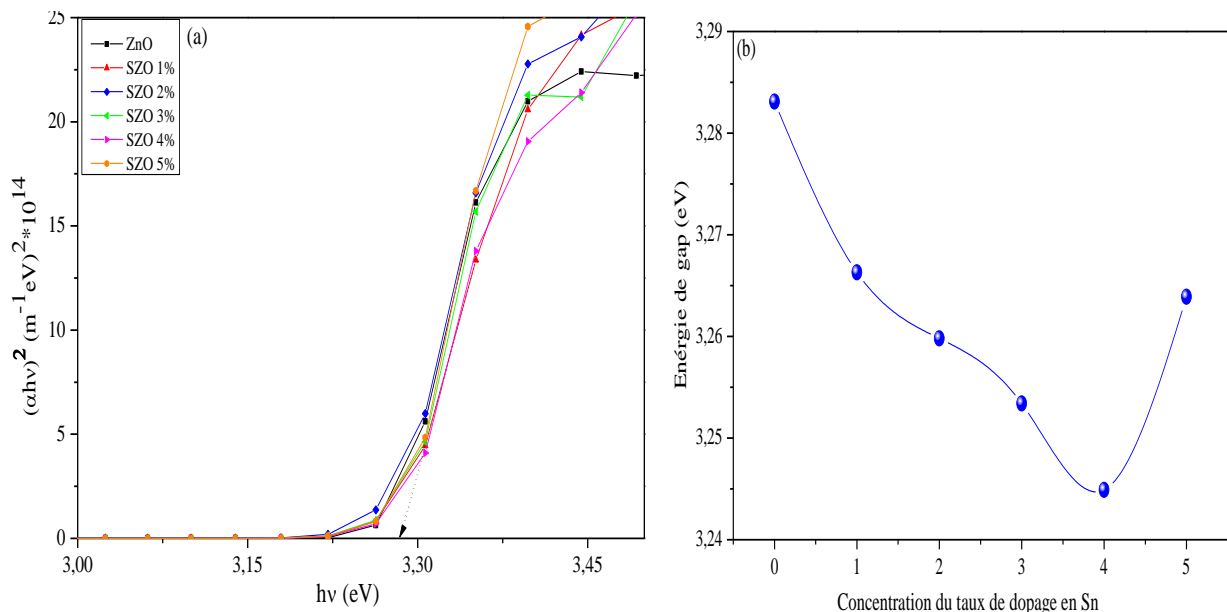


Figure IV.28 : (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) et (b) l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage de ZnO en Sn

Nous notons que l'énergie de gap diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Sn. Aussi cette diminution peut être due au désordre créé par le dopage en Sn suite à l'insertion de Sn^{4+} de rayon ionique plus petit que celui de Zn^{2+} induisant une déformation structurale du réseau de ZnO (Tableau IV. 16).

En effet, lorsque Sn est incorporé dans le réseau de ZnO, l'ion Sn^{4+} se substitue au site Zn^{2+} en cédant deux autres électrons libres ($5s^2-Sn$) pouvant contribuer à la conductivité électrique. Les ions Sn^{2+} résultant de cette incorporation introduisent des états dans la bande interdite de ZnO qui induisent la formation de nouveaux centres de recombinaison avec une énergie d'émission plus faible. Ces états se déplacent vers les faibles énergies lorsque la concentration en Sn augmente impliquant un rétrécissement de la bande interdite et donc un shift vers le rouge du gap des films SZO. Ce shift vers le rouge du gap des films SZO a été reporté par plusieurs auteurs dont nous citons Benelmadjat et al.^[141] qui ont rapporté un décalage vers le rouge de E_g d'environ 0.08 eV pour un taux de dopage de 7% en Sn. Aussi S. Ilican et al.^[142] ont relevé un décalage de E_g vers les faibles énergies d'environ 0.05 eV pour une concentration en Sn de 5%.

Dans notre cas, nous relevons un décalage d'environ 0.04 eV pour une concentration en Sn de 4%.

Les valeurs estimées de l'épaisseur des couches minces de SZO, montrent une valeur inférieure à celle de ZnO non dopé vu la contrainte compressive selon l'axe c induite dans les films avec l'insertion des ions dopants Sn⁴⁺. Toutefois, pour les films SZO, l'épaisseur n'a pas connu une variation significative.

Tableau IV.17 : Energie de gap, épaisseur des films SZO à différentes concentrations

Echantillon	Epaisseur (nm)	Energie de Gap (eV)
Non dopé	478.82	3.2831
SZO 1%	337.65	3.2663
SZO 2%	376.80	3.2598
SZO 3%	380.01	3.2534
SZO 4%	374.99	3.2449
SZO 5%	361.47	3.2639

V.3. Propriétés électriques

Afin d'étudier les propriétés électriques de nos couches minces SZO préparées à différentes concentrations de dopage en Sn, des mesures I(V) ont été réalisées à la température ambiante. Le tracé I(V) représenté sur la figure (IV.29) montre des caractéristiques courant-tension linéaires indiquant que la conduction dans les films SZO suit un comportement ohmique.

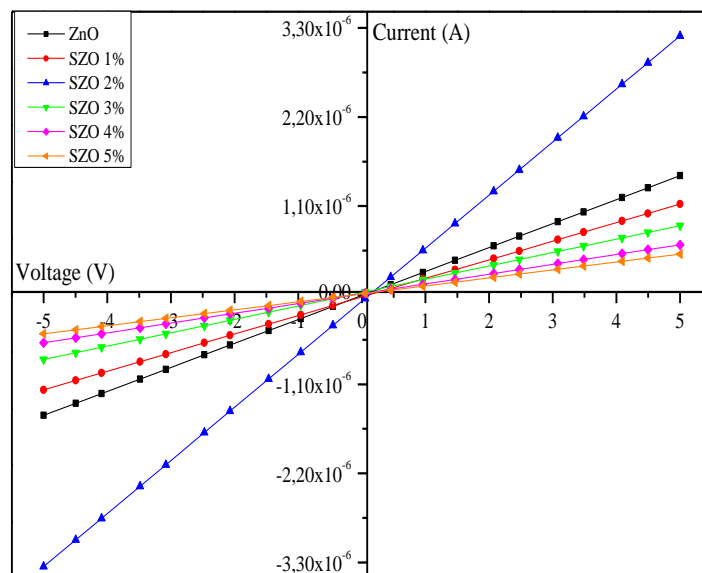


Figure IV.29: La caractéristique I(V) de couches minces ZnO et SZO pour différents taux de dopage en Sn

Les valeurs de la conductivité électrique (σ), la concentration en porteurs de charge (n) ainsi que la mobilité (μ) en fonction du taux de dopage en Sn des films SZO sont regroupées dans le

tableau (IV.18) et illustrées dans la figure (IV.30). L'examen du tableau ainsi que les résultats de la figure indique une augmentation de la densité en porteurs de charge avec l'augmentation du taux de dopage en Sn. La valeur maximale est de $5.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour un taux en Sn de 4%.

Tableau IV.18 : Paramètres électriques de ZnO non dopé et SZO pour différents taux de dopage en Sn

Echantillon	Concentration (ne) (10^{16} cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
ZnO non dopé	4.73	1.88	0.014
SZO 1%	154.10	0.0275	0.0068
SZO 2%	251.69	0.0431	0.0174
SZO 3%	362.21	0.0075	0.0044
SZO 4%	528.36	0.0038	0.0032
SZO 5%	188.27	0.0091	0.0027

Nous constatons aussi qu'avec l'augmentation du taux de dopage, la conductivité électrique a connu une diminution par rapport à sa valeur dans ZnO non dopé pour atteindre une valeur maximale qui lui est proche pour la concentration en Sn de 2%. Normalement, nous nous attendions à une augmentation de la conductivité électrique des films SZO vu que chaque atome Sn libère lors de son insertion dans le réseau ZnO deux électrons libres qui en principe peuvent participer à la conduction électrique. Effectivement la concentration en porteurs de charge libres a connu une augmentation avec le taux de dopage mais si nous analysons leur mobilité, nous remarquons qu'elle n'a pas cessé de diminuer lorsque la concentration en Sn augmente.

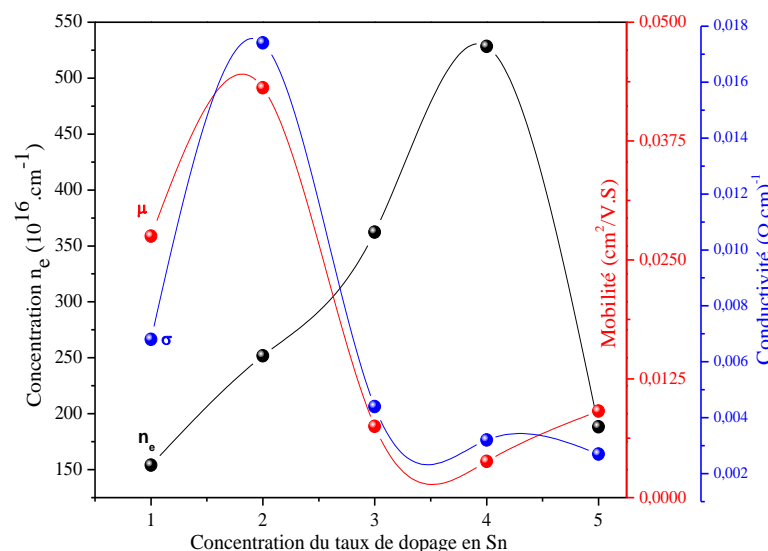


Figure IV.30: Conductivité électrique, densité des porteurs de charge et leurs mobilité pour différents taux de dopage en Sn.

Le mécanisme gouvernant la conductivité des films SZO élaborés est donc la mobilité des porteurs de charge. Cette mobilité peut être limitée par deux mécanismes possibles. Le premier serait leur piégeage dans les joints de grains ou dans tout autre type de défaut pouvant être

généralisé lors de la croissance des films et le second mécanisme pourrait être les interactions entre les porteurs de charge vu que leur concentration a augmenté au fur et à mesure que le taux de Sn dans les films croît. Si nous remontons à l'observation MEB, nous remarquons de façon évidente que Sn joue un rôle important dans le contrôle de la morphologie des films SZO et par la suite sur la mobilité des porteurs de charge et donc sur la conductivité des films SZO.

VI. Etude optique par Photoluminescence

Des mesures de photoluminescence (PL) à la température ambiante, ont été effectuées pour des films minces de ZnO non dopé et dopé Al, Mg et Sn élaborés dans les conditions optimales de dopage (1% en Al, 2 % en Mg et 2% en Sn). La figure (IV.31) montre les spectres de (PL) de ces films obtenus à titre de comparaison.

Ces spectres montrent l'apparition de deux pics du laser localisés à 3.56 eV et à 1.76 eV. Tous les films présentent une bande de forte luminescence aux environs de 378 nm correspondant à l'émission excitonique libre des électrons et des trous dans les films de la bande de conduction à la bande de valence. Nous constatons que le pic excitonique dans les films AZO et MZO présente un décalage vers le bleu alors qu'un décalage de ce pic vers le rouge est à noter pour le film SZO. Ces résultats sont en accord avec ceux déduits dans l'étude des propriétés optiques de ces films par spectroscopie UV-visible. Le second ordre de cette bande de PL apparaît autour de la longueur d'onde 1.63 eV.

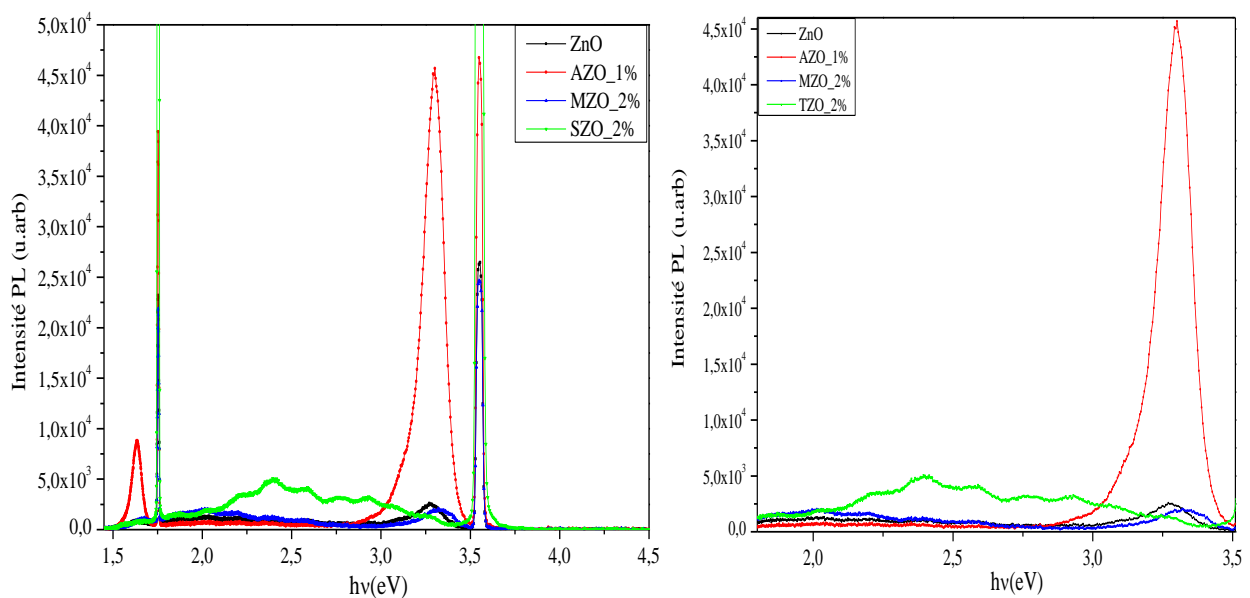


Figure IV.31: Spectre de photoluminescence mesuré à la température ambiante des couches minces de ZnO non dopée et dopée : AZO, MZO et SZO

En revanche, une large bande émise dans le visible, entre 1.63 et 2.75 eV, regroupant les pics relatifs aux émissions de la lumière bleu-verte jusqu'à la lumière rouge est observée. Ces

émissions sont caractéristiques des niveaux profonds dus aux défauts intrinsèques: lacunes en oxygène et zinc et en position interstitiel ^[143-145] ainsi qu'aux impuretés incluses lors de la croissance des films comme nous les avons observées par analyse EDX des films. Nous notons également que l'intensité de cette bande dans le film SZO dopé à 2% en Sn est plus intense et décalée par rapport à celles des films AZO et MZO et ZnO non dopé. Cela indique que le film SZO présente plus de défauts structuraux affectant sa structure électronique ainsi que ses propriétés électriques. Aussi, la bande intense dans SZO est centrée autour de 2.41 eV correspondant à une émission dans le vert provenant des transitions d'électrons entre la bande de conduction et les niveaux profonds créés par les oxygènes en sites substitutionnels de zinc. Finalement, il est à noter que le film AZO dopé 1% présente la meilleure luminescence comparée aux autres composés dopés de ZnO.

