



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



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physique Appliquée

THÈSE

Présentée par

JANNANE Tariq

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Physique

Spécialité : Matériaux et Energie

Réalisation et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc type-P : Étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

Soutenue le 21/05/2022 devant la commission d'examen:

Pr. Mabrouki Mustapha	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Président
Pr. Nouneh Khalid	Professeur, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra, Maroc.	Rapporteur
Pr. Essaleh Lahcen	Professeur, Université Cadi Ayyad, F.S.T. Marrakech, Maroc.	Rapporteur
Pr. Rahmani Khalid	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, Faculté Polydisciplinaire de Béni Mellal, Maroc.	Rapporteur
Pr. Atmani El houssine	Professeur, Université Hassan II, F.S.T. Mohammedia, Maroc.	Examineur
Pr. Almaggoussi Abdelmajid	Professeur, Université Cadi Ayyad, F.S.T. Marrakech, Maroc.	Examineur
Pr. Fazouan Nejma	Professeur, Université Hassan II, F.S.T. Mohammedia, Maroc.	Co-Directeur de Thèse
Pr. Liba Ahmed	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Directeur de Thèse

Remerciements

Le présent travail de thèse a été effectué au sein du **Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM)** à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force, la volonté et la patience pour réaliser ce présent travail de recherche dans des meilleures circonstances et en bon état.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse Professeur **Ahmed Liba** qui a dirigé l'ensemble de ce travail, pour toutes ses orientations et ses précieux conseils, pour sa patience et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.

Je tiens à remercier chaleureusement ma co-encadrante Professeur **Nejma Fazouan**, pour m'avoir fait profiter de ses nombreuses connaissances, pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eues et tous ses conseils et remarques.

J'adresse mes plus sincères remerciements au professeur **Mr. Mabrouki Mustapha** de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement les Professeurs : **Mr. Khalid Rahmani** de la Faculté polydisciplinaire de Béni Mellal, **Mr. Khalid Nouneh** de la Faculté des sciences de Kénitra et **Mr. Lahcen Essaleh** de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, pour avoir accepté de juger et rapporter ce travail de thèse.

Mes plus sincères remerciements aux Professeurs **Mr. Atmani El houssine** de la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, et **Mr. Almagoussi Abdelmajid** de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, pour avoir accepté d'examiner mon rapport et participer au jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux Professeurs **Mr. Almagoussi Abdelmajid** et **Mr. Ahmed El Hichou** de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, qui m'ont accueilli dans leur Laboratoire Groupe d'Étude des Matériaux Optoélectroniques (G.E.M.O) et qui m'ont aidé à réaliser les mesures d'Effet Hall. Je les remercie pour l'aide précieuse qu'ils

m'ont apporté tout le long de ce travail à travers leur soutien permanent et pour le partage de leurs connaissances scientifiques. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également le Professeur **Lahcen Essaleh** qui m'a accueilli dans le laboratoire de matière condensée et nanostructures (LMCN) et qui a dirigé l'ensemble de l'étude par spectroscopie d'impédance.

Je remercie vivement Mademoiselle **Samira Amhil** pour son suivi au quotidien et pour sa participation efficace à la réalisation et l'interprétation des mesures de spectroscopie d'impédance.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur **Abdellatif Essoumhi** de la Faculté polydisciplinaire de Béni Mellal, pour sa contribution aux mesures (ATD-ATG) et pour son aide très précieux.

Je tiens à remercier tous mes amis et mes collègues, qui m'ont permis de bénéficier de moments formidables. Je les remercie tous pour leurs encouragements et leur soutien.

Je conclurai ces remerciements avec une pensée toute particulière pour ma famille, mes chers parents (**Lalla Fouzia Zaribi** et **Sidi Mohammed Jannane**) qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que ma précieuse tante (**Lalla Halima Khalloufi**) et ma chère sœur (**Lalla Youssra Jannane**) pour leur support permanent et indéfectible. À eux, je dédie ce mémoire.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons développé un nouveau protocole permettant une réduction efficace de l'auto-compensation pour synthétiser des couches minces de ZnO de type p de propriétés électriques stables, par la méthode Sol-Gel associée à la technique Spin-coating. Ce protocole est basé sur l'utilisation du précurseur minérale Nitrate de Zinc, et l'ajout d'Acide Acétique. Les analyses thermiques (ATD-ATG), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-visible ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches synthétisées. La DRX a montré que tous les échantillons sont bien cristallisés avec une orientation prédominante selon la direction (002). L'analyse morphologique nous a montré que les couches sont homogènes et denses avec des surfaces assez lisses. L'analyse de la composition chimique a montré que la quantité massique d'oxygène dans les échantillons augmente, lorsque la concentration en nitrates de zinc augmente, cela a été attribué à une réduction des lacunes d'oxygène lorsque l'acide acétique est ajouté. Les films élaborés présentent une transmittance optique nettement élevée dans le domaine du visible de l'ordre de 90%, et aussi une augmentation de l'énergie de gap E_g a été notée, cet élargissement de la bande interdite s'explique par l'amélioration de la stœchiométrie des films, justifiée par l'augmentation de la teneur en oxygène. Les mesures de l'effet Hall à température ambiante ont montré une diminution de la concentration d'électrons dans la matrice de ZnO au fur et à mesure que la concentration de nitrate augmente, un changement de conductivité du type n au type p se produit pour des concentrations en nitrate de zinc dépassant 0,3M. Cette transition du type de la conductivité dans les films ZnO a été liée à une augmentation significative de la teneur en oxygène comme confirmé par l'analyse quantitative EDX lors de la croissance des films. Ce résultat implique que nous avons réussi à réduire considérablement l'effet de l'auto-compensation dans les couches minces de ZnO. Une étude approfondie des propriétés électriques et diélectriques par la méthode de spectroscopie d'impédance a été menée sur des films de ZnO type N, ZnO type P et la jonction PN. Les caractéristiques de l'impédance ont montré la prédominance de la contribution des grains dans la conductivité électrique de ces structures, et un temps de relaxation diélectrique largement inférieure pour la jonction PN. De plus, nous avons procédé au dopage extrinsèque des films de ZnO en utilisant le précurseur d'acétate d'ammonium comme source dopante, et comme surfactant qui permet d'améliorer l'adhésion de la solution de dépôt sur le substrat de verre, nous avons réussi à élaborer des couches minces d'oxyde de zinc bien cristallisées, fortement transparentes, stables, reproductibles, et de conductivité type p. Aussi, nous avons de même synthétisé des homo-jonctions transparentes à base d'oxyde de zinc [p-ZnO / n-ZnO] qui ont montrées un comportement redresseur, confirmant ainsi que les films ZnO élaborés présentent une conductivité stable de type P.

Mots clés : Nitrate de zinc, Acide acétique, ZnO de conductivité type p, Auto-compensation, dopage azote, Effet Hall, Spectroscopie d'impédance, Homo-jonction.

Table des Matières :

Remerciements	i
Résumé :	iii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Propriétés générales sur l'oxyde de zinc ZnO	11
I-1. Introduction	12
I-2. Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	12
I-3. Généralités sur les propriétés d'oxyde de zinc (ZnO).....	13
I-3-1 Propriétés structurales de ZnO.....	14
I-3-2 Propriétés électroniques de ZnO	16
I-3-3 Propriétés optiques de ZnO.....	18
I-3-4 Propriétés électriques de ZnO	19
I-4. Dopage et défauts dans l'oxyde de zinc.....	19
I-4-1 Dopage extrinsèques avec les métaux des groupes 1 et 11.....	22
I-4-2 Dopage a l'azote et substitution des sites d'oxygène.....	22
I-5. Croissance du ZnO type-p	23
I-6. Synthese de p-ZnO:N par voie chimique (Etat d'art)	24
I-7. Applications de l'oxyde de zinc.....	25
I-8. Conclusion	33
CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc ...	34
II-1. Introduction.....	35
II-2. Méthodes d'élaboration des couches minces d'Oxyde de Zinc	35
II-3. Méthode Sol-Gel.....	36
II-3-1 Historique de la technique Sol-Gel.....	36
II-3-2 Principe de la méthode Sol-Gel.....	37
a) Principaux états de la transition sol-gel.....	38
b) Mécanisme réactionnel.....	41
c) Mécanisme de croissance d'une couche mince	42
d) Inconvénients et limites.....	43
II-4. Méthodes de caractérisation	44
II-4-1 Analyse thermogravimétrique (ATG) Analyse thermique différentielle (ATD).....	44
II-4-2 Diffraction des rayons X	45
II-4-3 Etude de la morphologie de surface	48
a) Microscopie électronique à balayage (MEB)	48

b)	Microscopie à force atomique (AFM)	49
II-4-4	Spectrophotométrie UV-Visible	50
II-4-5	Mesures électriques	52
a)	Caractérisation courant-tension quatre pointes.....	52
b)	Mesures d'Effet Hall	54
c)	Mesures de spectroscopie d'impédance	56
II-5.	Conclusion	61
CHAPITRE III : Procédés d'élaboration des couches minces de ZnO		62
III-1.	Introduction.....	63
III-2.	Procédé expérimental d'élaboration des couches minces de ZnO à base du précurseur nitrate de zinc	63
III-2-1	Préparation Sol-Gel	64
III-2-2	Partie de dépôt.....	66
a)	Préparation des substrats	66
b)	Dépôt et traitement thermique	66
III-2-3	Analyse thermique différentielle et Analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)	67
III-2-4	Validation du protocole Sol-Gel.....	69
III-3.	Procédé expérimental de la réalisation des couches minces de ZnO a base du précurseur acétate de zinc	70
III-4.	Conclusion	75
CHAPITRE IV : Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO		76
IV-1.	Introduction.....	77
IV-2.	Propriétés structurales.....	77
IV-2-1	Diffraction des rayons X (DRX)	77
IV-2-2	Détermination de la taille des cristallites et les paramètres de maille (a et c)	78
IV-3.	Propriétés morphologiques	82
IV-3-1	Microscope à force atomique (AFM)	82
IV-3-2	Microscope électronique à balayage (MEB)	85
IV-3-3	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	88
IV-4.	Propriétés optiques.....	90
IV-5.	Propriétés électriques	97
IV-6.	Conclusion	110
CHAPITRE V : Caractérisation par spectroscopie d'impédance des couches minces de ZnO		112
V-1.	Introduction.....	113
V-2.	Mesure et représentation graphique de l'impédance complexe Z^* et identification du circuit électrique équivalent.....	114
V-2-1	Généralités sur l'analyse graphique de l'impédance complexe	114

V-2-2	Définition du CPE (élément à phase constante)	121
V-2-3	Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE.....	122
V-3.	Circuits électriques équivalents et détermination des paramètres électriques propres des échantillons caractérisés	123
V-4.	Mécanismes de relaxation diélectrique	125
V-4-1	Temps de relaxation τ	129
V-5.	Calcul de l'énergie de relaxation E_{Relax} et l'énergie de conduction associées aux grains $E_{Cond,grain}$	131
a)	Energie de relaxation	134
b)	Energie de conduction	135
V-6.	Etude de la conductivité électrique	135
V-6-1	Calcul de l'énergie de conduction (où d'activation)	139
V-6-2	Etude de l'exposant s en fonction de la température	141
a)-	Modèle de mécanique quantique à effet tunnel (QMT)	141
b)-	Modèle de sauts corrélés à travers une barrière de potentiel (CBH)	142
c)-	Modèle de conduction de grand polaron par effet tunnel (OLPT)	142
d)-	Modèle de conduction de petit Polaron par effet tunnel (NSPT)	142
V-6-3	Définition des Polarons	144
V-7.	Conclusion	145
CHAPITRE VI : Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées Azote		
Azote		
VI-1.	Introduction.....	147
VI-2.	Protocole d'élaboration des films ZnO dopés Acétate d'Ammonium	147
VI-3.	Propriétés structurales (Diffraction des rayons X).....	152
VI-4.	Propriétés morphologiques	154
VI-4-1	Microscope électronique à balayage (MEB)	154
VI-4-2	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	156
VI-5.	Propriétés optiques.....	157
VI-6.	Propriétés électriques	160
VI-6-1	Mesures d'Effet Hall	160
VI-6-2	Réalisation de l'homo-jonction p-ZnO / n-ZnO	162
VI-7.	Conclusion	165
CONCLUSION GENERALE		
Références		

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dix dernières années, nous avons assisté à une évolution concrète dans la recherche sur l'élaboration et l'intégration des couches minces des matériaux transparents conducteurs tels que : ITO, TiO₂, SnO₂, ZnO,..., en raison de leur grande énergie de gap, leur haute transparence optique dans la gamme du visible, proche à celle du verre et leur bonne conductivité électrique. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau beaucoup plus prometteur pour réaliser une grande variété de dispositifs plus performants en électronique et optoélectronique vue ses meilleures propriétés intrinsèques : un gap direct, une énergie de gap élevée (3,37 eV à 300°k) et une énergie excitonique élevée (60 meV). Le matériau ZnO en couches minces présente naturellement une conduction intrinsèque de type n en raison de la forte présence dans son réseau des lacunes d'oxygène (V_O) et du zinc en sites interstitiels (Zn_i) qui agissent comme donneurs potentiels d'électrons.

En revanche, il a été prouvé qu'il est trop difficile d'obtenir des films minces stables de ZnO de type P et cela constitue le défi majeur qui doit être surmonté pour la réalisation des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement basées sur le ZnO dopé type p. Les difficultés d'élaboration des couches de ZnO de conductivité p sont liées principalement à :

- L'auto-compensation des accepteurs par des défauts natifs de ZnO (V_O et Zn_i). Ces défauts sont de type n et ont des énergies de formation faibles [1,2].
- Les dopants de type p tels que le lithium et l'azote dans ZnO ont une limite de solubilité faible qui rend insuffisant la concentration d'accepteurs permettant d'obtenir une conductivité de type p [3].
- La génération de niveaux profonds par la majorité de dopants potentiellement accepteurs tels que les éléments du groupe V (P, As, Sb,...) et les éléments alcalins (Li, Na,...).
- L'instabilité du dopage type p qui se manifeste par une courte durée de vie de ce type de dopage qui se transforme rapidement en un dopage de type n [4].

Expérimentalement, de nombreux travaux ont été reporté autour de l'élaboration des couches minces de ZnO dopé p. Malheureusement dans de nombreux cas les résultats semblent différents et parfois controversés et malgré la publication de résultats très encourageants sur l'obtention d'une conduction de type P [5], il existe encore trop de contraintes concernant la stabilité thermique et sous polarisation électrique du matériau ZnO type P, ce qui limite son utilisation dans plusieurs champs industriels. Théoriquement, il est possible de créer des

niveaux accepteurs dans la bande interdite de ZnO. Dans cet objectif, des méthodes ont été conçues et adoptées pour étudier cette possibilité. On cite par exemple celle de T. Yamamoto et H.K. Yoshida [6] qui ont développé une méthode de codopage basée sur la formation des complexes ADA (Accepteur-Donneur-Accepteur). Dans un rapport A:D de 2:1, leurs résultats ont montré des configurations plus stables avec un caractère de semi-conducteur de type p.

La réussite de l'élaboration du matériau ZnO type P stable conduira certainement à la réalisation de l'homojonction PN à base de ZnO sur substrats conducteurs ou transparents, ce qui constituera l'émergence de nouvelles applications, notamment dans les dispositifs d'affichage et de traitement d'image, en électronique de puissance qui utilise des composants supportant la haute température et les forts champs électriques inverses de polarisation, d'une part, et d'autres part en optoélectronique, comme les LED(s) et les Lasers UV.

Ce travail de thèse de doctorat s'inscrit dans cette optique et a pour finalité l'obtention par la technique sol gel, des couches minces de ZnO type P stables et contrôlables. Il repose sur l'idée de réduire la densité des défauts natifs (V_O et Zn_i) avant l'introduction du dopant en choisissant un protocole d'élaboration adéquat utilisant un précurseur minéral de Zn au lieu d'un précurseur organique et un vecteur dopant qui est l'azote (N).

Notre rapport de thèse est axé sur six chapitres complémentaires.

Dans le premier chapitre, nous exposerons un état de l'art sur le matériau ZnO et les travaux de dopage réalisés sur ce matériau durant la dernière décennie en soulignant les contraintes expérimentales pour l'obtention d'une conduction stable de type p et terminerons par donner quelques domaines d'applications de ce matériau.

Dans le second chapitre, nous présenterons les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au niveau laboratoire et industriel pour l'investigation des propriétés structurales, optiques et électriques de ce matériau.

Le troisième chapitre rapportera en détail le protocole expérimental que nous avons suivi pour élaborer nos films ZnO type P, ainsi que l'homojonction PN à base de ZnO.

L'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur discussion et interprétation seront exposés dans les chapitres qui restent. Les résultats obtenus sur la caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique de ZnO élaboré en utilisant le précurseur nitrate de zinc ainsi que ceux de l'homojonction (P-ZnO)/(N-ZnO) seront discutés et interprétés dans le chapitre 4. La

caractérisation par la spectroscopie d'impédance des films élaborés sera abordée dans le chapitre 5 et finalement le chapitre 6 sera consacré au dopage de ZnO par l'azote.

Nous terminerons notre rapport par une conclusion générale résumant les points forts de notre travail et les perspectives envisagées en vue de continuer ce travail de recherche.

Liste des Tableaux :

Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Würtzite

Tableau I.2 : Propriétés des atomes de l'oxygène et du zinc

Tableau I.3 : Caractérisation cristallographiques principales de ZnO

Tableau I.4 : Electronégativité ainsi que les rayons ioniques des atomes d'oxygène et d'azote en coordinence tétraédrique

Tableau I.5 : Propriétés de ZnO et GaN

Tableau I.6 : Performances de différents types de cellules et sous modules solaires

Tableau III. 1 : Programme de déposition

Tableau III.2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces ZnO

Tableau IV.1 : Angle de diffraction, largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et taille des cristallites pour des couches minces de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

Tableau IV.2 : Distance inter-réticulaire et paramètres de maille calculés à partir des spectres DRX pour les échantillons de ZnO élaborés à différentes concentrations de nitrate de zinc

Tableau IV.3 : Contrainte axiale (ϵ), contrainte résiduelle (σ), désordre dans les films et densité de dislocation (δ) calculés à partir des spectres DRX pour les échantillons de ZnO élaborés à différentes concentrations de nitrate de zinc

Tableau IV.4 : Epaisseurs et énergies de gap des films de ZnO pour différentes concentrations de nitrate de zinc

Tableau IV.5 : Résistivité ρ , mobilité μ , concentration des porteurs de charges (n,p) et constante de Hall mesurées pour chaque concentration du précurseur de nitrate de zinc

Tableau V.1 : Les valeurs de capacité ainsi que leurs contributions correspondantes

Tableau V.2 : Paramètres du circuit équivalent d'une couche mince de ZnO type N pour différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C)

Tableau V.3 : Paramètres du circuit équivalent d'une couche mince de ZnO type P pour différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C)

Tableau V.4 : Paramètres du circuit équivalent d'une homo-jonction à base ZnO pour différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C)

Tableau V.5 : Fréquences de relaxation relatives aux trois échantillons caractérisés, pour différentes températures

Tableau V.6 : Temps de relaxations relatives aux trois échantillons caractérisés, pour différentes températures

Tableau V.7 : Energie de relaxation correspondante à un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Tableau V.8 : Energie de conduction correspondante à un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Tableau V. 9 : Paramètres ajustables σ_{dc} , A et s dans le modèle de Jonscher pour l'échantillon de ZnO type N

Tableau V. 10 : Paramètres ajustables σ_{dc} , A et s dans le modèle de Jonscher pour l'échantillon de ZnO type P

Tableau V. 11 : Paramètres ajustables σ_{dc} , A et s dans le modèle de Jonscher pour l'homo-jonction de ZnO

Tableau V. 12 : Energie de conduction correspondante à un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Tableau VI. 1 : Paramètres structuraux ($2\theta_{(002)}$, β , D, d_{002} , c) établis pour différents rapports molaires d'acétate d'ammonium (0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2)

Tableau VI. 2 : Paramètres structuraux (ϵ , σ et δ) calculés à partir des spectres DRX pour les films de ZnO élaborés à différents rapports molaires d'acétate d'ammonium

Tableau VI. 3 : Epaisseurs et énergies de gap des films de ZnO pour différents rapports molaires en acétate d'ammonium

Tableau VI. 4 : Concentration des porteurs de charges (n,p), mobilité (μ) et résistivité (ρ), pour chaque rapport molaire d'acétate d'ammonium

Liste des Figures :

Figure I.1 : Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année depuis 1920

Figure I.2 : Oxyde de Zinc (ZnO) sous forme naturelle (a) et provenant de Synthèse (b) et (c).

Figure I.3 : Structure Würtzite de l'oxyde de zinc

Figure I.4 : Diagramme de bande d'énergie de ZnO

Figure I.5 : Diagramme de structure de bande pour ZnO

Figure I.6 : Spectre de transmission, de réflexion, et d'absorption pour ZnO

Figure I.7 : Localisation des principaux défauts intrinsèques dans ZnO

Figure I.8 : Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO

Figure I.9 : Réduction des dislocations sur le GaN par l'introduction de ZnO

Figure I.10 : Exemple de capteur du monoxyde de carbone CO basé sur une couche mince de ZnO

Figure I.11 : Caractéristique courant-tension d'une varistance à base d'oxyde de zinc

Figure I.12 : Coupe d'une cellule solaire

Figure I.13 : Effet de la rugosité de surface sur l'absorption de la lumière

Figure II.1 : Présentation des méthodes de dépôt des couches minces

Figure II.2 : Principaux états de de la transition sol-gel

Figure II.3 : Principales étapes pour la synthèse d'un matériau par voie sol-gel

Figure II.4 : Principe de Spin-coating

Figure II.5 : Mécanisme de croissance d'une couche mince via la méthode sol-gel

Figure II.6 : Schéma du dispositif d'analyse thermique ATD-ATG couplé

Figure II.7 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X

Figure II.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans atomiques

Figure II.9 : Dessin schématique d'un microscope électronique à balayage typique (MEB) ; et schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors d'irradiation

Figure II.10 : Schéma récapitulatif d'un microscope à force atomique

Figure II.11 : Schéma de la sphère d'intégration utilisée pour mesurer la transmission et la réflexion totale d'une couche mince

Figure II.12 : Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées

Figure II.13 : Schéma descriptif de l'expérience de Hall

Figure II.14 : Disposition des contacts utilisés pour les mesures d'effet Hall

Figure II.15 : Variation de la tension sinusoïdale $V(t)$ appliquée à l'échantillon à une seule fréquence et la réponse en courant $I(t)$

Figure II.16 : Schéma du dispositif de mesure de l'impédance complexe. (1) système d'acquisition des données. (2) Impédance-mètre. (3) Four programmable. (4) Afficheur de température

Figure II.17 : Représentation de Nyquist (a) d'un circuit RC parallèle (b)

Figure II.18 : Représentation dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'impédance d'un circuit $R//C - R//C$. La figure (a) représente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Les figures (b) et (c) montre l'évolution de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence

Figure III.1 : Matériel Spin-coating (A) : Bâti de dépôt. (B) : Boitier de contrôle. (C) : Système informatique

Figure III.2 : Montage du chauffage à reflux

Figure III.3 : Thermogramme ATD-ATG pour la solution de dépôt à base du précurseur du nitrate de zinc

Figure III.4 : Diagramme DRX de la poudre de ZnO synthétisée à base du précurseur Nitrate de Zinc

Figure III.5 : Thermogramme ATD-ATG pour la solution de dépôt à base du précurseur d'acétate de zinc

Figure III.6 : L'organigramme montrant la procédure expérimentale de préparation des couches minces de ZnO à base du précurseur Nitrate de Zinc

Figure III.7 : L'organigramme montrant la procédure expérimentale de préparation des couches minces de ZnO à base du précurseur Acétate de Zinc

Figure IV.1 : Spectres de diffraction RX des couches minces de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

Figure IV.2 : Evolution de la taille des grains avec la concentration du nitrate de zinc

Figure IV.3 : Evolution de la densité de dislocation en fonction de la concentration du nitrate de zinc

Figure IV.4 : Les images de morphologie de surface bidimensionnelle et tridimensionnelle des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc

Figure IV.5 : Evolution de la rugosité moyenne quadratique de surface (RMS) en fonction de la concentration du nitrate de zinc

Figure IV.6 : Images MEB ainsi que les diagrammes de distribution granulométrique pour des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc

Figure IV.7 : Analyses EDS qualitatives et quantitatives des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc

Figure IV.8 : Spectre de transmission des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations de nitrate de zinc ainsi que leurs coefficients d'absorption

Figure IV.9 : Images de trois échantillons à éclairage ambiant (à gauche) et sous éclairage d'une lampe UV de longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$ (à droite)

Figure IV.10 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films de ZnO déposés à différentes concentrations de nitrate de zinc

Figure IV.11 : Evolution de de l'épaisseur et de l'énergie de gap en fonction de la concentration de nitrate de zinc

Figure IV.12 : Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de ZnO

Figure IV.13 : Différentielle de la transmission par rapport à la longueur d'onde en fonction de l'énergie ($dT/d\lambda$) = $f(E)$ pour des films de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

Figure IV.14 : Évolutions de la résistivité, mobilité et densité des porteurs de charges en fonction de la concentration de nitrate de zinc

Figure IV.15 : Caractéristiques I(V) pour des films de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

Figure IV.16 : Structure schématique de l'homojonction [p-ZnO / n-ZnO] synthétisée purement par la voie Sol-Gel associé à la technique de revêtement Spin Coating