VII. Facteur de mérite

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optique et les propriétés électriques. Afin de quantifier les propriétés optoélectriques des films déposés, le facteur de mérite F_{TC} a été calculé en utilisant la formule de Haacke ^[146] donnant par l'équation suivante :

$$F_{TC} = \frac{T_m}{R_{\square}} \quad (IV.2)$$

Où T_m est la transmittance moyenne dans le visible, et R_{\square} est la résistance carré de la couche. La figure (IV.32) montre le facteur de mérite en fonction de la concentration du dopage des films minces AZO, MZO et SZO pour différents taux de dopage en Al, Mg et Sn.

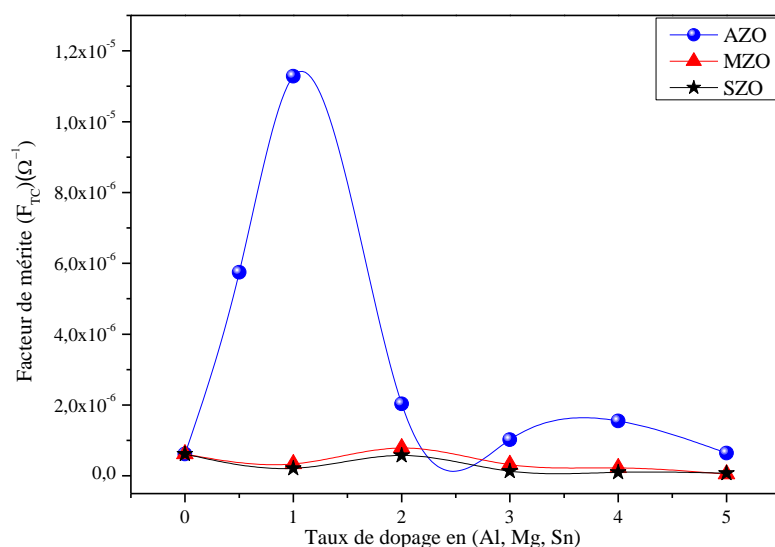


Figure IV.32: Facteur de mérite des films minces AZO, MZO et SZO pour différents taux de dopage en Al, Mg et Sn.

Comme on peut le voir, le F_{TC} augmente d'abord puis diminue avec l'augmentation du taux de dopage. Nous pouvons voir que les films minces AZO présentent le meilleur facteur de mérite qui est obtenu pour la concentration 1% en Al. En conséquence les films AZO dopé 1% présentent les propriétés optiques et électriques convenables pour des applications potentielles comme électrode transparente conductrices dans les cellules solaires photovoltaïques.

Conclusion

Ce chapitre a été focalisé sur l'étude de l'effet des différents dopants Al, Mg et Sn sur les propriétés des films minces d'oxyde de zinc. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que toutes les couches minces AZO, MZO et SZO à différents taux de dopage en Al, Mg et Sn présentent une structure hexagonale würtzite et sont polycristallines avec une orientation préférentielle suivant la direction [002]. L'incorporation de ces dopants dans la matrice de ZnO, induit une légère diminution de la taille des cristallites quand on dope avec l'Al et une augmentation de la taille des cristallites avec le Sn. Cependant, aucun effet significatif n'a été observé lorsqu'on dope avec le Mg.

La caractérisation par microscopie AFM des couches minces AZO dopées à faible et forte concentrations montre une morphologie de surface uniforme avec une structure granulaire. En outre, dans le cas des films MZO dopés à de faibles concentrations en Mg, les films ont présenté une structure homogène et granulaire qui devient de forme nématique et torsadée pour des concentrations au-delà de 10% en Mg. Les images de microscopie MEB des films minces SZO montrent différentes morphologies de surface qui dépendent de la concentration en dopant Sn. L'analyse EDX de ces films a montré une forte concentration en lacunes oxygène et un excès en zinc avec l'insertion de différentes impuretés. Les films minces élaborés AZO, MZO et SZO sont généralement peu rugueux.

Les mesures par spectrophotométrie UV-Visible révèlent que tous les films présentent un niveau de transmittance optique élevé de l'ordre de 95% pour AZO et MZO et qui a diminué jusqu'à un niveau de 75% pour le film SZO dopé 5%. Une augmentation de l'énergie de gap lorsqu'on augmente la concentration du taux de dopage en Al et Mg a été observée contre une diminution de celle-ci avec le dopage en Sn. En effet, un élargissement de la fenêtre optique de 40 nm a été obtenu lors du dopage en Mg. Le spectre de photoluminescence (PL) mesuré à la température ambiante dans le domaine UV-Visible, montre la présence de deux pics caractéristiques, un pic relatif au gap des films AZO, MZO et SZO, et une large bande qui renvoie aux défauts intrinsèques et extrinsèques. Le meilleur spectre de PL a été obtenu pour les films ZnO dopés Al à 1%.

Les caractéristiques électriques des films AZO, MZO et SZO pour différents taux de dopage, illustrent que la meilleure valeur de la conductivité est obtenue pour AZO dopé 1%, MZO dopé 2% et SZO dopé 2%. La figure de mérite révèle que les films minces AZO présentent le meilleur facteur de mérite pour son application dans les dispositifs optoélectroniques.

*Chapitre V : Co-Dopage des films ZnO
Par les éléments (Al, Mg) et (Al, Sn)*

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du co-dopage (Al-Mg) et (Al-Sn) sur les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique dans le but d'améliorer d'avantage la conductivité électrique des films ZnO tout en conservant le niveau de la bonne transmittance optique enregistré dans le visible.

La couche mince de ZnO dopée 1% Al a présenté la plus petite résistivité et une meilleure transmittance optique et servira de base pour le co-dopage au magnésium et à l'étain.

I. ZnO co-dopé Al-Mg (AMZO)

I.1. Propriétés structurales

I.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

Les spectres DRX relatifs aux couches minces de ZnO dopées Al et co-dopées Al- Mg (AMZO), pour un taux en Al fixe et égal à 1% et une concentration en dopant Mg variant de 1% à 5% sont illustrés sur la figure (V.1). Ces spectres montrent que les films AMZO sont polycristallins et présentent une structure hexagonale de type wurzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [002]. Cependant, aucun pic de diffraction relatif au Mg, Al, MgO, Al₂O₃ ou d'autres phases d'impuretés n'a été détecté dans la limite de détection du diffractogramme. Cela signifie que les ions Mg²⁺ et Al³⁺ ont été bien incorporés dans les sites substitutionnels de Zn²⁺ dans le réseau de ZnO comme il a été suggéré par Fang et al. [147].

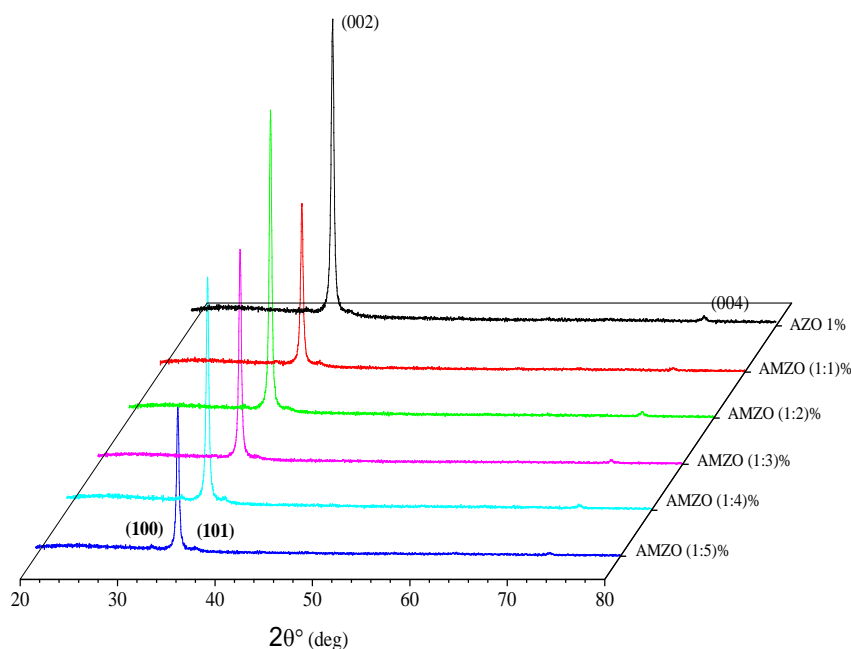


Figure V.1: Diffractogrammes de rayons X des couches minces de ZnO co-dopées Al-Mg

Nous notons aussi que le co-dopage de ZnO par l'aluminium et le magnésium n'affecte pas l'orientation préférentielle des films mais néanmoins une diminution de l'intensité du pic (002)

avec un léger rétrécissement de sa largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la concentration en Mg sont observés, indiquant la formation de cristallites de taille plus importante comparée au film AZO. Cela signifie que l'introduction d'atomes du Mg améliore légèrement la qualité cristalline des couches et plus particulièrement pour le co-dopage (1% Al, 2% Mg).

Les valeurs de la taille des cristallites et les paramètres de maille a et c des films ont été calculées et sont reportées dans le tableau (V.1). La taille des cristallites augmente légèrement soulignant une légère amélioration après l'insertion simultanée du Mg et de l'Al. Aussi, les paramètres de maille des films AMZO n'ont pas subi de variation significative par rapport au film AZO (1%) malgré la faible électronégativité du Mg comparée à celle de l'Al. Cet effet est dû peut être au faible rayon ionique de l'Al.

La déformation observée dans les films et les valeurs positives de la contrainte résiduelle des films minces déposés montrent une contraction de la structure. En effet, cette compression du réseau ZnO est due au remplacement de Zn^{+2} par Mg^{+2} de taille réduite [148].

Nous remarquons également que le Mg n'a pas introduit une déformation importante dans la structure de AZO vu la faible variation de cette contrainte entre les films AZO et ceux co-dopés Al et Mg.

Tableau V.1 : les paramètres structuraux de couches minces AMZO Pour différentes concentrations en Mg

Echantillon	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	D (nm)	Paramètres de maille (Å)		ϵ ($\times 10^{-3}$)	σ (GPa)
				a	c		
AZO 1%	2.5983	2.8068	27.80	3.2410	5.1966	-1.92	0.2538
AMZO (1:1)	2.5968	2.8099	31.10	3.2446	5.1936	-2.50	0.33
AMZO (1:2)	2.5962	2.8120	31.03	3.2470	5.1923	-2.75	0.363
AMZO (1:3)	2.5957	2.8132	30.93	3.2484	5.1915	-2.90	0.3828
AMZO (1:4)	2.5954	2.8131	29.44	3.2483	5.1908	-3.04	0.4013
AMZO (1:5)	2.5943	2.8073	32.67	3.2416	5.1885	-3.48	0.4594

1.1.2. Analyse par Microscopie électronique à balayage.

La figure (V.2) montre les images MEB de la morphologie de surface des couches minces de ZnO co-dopées Al- Mg pour les concentrations 1, 2,3 et 4% at en Mg. Selon ces micrographies nous pouvons remarquer que tous les films présentent une morphologie de surface dense et uniforme avec des grains de petites tailles. En outre, les images montrent que les couches se composent de grains de forme plus ou moins sphérique répartis uniformément en surface. A signaler que pour le film AMZO (1:3) nous avons observé l'apparition de structures sous forme de nanofils allongés en surface comme montré sur la figure (V.2).

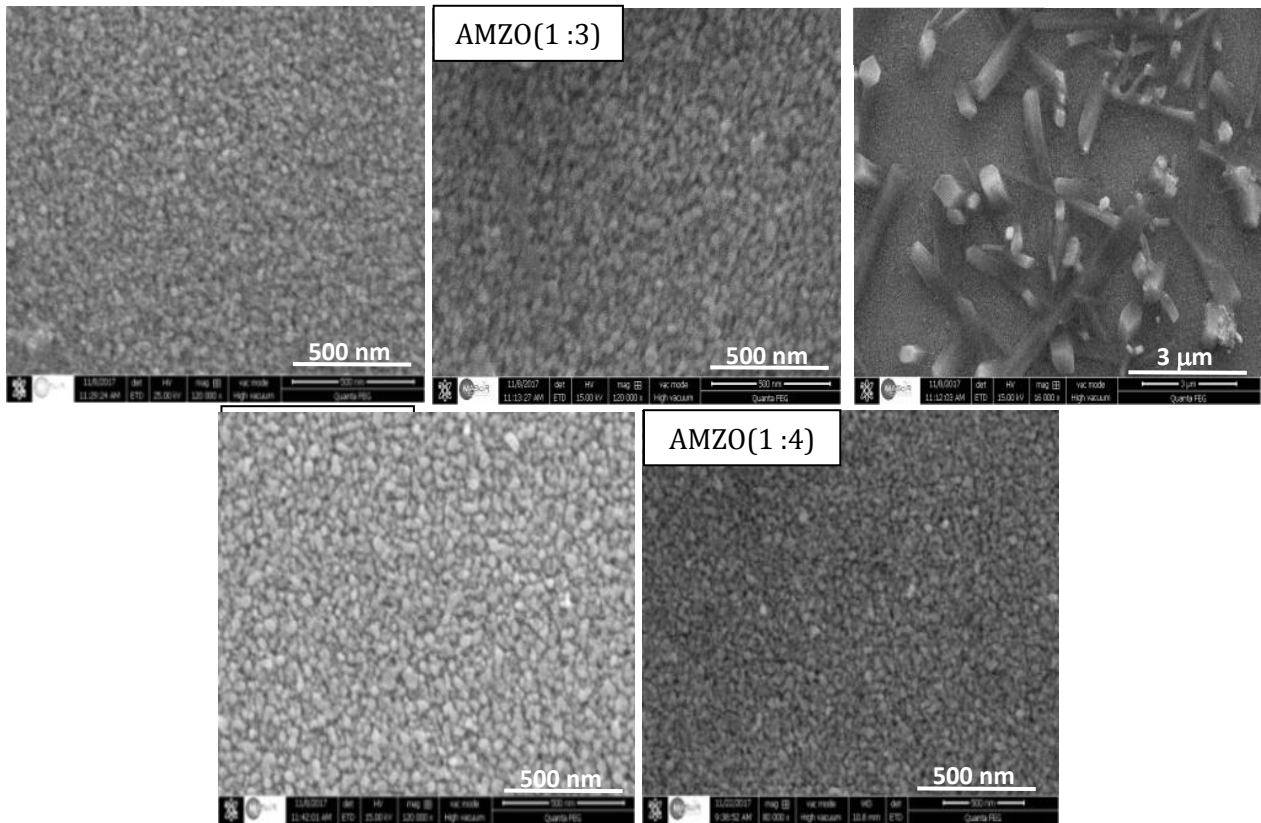


Figure V.2 : Micrographies MEB de couches minces AZO dopé Mg pour différentes concentrations en Mg

L'analyse par spectroscopie dispersive en énergie (EDX) faite sur les échantillons AMZO à différentes concentrations en Mg a illustré l'existence d'impuretés telles que le calcium (Ca), le carbone (C) et le silicium (Si) comme la montre la figure (V.3) ci-dessous. Cette contamination peut être l'une des causes de changement de morphologie observé par le MEB.