Figure IV.17 : Caractéristiques I(V) des contacts métalliques de la laque d'argent déposés sur les films de n-ZnO et p-ZnO avant la réalisation de l'homojonction

Figure IV.18 : Spectre de transmission de l'homo-jonction de ZnO

Figure IV.19 : Caractéristiques I(V) de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO]

Figure IV.20 : Courbe de $[dV/d(\ln I)]$ en fonction de I pour la jonction [p-ZnO / n-ZnO]

Figure IV.21 : Courbe de H(I) en fonction de I pour l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO]

Figure IV.22 : Graphique double logarithmique $\text{Log}(V)$ en fonction de $\text{Log}(I)$

Figure V.1 : Représentation des spectres d'impédance pour un modèle de circuit électrique équivalent constitué de trois circuits RC en parallèles montés en série correspondant respectivement à trois contributions (grains, joints de grains et électrodes de mesure)

Figure V.2 : Diagramme de Nyquist pour une couche mince de ZnO type N caractérisée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C). La courbe en trait continu et rouge représente le fit des données via le logiciel de modélisation Zview

Figure V.3 : Diagramme de Nyquist pour une couche mince de ZnO type P caractérisée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C). La courbe en trait continu et rouge représente le fit des données via le logiciel de modélisation Zview

Figure V.4 : Diagramme de Nyquist pour une homo-jonction d'oxyde de zinc caractérisée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C). La courbe en trait continu et rouge représente le fit des données via le logiciel de modélisation Zview

Figure V.5 : Schéma du circuit électrique équivalent pour les trois échantillons de ZnO caractérisés

Figure V.6 : Représentation dans le plan de Nyquist d'un circuit $R||CPE$ monté en parallèle

Figure V.7 : Modèle de conduction dans les des couches minces de ZnO où chaque grain (G) est modélisé avec un circuit $(R||CPE)$ en parallèle

Figure V.8 : Variation de la partie réelle Z' en fonction de la fréquence à différentes températures (400°C, 450°C et 500°C), pour une couche mince de ZnO type N, une couche mince de ZnO type P et une homo-jonction à base ZnO

Figure V.9 : Evolution de la partie imaginaire Z'' en fonction de la fréquence à différentes températures, pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base ZnO

Figure V.10 : Evolution du temps de relaxation expérimental en fonction de la température pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Figure V.11 : Evolution du temps de relaxation (circuit équivalent) en fonction de la température pour une couche mince de ZnO type N, une couche mince de ZnO type P et une homo-jonction à base ZnO

Figure V.12 : Variation de $(\ln(\tau))$ en fonction de $(1/T)$ pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Figure V.13 : Variation de $(\ln(R_{\text{grain}}))$ en fonction de $(1/T)$ pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Figure V.14 : Formation de dipôle au niveau des joints de grains

Figure V.15 : La conductivité électrique totale en fonction de la fréquence angulaire lorsque la température varie de 300°C jusqu'à 500°C pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base ZnO

Figure V.16 : Variation de $(\ln \sigma_{\text{dc}})$ en fonction de $(1/T)$ pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Figure V.17 : Schéma représentatif du mécanisme de conduction en présence de la bande d'impuretés.

Figure V.18 : Une représentation schématique des puits de Coulomb, selon le modèle (CBH)

Figure V.19 : Variation de l'exposant "s" en fonction de la température pour un film de ZnO type N (Noir), film de ZnO type P (Rouge) et une homo-jonction à base de ZnO (Bleu)

Figure V.20 : Schéma descriptif d'un polaron dans une structure hexagonale

Figure VI.1 : L'organigramme montrant la procédure expérimentale de préparation des couches minces de ZnO dopées avec l'acétate d'ammonium

Figure VI.2 : Vitesse d'étalement des solutions de dépôt sur verre nu et couche tampon

Figure VI.3 : Spectres de DRX des couches minces de ZnO à différents rapports molaires d'acétate d'ammonium (0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2)

Figure VI.4 : Images de morphologie de surface des films minces de ZnO déposés à différents rapports molaires en acétate d'ammonium

Figure VI.5 : Analyses EDS qualitatives et quantitatives des films minces de ZnO dopés Azote à différents rapports molaires en acétate d'ammonium

Figure VI.6 : Spectre de transmission des couches minces de ZnO déposées à différents rapports molaires en acétate d'ammonium ainsi que leurs coefficients d'absorption

Figure VI.7 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films de ZnO déposés à différents rapports molaires en acétate d'ammonium

Figure VI.8 : Evolution de de l'épaisseur et de l'énergie de gap en fonction du rapport molaire d'acétate d'ammonium

Figure VI.9 : Évolutions de la résistivité, mobilité et densité des porteurs de charges en fonction du rapport molaire en acétate d'ammonium

Figure VI.10 : Spectre de transmission de l'homo-jonction de ZnO

Figure VI.11 : Structure schématique de l'homojonction [p-ZnO / n-ZnO]

Figure VI.12 : Caractéristiques I(V) des contacts métalliques (Ag / n-ZnO) et (Ag / p-ZnO) déposés sur les films

Figure VI.13 : Caractéristiques I(V) de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO]

CHAPITRE I : Propriétés générales sur l'oxyde de zinc ZnO

I-1. INTRODUCTION :

Ce chapitre introductif se propose d'établir un bilan sur l'état de l'art sur l'oxyde de zinc (ZnO). Dans une première partie, nous nous intéresserons à ses propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques qui lui confèrent des capacités remarquables pour des applications très diversifiées. Dans une deuxième partie de ce chapitre nous aborderons le dopage de ZnO par différents éléments pour obtenir aussi bien une conductivité de type n ou de type p, et nous terminerons ce chapitre par évoquer les différents domaines d'application de ZnO.

I-2. GENERALITES SUR LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO):

Le monde a connu une fulgurante évolution au niveau énergétique pour que l'homme satisfasse tous ses besoins essentiels tels que se déplacer, se réchauffer...etc. C'est pour cela que les scientifiques ont découvert les énergies fossiles, qui permettent de répondre à toutes les exigences. Mais durant les dernières décennies, ce genre d'énergie a eu plein de répercussions négatives sur la santé de tout être vivant ainsi que sur l'atmosphère de notre chère planète bleue. Pour répondre à toutes ces alertes, il a été créé une science qu'on qualifierait de science verte pour innover et trouver des moyens presque révolutionnaires pour remplacer ces énergies polluantes [1,2].

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) en couches minces, peuvent offrir un très bon compromis entre la transparence optique dans le visible (transmission supérieure à 90%) et une conductivité électrique élevée. Ces deux propriétés font d'eux des candidats pour des applications potentielles dans le domaine optoélectronique tels que les cellules électroniques, les photo-détecteurs et les diodes électroluminescentes [3].

Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et les rend donc transparents à la lumière visible [4].

Ces matériaux sont très utilisés dans beaucoup d'applications combinant la transparence optique à la conductivité électrique. Parmi ces applications nous pouvons citer [5] :

- Ecrans plats
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- Fenêtres anti-gel
- Miroirs et fenêtres électrochromiques

- Ecrans de contrôle tactile
- Protection électromagnétique
- Dissipation des charges électrostatiques
- Cellules solaires : comme contact avant transparent à la lumière incidente
- ...

D'autre part, au plan international, l'activité des semi-conducteurs II-VI à large bande interdite s'est concentrée ces dernières années autour des halogénures de Zinc : ZnTe, ZnSe, ZnS et ZnO. Ces familles de matériaux présentent une spécificité par rapport aux semi-conducteurs III-V, à savoir de grandes énergies de liaison excitonique, ce qui les rend intéressantes pour l'optique visible-proche UV et pour des études physiques en microcavités, ainsi que pour les cellules photovoltaïques [6].

Durant ces dernières décennies, les couches minces de ZnO ont suscité un grand intérêt, comme oxydes transparents conducteurs. On les trouve plus particulièrement dans les cellules solaires photovoltaïques comme contact électrique transparent, ceci est dû au compromis entre ses propriétés optiques et électriques, sa stabilité thermique et chimique directes très élevées, et sa non-toxicité [2].

I-3. GENERALITES SUR LES PROPRIETES D'OXYDE DE ZINC ZNO :

Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [7]. Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques [8].

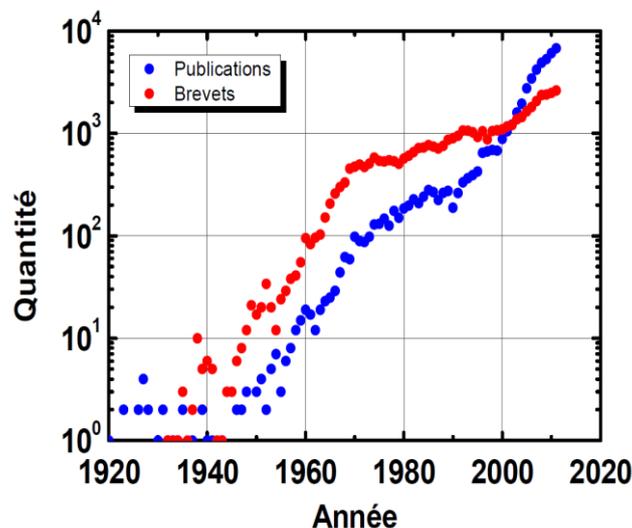


Figure I.1 : Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) sur ZnO par année depuis 1920 [9]

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de Zincite, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive comme illustré dans la figure I.2. C'est un semi-conducteur II-VI (c'est-à-dire composé d'éléments appartenant au groupe 12 (Zn, Cd et Hg) et aux chalcogènes (O, S, Se, Te...)) à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [10, 11].

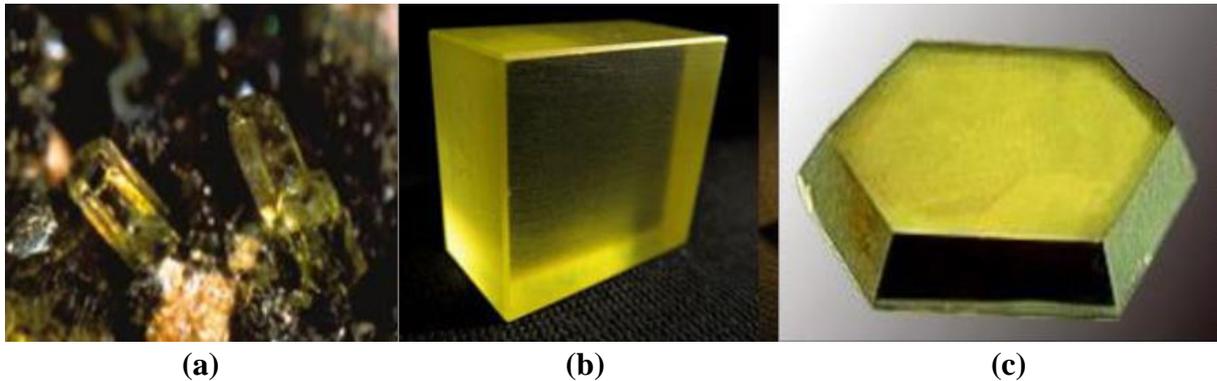


Figure I.2 : Oxyde de Zinc (ZnO) sous forme naturelle (a) et provenant de Synthèse (b) et (c)

L'oxyde de zinc possède une grande transparence optique couplée à une bonne conductivité électrique de type-n (de l'ordre de $3 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), possède une énergie de liaison excitonique (qui peut être assimilée à une paire électron-trou liée par attraction Coulombienne) de l'ordre de 60 meV. Cette énergie de liaison de l'exciton est largement supérieure à celle du GaN (25 meV) ce qui fait de ZnO un matériau plus intéressant dans le domaine des ultraviolets à température ambiante [12, 13].

Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [14, 15].

I-3-1 LES PROPRIETES STRUCTURALES DE ZNO :

Dans son état naturel, c'est-à-dire dans des conditions ambiantes, l'oxyde de zinc est connu dans la nature sous le nom Zincite, il appartient à la classe cristalline $P6_3mc$ qui possède un réseau P primitif, un axe hélicoïdal d'ordre 6, constitué d'une rotation de $\frac{\pi}{3}$ autour de l'axe c puis une translation de $\frac{1}{2}c$, un miroir m perpendiculaire à l'axe $(01\bar{1}0)$ et parallèle au plan formé par les axes a et c , et d'un plan de glissement c qui fait la combinaison d'un miroir m et une translation de $\frac{1}{2}c$ [5].

ZnO se cristallise selon la structure hexagonale de type würtzite. Cette structure anisotrope contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn^{2+} : $(0, 0, 3/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$. Les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions de Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes, dont chaque atome de Zinc est entouré par 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre [16].