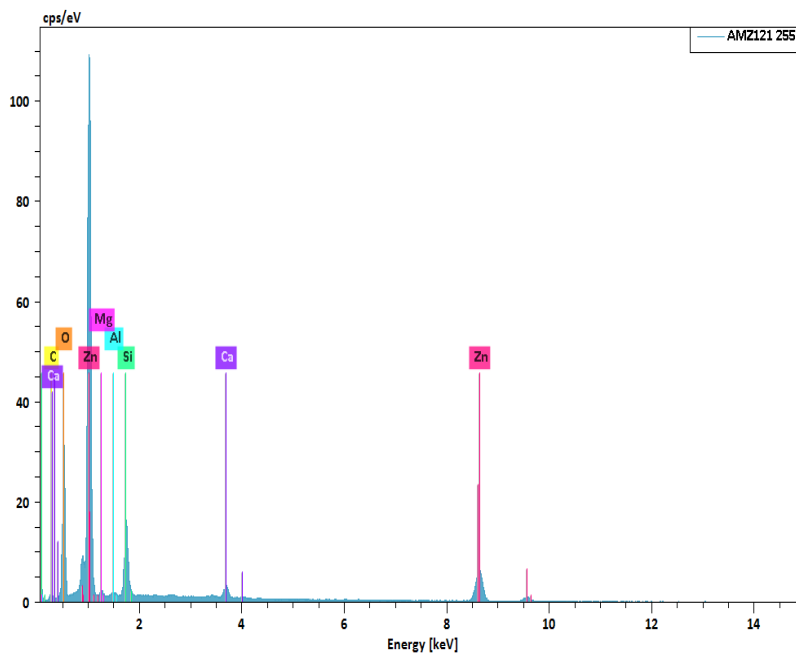


Figure V.3: Analyse EDX de la couche mince AMZO dopé 2% en Mg

Le tableau (V.2) illustre les concentrations des différents éléments chimiques présents dans nos films. De ce tableau nous soulignons une forte contamination par les éléments carbone et Silicium.

Tableau V.2 : les différentes concentrations des éléments chimiques dans le film AMZO co-dopé 2% en Mg.

Elément	Line S.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Zinc	K-Serie	60.82	60.68	29.22
Silicium	K-Serie	7.26	7.24	8.12
Oxygène	K-Serie	24.09	24.04	47.32
Magnésium	K-Serie	0.79	0.79	1.03
Carbone	K-Serie	4.61	4.60	12.06
Calcium	K-Serie	2.22	2.22	1.74
Aluminium	K-Serie	0.43	0.43	0.51

1.2. Propriétés optiques

Les spectres de la transmittance et du coefficient d'absorption dans le domaine UV-visible des couches AMZO élaborées à différents taux de co-dopage en Mg, sont illustrés dans la figure (V.4a) et (V.4b) respectivement. Nous remarquons que tous les films co-dopés ont présenté une transmittance optique moyenne de 90% dans le visible quand le taux de dopage en Mg augmente. Nous soulignons que ce niveau de transmittance est plus faible que celui de ZnO dopé uniquement Al vu que la structure devient de plus en plus compacte avec l'ajout du Mg.

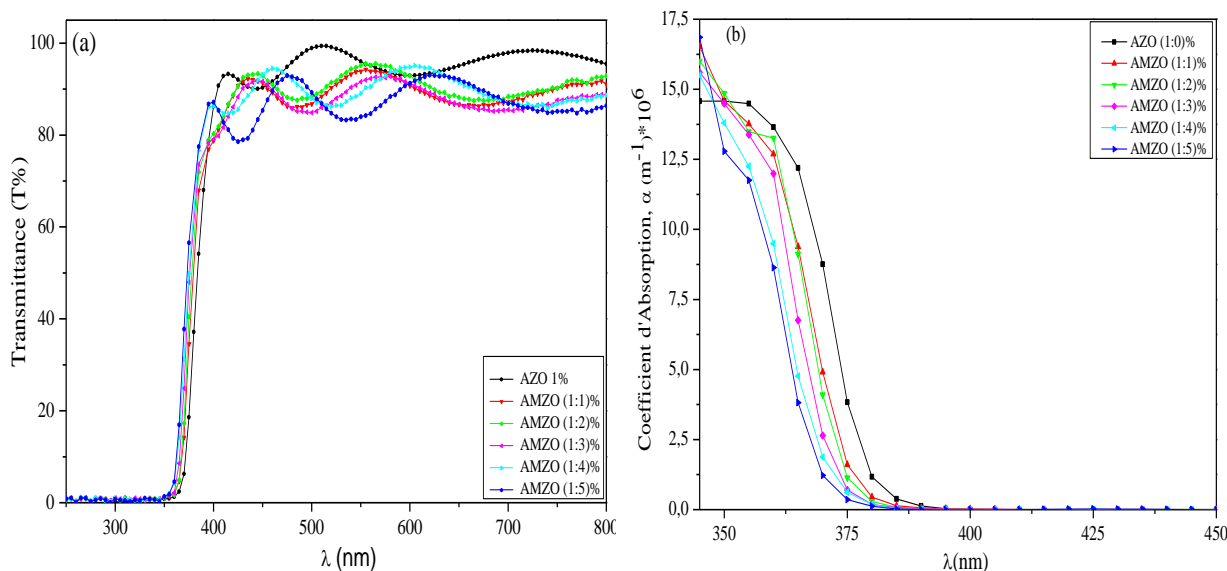


Figure V.4: (a) Transmittance optique, (b) coefficient d'absorption des films AZO à différents taux de dopage en Mg.

En outre, tous les films présentent une forte absorption dans le domaine UV aux alentours de 380 nm correspondant au seuil d'absorption de ZnO figure (V.4b). En revanche, un décalage du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde est observé, indiquant l'élargissement de la fenêtre optique d'environ 12 nm dû à l'effet de déplacement des bandes de valence vers les

faibles énergies et de la bande de conduction vers les hautes énergies comme observé par Khuili et al. [130].

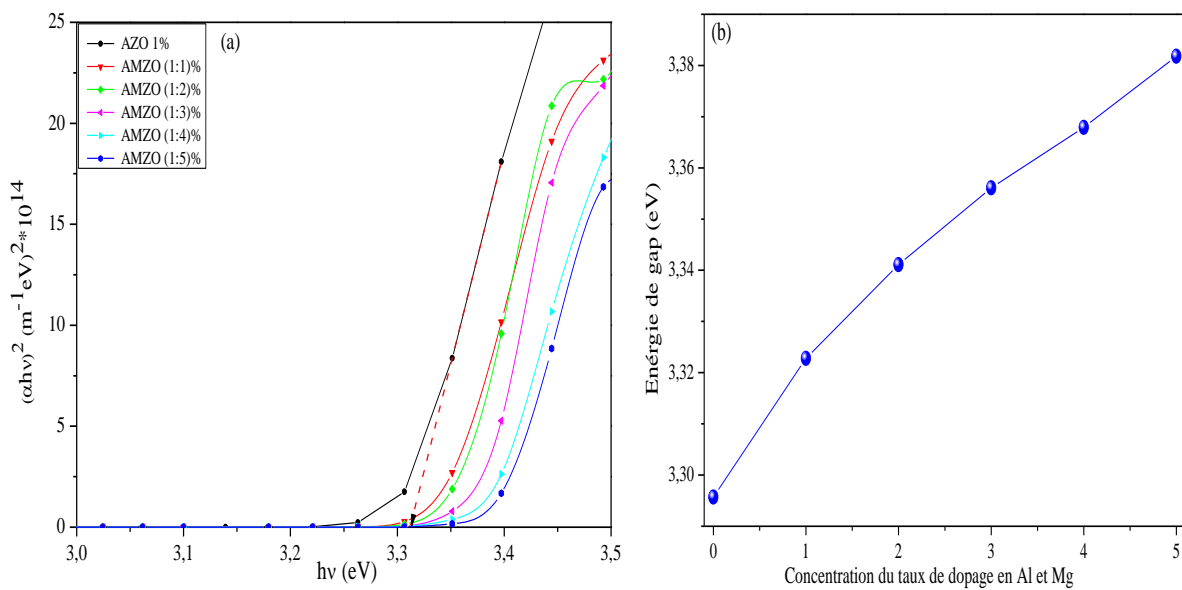


Figure V.5 : (a) $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de AMZO à différents taux de dopage en Al et Mg, et (b) l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage.

La figure (V.5a) représente les courbes $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour différents films co-dopés Al-Mg. Les valeurs de l'énergie de gap E_g sont illustrées dans le tableau (V.3). Nous remarquons que l'énergie de gap augmente légèrement avec l'augmentation du taux en Mg, comme observé par plusieurs auteurs khuili et al., Elhamidi et al. et Duann et al. [130],[149],[150]. Cependant, la figure (V.5b) montre l'augmentation progressive de l'énergie de gap avec le taux de dopage dans la matrice AZO expliquant l'élargissement de la fenêtre optique.

En outre, nous remarquons une faible augmentation de l'épaisseur des couches minces AMZO par rapport à la couche mince AZO montrant que le Mg favorise mieux le processus de croissance vu que les rayons ioniques des ions Zn^{2+} et Mg^{2+} sont presque identiques.

Tableau V.3 : Energie de gap, épaisseur des films AMZO à différents taux de dopage en Mg

Echantillon	Epaisseurs (nm)	Energie de gap (eV)
AZO 1%	352.45	3.2957
AMZO (1:1)%	393.56	3.3228
AMZO (1:2)%	394.78	3.3411
AMZO (1:3)%	404.84	3.3561
AMZO (1:4)%	407.87	3.3679
AMZO (1:5)%	431.52	3.3818

1.3. Propriétés électriques

La figure (V.6a) montre les caractéristiques I(V) des films minces AZO et AMZO à différentes concentrations en Mg en utilisant la méthode des quatre pointes alignés à température ambiante.

Les courbes I(V) sont linéaires et confirment que les films sont homogènes et présentent un comportement ohmique.

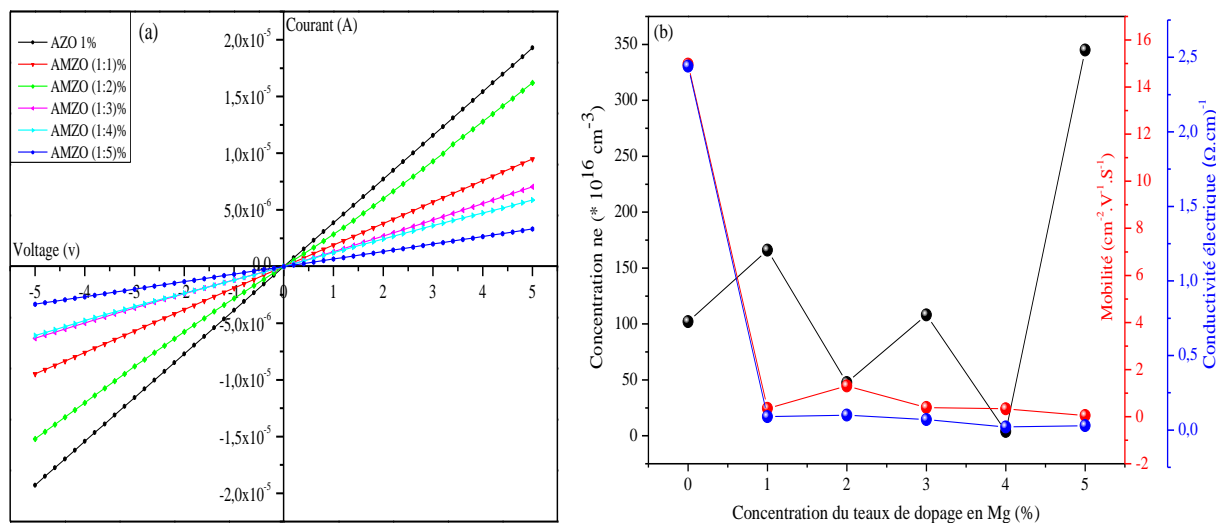


Figure V.6: (a) les caractéristiques I(V), (b) les paramètres électriques des films AMZO obtenus à différents taux de dopage en Mg.

Les paramètres électriques des couches minces AMZO co-dopées à différents taux en Mg ont été mesurés par effet Hall. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.4). Comme on peut le remarquer, le co-dopage au Mg n'a pas amélioré la conductivité électrique des films co-dopés. Cette conductivité est passée d'une valeur de 2.44 S.cm⁻¹ à 2 10⁻² S.cm⁻¹ pour une concentration en Mg de 4%. Comme le montre la figure (V.6b), la conductivité est bien gouvernée par la mobilité des porteurs de charges dans les films comme c'était le cas pour les films de ZnO dopés Mg.

Tableau V.4: Paramètres électriques des films AMZO élaborés à différents taux en Mg.

Echantillon	Concentration (ne) (10 ¹⁶ cm ⁻³)	Mobilité (cm ² /V.s)	Conductivité (Ω.cm) ⁻¹
AZO 1%	102	14.97	2.44
AMZO (1:1)%	166	0.35	0.09
AMZO (1:2)%	47.5	1.30	0.10
AMZO (1:3)%	108	0.39	0.07
AMZO (1:4)%	3,92	0.33	0.02
AMZO (1:5)%	345	0.05	0.03

La comparaison des paramètres électriques des films codopés (Al,Mg) et uniquement dopés Mg est reportée sur le tableau V.5. Nous remarquons que la conductivité électrique des couches AMZO a été améliorée d'un facteur allant de 10 à 30 par rapport aux couches uniquement dopées Mg. Cette amélioration de la conductivité électrique peut s'expliquer par la bonne insertion du Mg après codopage (Tableau V.5).

Tableau V.5: Paramètres électriques des films MZO et AMZO élaborés à différents taux en Mg.

Echantillon	Concentration (ne) (10^{16}cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
MZO (1%)	1.79	3.65	0.011
AMZO (1:1)%	166.10	0.35	0.091
MZO (2%)	4.98	2.74	0.022
AMZO (1:2)%	47.52	1.30	0.101
MZO (3%)	6.44	0.81	0.008
AMZO (1:3)%	108.11	0.39	0.072
MZO (4%)	13.13	0.29	0.006
AMZO (1:4)%	3.92	0.33	0.023
MZO (5%)	14.21	0.06	0.001
AMZO (1:5)%	345.20	0.05	0.031

II. ZnO co-dopé Al-Sn (ASZO)

II.1. Propriétés structurales

II.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X

La figure (V.7) représente les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de ZnO dopés Al et co-dopés (Al,Sn) préparés à différents taux d'étain (1% à 5%). Les spectres montrent que les couches présentent une structure polycristalline de type würtzite avec une forte orientation du pic relatif au plan (002). Nous remarquons également qu'aucun pic d'oxyde d'aluminium ou d'étain n'est détecté. En augmentant la concentration du dopant Sn, l'intensité du pic (002) diminue fortement en la comparant à celle du film AZO. L'intensité du pic (002) atteint son maximum pour une concentration de 2% Sn. Ceci indique que le film mince ASZO dopé 2% en Sn a la meilleure qualité cristalline. Le même résultat a été reporté par Lee et al ^[151].

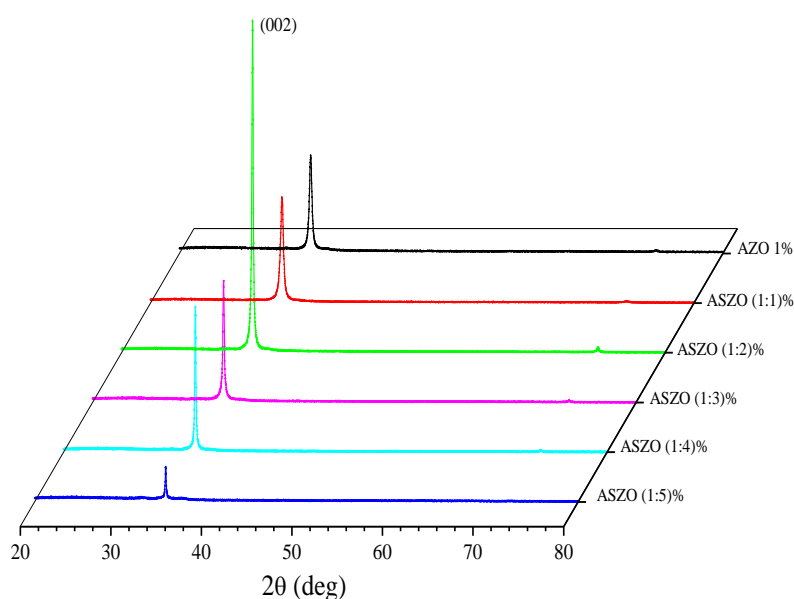


Figure V.7 : Diffractogrammes de rayons X des couches minces de ZnO co-dopées Al-Sn

Les valeurs des paramètres de maille a et c , la taille des cristallites, la déformation ε et la contrainte résiduelle σ de l'ensemble des films élaborés sont regroupées dans le tableau (V.6). Nous remarquons que les paramètres de maille a et c calculés varient légèrement avec l'augmentation du taux de dopage en Sn dans la matrice de AZO. Cet effet est lié à la faible différence entre les rayons ioniques de Sn^{4+} et Zn^{2+} . En revanche, nous remarquons que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Sn, qui peut être due à coalescence partielle de petites cristallites en gros grains. Ce résultat est similaire à celui reporté dans le chapitre IV dans le cas du dopage de ZnO à l'étain. En outre, le signe négatif de la déformation calculée des films minces dopés à différentes concentrations en Sn indique que les cristallites sont dans un état compressif. La déformation d'une part est compressive dans les films ASZO et d'autre part elle est faible par rapport à celle développée dans les films AMZO vu la différence d'électronégativité entre les éléments Sn, Mg et Zn.

Tableau V.6 : Paramètres structuraux des couches minces ASZO pour différentes concentrations en Sn.

Echantillon	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(100)}$ (Å)	D (nm)	Paramètres de maille (Å)		ε ($\times 10^{-3}$)	σ (GPa)
				a	c		
AZO 1%	2.5985	2.8102	27.80	3.2449	5.1976	-1.7305	-0.2284
ASZO (1:1)%	2.5984	2.8064	25.83	3.2406	5.1968	-1.8841	-0.2487
ASZO (1:2)%	2.5994	2.8095	53.89	3.2442	5.1987	-1.5192	-0.2005
ASZO (1:3)%	2.5995	2.8115	51.66	3.2465	5.1990	-1.4616	-0.1929
ASZO (1:4)%	2.5978	2.8096	64.74	3.2443	5.1956	-2.1146	-0.2791
ASZO (1:5)%	2.5998	2.8136	72.81	3.2489	5.1996	-1.3464	-0.1777

II.1.2 Analyse par Microscopie électronique à balayage.

Afin d'analyser l'effet des différents taux de dopage en Sn sur la morphologie de surface de la couche mince AZO dopée 1% en Al, une analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée. Les micrographies MEB obtenues sont présentées dans la figure (V.8). Ces images montrent différentes morphologies de surface qui dépendent de la concentration des dopants en Sn. En revanche, les couches ASZO présentent un aspect granuleux avec une distribution non homogène des grains de tailles variées dues à la coalescence des petites cristallites qui a été favorisée par l'incorporation de l'étain.

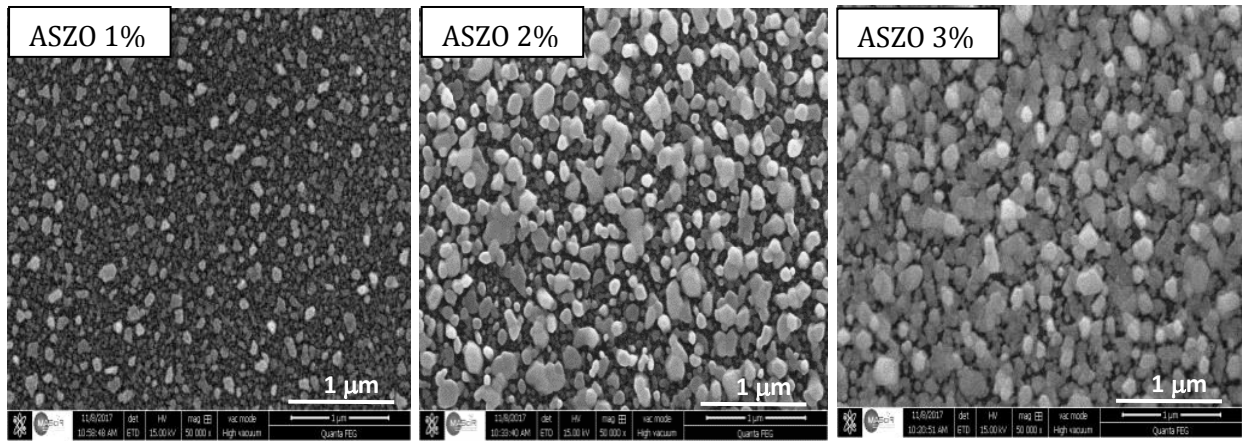


Figure V.8 : Micrographies MEB des couches minces AZO dopées Sn pour différentes concentrations en Sn.

L'analyse par spectroscopie dispersive en énergie (EDX) faites sur les échantillons ASZO à différentes concentrations en Sn a montré l'existence d'impuretés tels que le calcium (Ca), le carbone (C) et le silicium (Si) comme le montre la figure (V.9) ci-dessous. Cette contamination peut être l'une des causes de changement de morphologie observée par le MEB.

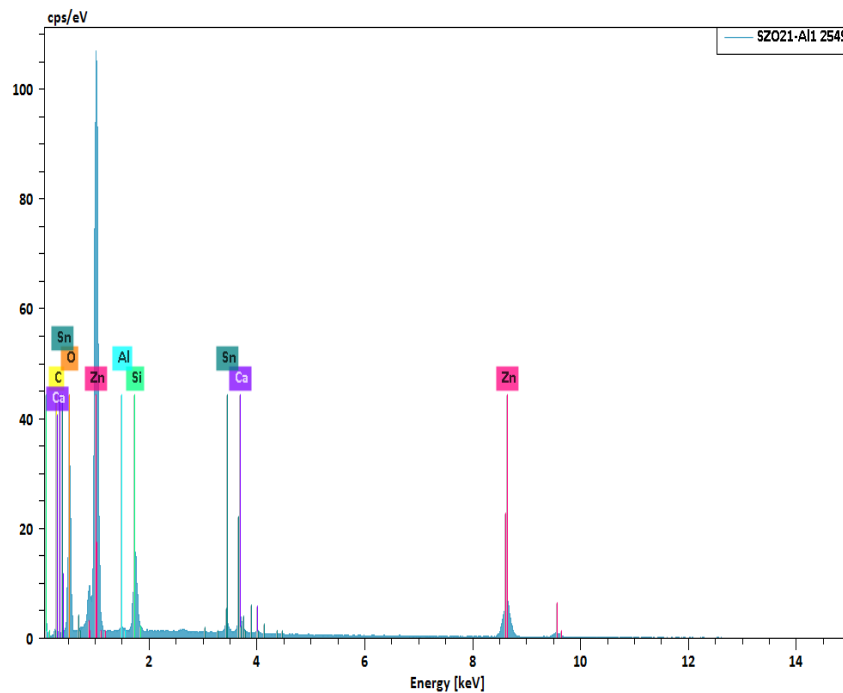


Figure V.9 : Analyse EDX de la couche mince ASZO dopée à 2% en Sn

Le tableau (V.7) illustre les différentes concentrations des éléments chimiques présents dans le film co-dopé à 2% en Sn.

Tableau V.7 : Concentrations des différents éléments chimiques dans le film AMZO co-dopé à 2% en Sn.

Elément	Line S.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Zinc	K-Serie	64.54	61.11	30.81
Silicium	K-Serie	7.09	6.71	7.88
Oxygène	K-Serie	24.30	23.01	47.42
Etain	K-Serie	3.02	2.86	0.79
Carbone	K-Serie	4.26	4.03	11.07
Calcium	K-Serie	1.99	1.88	1.55
Aluminium	K-Serie	0.41	0.39	0.48

II.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmittance et du coefficient d'absorption des différentes couches minces ASZO sont illustrés dans la figure (V.10). Nous remarquons que la transmittance optique moyenne des films ASZO diminue par rapport à celle du film AZO (1%) au fur et à mesure que le taux de dopage en Sn augmente. Cette diminution de la transmittance peut être attribuée à une possible diffusion des photons par les défauts intrinsèques et/ou extrinsèques créés dans les films après dopage en Sn comme l'a montré l'analyse EDX de ces films (figure V.9). Cet effet a été aussi observé par Vimalkumar et al.^[152] lors du dopage de ZnO par l'indium.

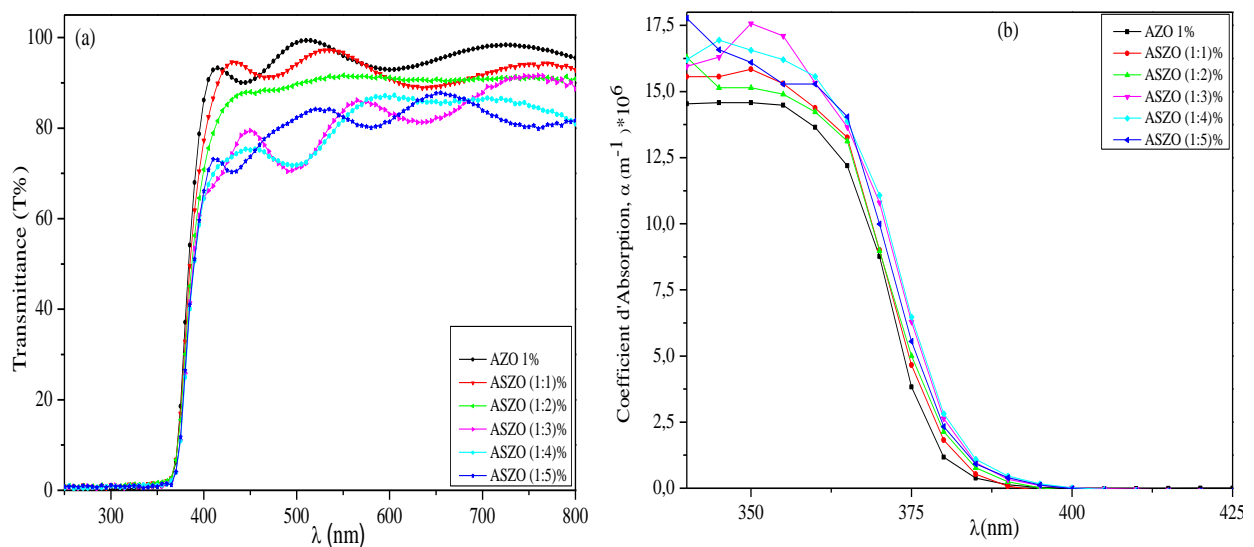


Figure V.10: (a) Transmittance optique, (b) coefficient d'absorption des films de AZO à différents taux de dopage en Sn.