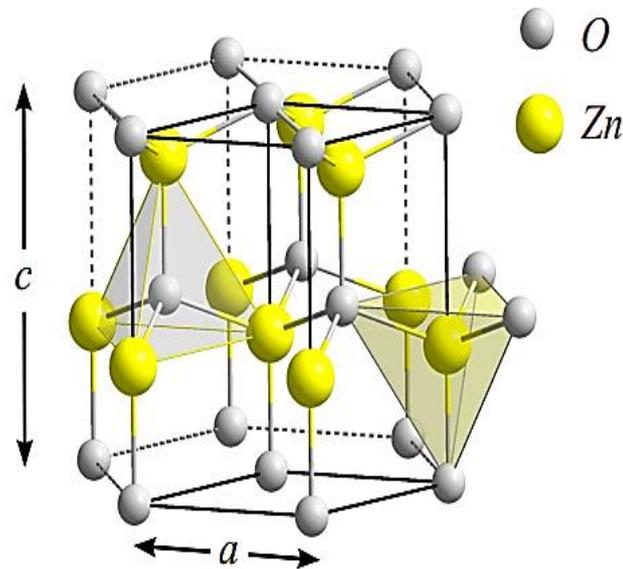


Figure I.3 : Structure Würtzite de l'oxyde de zinc

La maille hexagonale de la structure würtzite est caractérisée par trois constantes de réseau **a**, **c** et **u**. Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par : **a = 0,3249 nm**, **c = 0,5206 nm** et la coordonnée **u**

est définie par la relation suivante :

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

Le paramètre **u** expérimental rapporté dans la littérature varie de 0,383 à 0,385. Il diffère légèrement de la valeur théorique qui est de 0,375 pour une structure hexagonale compacte, c'est-à-dire un rapport $c/a = 1,633$. La liaison Zn-O possède un caractère fortement ionique, en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène 3,44 par rapport à celle de zinc 1,65 [17]. Ce qui fait, les atomes du zinc et d'oxygène sont légèrement décalés par rapport à la structure würtzite avec un rapport $c/a=1,603$ inférieur à la valeur 1,633 de la structure hexagonale compacte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières

de ZnO, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de pyroélectricité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

L'oxyde de zinc possède également deux autres formes allotropiques : La structure de type blende qui ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques et la structure de type rocksalt (NaCl) qui ne peut être obtenue qu'à des pressions relativement élevées [18].

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques principales de ZnO

Réseau		Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å c / a = 1,6019
Distance "d" entre O ²⁻ et Zn ²⁺ (le plus proche voisin)		Suivant l'axe c : d = 1,96 Å Pour les trois autres : d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å Zn ²⁺ = 0,60 Å O ²⁻ = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1,24 Å

I-3-2 LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE ZNO :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Différentes études théoriques au cours de ces dernières années ont fait l'objet de calcul de la structure de bande d'énergie de ZnO. Parmi ces études, les calculs ab-initio, basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (Density Functional Theory) [19, 20]. Un exemple de la structure électronique de ZnO est présenté sur la figure I.4. On trouve l'existence de six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène dans le haut de la bande de valence et des états 4s du Zinc dans le haut de la bande de conduction. Le point Γ où $k=0$ correspond à un minimum d'énergie de la bande de conduction et un maximum d'énergie de la bande de valence, ce qui confère au ZnO un caractère de semi-conducteur à bande interdite directe. Ce dernier point est extrêmement important pour l'optoélectronique puisqu'il signifie qu'un électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV et vice versa [21].

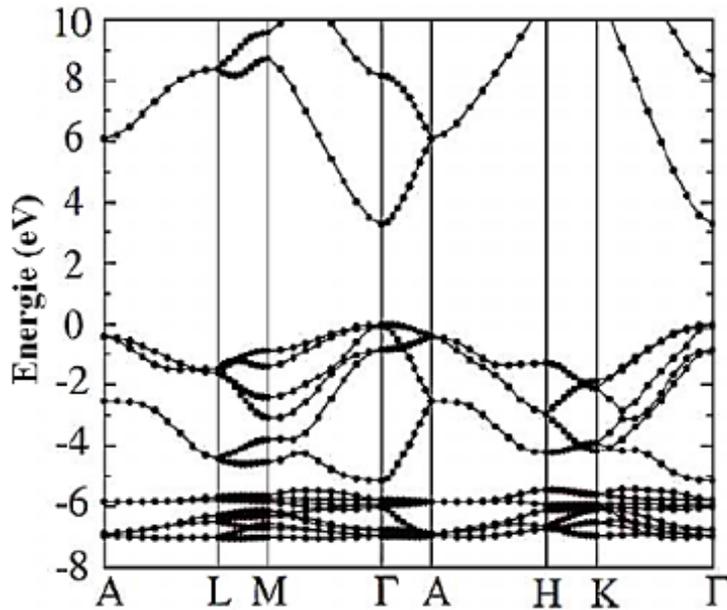


Figure I.4 : Diagramme de bandes d'énergie de ZnO

Dans le cas de ZnO, la combinaison des orbitales **2p** de O et **3d** du zinc forment les liaisons π liantes et π^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à π formant le haut de la bande de valence. De même la combinaison des orbitales 2s pour l'oxygène et 4s pour le zinc, forment les orbitales σ liantes et σ^* antiliantes. L'orbitale 4s du zinc sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σ^* créant le bas de la bande de conduction. Un exemple de cette application est donné dans la figure I.5 pour la formation de ZnO où l'écart entre σ^* et π forme le gap E_g . Donc, la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale 4s du zinc [22].

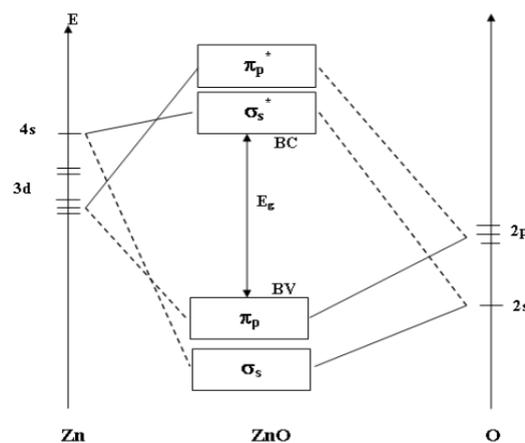


Figure I.5 : Diagramme de structure de bande pour ZnO

I-3-3 LES PROPRIETES OPTIQUES DE ZNO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans les régions visibles et proche infrarouge, conséquence de son large gap ($E_g=3,37\text{eV}$), il présente aussi une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violets (le seuil fondamental d'absorption se situe dans les longueurs d'ondes au-dessous de 360 nm). L'indice de réfraction du ZnO en couches minces varie entre (1,90 - 2,30) et il est de l'ordre de 2,8 pour le massif. En générale, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de ZnO varient en fonction des conditions d'élaboration [23].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,37 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage [24].

L'oxyde de zinc présente aussi une région de réflexion correspondant à une diminution de la transmission pour des longueurs d'onde $\lambda > 1500 \text{ nm}$. Cette transition, correspondant à un maximum d'absorption, est désignée sous le nom de la longueur d'onde de plasma (λ_p), où la fréquence de la lumière est la même que la fréquence de l'oscillation collective des électrons dans le matériau. Lorsque $\lambda < \lambda_p$ la fonction d'onde est oscillatoire et le rayonnement peut se propager, ce qui donne au matériau l'aspect transparent. Par contre, lorsque $\lambda > \lambda_p$ la lumière incidente est réfléchiée par le matériau lui conférant l'aspect métallique. Ce phénomène est décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude.

Un exemple de spectre de transmission, de réflexion, et d'absorption d'un matériau d'oxyde de zinc est représenté dans la figure I.6 [25].

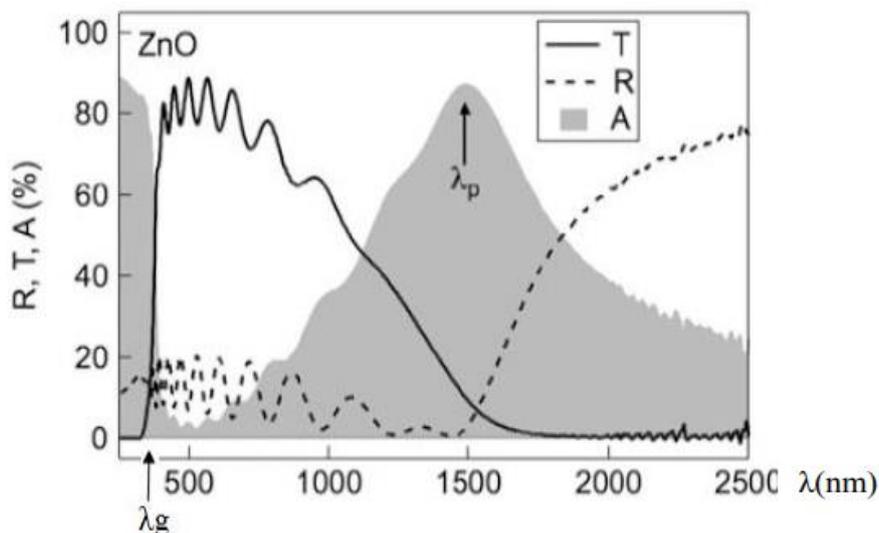


Figure I.6 : Spectre de transmission, de réflexion, et d'absorption pour ZnO

I-3-4 LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE ZNO :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de conduction type n due à la forte présence des lacunes d'oxygène (V_O) qui laisse autour de l'atome métallique de zinc deux électrons facilement excitables pour la conduction, et les cations interstitiels de zinc (Zn_i) dont chaque atome laisse deux électrons disponibles pour participer à la conduction [26].

ZnO présente une conductivité électrique élevée ($\sigma > 5.10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$) et une forte énergie excitonique de l'ordre de 60 meV qui permet à la fois de favoriser la recombinaison radiative de la paire électron-trou et de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée [27].

Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc synthétisé par la méthode sol-gel, restent généralement dispersées car elles sont affectées par plusieurs facteurs tels que : la méthode [28], les paramètres de dépôt [29], les traitements thermiques [30], l'épaisseur des couches [31], type du précurseur ainsi que son concentration [32] et les dopants utilisés ainsi que leurs taux [33].

Les propriétés électriques de ZnO intrinsèque sont regroupées dans le tableau I :

Tableau I.2 : Propriétés électriques de l'oxyde de zinc structure würtzite

Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaisons des excitons	60 meV
Affinité électronique	4,6 eV
Constante de Richardson	$8,6 \cdot 10^{-9} \text{ A.K}^{-2}.\text{cm}^{-2}$
Masse effective de l'électron	0,24 m_0
Masse effective du trou	0,59 m_0
Mobilité Hall de l'électron à 300°K pour une conductivité de type n	$200 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Mobilité Hall du trou à 300°K pour une conductivité de type P	$5 - 50 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

I-4. DOPAGE ET DEFAUTS DANS L'OXYDE DE ZINC :

L'oxyde de zinc présente une formulation chimique simple, mais en même temps il possède une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau. Ces défauts ponctuels sont des imperfections, ou bien des erreurs d'empilement dans le réseau

cristallin qui n'affectent que les éléments constitutifs du matériau. Les défauts présents dans ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau [34].

Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment :

- Les lacunes de zinc notées V_{Zn} en notation de Kröger et Vink (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène V_O .
- Les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement Zn_i et O_i (Présence d'un atome hors du réseau).
- Les anti-sites: Permutation entre deux atomes du réseau: Zn_O et O_{Zn} (par exemple O_{Zn} représente les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc).

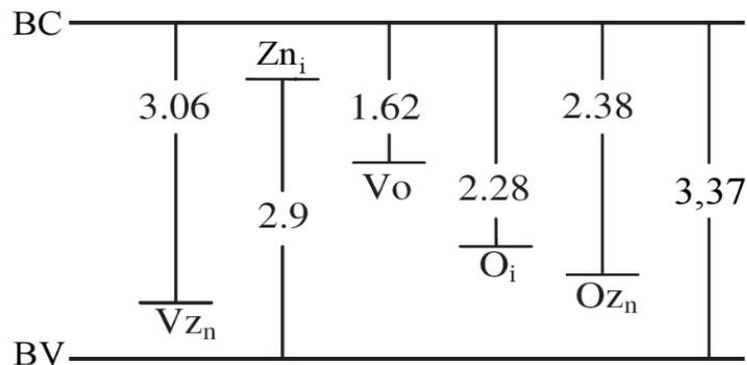


Figure I.7 : Localisation des principaux défauts intrinsèques dans ZnO [35]

La présence de ces défauts conduit à la formation des niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV. La figure I.7 nous indique que les niveaux du type O_i et O_{Zn} sont trop profonds en énergie ($E > 2$ eV) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à V_{Zn} et Zn_i sont assez proches de la BC et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type-p et -n.

De manière générale, les défauts ayant l'énergie de formation la plus basse (et donc les plus favorables), sous des conditions riches en oxygène, sont tous de type accepteur : lacune de zinc V_{Zn} , oxygène interstitiel O_i et oxygène en anti-site zinc O_{Zn} [36] tandis que les autres défauts V_O , Zn_O et Zn_i sont des défauts de type donneurs.