En outre, les films ASZO présentent un seuil d'absorption autour de 380 nm figure (V.10b) qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'incorporation de l'étain. Ceci suggère une diminution du gap de ces films par rapport au film AZO comme observé sur la figure (V.11b).

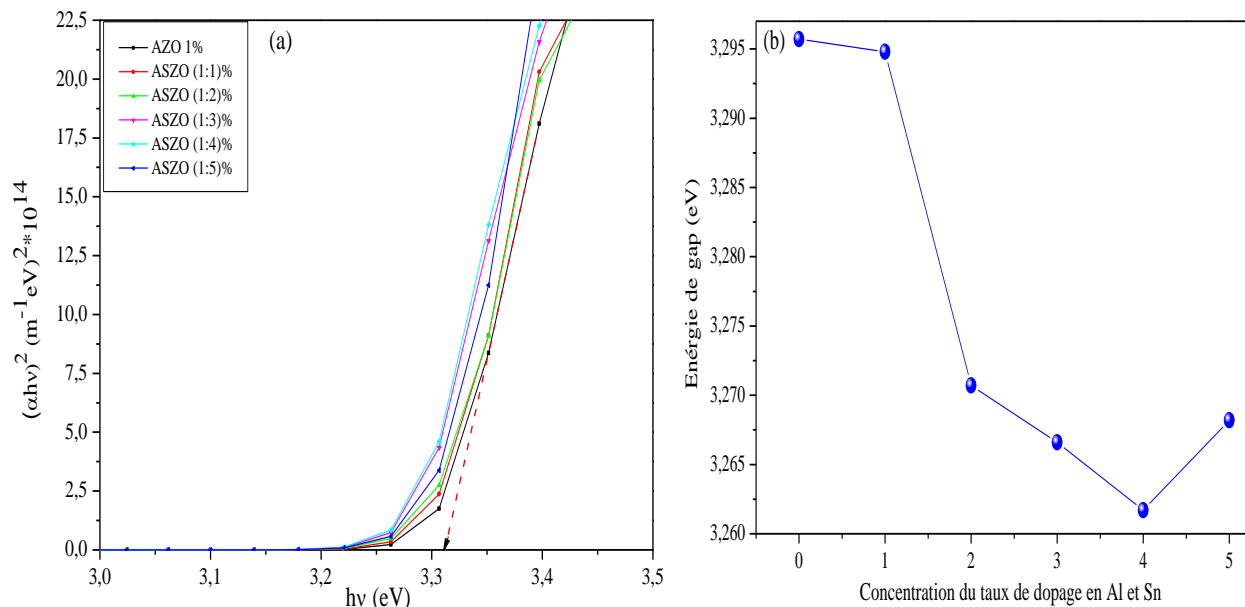


Figure V.11 : (a) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ASZO à différents taux de dopage en Al et Sn, et (b) l'évolution de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage

Concernant l'épaisseur des films ASZO, une très faible variation a été observée avec l'augmentation du taux de dopage en Sn. Cet effet peut être attribué aux rayons ioniques de Zn et Sn qui sont proches.

L'effet du co-dopage de ZnO par les éléments Al et Sn à différentes concentrations en Sn a dégradé les propriétés optiques de ZnO : une diminution de transmittance et de gap optique.

Tableau V.8 : Energie de gap, épaisseur des films ASZO à différentes taux

Echantillon	Epaisseurs (nm)	Énergie de gap (eV)
AZO 1%	352.45	3.2957
ASZO (1:1)%	339.95	3.2948
ASZO (1:2)%	343.38	3.2707
ASZO (1:3)%	357.89	3.2666
ASZO (1:4)%	350.25	3.2617
ASZO (1:5)%	390.59	3.2682

II.3. Propriétés électriques

Les caractéristiques I(V) des films minces AZO et ASZO à différents teneurs de dopage en Sn ont été obtenues en utilisant la méthode des quatre pointes à l'obscurité et à la température ambiante et elles sont illustrées sur la figure (V.12a). Nous remarquons que les films présentent une variation quasi-linéaire de la tension en fonction du courant due à la faible homogénéité des films comme nous l'avons observée sur les micrographies MEB.

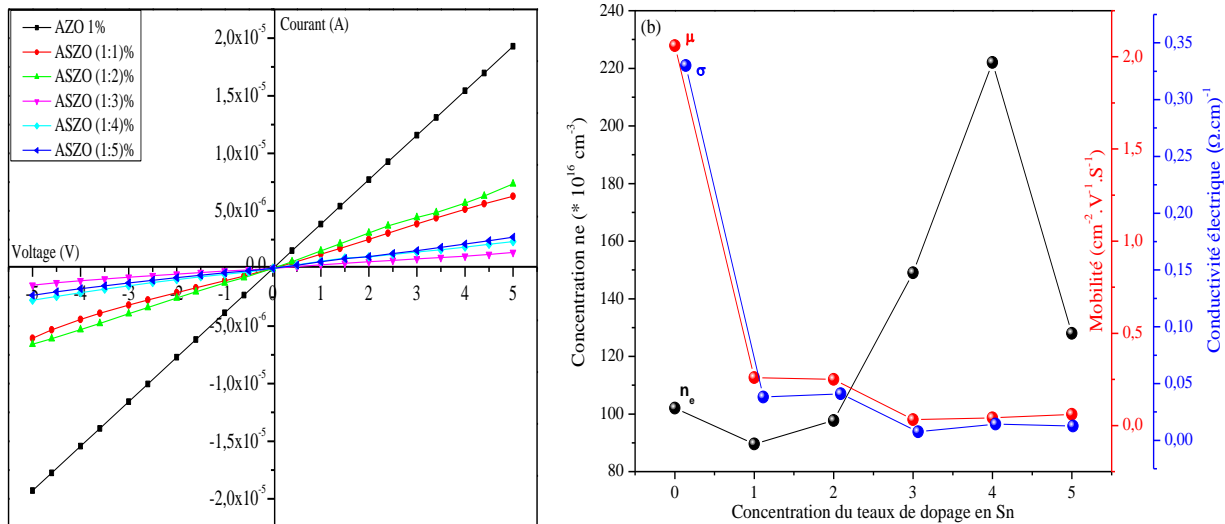


Figure V.12: (a) Caractéristiques I(V), (b) les paramètres électriques des films de AZO à différents taux de dopage en Sn.

La figure (V.12b) illustre la conductivité électrique, la mobilité des électrons libres et leur concentration pour les films AZO et ASZO pour différents taux en Sn. Ces valeurs sont listées dans le tableau (V.9) en fonction du taux de dopage en Sn.

Tableau V.9 : les propriétés électriques des films ASZO à différentes taux en Sn.

Echantillon	Concentration n_e (10^{16} cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) ⁻¹
AZO 1%	102	2.06	0.33
ATZO (1:1)%	89.6	0.26	0.038
ATZO (1:2)%	97.7	0.25	0.041
ATZO (1:3)%	149	0.032	0,0076
ATZO (1:4)%	222	0.041	0.0143
ATZO (1:5)%	128	0.061	0.0125

La conductivité électrique des couches ASZO est toujours prédominée par la mobilité des porteurs de charge. Cette conductivité est inférieure à celle enregistrée pour AZO due à la présence d'une concentration considérable en défauts (C, Si, Ca...) existants dans nos films, comme montré dans le tableau (V.7) qui limitent la mobilité des porteurs de charge et masquent l'effet escompté de l'étain.

Sur le tableau ci-dessous (Tableau V.10), nous avons présentés les paramètres électriques des films de ZnO dopés uniquement Sn et codopés Sn et Al. Nous remarquons également que La conductivité électrique des films ASZO a été améliorée suite à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge d'un facteur de 10 comparé aux films uniquement dopés Sn.

Tableau V.10: Paramètres électriques des films SZO et ASZO élaborés à différents taux en Sn.

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration (ne) (10^{16}cm^{-3})</i>	<i>Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)</i>	<i>Conductivité ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹</i>
<i>SZO (1%)</i>	154.1	0.021	0.006
<i>ASZO (1:1)%</i>	89.6	0.261	0.038
<i>SZO (2%)</i>	251.7	0.042	0.017
<i>ASZO (1:2)%</i>	97.7	0.251	0.041
<i>SZO (3%)</i>	362.2	0.007	0.004
<i>ASZO (1:3)%</i>	149.2	0.032	0.007
<i>SZO (4%)</i>	528.2	0.004	0.003
<i>ASZO (1:4)</i>	222.2	0.041	0.014
<i>SZO (5%)</i>	188.2	0.009	0.003
<i>ASZO (1:5)%</i>	128.1	0.061	0.013

III. Analyse par Photoluminescence

La figure (V.13a) présente le spectre de PL des couches minces dopées et co-dopées respectivement, AMZO à 2% en Mg et ASZO à 2% en Sn, avec une concentration en Al maintenue toujours constante à 1%. Les films minces dopés et co-dopés ont révélé une forte luminescence à environ 3.30 eV pour AZO, 3.32 eV pour AMZO et 3.27 eV pour ASZO correspondant à la recombinaison des excitons libres. Ce résultat est en bon accord avec l'évolution de l'énergie de gap dans les trois types de films : une augmentation de gap dans le cas des films AMZO et une diminution de celui-ci dans le cas de ASZO. Nous notons aussi que le film AZO est caractérisé par une intensité de PL plus importante que celle des films AMZO et ASZO reflétant sa bonne cristallinité.

De même, nous remarquons dans le domaine du visible entre 1.82 et 2.75 eV, la présence de larges bandes de PL pour les trois types de couches minces, qui sont attribuées aux impuretés existantes dans les films comme le confirment les tableaux (V.2 et V.7) des pourcentages d'impuretés dans ces films.

En outre, les figures (V.13b) et (V.13c) représentent les spectres de PL des couches minces MZO à 2% en Mg, AMZO (1:2)%, SZO à 2% en Sn et ASZO (1:2)%. Nous constatons que l'intensité de la large bande observée dans le visible entre 1.82 et 2.75 eV a diminué pour les films co-dopés comparativement aux films dopés. Cela suggère que l'Al a un effet de diminuer la luminescence des impuretés aussi bien intrinsèques qu'extrinsèques générées dans les films. Cet effet peut être expliqué par l'insertion de l'Al de rayon ionique plus petit dans les sites lacunaires ou encore dans les joints de grains permettant une meilleure condensation des films et une meilleure luminescence des films.

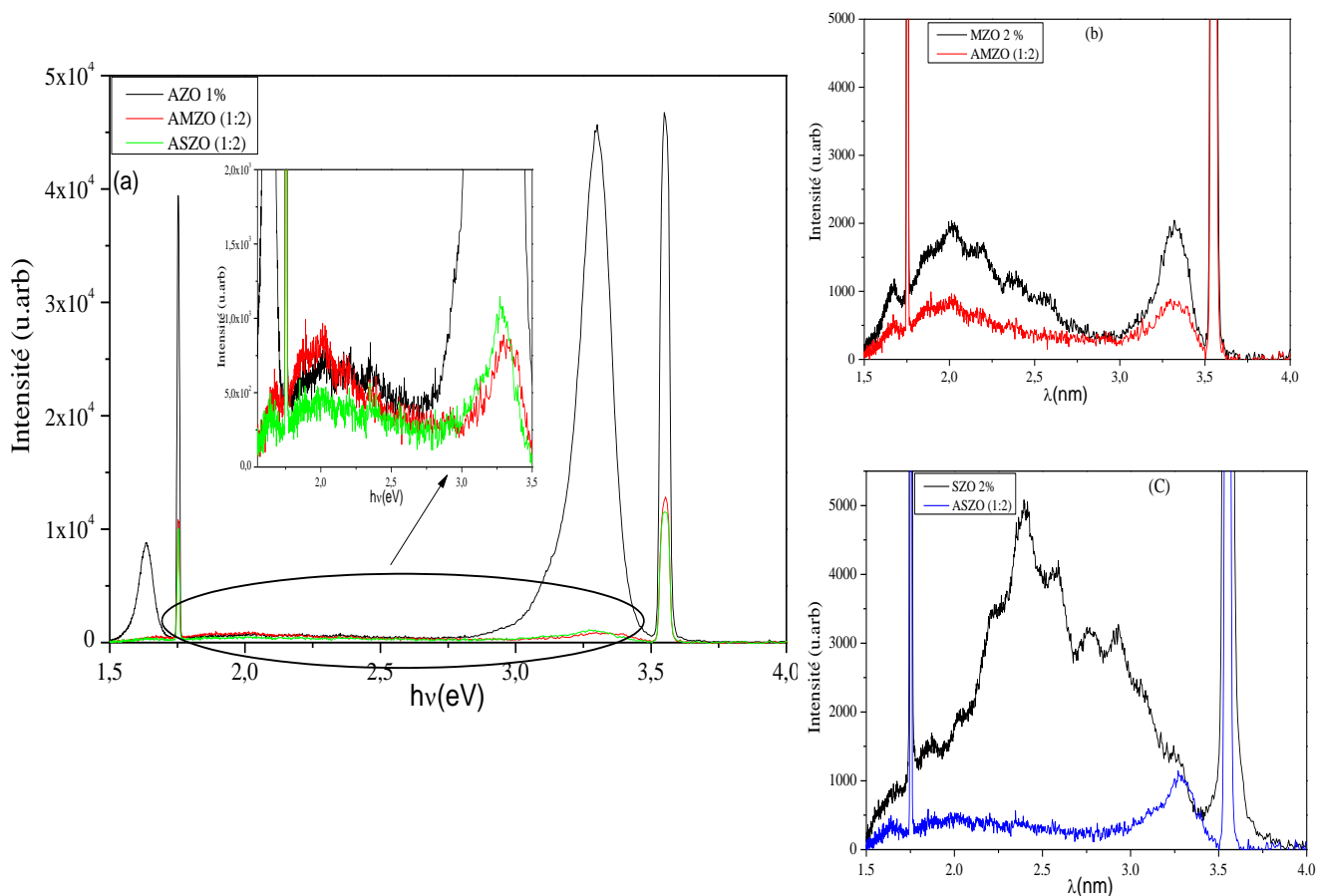


Figure V.13 : (a) Spectres de photoluminescence mesurée à la température ambiante des couches minces, AZO, AMZO et ASZO, (b) Spectres de photoluminescence des couches minces MZO et AMZO, (c) Spectres de photoluminescence des couches minces SZO et ASZO.

Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'étude de l'effet du co-dopage de ZnO par les couples (Al,Mg) et (Al,Sn) sur ses propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les films co-dopés présentent toujours une orientation privilégiée selon la direction [002] et qu'aucune phase secondaire relative au magnésium ou à l'étain n'a été détectée. Le co-dopage au magnésium et à l'étain avait pour effet de diminuer le niveau de transmittance optique par rapport au film AZO avec un effet plus prononcé pour les films ASZO. Aussi un shift vers le bleu et un autre vers le rouge ont été observés respectivement pour les films co-dopés Mg et Sn. Les mesures électriques ont montré que les films co-dopés présentent une conductivité moindre que celle du film AZO due à la concentration importante des impuretés aussi bien intrinsèques qu'extrinsèques dans les films affectant la mobilité des porteurs de charge. Les spectres de la photoluminescence ont montré la présence d'un pic intense à 375nm et une large bande située entre 450 et 680 nm caractérisant les

défauts aussi bien intrinsèques qu'extrinsèques dans les films. La diminution de l'intensité de PL dans cette gamme de longueurs d'onde pour les films co-dopés suggère l'intérêt de l'Al dans l'amélioration de la qualité cristalline de ces films. Nous concluons finalement par dire que l'amélioration des propriétés électriques escomptée par co-dopage n'a pas pu être obtenue. Une étude plus poussée sur l'élaboration des couches co-dopées fera objet de perspectives de ce travail afin d'élucider les causes limitant cette amélioration.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons focalisé notre objectif sur l'optimisation de la synthèse par sol gel des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) hautement transparentes et présentant une bonne conductivité électrique en vue de leurs applications en tant que fenêtres optiques dans des cellules solaires à base de silicium.

Dans ce travail, les films minces de ZnO non dopés, dopés et co-dopés ont été préparés par la technique spin coating. Au cours de la synthèse, les différents paramètres préparatifs des couches à savoir, la concentration du précurseur acétate de zinc, le temps de vieillissement du gel, le nombre de cycles de dépôt, la température de recuit, le taux de dopage et du co-dopage ont été optimisés.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour illustrer les différentes propriétés à savoir : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) pour déterminer les propriétés structurales et morphologiques; la microanalyse EDX pour déterminer la composition chimique; la spectrophotométrie UV-Visible et la photoluminescence (PL) pour étudier les propriétés optiques; l'effet Hall et les mesures par la méthode des quatre pointes pour étudier les paramètres électriques.

L'optimisation des paramètres de dépôt des films minces de ZnO non dopés a révélé de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques pour les conditions d'élaboration optimisées : concentration du précurseur de zinc 0.5M, nombre de cycles de dépôt 10, température de recuit 500°C et un temps de vieillissement de 24h.

Les résultats obtenus ont montré une croissance poly-cristalline des films avec une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle le long de la direction [002]. L'analyse morphologique des films a montré un aspect granulaire dense et uniforme avec une faible rugosité de surface.

Les analyses EDX des couches élaborées ont confirmé que les films présentent une concentration élevée en zinc et un déficit en oxygène traduisant que les films renferment un excès de lacunes en oxygène et un excès de zinc en sites interstitiels. Cet effet a eu pour conséquence une concentration intrinsèque en porteurs de charges très élevée comprise entre 10^{16} et 10^{17} cm⁻³.

Les couches élaborées ont présenté une transmittance optique élevée d'environ 90% dans le domaine du visible avec des franges d'interférences. Les spectres de transmittance montrent aussi un seuil d'absorption dans l'UV entre 370 et 400 nm.

Les mesures de photoluminescence à la température ambiante dans le domaine UV-Visible, ont montré la présence de deux pics caractéristiques, un pic intense à 378 nm relatif au gap du matériau ZnO et une large bande qui nous renvoie aux défauts intrinsèques et/ou extrinsèques dans les films.

Les mesures électriques ont indiqué une conductivité maximale de 0.014 S.cm^{-1} pour les couches minces de ZnO non dopées préparées dans les conditions optimales.

Tous les films élaborés à différentes concentrations de dopage par les éléments Al, Mg et Sn ont présenté une structure hexagonale compacte de type würtzite avec une croissance préférentielle le long de l'axe C.

Le dopage à des faibles concentrations en Al a montré que la surface des films est dense avec une distribution homogène des cristallites et une rugosité quadratique faible ($\text{RMS} < 5 \text{ nm}$). Une dégradation structurale des couches à des taux élevés en Al a été observée associée probablement à la différence des rayons ioniques entre les ions Zn^{2+} et Al^{3+} . Cependant, un faible changement de morphologie de surface a été souligné pour les faibles dopages en Mg alors que pour des concentrations en Mg supérieure à 10% la surface adopte une structure nématique torsadée. Quant au dopage à l'étain (Sn), les films SZO ont présenté différentes morphologies de surface. En effet, pour des concentrations en Sn inférieures à 1%, les films sont homogènes et denses avec des microcristaux sphériques de petites tailles alors que pour les films minces dopés à des concentrations en Sn supérieures à 2%, une absence de morphologie serrée et une nature poreuse ont été observées.

Une forte transmittance optique d'environ 95% a été relevée sur les couches de ZnO dopées Al et Mg, contrairement aux films ZnO dopés Sn où la transmittance moyenne ne dépasse pas 70% pour un dopage à 5%.

Un shift vers le bleu de l'énergie de gap lorsqu'on augmente la concentration de dopage en Al et en Mg a été observée contre un décalage de celle-ci vers le rouge avec le dopage en Sn. Un élargissement de la fenêtre optique de 40 nm a été obtenu lors du dopage de ZnO au Mg.

Les mesures de photoluminescence (PL) à la température ambiante et dans le domaine UV-Visible ont montré des pics excitoniques correspondant aux films AZO, MZO et SZO, confirmant alors les décalages observés de l'énergie de gap déduite de leurs spectres d'absorption. Dans le cas du film SZO, une large bande intensive centrée autour de 514nm caractérise des défauts de substitution des atomes de zinc par des atomes d'oxygène.

La meilleure photoluminescence a été obtenue pour les films de ZnO dopés Al à 1%.

Les mesures électriques ont montré que la meilleure conductivité électrique est de 2.45 S.cm^{-1} et elle a été obtenue pour les films de ZnO dopés Al à 1%. Ces films AZO (1%) ont aussi présenté le meilleur facteur de mérite.

Une mobilité de charge trop faible a été relevée due à la diffusion des porteurs de charge par les joints de grains qui a fortement réduit la conductivité électrique dans nos films. En plus la concentration intrinsèque des films était un peu élevée ce qui n'a pas permis de déceler l'effet du dopage.

Afin d'améliorer les propriétés électriques des films AZO dopés à 1% Al, des codopages (Al,Mg) et (Al,Sn) ont été effectués. Les couches codopées AMZO et ASZO à différents taux de dopage en Mg et Sn ont toujours conservé la structure hexagonale würtzite de ZnO et l'orientation préférentielle suivant l'axe C. Les mesures électriques des films codopés n'ont pas montré d'amélioration de la conductivité électrique due à la présence d'une forte concentration de défauts intrinsèques et extrinsèques dans nos films qui ont trop limité la mobilité des porteurs de charge et ont masqué l'effet escompté des dopants.

Les spectres de photoluminescence ont montré la diminution de l'intensité de la large bande observée dans le visible entre 450 et 675 nm pour les films ZnO codopés (Al,Mg) et (Al,Sn) par rapport aux films dopés uniquement Mg et Sn suggérant l'intérêt de l'Al dans l'amélioration de la qualité cristalline de ces films.

Comme perspectives à ce travail, nous suggérerons mener une étude plus poussée afin d'élucider plus les causes limitant l'amélioration des propriétés électriques (des couches dopées et codopées) notamment la mobilité et la conductivité, en empruntant en premier lieu la voie du traitement thermique qui doit être le plus approprié et sous des atmosphères bien contrôlées plus particulièrement en oxygène, ceci d'une part et d'autres part, essayer d'autres précurseurs dopants donnant des films fortement conducteurs facilitant l'extraction des porteurs de charges photo-générés dans une cellule solaire.

Références

Références

[1] T.S. Sathiaraj, “Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ITO films by RF sputtering under low vacuum level”, *Microelectron. J.* 39 (2008) 1444–1451.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.06.081](https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.06.081)

[2] A. Kumar Srivastava, J. Kumar, “Effect of zinc addition and vacuum annealing time on the properties of spin-coated low-cost transparent conducting 1 at% Ga-ZnO thin films”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013) 065002 (15 pp)

[DOI : https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/6/065002](https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/6/065002)

[3] J.-H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, “Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method”, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 119–125.

[DOI : https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01907-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01907-3)

[4] H. Sun, S.U. Jen, S.C. Chen, S.S. Ye and X. Wang, “The electrical stability of In-doped ZnO thin films deposited by RF sputtering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 045102 (8pp)

[DOI:10.1088/1361-6463/aa5002](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5002)

[5] D. B. Potter, M. J. Powell, J. A. Darr, I. P. Parkin and C. J. Carmalt, “Transparent conducting oxide thin films of Sidoped ZnO prepared by aerosol assisted CVD”, *RSC Adv.*, 7 (2017) 10806–10814

[DOI:10.1039/C6RA27748A](https://doi.org/10.1039/C6RA27748A)

[6] M. G. Faraj, P. Taboada, “Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on PI plastic substrates at various temperatures for integration in solar cell”, *J Mater Sci: Mater Electron* 28 (2017) 16504 (1-8).

[DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-017-7562-6](https://doi.org/10.1007/s10854-017-7562-6)

[7] M. Kumar, S. Dubey, V. Rajendar, S.H. PARK “Fabrication of ZnO Thin Films by Sol–Gel Spin Coating and Their UV and White-Light Emission Properties”, *Journal of Elec Materi* 46 (2017) 6029(1-9).

[DOI: https://doi.org/10.1007/s11664-017-5565-y](https://doi.org/10.1007/s11664-017-5565-y)

[8] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (Version 45)”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23 (2015) 1–9.

[DOI: 10.1002/pip.2573](https://doi.org/10.1002/pip.2573)

[9] k. Bädcker, "Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen", *Ann. Phys.* 327 (1907) 749-766.

[DOI: 10.1002/andp.19073270409](https://doi.org/10.1002/andp.19073270409)

[10] Wei-Sheng Liu, Huai-Ming Cheng, Hung-Chun Hu, Ying-Tse Li, Shi-Da Huang, Hau-Wei Yua, Nen-Wen Pu, “Shih-Chang Liang, Indium tin oxide with titanium doping for transparent conductive film application on CIGS solar cells”, *Applied Surface Science* 354 (2015) 31–35

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.130](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.130)

[11] P. Giri, P. Chakrabarti, Effect of Mg doping in ZnO buffer layer on ZnO thin film devices for electronic applications, *Superlattices and Microstructures* 93 (2016) 248-260.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.024](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.024)

[12] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, “Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter Neue Wachstumsmethoden für Nanostrukturen und Hoffnung auf Anwendungen in der Elektronik haben zu einer stürmischen Renaissance geführt”, *Phys. J.* 5 (2006) 33-38.

[13] C. Klingshirn, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt, R. Hauschild, J. Zeller, A. Waag, A. Bakin, H. Wehmann, K. Thonke, R. Sauer, R. Kling, F. Reuss, C. Kirchner, “Excitonic Properties of ZnO” *Adv. Solid State Phys.* 45 (2005) 275–287.

[DOI: https://doi.org/10.1007/11423256_22.](https://doi.org/10.1007/11423256_22)

- [14] J.M. Carlsson, A First-Principles Study of Interface Systems: Electronic properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials, Thèse de Doctorat présentée à Chalmers University of Technology and Goteborg University, Gothenburg, Sweden (2002).
- [15] Pijus Kanti Samanta, “Review on Wet Chemical Growth and Anti-bacterial Activity of Zinc Oxide Nanostructures”, *J. Tissue. Sci. Eng.* 8 (2017)1-4
[DOI: 10.4172/2157-7552.1000197](https://doi.org/10.4172/2157-7552.1000197)
- [16] <http://www.elementschimiques.fr/>
- [17] H. Morkoç, Ü. Üzgür, “Zinc Oxide: Fundamentals and Device Technology”, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
[DOI: 10.1002/9783527623945.ch3](https://doi.org/10.1002/9783527623945.ch3)
- [18] I. Kinski and P. F. McMillan, “Gallium Nitride and Oxonitrides”, book: *Ceramics Science and Technology: Materials and Properties 2* (2010) 91 – 130.
[DOI: 10.1002/9783527631735.ch3](https://doi.org/10.1002/9783527631735.ch3)
- [19] M. Khuli, N. Fazouan, H.A. El Makarim, “DFT Study of Physical Properties of Wurtzite, Zinc blende, and Rocksalt Phases of Zinc oxide using GGA and TB-mBJ Potential”, 3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC),IEEE, (2015)
[DOI: 10.1109/IRSEC.2015.7454962.](https://doi.org/10.1109/IRSEC.2015.7454962)
- [20] A. Janotti and C. G. V. de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501 (1-29).
[DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501)
- [21] D.G. Thomas, “The exciton spectrum of zinc oxide”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15(1960) 86-96.
[DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90104-9)
- [22] L. Znaidia, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S. Ben Yahia, O. Brinza, A. Fischer and A. Boudrioua, “ZnO Thin Films Synthesized by Sol–Gel Process for Photonic Applications”, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 121 (2012) 165-168.
[DOI: 10.12693/APhysPolA.121.165](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.121.165)
- [23] Zain elabdin, A.E.E., “Lighting and Sensing Applications of Nanostructured ZnO, CuO and Their Composites”, these de doctorat (2012), Ahmed Eltahir Elsharif Zainelabdin, Université Linkping. Swden.
- [24] M.I. Khan, K.A. Bhatti, R. Qindeel, N. Alonizan, H. Saeed Althobait, “Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique”, *Results in Physics*7(2017) 651-655.
[DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029)
- [25] M.Rajendra Prasad, M. Haris, M. Sridharan, “Structural, optical and ammonia sensing properties of nanostructured ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28 (2017)11367–11373.
[DOI 10.1007/s10854-017-6930-6](https://doi.org/10.1007/s10854-017-6930-6)
- [26] T. Liu, X. Fei, L. Hu, H. Zhang, Y. Li, S. Duo, Effect of substrate surface pretreatment and annealing treatment on morphology, structure, optical and electrical properties of sputtered ZnO films, *Superlattices and Microstructures* 83 (2015) 604-617.
[DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.04.007](https://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.04.007)
- [27] B.H. Kong, S.K. Mohanta, D.C. Kim, H.K. Cho, Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition, *Physica B* 401–402 (2007) 399.
[DOI:https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.197](https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.197)
- [28] G. Wisz , I. Virt, P. Sagan, P. Potera and R. Yavorskyi “Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method”, *Nanoscale Research Letters* 12 (2017) 253
[DOI : 10.1186/s11671-017-2033-9](https://doi.org/10.1186/s11671-017-2033-9)
- [29] K.W. Liu , J.G. Ma, J.Y. Zhang , Y.M. Lu, D.Y. Jiang , B.H. Li, D.X. Zhao , Z.Z. Zhang , B. Yao , D.Z. Shen, “Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film”, *Solid-State Electronics* 51 (2007) 757–761

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2007.03.002>

[30] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Se, “Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature”, *Solid State Communications*, 103 (1997) 459.