I-4-1 DOPAGE TYPE-N DE L'OXYDE DE ZINC :

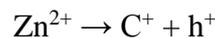
ZnO non dopé présente une conductivité de type n due à la présence des défauts intrinsèques. Afin de modifier ces défauts intrinsèques, les technologies du dopage sont largement utilisées [37, 38]. Le dopage avec les anions ou les cations a comme effet d'éliminer les défauts

intrinsèques ou d'induire de nouveaux états de défauts qui peuvent contribuer à la conductivité de type n ou p ou former des niveaux profonds [39, 40]. Le dopage type-n de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments du groupe III (Al [41], Ga [42], In [43],...), il permet d'améliorer la conductivité du matériau et d'augmenter le nombre de porteurs de charge. Le problème qui s'impose pour la méthode sol-gel, c'est que le dopage avec certaine teneur des éléments du groupe III détériore la cristallinité du matériau, dégrade leur transmission optique, et modifie largement leur bande interdite.

I-4-2 DOPAGE TYPE-P DE L'OXYDE DE ZINC :

La conductivité de type-p dans ZnO peut être envisagée par deux stratégies de dopage différentes :

- Soit la substitution d'un cation Zn^{2+} bivalent par un cation C^+ monovalent (exemple des métaux alcalins) comme le montre l'équation suivante :

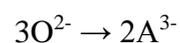
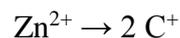


h^+ : lacunes électroniques

- Soit la substitution de l'ion O^{2-} par un anion A^{3-} selon l'équation suivante :



Pourtant, cela est considéré comme une première approche simpliste, dont on ignore l'hypothèse de l'auto-compensation de charges qui empêcherait l'apparition de trous selon les équations suivantes :



Les différentes difficultés rencontrées pour avoir un ZnO de type p sont résumées comme suit:

- La métastabilité de quelques dopants dans le réseau cristallin, qui entraîne un retour à une conductivité de type n après un certain temps [44].
- La faible solubilité des dopants potentiels est une difficulté supplémentaire à la formation d'une quantité suffisante d'accepteurs permettant d'obtenir une conductivité de type p lorsque le matériau présente un dopage résiduel important de type n [45].
- Le phénomène d'auto compensation d'accepteur par les défauts natifs de type n de ZnO comme le zinc interstitiel (Zn_i) ou la lacune d'oxygène (V_o) [46].

I-4-2-1 DOPAGE EXTRINSEQUES AVEC LES METAUX DES GROUPES 1 ET 11 :

Dans le cas des métaux alcalins (groupe 1) tel que le lithium [47], le sodium [48] et le potassium [49], ces derniers peuvent être substitués au zinc afin de créer des niveaux accepteurs proches et en dessous de la bande de conduction, propices à la conductivité de type-p (0,09 eV pour Li ; 0,17 eV pour Na et 0,32 eV pour K). Cependant un comportement de type-n donneur sera obtenu s'ils s'insèrent dans la structure en sites interstitiels (sites octaédriques de la structure würtzite) selon l'équation suivante :



Les métaux de transitions appartenant au groupe 11 tels que le cuivre [50] et l'argent [51], favorisent à leur tour la conductivité de type-p pour ZnO. En effet, une partie de la bande 3d de ces dopants cationiques, joue un rôle prépondérant au niveau du haut de la bande de valence afin de délocaliser les trous tout en modifiant le type de conductivité. Cependant, il arrive le plus souvent que le caractère-p ne soit pas stable dans le temps et que le matériau retrouve son caractère n au bout d'une période de temps.

I-4-2-2 DOPAGE A L'AZOTE ET SUBSTITUTION DES SITES D'OXYGENE :

En effectuant une recherche bibliographique rapide dans la base de données « Scopus » en utilisant les mots-clés « Sol gel », « ZnO » et « p-type », on recense 1248 documents scientifiques. Cependant, en ajoutant le mot clé « Nitrogen » au trois précédent, seulement 163 articles sont recensés et font partie de cette étroite enquête menée sur ZnO type-p.

Parmi tous les dopants cités auparavant, l'azote fait office du « premier choix » pour la stabilisation de l'oxyde de zinc type-p en substitution de l'oxygène [52, 53].

Comme première approche, l'azote sous forme de nitrure N^{3-} et l'oxygène sous forme de O^{2-} , possèdent des rayons ioniques similaires et des propriétés électroniques assez proches en termes d'électronégativité et de configuration électronique comme indiqué dans le tableau I.3 [54, 55].

Tableau I.3 : Electronégativité ainsi que les rayons ioniques des atomes d'oxygène et d'azote en coordinence tétraédrique

Eléments	Electronégativité	Forme ionique	Rayon ionique (Å) (Environnement tétraédrique)
O	3,44	O^{2-}	1,38
N	3,04	N^{3-}	1,46

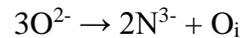
De plus, du fait que l'électronégativité de l'azote est inférieure à celle de l'oxygène, le niveau des orbitales 2p de l'azote se trouvera légèrement au-dessus de ceux de l'oxygène, pouvant ainsi en théorie se comporter comme des niveaux accepteurs [56].

La substitution de l'oxygène par l'azote avec la création d'une lacune électronique s'effectue selon l'équation suivante :



Cela revient à considérer N^{3-} comme un cation avec un électron en moins que O^{2-} , en créant ainsi un trou électronique dans la bande de valence.

Cependant, le taux d'azote inséré permet aussi d'obtenir une structure riche en oxygène, en favorisant ainsi le phénomène d'auto-compensation de charges selon l'équation suivante :



On tient à signaler une autre alternative dans la littérature qui est le co-dopage à base d'azote couplé avec certains métaux alcalins tels que le lithium [57], sodium [58], aluminium [59], indium [60], gallium [61] et l'argent [51]. Ce type de co-dopage permet l'insertion des dopants à la fois dans les réseaux cationiques et anioniques, il crée une grande densité de niveaux d'énergie au-dessus de la bande de valence, et ainsi favorise la création des porteurs de charges positives dans cette BV à l'origine du type-p.

I-5. CROISSANCE DU ZNO TYPE-P :

De nombreuses publications traitent la synthèse de l'oxyde de zinc de type-p (p-ZnO), mais la majorité de ces résultats est attachée à des couches minces réalisées par voie physique. Parmi les techniques les plus utilisées pour la croissance des films de p-ZnO, nous pouvons citer par exemple, la pulvérisation cathodique [62], le dépôt par laser pulsé (PLD) [63], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [64] ou à l'aide d'organométalliques (MOCVD) [65], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [66], etc... Ces différentes études considèrent l'approche par dopage anionique en utilisant comme source d'azote des gaz différents tels que (NO, N_2 , N_2+O_2 ou N_2O) afin de substituer l'oxygène par l'azote. Le dépôt par voie chimique est également représenté notamment par les deux techniques de dépôt qui sont : spray-pyrolyse [67] et le spin-coating associé à la voie sol-gel [68].

D'un point de vue de la qualité cristalline des couches, il faut noter que les meilleurs résultats ont été obtenus essentiellement par croissance MOVPE et par MBE.

I-6. SYNTHÈSE DE P-ZNO:N PAR VOIE CHIMIQUE (ÉTAT D'ART) :

Plusieurs groupes affirment avoir démontré par l'expérience, l'élaboration par voie chimique de p-ZnO:N sous la forme de couches minces ou bien de nanoparticules, dont ils ont réclamé que l'azote insère des niveaux accepteurs peu profonds dans la bande interdite de ZnO.

Duan et al. [69] ont montré que l'insertion d'azote NO introduit des niveaux peu profonds dans la bande interdite (330 meV au-dessus de la BV) favorisant ainsi la conductivité de type-p.

Park et al. [70] ont suggéré que l'azote est le meilleur candidat du groupe V pour le p-ZnO car celui-ci conduit à la formation de niveaux accepteurs les plus proches de la BV (0,40 eV pour N substituant O), de même, Li et al. [71] ont indiqué un niveau d'énergie de transition de ce même défaut à 0,39 eV.

Liu et al. [72] de leur côté, pensent que la conductivité de type-p pourrait être obtenue par la présence de complexes de $V_{Zn}-N_O$ dans le matériau.

Singh et al. [73] ont synthétisé des nano-bâtonnets de p-ZnO:N à partir d'acétate de zinc en présence d'ammoniac et de tétraméthylammonium (TMAH).

Herring et al. [74] ont obtenu des nanostructures de p-ZnO:N de différentes formes par synthèse micro-onde à partir d'acétate de zinc comme précurseur et d'urée comme source d'azote. Selon les auteurs, l'azote inséré sous forme NH_2 forme des complexes $(O-Zn-NH_2)$ à l'origine de la conduction de type-p.

La littérature référence également très récemment les travaux de Silva et al. [75] relatant la formation de nanoparticules de ZnO:N présentant des clusters de p-ZnO:N intégrés dans ZnO. Ces nanoparticules sont obtenues par voie citrate modifiée à partir de nitrate de zinc et d'acide citrique avec de l'urée.

E.C. Lee et K.J. Chang [76] ont montré que le dopage par Li et Na seule présente une self-compensation, alors qu'un codopage par l'azote N permet de réduire de façon significative cette compensation par la création de niveaux peu profonds.

J.G. Lu et al. [77] ont étudié le codopage de ZnO par Li-N, ils ont révélé par des mesures d'effet Hall une conductivité type-p avec une densité de porteurs de l'ordre de $2,6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

J. J. Ortega et al. [78] ont élaboré ZnO de type p codopé par double accepteur Ag-N. Y. Suia et al. [51] ont étudié ZnO codopé par (Na, N), avec des mesures électriques montrant une conductivité de type-p due à la présence des défauts accepteurs Na_{Zn} , N_O et O_i .

I-7. APPLICATIONS DE L'OXYDE DE ZINC :

Les propriétés de l'oxyde de zinc démontrées précédemment permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications, et précisément ZnO en couches minces qui présente un grand intérêt dans des domaines variés, que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique.

En optoélectronique, il est surtout utilisé dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes émettant dans le bleu et les diodes laser [79]. Il est aussi utilisé en électrochrome [80] comme des miroirs et des fenêtres électro-chromiques. De plus, il faut bien mentionner les récents résultats remarquables et encourageants trouvés au cours de ces dernières années dans le domaine des cellules photovoltaïques. Dans ce qui suit, nous allons présenter en bref les principales applications de ZnO.

I-7-1 LA PIEZOELECTRICITE DE ZNO :

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue :

- L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une D.D.P proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression... etc.
- Réciproquement, L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide, qui se déforme.

L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs avec une constante diélectrique relative égale à 8.75 [81], en raison de cela, les couches minces de ZnO sont utilisées très souvent comme des détecteurs de pression.

La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Sous l'effet d'une contrainte mécanique le cristal se polarise et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. En effet, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques qui entraînent un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe 'c', qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques jusqu'à la déformation mécanique du cristal [82].

Pour que le ZnO soit performant comme capteur piézoélectrique, il est nécessaire que les cristallites formant la couche de ZnO soient orientées suivant l'axe (c), pour cela les conditions expérimentales et particulièrement le traitement thermique doivent être optimales [83]. La figure I.8 présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [84].

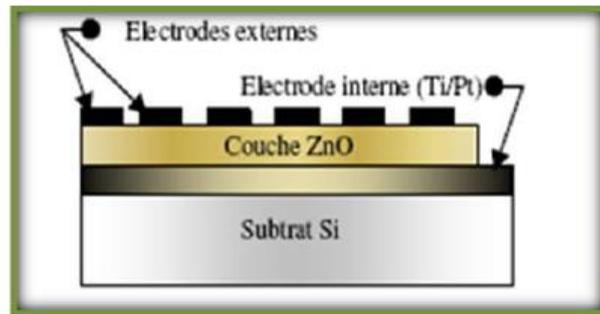


Figure I.8 : Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO

I-7-2 DIODES ELECTROLUMINESCENTES A BASE DE ZNO :

Une diode électroluminescente (LED : Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. La grande force des LEDs est due au fait qu'elles permettent de produire de la lumière avec une très faible tension (quelques volts) et un très bon rendement lumière / énergie, elles ne chauffent presque pas et elles ont de même une très longue durée de vie.

Les LEDs ont envahi le marché de l'éclairage, que ce soit par la lumière rouge, jaune, bleu ou blanche. Le facteur clé pour une efficacité maximale est la génération et l'extraction de la lumière. Les LEDs classiques sont fabriqués à base d'une jonction p-n constituée de deux couches de GaN, une dopée n et l'autre dopée p, le tout déposé sur substrat de silicium ou de saphir. Afin d'améliorer la génération de la lumière, le ZnO en couches minces est introduit dans la structure [85]. L'utilisation de ZnO réduit considérablement les dislocations dans le GaN qui limitent la luminosité (Figure I.9) et ainsi la durée de vie de la diode se voit changer concrètement avec un dépôt d'une couche mince de ZnO. Généralement, les diodes obtenues sont plus brillantes ce qui augmente leur efficacité, leur rendement et leur durée de vie.