DOI : [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00216-0)

[31] G. Changxin, F. Zhuxi, S. Chaoshu, “Ultraviolet Super-Radiation Luminescence of Sputtering ZnO Film Under Cathode-Ray Excitation at Room Temperature”, *Chinese Physics Letters*, 16 (1999) 146.

DOI : <https://doi.org/10.1088/0256-307X/16/2/025>

[32] C. G. Van de Walle, “Defect analysis and engineering in ZnO”, *Physica B*, 308-310 (2001) 899-903.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00830-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00830-4)

[33] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, “Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications”, Springer International Publishing, chapter (2015) 103-153.

DOI : [10.1007/978-3-319-10999-2_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2_4)

[34] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, *Physical Review B* 61(2000) 15019-15027.

DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>

[35] K. Meziane, A. El Hichou, A. El Hamidi, M. Mansori, A. Liba, A. Almagoussi, “On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films”, *Superlattices and Microstructures* 93 (2016) 297-302.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041>

[36] A. Douayar, P. Prieto, G. Schmerber, K. Nouneh, R. Diaz, I. Chaki, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain, A. Belayachi, Z. Sekkat, A. Slaoui, A. Dinia, M. Abd-Lefdi, “Investigation of the structural, optical and electrical properties of Nd-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis”, *European Physical Journal Applied Physics* 61 (2013) 10304(1-6).

DOI: [10.1051/epjap/2013120388](https://doi.org/10.1051/epjap/2013120388)

[37] A. Singh, S. Chaudhary, D.K. Pandya, “High conductivity indium doped ZnO films by metal target reactive co-sputtering”, *Acta Materialia* 111 (2016) 1-9.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.012>

[38] A. Mallick, S. Sarkar, T. Ghosh, D. Basak, An insight into doping mechanism in Sn-F co-doped transparent conducting ZnO films by correlating structural, electrical and optical properties, *Journal of Alloys and Compounds* 646 (2015) 56-62.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.070>

[39] T. V. Vimalkumar, “Highly conductive and transparent ZnO thin film using Chemical Spray Pyrolysis technique: Effect of doping and deposition parameters”, thèse de doctorat (2011) Cochin University of Science and Technology, Kerala, India.

[40] I. Soumahoro, “Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au molybdène et à l'ytterbium, pour des applications photovoltaïques”, thèse de doctorat (2012), l'université de Strasbourg, France.

[41] Institut National des Science Appliquées Rennes.

<http://foton.insa-rennes.fr/foton-insa.htm>

[42] C. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing” Academic press, IN., San Diego,(1990).

[43] Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, and Teofil Jesionowski, “Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review”, *Materials* 7 (2014) 2833-2881.

DOI: [10.3390/ma7042833](https://doi.org/10.3390/ma7042833)

[44] C. Giancarlo, R. A. Chiappini, “Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques”, *Optical Engineering*, 53 (2014) 071819 (1-14).

DOI: [10.1117/1.OE.53.7.071819](https://doi.org/10.1117/1.OE.53.7.071819)

- [45] T. Tavşanoğlu, “Sol-Gel Dip Coating”, Metallurgical and Materials Engineering Department MME 2509 Materials Processing Laboratory.
- [46] C.A. Milea, C. Bogatu, A. Duță, Bulletin of the Transilvania University of Braşov Series I: Engineering Sciences, 4 (2011) 59-66.
- [47] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The Reflection of X-rays by Crystals”, Proc. R. Soc. Lond. A, (1913) , 88, 370-382.
[DOI: http://www.jstor.org/stable/93501.](http://www.jstor.org/stable/93501)
- [48] P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch Physikalische Klasse. 1918 (1918) 98-100.
[DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.](https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7)
- [49] T. B. Bateman, “Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide”, Journal of Applied Physics, 33 (1962) 3309.
[DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1931160.](http://dx.doi.org/10.1063/1.1931160)
- [50] Chung, M.S. and T.E. Everhart, “Simple calculation of energy distribution of low-energy secondary electrons emitted from metals under electron bombardment”. Journal of Applied Physics, 45 (1974) 707-709.
[DOI: 10.1063/1.1663306](https://doi.org/10.1063/1.1663306)
- [51] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope”, Physical Reviews Letters 56 (1986)930-933.
[DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930)
- [52] V. L. Mironov, “Fundamentals of Scanning Probe Microscopy”, The Russian Academy Of Sciences Institute Of Physics Of Microstructures , (2004),Nizhn iy Novgorod.
- [53] Jeong-Yeol Yoon, “Spectrophotometry and Optical Biosensor”, Introduction to Biosensors, (2012), Chapter 8, 112-129.
[DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6022-1_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6022-1_8)
- [54] J. de Boor and V. Schmidt, “Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach”, Adv. Mater. 22 (2010) 4303–4307.
[DOI: 10.1002/adma.201001654](https://doi.org/10.1002/adma.201001654)
- [55] J. Livage, D. Ganguli, “Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review”, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 365-381.
[DOI: https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00369-X)
- [56] J. Livage, “Sol-gel processes”, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2 (1997) 132-138.
[DOI: https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80057-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80057-5)
- [57] H. Bahadur, A. K. Srivastava, R. K. Sharma, S. Chandra, “Morphologies of sol-gel derived thin films of ZnO using different precursor materials and their nanostructures. Nanoscale Res. Lett. 2 (2007) 469-475.
[DOI 10.1007/s11671-007-9089-x](https://doi.org/10.1007/s11671-007-9089-x)
- [58] Quiñones-Galván, J. G.; Sandoval-Jiménez, I. M.; Tototzintle-Huitile, H.; Hernández-Hernández, L. A., de Moure-Flores, F.; Hernández-Hernández, A.; CamposGonzález, E.; Guillén-Cervantes, A.; Zelaya-Angel, O.; Araiza-Ibarra, J. J., “Effect of precursor solution and annealing temperature on the physical properties of Sol–Gel-140 deposited ZnO thin films”. Results in Physics, 3 (2013) 248-253.
[DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.11.001](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.11.001)
- [59] Bacaksiz, E.; Parlak, M.; Tomakin, M.; Özçelik, A.; Karakız, M.; Altunbaş, M., “The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films”. Journal of Alloys and Compounds, 466 (2008) 447-450.
[DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.061](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.061)
- [60] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, R. Barille, M. Rasheed, Y. Almohamed, “Influence of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties”, J Mater Sci: Mater Electron 28 (2017) 9252–9257 .
[DOI 10.1007/s10854-017-6660-9](https://doi.org/10.1007/s10854-017-6660-9)

- [61] M. Guglielmi and G. Carturan, "Precursors for Sol-Gel Preparations", *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 16-30.
DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90004-X)
- [62] M. Z. C. Hu, E. A. Payzant and C. H. Byers, "Sol-Gel and Ultrafine Particle Formation via Dielectric Tuning of Inorganic Salt-Alcohol-Water Solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, (2000) 222, 20-36.
DOI : <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6610>
- [63] A.C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing", Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, (1998), 91-167.
- [64] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, F. Zordan, *Thin Solid Films* 394 (2001) 90-96.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01158-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01158-0)
- [65] K.L. Foon , M. Kashif, U. Hashim, Wei-Wen Liu, "Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications", *Ceramics International* 40 (2014) 753-761.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.065>
- [66] Hu, Z. S.; Oskam, G.; Searson, P. C., "Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science* (2003) ,263, 454-460.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00205-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00205-4)
- [67] Lamia Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review", *Materials Science and Engineering B*, 174 (2010) 18-30 .
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>
- [68] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, "Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*",(2004), 29, 71- 79.
DOI:<https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000023008.14883.1e>
- [69] E.A. Meulenkamp, "Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5566-5572.
DOI: [10.1021/jp980730h](https://doi.org/10.1021/jp980730h)
- [70] S. Fujihara, E. Hosono, T. Kimura, "Fabrication of Porous Metal Oxide Semiconductor Films by a Self-Template Method Using Layered Hydroxide Metal Acetates", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 31 (2004) 165-168.
DOI : <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000047980.69279.9b>
- [71] H. Wang, C. Xie, D. Zeng, "Controlled growth of ZnO by adding H₂O", *J. Cryst. Growth* (2005), 277,372-377.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.01.068>
- [72] M.S. Tokumoto, V. Briois, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, "Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2003), 26, 547-551.
DOI : <https://doi.org/10.1023/A:1020711702332>
- [73] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, "The effects of solvent nature on spray-deposited ZnO thin film prepared from Zn (CH₃COO)₂·2H₂O", *Optik* 125 (2014) 663-666.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.085>
- [74] L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. Kanaev, "Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application", *Thin Solid Films* 428 (2003) 257-262.
DOI : [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01219-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01219-1)
- [75] Chakrabarti, S.; Ganguli, D.; Chaudhuri, S., "Substrate dependence of preferred orientation in sol-gel-derived zinc oxide films", *Materials Letters*, 58 (2004) 3952- 3957.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.09.002>
- [76] Barbara H. Stuart, "Analytical Techniques in Materials Conservation", Copyright 2007 John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England

[77] Saïd AZALIM, thèse doctorat, “Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de zirconium, cérium et manganèse, massiques ou supportés sur monolithe, destinés à l'oxydation catalytique totale du 1-butanol”, thèse de doctorat, université lille1, (2011).

[78] Jiaheng Wang, Yang Qi, Zhuangzhi Zhi, Jing Guo, Maolin Li and Ying Zhang, “A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films”, *Smart Mater. Struct.* (2007), 16, 2673–2679

DOI : <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/6/072>.

[79] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, “Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10 (2008) 2578 – 2583.

[80] Giwoong Nam, Byunggu Kim, Youngbin Park, Cheoleon Lee, Seonhee Park, Jiyun Moon and Jae-Young Leem, “A novel regrowth method to simply prepare Li doped ZnO nanorods and improve their photoluminescence properties”, *RSC Adv.*, 4 (2014) 46635

DOI: [10.1039/C4RA08994D](https://doi.org/10.1039/C4RA08994D).

[81] S. O'Brien, L.H.K. Koh, G.M. Crean, “ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1391–1395.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.160>.

[82] Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, “Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process”, *Thin Solid Films* 491 (2005) 153-160.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.013>.

[83] S.Y. Kuo, W.C. Chen, C.P. Cheng, “Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films”, *Superlattices and Microstructures*, 39 (2006) 162-170.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2005.08.039>.

[84] M. Baneto, A. Enescab, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, “Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis”, *Ceramics International*, 40 (2014) 8397–8404.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.048>.

[85] E.V. Gritskova, D.M. Mukhamedshina, K.A. Mit, N.A. Dolya, K.A. Abdullin, “The structure, photoluminescence, optical and magnetic properties of ZnO films doped with ferromagnetic impurities”, *Physica B*, 404 (2009) 4816-4819.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.307>.

[86] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, “Control of preferred orientation for ZnO x films: control of self-texture”, *J. Cryst. Growth* 130 (1993) 269-279.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90861-P](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90861-P)

[87] R. H. Bari, S. B. Patil and A. R. Bari, “Effect of molarity of precursor solution on physical, structural, microstructural and electrical properties of nanocrystalline ZnO thin films”, *Materials Technology* 28 (2013) 214-220.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000053>.

[88] G. Singh, S.B. Shrivastava, D. Jain, S. Pandya and V. Ganesan, “Effect of Molarity of Precursor Solution on Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Films”, *Defect and Diffusion Forum* 293 (2009) 99-105.

DOI: [10.4028/www.scientific.net/DDF.293.99](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.293.99)

[89] M. Saleem, L. Fang, H. B. Ruan, F. Wu, Q. L. Huang, C. L. Xu and C. Y. Kong; “Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by Sol-Gel method”, *International Journal of Physical Sciences* 23 (2012) 2971-2979.

DOI: [10.5897/IJPS12.219](https://doi.org/10.5897/IJPS12.219).

[90] E. F. Keskenler, S. Dogan, B. Diyarbakir, S. Duman, and B. Gürbulak, “Structural and optical properties of ZnO thin films by the spin coating Sol-Gel method”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 60 (2011) 66–70.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2551-3>

[91] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, *Phys. Status Solidi* 15 (1996) 627-637.

[DOI: 10.1002/pssb.19660150224](https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224)

[92] S. Mridha and D. Basak, “Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films”, *Materials Research Bulletin* 42(2007) 875–882.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.08.019](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.08.019)

[93] F. Zahedi, R.S. Dariani and S. M. Rozati, “Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: Effect of precursor concentration”, *Bull. Mater. Sci* 37 (2014) 433–439.

[DOI: https://doi.org/10.1007/s12034-014-0696-8](https://doi.org/10.1007/s12034-014-0696-8)

[94] XuJian-Ping, Shi Shao-Bo, Li Lan, Zhang Xiao-Song, Wang Ya-Xin and Chen Xi-Ming, “Effects of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films”, *CHIN. PHYS. LETT.* 27 (2010) 047803 (1-4).