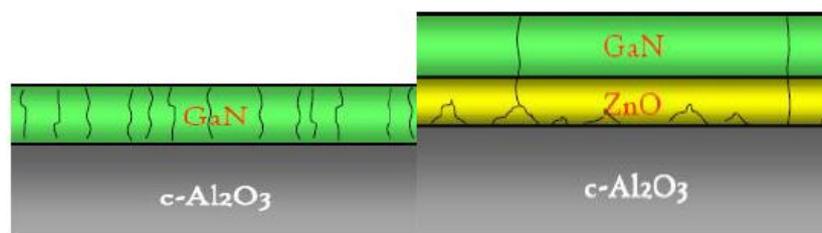


Figure I.9 : Réduction des dislocations sur le GaN par l'introduction de ZnO

Chen et al. [86] ont réclamé que le ZnO est capable de générer de la lumière mieux que le GaN. Le tableau montre que pour la même structure, des constantes de mailles et un gap optique proches, le ZnO et le GaN diffèrent considérablement dans l'énergie de liaison des excitons, de ce fait majeur le ZnO possède intrinsèquement un potentiel d'émission lumineuse plus important que le GaN.

Tableau I.5 : Propriétés de ZnO et GaN

Matériau	Structure cristalline	Paramètres de maille		Energie de Gap (eV)	Energie excitonique (eV)
		a (Å)	c (Å)		
ZnO	Wurtzite	3,249	5,207	3.37	60
GaN	Wurtzite	3,189	5,185	3.39	21

J.Y. Lee et al. [87] ont étudié l'effet du recuit thermique dans l'air ambiant et sous azote sur les performances électroluminescentes de la diode électroluminescente à hétérojonction basée sur n-ZnO/p-GaN. Ils ont observé que sous azote et sous polarisation directe, une électroluminescence dans la région bleue avec une longueur d'onde maximale de 400 nm. Pour le cas de l'air ambiant, un spectre d'électroluminescence, composé d'une large bande de 400 nm à 700 nm et une émission dans le jaune, ont été observés en raison de l'effet de la phase Ga-O formée à l'interface ZnO/GaN.

D'ailleurs, grâce à l'énergie du premier exciton de ZnO (60 meV), valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir des nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser [88, 89].

I-7-3 CAPTEURS DE GAZ A BASE DE ZNO :

À l'heure actuelle, l'environnement et la pollution constituent la préoccupation majeure de la société mondiale, de ce fait, les capteurs de gaz présentent une grande importance dans la recherche et l'industrie grâce à leurs propriétés chimiques qui leur confèrent de détecter les gaz nocifs (NO, CO, etc...) qui se trouvent dans l'atmosphère, ainsi que l'optimisation des processus de combustion par analyse des gaz dégagés.

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) sur la surface de la couche (adsorbant). Suite à cette interaction, des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur [90]. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

Les matériaux les plus utilisés comme détecteur de gaz sont les oxydes semi-conducteurs et principalement le SnO_2 et le ZnO appelés les capteurs MOX [91]. Ces derniers jouent un grand rôle dans cette filière étant donné leur réponse favorable aux gaz et également leur stabilité.

En présence de certains gaz environnant, les propriétés électriques de ZnO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celle-ci, ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, H_2 ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde de zinc (la couche mince peut capturer un électron libre), alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le rapport entre les conductivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur.

Par l'intermédiaire de l'adsorption des molécules ; telles que le NO_2 ; les électrons sont retirés, ainsi la bande de conduction est épuisée menant à une réduction de la conductivité. D'autre part, la réduction des molécules ; telles que le H_2 ; peut réagir avec l'oxygène absorbé dans la surface, laissant un électron et une conductivité plus élevée. Le défi est de détecter sélectivement certains gaz [92]. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Un exemple de capteur de gaz à base de ZnO est présenté dans la figure I.10 pour la détection du monoxyde de carbone CO [93].

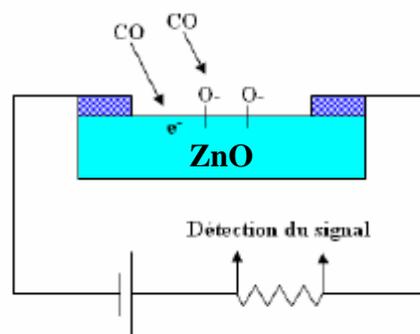


Figure I.10 : Exemple de capteur du monoxyde de carbone CO basé sur une couche mince de ZnO

I-7-4 INTEGRATION DE ZNO DANS LES TECHNOLOGIES PHOTOVOLTAÏQUES :

L'amélioration des systèmes photovoltaïques est devenue ces dernières années le sujet d'actualité dans le domaine de la recherche, d'une part, afin de diversifier les moyens de production d'énergie pour minimiser le problème préoccupant du réchauffement climatique, et d'autre part, afin de réduire significativement les coûts d'investissement et les prix de revient.

Le tableau I.6 représente les performances de différents types de cellules solaires à savoir le rendement, la surface, la densité de courant (I_{cc}) et la tension (V_{co}).

Tableau I.6 : Performances de différents types de cellules et sous modules solaires [94]

Les cellules	η (%)	Surface (cm ²)	V_{co} (V)	J_{cc} (mA.cm ⁻²)
Silicium				
Si (cristallin)	25,0	4,00	0,706	42,7
Si (polycristallin)	20,4	1,002	0,664	38,0
Si (couche mince)	19,1	3,983	0,65	37,8
Si (couche mince sous-module)	10,5	94,0	0,492	29,7
Cellule III-V				
GaAs (couche mince)	28,3	0,9944	1,107	29,47
GaAs (multicristallin)	18,4	4,011	0,994	23,2
InP (cristallin)	22,1	4,02	0,876	29,5
Couche mince				
CIGS (cellule)	22,6	0,996	0,713	34,8
CIGS (sous module)	19,4	15,993	0,681	33,84
CdTe (cellule)	16,7	1,032	0,845	26,1
Silicium amorphe/nanocristallin				
Si (amorphe)	10,1	1,036	0,886	16,75
Si (nanocristallin)	10,1	1,199	0,539	24,4
Photochimique				
DSC (cellule)	11,0	1,007	0,714	21,93
DSC (sous-module)	9,9	17,11	0,719	19,4
Organique				
Organique (couche mince)	10,0	1,021	0,899	16,75
Organique (sous-module)	4,2	294,5	0,714	12,26

➤ **Principe de fonctionnement :**

Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p. Lorsque la première est mise en contact avec la deuxième, les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que celle dopée p devient chargée négativement, il se crée alors un champ électrique, ce qui forme ce qu'on appelle une jonction p-n. L'ajout de contacts métallique sur les deux zones n et p forme une diode.

Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir, engendrant une paire électron-trou [95].

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairage, les photons vont générer des paires électrons-trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion énergie lumineuse-électricité.

La conversion photovoltaïque nécessite donc l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons-trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante [96].

➤ **ZnO dans les cellules photovoltaïques :**

Une partie essentielle des dispositifs photovoltaïques est la substitution des énergies conventionnelles par les cellules solaires à bases des oxydes transparents conducteurs en couches minces, qui sont utilisés comme électrodes transparents supérieures ou bien comme couches anti reflet.

Le progrès réalisé durant ces dernières années dans cette filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO est très remarquable, en effet, l'oxyde de zinc est envisagé comme matériau support dans les cellules solaires à cause de de son double fonctionnalité, être conducteur et transparent dans le domaine du visible. De plus, en utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [97].

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile solaire [98].

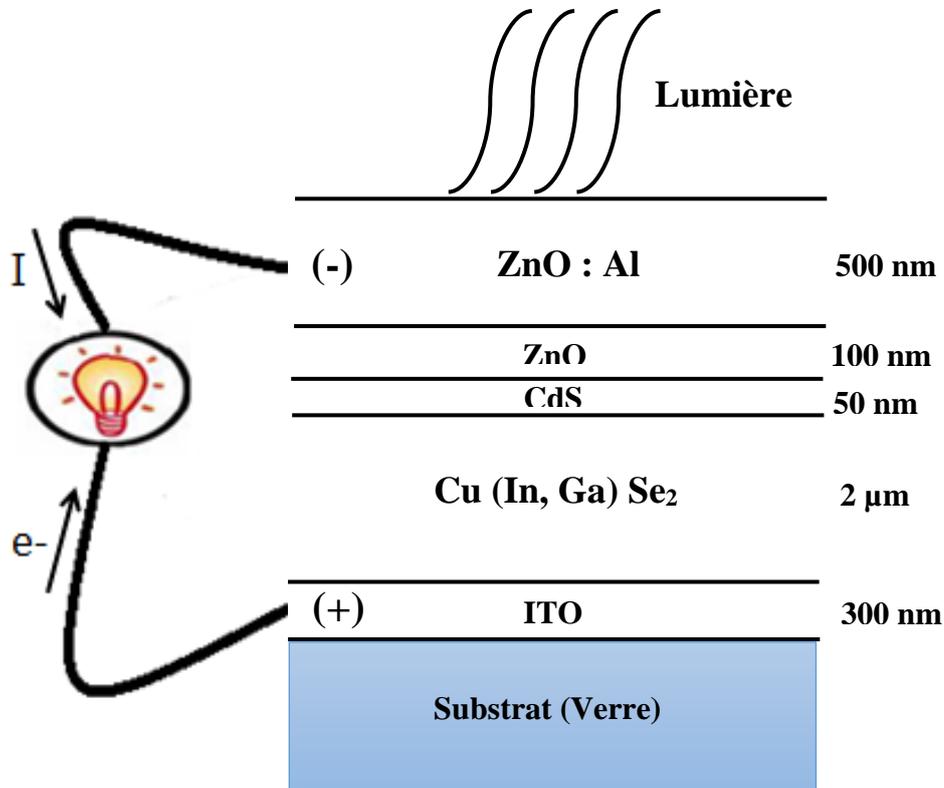


Figure I.12 : Coupe d'une cellule solaire

Cette figure nous permet de constater que deux couches de ZnO sont utilisées, une pure et l'autre dopée aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Quant à la couche dopée, elle sert de contact transparent, car pour qu'elle soit utilisable dans une telle structure, la couche de ZnO doit être simultanément transparente et conductrice.

Ce type de photopile est constitué de :

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.
- Pour former la jonction, on dépose le composé (Cu (In, Ga) Se₂) utilisé comme absorbeur en deux étapes :
 - Une première couche R₁ (de grande résistivité $\rho = 10 \Omega.cm$; d'épaisseur $e = 1$ à $1,5 \mu m$) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.

- Une deuxième couche R_2 de faibles résistivité et épaisseur ($\rho = 10^{-1} \Omega.cm$; $e = 0,8$ à $1 \mu m$) permettant la prise de contact.

- Une très fine couche de CdS est utilisée comme couche tampon.
- Une couche d'oxyde de zinc dopée est déposée sur la couche mince de CdS, utilisée comme électrode transparente. Le ZnO dopé sert également comme contact supérieur pour collecter le courant.

Le composé CIGS ($Cu (In, Ga) Se_2$) possède un dopage de type p provenant des défauts intrinsèques, alors que le ZnO est de type n dû à l'incorporation d'aluminium (Al). Ce dopage asymétrique est à l'origine de la région de charge d'espace, qui s'étend davantage dans le CIGS que dans le ZnO.

L'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit.

L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- ZnO transmet des photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au ($Cu (In, Ga) Se_2$) alors que normalement ils sont absorbés dans la couche mince de CdS.
- ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

On dépose généralement une couche de ZnO fortement dopée en surface pour améliorer la collecte des porteurs photogénérés. Les caractéristiques structurales et surfaciques de cette couche, en l'occurrence la rugosité, conditionnent le couplage optique entre l'absorbeur et la lumière incidente. La figure I.13 représente l'effet de la rugosité de la surface sur l'absorption de la lumière [99].

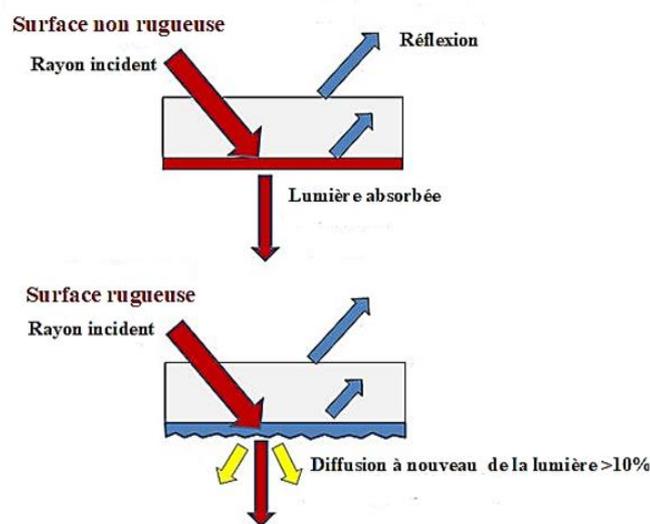


Figure I.13 : Effet de la rugosité de surface sur l'absorption de la lumière

D. Kim et al. [100] ont étudié l'oxyde de zinc dopé aluminium pour l'utilisation en surface dans les cellules solaires, ils ont montré que la rugosité de surface est un paramètre important pour améliorer le rendement et l'efficacité des cellules solaires. En fait, la surface de ZnO est plus ou moins rugueuse, ce qui favorise la propagation de la lumière dans le matériau et permet de développer le parcours des photons et d'augmenter ainsi la chance d'absorber la lumière pour libérer les porteurs de charges.

I-8. CONCLUSION

L'oxyde de zinc a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, bon conducteur, absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il trouve des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc

II-1. Introduction :

Dans la première partie de ce chapitre, on s'intéressera aux méthodes physiques et chimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et plus particulièrement à la méthode Sol-Gel associée à la technique Spin-Coating. La deuxième partie du chapitre, sera consacrée aux différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons à savoir la technique de diffraction par rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible et les techniques de mesures électriques par effet Hall et par spectroscopie d'impédance.

II-2. Méthodes d'élaborations des couches minces d'Oxyde de Zinc :

Dans la science des matériaux, la méthode de synthèse expérimentale des couches minces est une étape décisive et très importante qui contrôle fortement la qualité des échantillons. Il est donc important de choisir la méthode de synthèse la plus appropriée à l'application souhaitée, et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

Plusieurs méthodes ont été largement utilisées pour la synthèse des films minces d'oxyde de zinc, y compris, le dépôt par voie physique en milieu vide ou en milieu plasma, et le dépôt par voie chimique en milieu vide, évidemment ces méthodes permettent de réaliser des dépôts de très bonne qualité, mais l'inconvénient de ces processus physiques et chimiques c'est qu'ils nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures.

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à une méthode de dépôt par voie chimique en milieu liquide, qui est la méthode Sol-Gel associée à la technique Spin-Coating que nous avons utilisée pour l'élaboration de nos couches minces de ZnO.

Les différentes méthodes utilisées pour déposer une couche mince sont présentées sur la figure II.1 :

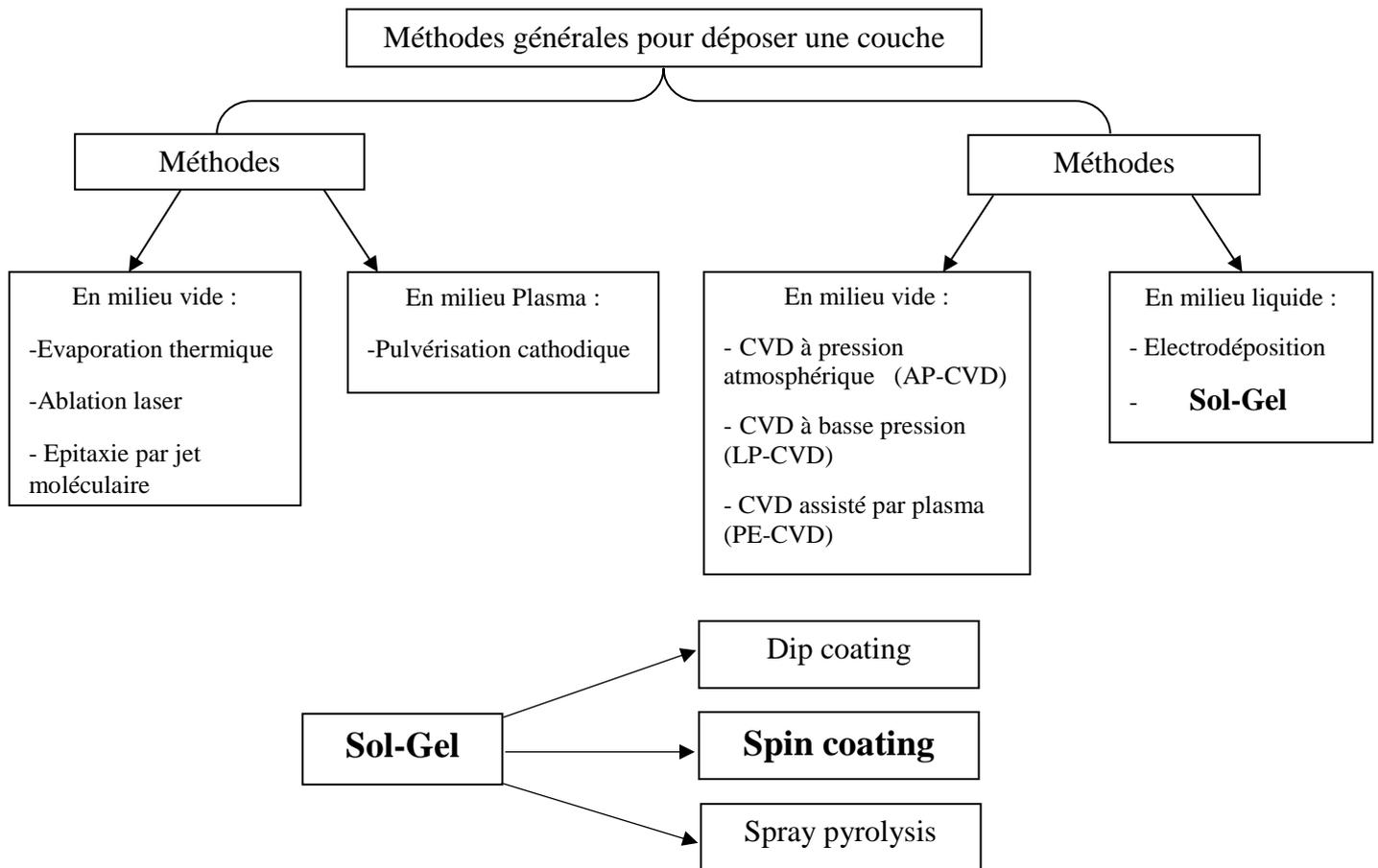


Figure II. 2: Présentation des méthodes de dépôt des couches minces

II-3. La Méthode Sol-Gel :

II-3-1 HISTORIQUE DE LA TECHNIQUE SOL-GEL :

En 1845, J.J. Ebelmen et.al [101] a réalisé la première synthèse "sol-gel" du verre de silice en faisant réagir le SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tetraethoxysilane (TEOS), dont il a découvert que sous l'effet d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que la silice, de même il a présenté pour la première fois les réactions d'hydrolyse du TEOS pour la synthèse des silicates. En 1850, Mendeleïev de son tour a mentionné que l'hydrolyse de SiCl_4 engendre Si(OH)_4 qui subit des réactions répétées de condensation pour former des polysiloxanes de haute densité moléculaire. En 1939, Schott Glaswerke [102] a déposé le premier brevet basé sur la technologie "sol-gel" pour la réalisation des rétroviseurs.

II-3-2 PRINCIPE DE LA METHODE SOL-GEL :

L'appellation Sol-Gel est une abréviation des termes solution gélification. Son principe consiste à transformer une solution liquide à base de précurseur en un réseau d'oxyde solide à température ambiante, par l'intermédiaire de deux réactions chimiques qui sont l'hydrolyse et la polycondensation des espèces moléculaires, entre ces deux réactions on passe par une phase intermédiaire constituée de colloïdes qui se transforment finalement en un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores.

L'originalité de la méthode sol-gel réside dans sa souplesse, 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 comparaison avec les autres procédés classiques utilisés en chimie de synthèse, elle est aussi adaptée au dépôt de grandes surfaces, largement utilisée et reconnue comme technique efficace pour la fabrication des films minces sur différents supports : verres, céramiques, métaux et polymères. C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires, car l'aspect rugueux des couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.

D'autre part, l'utilisation des solvants non toxiques tels que l'éthanol ainsi que la réalisation des réactions chimiques à température ambiante font de la méthode sol-gel un procédé de la chimie "douce", où il est facile de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice et le système moléculaire.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel, la voie inorganique ou colloïdale et la voie métallo-organique ou polymérique. La première obtenue à partir des sels métalliques en solution aqueuse et la deuxième par des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

La synthèse de ZnO par la méthode sol-gel nécessite d'introduire plusieurs paramètres à savoir : la nature du précurseur ainsi que sa concentration, le type du solvant, le rapport molaire des réactifs utilisés, le pH de milieu, le type des additifs et leurs teneurs, l'effet du vieillissement, l'effet de la vitesse de rotation du substrat, l'effet des traitements thermiques tel que le séchage et le recuit. Tous ces paramètres contrôlent principalement l'évolution de la texture ainsi que l'épaisseur des films d'oxyde de zinc [103].

a) Principaux états de la transition sol-gel :

La figure II.2 représente les principaux états de la transition sol-gel.

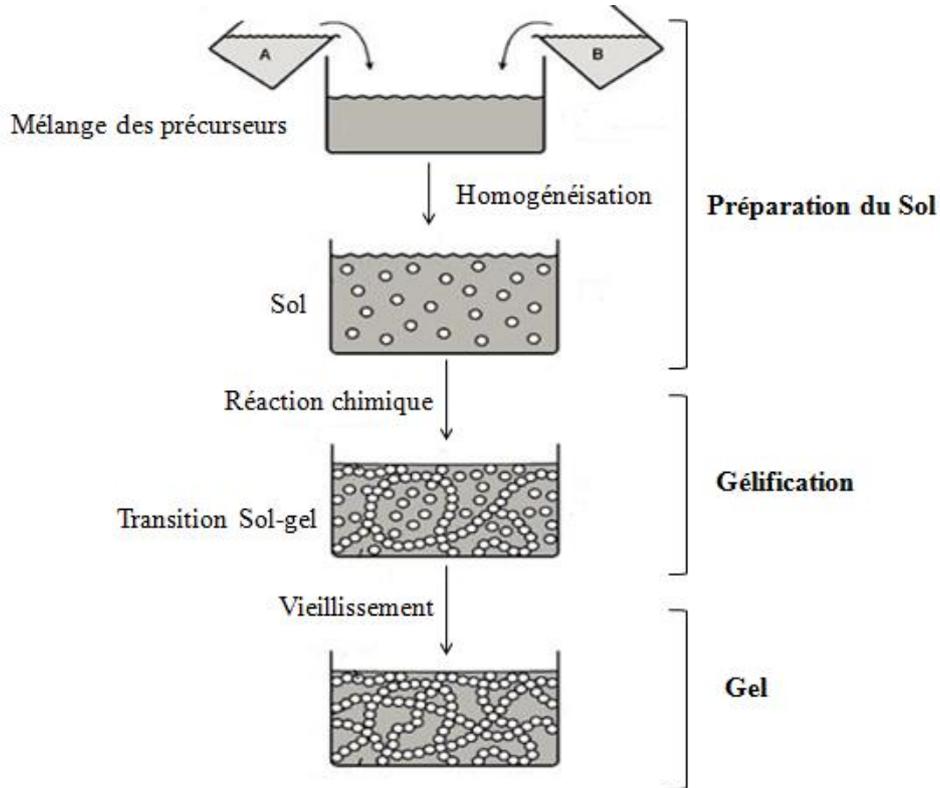


Figure II. 2 : Principaux états de de la transition sol-gel [104]

La première étape consiste à préparer une solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant, constituée d'un mélange stable de petites macromolécules dispersées en formant un "sol hydrolysé et condensé".

La deuxième étape correspond à la formation d'oligomères colloïdales et des monomères dans la solution, indiquant le commencement de la gélification (formation du gel).

Le gel contient encore des molécules de précurseur qui n'ont pas encore réagi, constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable.

Au cours de la gélification il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, c'est-à-dire la taille du récipient, la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. À partir de ce point, l'amas continue à évoluer en incorporant les petits groupements polymériques. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. L'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement, en faisant vieillir le gel son maillage devient plus dense et sa viscosité augmente.

La figure II.3 représente les principales étapes de synthèse du matériau via la méthode sol-gel.