[DOI: https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/4/047803](https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/4/047803)

[95] T.P. Rao, M.C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, “Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis”, *Phys. B. : Condensed Matter* 405 (2010) 2226 - 2231.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016)

[96] M.F. Malek, M.H. Mamat, M.Z. Musa ,Khusaimi, M.Z. Sahdan, A.B. Suriani , A. Ishak, I. Saurdi , S.A. Rahman , M. Rusop, “Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: Minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties”, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 575–588.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.036](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.036)

[97] M. Hannas, A. Manut, N. Hafizah, A. Rahman, A. BazilahRosli, M. Rusop, “Effect of annealing temperature on electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by sol gel method”, *RSM2013, Langkawi, Malaysia, IEEE Xplore preceding* (2013).

[DOI: 10.1109/RSM.2013.6706515.](https://doi.org/10.1109/RSM.2013.6706515)

[98] V. Fathollahi, M.M. Amini, “Sol–gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films”, *Mater. Lett.* 50 (2001) 235-239.

[DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00231-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00231-2)

[99] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang, “Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method”, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4543–4547.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.044](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.044)

[100] S.T. Guerra, M. de la, L. Olvera, A. Maldonado, L. Castaneda, “Chemically sprayed ZnO:F thin films deposited from diluted solutions: Effect of the time of aging on physical characteristics”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2346-2355.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.006](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.006)

[101] S.M. Rozati, S. Moradi, S. Golshahi, R. Martins, E. Fortunato, “Electrical, structural and optical properties of fluorine-doped zinc oxide thin films: Effect of the solution aging time”, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1279-1282.

[DOI:10.1016/j.tsf.2009.03.231.](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.231)

[102] Babar Shahzad, Yang Qi, “A systematic study of solution aging time impact on surface morphology of sol-gel derived ZnO thin films”, *Advanced Materials Research* 216 (2011) 271-277.

[DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.216.271](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.216.271)

[103] A.Maldonado a, S.Tirado-Guerra b, M.delaL.Olvera, “Chemically sprayed ZnO:(F, Zr) thin films: Effect of starting solution ageing time and substrate temperature on the physical properties” ,*Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 571–575.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpics.2008.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2008.12.009)

[104] S. Marouf , A. Beniaiche , H. Guessas , A.rAzizi, “Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Dip Coating Method”, *Materials Research.* 20 (2017) 88-95.

[DOI: http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0751](https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0751)

[105] G. El Hallani, N. Fazouan, A. Liba, and L. Laanab, in Proceedings of the 2nd Edition of International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'14), Ouarzazate, Morocco, October 17–19 (2014) 82–84.

DOI: [10.1109/IRSEC.2014.7059854](https://doi.org/10.1109/IRSEC.2014.7059854)

[106] V. Kumar, N. Singh, R.M. Mehra, A. Kapoor, L.P. Purohit, H.C. Swart, “Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method”, *Thin Solid Films* 539 (2013) 161–165.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.088>.

[107] Y.C. Lin, B.L. Wang, W.T. Yen, C.T. Ha, C. Peng, “Effect of process conditions on the optoelectronic characteristics of ZnO:Mo thin films prepared by pulsed direct current magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4928.

DOI: [10.1016/j.tsf.2010.03.007](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.007)

[108] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, and M. Zerdali, “Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films”, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 403(2008)3326-3330.

DOI: [10.1016/j.physb.2008.04.045](https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.045).

[109] R. Raji, K.G. Gopchandran, “ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing”, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2 (2017) 51-58.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.02.002>

[110] M. C. Jun, S. U. Park, and J. H. Koh, “Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films”, *Nanoscale. Res. Lett.* 7(2012)1-6.

DOI: [10.1186/1556-276X-7-639](https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-639).

[111] A. El Manouni, F. J. Manjòn, M. Mollar, B. Mari, R. Gómez, M. C. Lòpez, and J. R. Ramos Barrado, “Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis”, *Superlattices Microstruct.* 39 (2006) 185–192.

DOI: [10.1016/j.spmi.2005.08.041](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2005.08.041).

[112] B.J. Babu, S. Velumani, J. Arenas-Alatorre, A. Kassiba, J. Chavez, H. Park, S. Q. Hussain, J. Yi, and R. Asomoza, “Structural Properties Of Ultrasonically Sprayed Al-Doped ZnO (AZO) Thin Films: effect of zno buffer layer on azo”, *Journal of electronic materials*, 44 (2015) 699-705.

DOI: [10.1007/s11664-014-3541-3](https://doi.org/10.1007/s11664-014-3541-3).

[113] N. Srinatha, P. Raghu, H.M. Mahesh, B. Angadi, “Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies”, *Journal of Alloys and Compounds* 722 (2017) 888-895.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.182>.

[114] Z. Deng, C. Huang, J. Huang, M. Wang, H. He, H. Wang, and Y. Cao, “Effects of Al content on the properties of ZnO:Al films prepared by Al₂O₃ and ZnO co-sputtering”, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 21 (2010)1030–1035.

DOI: [10.1007/s10854-010-0084-0](https://doi.org/10.1007/s10854-010-0084-0).

[115] E. Burstein, “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb”, *Phys Rev* 93 (1954) 632–633.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.

[116] S. Salam, M. Islam, A. Akram, “Sol–gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells”, *Thin Solid Films*, 529 (2013) 242-247.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.079>.

[117] J. G. Lu, S. Fujit, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He, and B. H. Zhao, “Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films”, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 083705 (1-7).

DOI: [10.1063/1.2721374](https://doi.org/10.1063/1.2721374).

[118] L. Dghoughi, F. Ouachtari, M. Addou, B. Elidrissi, H. Erguig , A. Rmili, A. Bouaoud, “The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis”, *Physica B* 405 (2010) 2277–2282.

[DOI :10.1016/j.physb.2010.02.025.](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.025)

[119] ZQ. Xu, H.Deng, Y.Li, Q.H. Guo, Y.R.Li, “Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by sol gel method”, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 354–358.

[DOI :https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.014.](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.014)

[120] S. Y. Kuo , W. C. Chen , F. I. Lai , C. P. Cheng , H. C. Kuo , S. C. Wang , and W. F. Hsieh, “Effects Of Doping Concentration And Annealing Temperature On Properties Of Highly-Oriented Al-Doped ZnO Films”, *J. Cryst. Growth.* 287 (2006) 78–84.

[DOI :https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.047.](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.047)

[121] J. T-Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubum, J. N. Duenow, T. J. Coutts, S. B. Zhang, D. C. Look, and S. Limpijummong, “Compensation in Al-Doped ZnO by Al-Related Acceptor Complexes: Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Theory”, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 055502 (1-5).

[DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.055502.](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.055502)

[122] J. Wiff, Y. Kinemuchi, H. Kaga, C. Ito, and K. Watari, “Correlations between thermoelectric properties and effective mass caused by lattice distortion in Al-doped ZnO ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1413-1418.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.014.](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.014)

[123] F. A. Garces, N. Budini, R. R. Koropecski, and R. D. Arce, “Thickness Dependence of Crystalline Structure of Al-doped ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis” *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 551–560.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.108.](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.108)

[124] D. Fang, C. Li, N. Wang, P. Li, and P. Yao, “Structural and optical properties of Mg-doped ZnO thin films prepared by a modified Pechini method”, *Cryst. Res. Technol.* 48 (2013) 265–272.

[DOI: https://doi.org/10.1002/crat.201200437.](https://doi.org/10.1002/crat.201200437)

[125] V. P. Ahirwar, P. Misra, and G. Ahirwar, “A Study on Structural and Optical Properties of Mg_xZn_{1-x}O thin films using Pulsed Laser Deposition (PLD)”, *Res. J. Phys. Sci.* 1 (2013) 11–14.

[126] M. X. Qiu, Z. Z. Ye, H. P. He, Y. Z. Zhang, X. Q. Gu, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, “Effect of Mg content on structural, electrical, and optical properties of Li-doped Zn_{1-x}Mg_xO thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 182116 (1-3).

[DOI: https://doi.org/10.1063/1.2735555.](https://doi.org/10.1063/1.2735555)

[127] L. Znaidi, T. Touam , D.Vrel, N. Souded , S. B. Yahia, O. Brinza, A. Fischer and A. Boudrioua, “AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics”, *Coatings* 3(2013) 126-139.

[DOI:10.3390/coatings3030126.](https://doi.org/10.3390/coatings3030126)

[128] B. C. Mohanty , Y. H. Jo , D. H. Yeon , I. J. Choi , and Y. S. Cho , “Stress-induced anomalous shift of optical band gap in ZnO:Al thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 062103 (1-3).

[DOI: https://doi.org/10.1063/1.3202399.](https://doi.org/10.1063/1.3202399)

[129] J. Aranovich , A. Ortiz , and R. H. Bube , “Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications”, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 994-1003.

[DOI: https://doi.org/10.1116/1.570167.](https://doi.org/10.1116/1.570167)

[130] M. Khuili , N. Fazouan , H. Abou El Makarim , and E. H. Atmani , “Study of properties of (Mg, Al)-codoped ZnO with GGA and mBJ approximations”, *Phys. Lett. A* 380 (2016) 2881–2887.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.06.034.](https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.06.034)

[131] M. Khuili , N. Fazouan , H. Abou El Makarim , G. El Hallani , and E. H. Atmani , “Comparative first principles study of ZnO doped with group III elements”, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 368–375.

[DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.294.](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.294)

[132] M.N.H. Mia, M.F. Pervez, M. Khalid Hossain, M. Reefaz Rahman, M. Jalal Uddin, M.A. Al Mashud, H.K. Ghosh , MahbubulHoq, “Influence of Mg content on tailoring optical band gap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method”, *Results in physics* 7 (2017) 2683-2691.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.047>.

[133] M. Rouchdi, E. Salmani, B. Fares, N. Hassanain, A. Mzerd, “Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study”, Results in physics 7 (2017) 620-627.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.023>.

[134] Zhao-Hui Li, Eou-Sik Cho, Sang Jik Kwon, “Mg-doped ZnO thin films deposited by the atomic layer chemical vapor deposition for the buffer layer of CIGS solar cell”, Applied Surface Science 314 (2014) 97–103.

DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.136>.

[135] T.S. Moss, “The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide”, Proc. Phys. Soc. B. 67 (1954) 775-782.

DOI : <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>.

[136] C. Manoharan, G. Pavithra, S. Dhanapandian, P. Dhamodaran, B. Shanthi, “Properties of spray pyrolysed ZnO:Sn thin films and their Antibacterial activity”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 141 (2015) 292-299.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.051>.

[137] R.K. Mishra, A. Kushwaha, P.P. Sahay, “Cr-induced modifications in the structural, photoluminescence and acetone- sensing behaviour of hydrothermally synthesised SnO₂ nanoparticles”, Journal of Experimental Nanoscience, 10 (2015) 1042 (1-14).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2014.952685>.

[138] V. Ganesh, I.S. Yahia, S. AlFaify, Mohd. Shkir, “Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications”, 100 (2017) 115-125.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.09.022>.

[139] V. Shelke, B. K. Sonawane, M. P. Bhole, D. S. Pati, “Electrical and optical properties of transparent conducting tin doped ZnO thin films”, J Mater Sci: Mater Electron 23 (2012) 451–456.

DOI: [10.1007/s10854-011-0462-2](https://doi.org/10.1007/s10854-011-0462-2).

[140] R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 1984-1990.

DOI: [10.1021/jp002525j](https://doi.org/10.1021/jp002525j).

[141] H. Benelmadjat , B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais “Fabrication and characterization of pure and Sn/Sb-doped ZnO thin films deposited by sol–gel method”, Optics & Laser Technology 41 (2009) 630–633.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2008.09.011>.

[142] S. Ilıcan, M. Caglar, Y. Caglar, “Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films”, Applied Surface Science 256 (2010) 7204-7210.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.052>.

[143] K. Vanheusden, W. Warren, C. Seager, D. Tallant, and J. Voigt, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, Journal of Applied Physics 79 (1996) 7983.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.362349>.

[144] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B, 199 (2003) 286.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01425-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01425-8).

[145] J. Lim, K. Shin, H.W. Kim, C. Lee, Photoluminescence Studies of ZnO thin films grown by atomic layer epitaxy, Journal of Luminescence 109 (2004) 181.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.02.006>.

[146] G. Haacke. “New figure of merit for transparent conductors”. J. Appl. Phys. 47 (1976) 4086–4089.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323240>.

[147] D. Fang, P. Yao, H. Li, “Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of Mg–Al co-doped ZnO thin films prepared via sol–gel method”, Ceramics International (2014) 40 5873–5880.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.030>.

[148] P. Kumar, A. Singh, D. Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, “Structural and optical properties of sol-gel processed ZnCdMgO nanostructured films as transparent conductor”, *Advanced Materials Letters* (2014) 5 587-592.

DOI: [10.5185/amlett.2014.6586](https://doi.org/10.5185/amlett.2014.6586).

[149] A. Elhamidi, A. Elhichou, K. Meziane, and A. Almaggoussi, “Investigation of (Mg-Al) Co-doped Zinc Oxide Thin Films for Photovoltaic Harvesting Energy Devices”, *Proceedings of the 3rd Edition of International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC’15)*, IEEE Conference Publications, Marrakech, Morocco, December 10–13, (2015) 1–4.

DOI: [10.1109/IRSEC.2015.7454999](https://doi.org/10.1109/IRSEC.2015.7454999)

[150] Libing Duann, Xiaoru Zhao, Yajun Wang, Wangchang Geng, Fuli, “Zhang Structural and optical properties of (Mg,Al)-codoped ZnO nanoparticles synthesized by the autocombustion method”, *Ceramics International* 41 (2015) 6373–6380.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.073>.

[151] M. Lee, M.C. Huang, D. Legrand, G. Lerondel, J.C. Lin, “Structure and characterization of Sn, Al co-doped zinc oxide thin films prepared by sol–gel dip-coating processe”, *Thin Solid Films* 570 (2014) 516-526.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.051>.

[152] T.V. Vimalkumar, N. Poornima, K.B. Jinesh, C. SudhaKantha, K.P. Vijayakumar, “On single doping and co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterization”, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8334–8340.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.118>