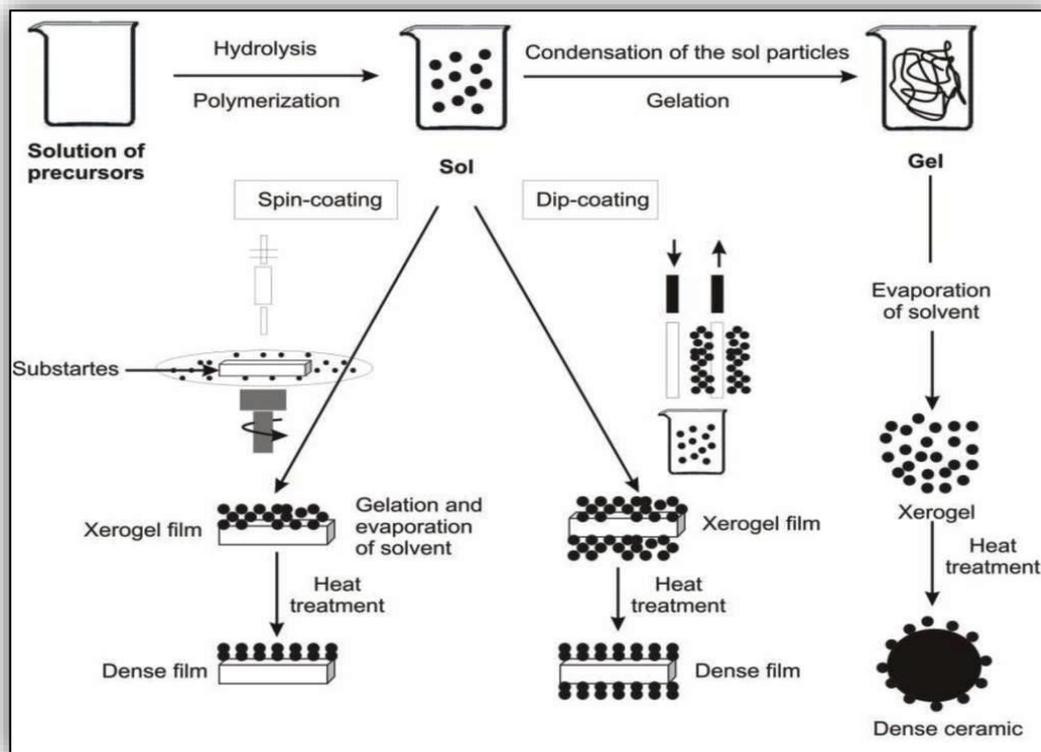


Figure II. 3 : Principales étapes pour la synthèse d'un matériau par voie sol-gel [104]

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir deux types de matériaux différents :

- **Xérogel** : L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. La formation de fissures peut être évitée en diminuant la vitesse de séchage. En pratique cela s'effectue en utilisant un recuit progressif.
- **Aérogel** : Séchage en conditions critiques, l'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux.

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

Le dépôt peut être réalisé selon deux manières différentes :

- "**Dip-coating**" ou **trempe** : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt sur les deux faces du substrat.

- " **Spin-coating**" ou **centrifugation** : cette technique consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette, pour que la solution se répande de façon uniforme sur la surface du substrat.

Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge (L'épaisseur du dépôt est en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt).

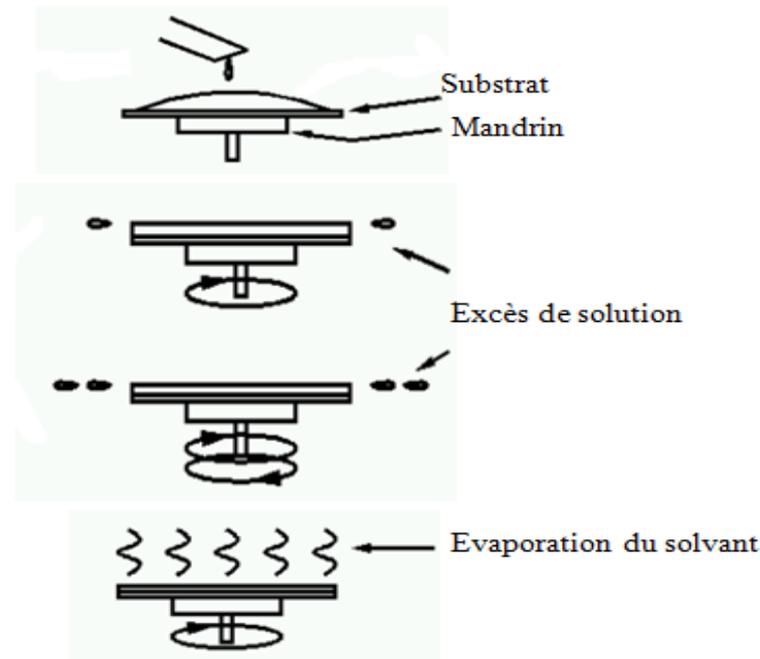


Figure II. 4 : Principe de Spin-coating

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases selon Meyerhofer [105], schématisées sur la figure II.4:

- 1) Le dépôt de la solution où on verse la solution au centre du substrat. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité de la solution versée est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat afin d'éviter la présence des zones non recouvertes en matière.
- 2) Le début de la rotation (*Spin -up*) : cette phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers les parois du substrat et l'étalement sur la surface.
- 3) La rotation à vitesse constante (*Spin -off*) permet l'éjection de l'excès de la solution sous forme de gouttelettes à l'extérieur du substrat, ensuite un film liquide s'adsorbe sur la surface lorsque les forces de viscosité équilibrent parfaitement ou bien dominent les forces centrifuges.
- 4) Dans cette dernière étape l'écoulement cesse, et l'évaporation des solvants les plus volatils mène à la formation d'un film liquide uniforme et homogène en épaisseur. À ce stade, il est souvent possible de voir des couleurs d'interférence sur la surface du substrat indiquant la réduction de l'épaisseur.

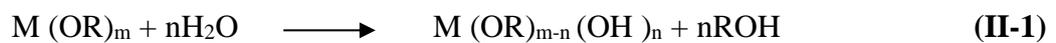
Une fois le mouvement de rotation est arrêté, les couches ainsi élaborées nécessite un traitement thermique afin d'obtenir la phase désirée.

b) Mécanisme réactionnel :

La préparation de la solution comprenant un précurseur qui est habituellement un alcoxyde métallique $M(OR)_m$, un solvant pour disperser le précurseur et un catalyseur. M est un métal de transition et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} .

Les principales réactions impliquées dans le procédé sol-gel sont basées sur l'hydrolyse et la condensation, qui peuvent se résumer comme suit [106] :

➤ **Réaction d'hydrolyse :**

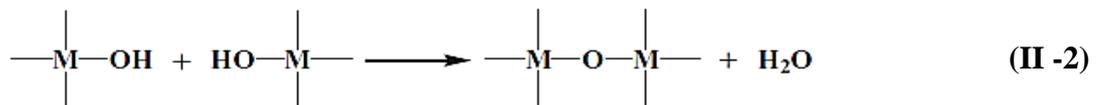


Dans la première étape, la réaction d'hydrolyse, grâce à une attaque nucléophile d'eau par rapport à l'atome métalloïde, permet la substitution des groupes alcoxy (OR) par les groupes hydroxyle (OH).

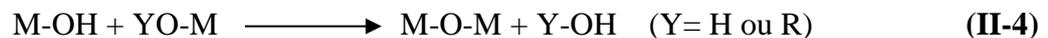
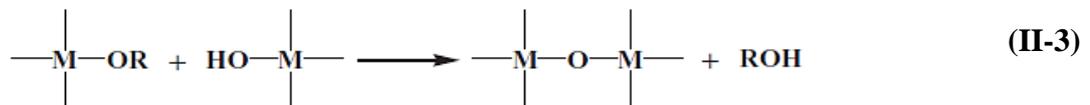
Du fait que la cinétique d'hydrolyse dans un environnement neutre est très lente, il est généralement préférable de réaliser la réaction en catalyse acide ou basique.

➤ **Réaction de condensation :**

Condensation de l'eau :



Et/ou condensation d'alcool :



Dans la seconde étape, la réaction de condensation amène à la constitution du réseau amorphe M-O-M avec élimination de l'eau et/ou de l'alcool. Elle correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo (-O-) par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau (H₂O) et/ou d'alcool (ROH).

La description thermodynamique et cinétique du procédé s'avère très complexe en raison de la présence de nombreuses réactions chimiques et de plusieurs composés impliqués, d'ailleurs, on peut citer les principaux paramètres qui affectent forcément les réactions tels que : le rapport eau- alcoolate (H_2O / ROH), le type et la quantité du catalyseur, le solvant et le type des groupes organiques fixés sur l'atome métallique M.

Parmi les paramètres qu'on doit envisager afin de préparer à la fin une suspension stable et valable pour élaborer des couches minces ayant des meilleures propriétés, on citera par exemple [3,4]:

- **Les précurseurs** doivent être solubles et réactifs dans les milieux réactionnels pour bien participer à la formation du gel.
- **Le PH** de la solution définit strictement la morphologie finale du matériau. Les réactions d'hydrolyse et de condensation qui sont généralement contrôlées par le pH de la solution dépendent de la microstructure de l'oxyde métallique obtenu par le procédé sol-gel. 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.
- **La température** est un paramètre qui contrôle forcément les vitesses d'hydrolyse et de condensation durant la préparation du sol, cependant, l'incrément de la température accélère concrètement les réactions chimiques.
- **Le vieillissement du sol qui** favorise la polycondensation, par conséquent la structure du gel se renforce par des liaisons croisées supplémentaires provoquant par la suite une contraction de la matrice du gel et une expulsion de la solution à partir des pores rétrécissant.
- **Le séchage** est un traitement thermique pour évaporer le solvant piégé dans la structure du gel humide et poursuivre la condensation entre les groupes M-OH présents dans le gel.
- **Le recuit** est un traitement thermique primordial dans la formation du matériau, il permet de dégager tous les espèces organiques afin de densifier la structure du matériau.

c) Mécanisme de croissance d'une couche mince :

Lorsqu'on dépose la solution sur la surface du substrat, définitivement des parties de la matrice formées dans la solution s'adsorbent et se diffusent en formant des clusters sur la surface (on assiste au préalable à la phase de nucléation), ensuite ces clusters s'associent entre eux et se fusionnent afin de former des îlots, au-delà de cette partie il commence la phase de condensation, en fait, les îlots vont s'accroître et se coalescer pour s'étendre sur toute la surface

du substrat tout en formant un réseau de maillage condense. Finalement, les réseaux du matériau se déposent les un au-dessus des autres suivant un processus de croissance jusqu'à la formation d'une couche mince avec l'épaisseur souhaitée [103,104].

Le mécanisme de croissance d'une couche mince via la méthode sol-gel est schématisé sur la figure II.5 :

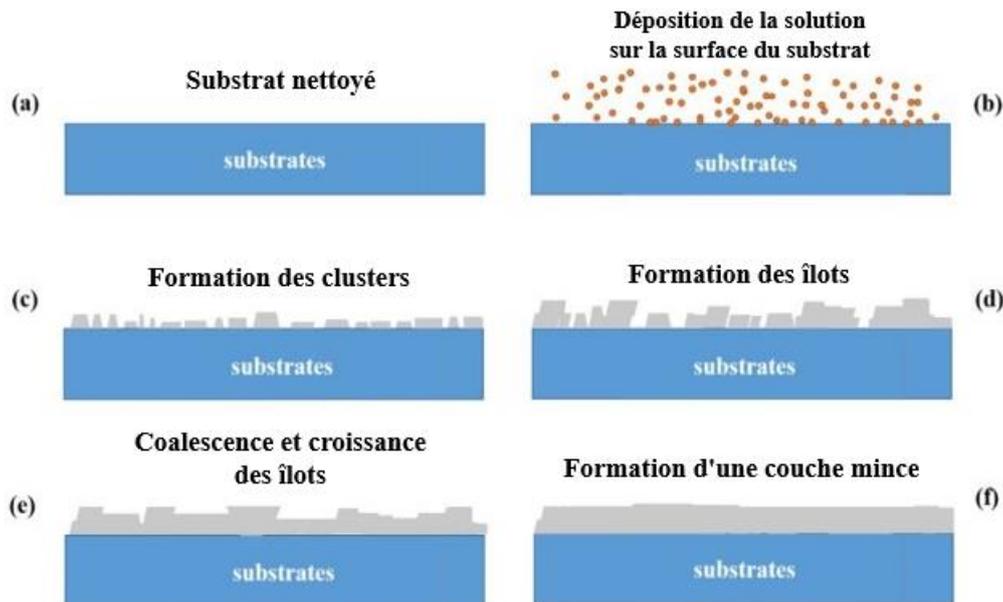


Figure II. 5 : Mécanisme de croissance d'une couche mince via la méthode sol-gel

d) Inconvénients et limites :

Parmi les inconvénients et les limites, on cite particulièrement [103, 104]:

- Le coût élevé de certains précurseurs.
- Généralement, le temps d'élaboration est relativement très long, suite à l'itération des cycles de dépôt.
- Un des inconvénients majeurs de la méthode spin-coating réside dans le rendement de la solution utilisée, en effet, on utilise seulement 2 à 5% de la solution versée, alors que le reste est éjecté en dehors, et on ne peut pas l'utiliser pour le dépôt une autre fois.
- Après le dépôt, il faut être très rapide lors du déplacement du film humide dans l'étuve pour le séchage, et tout ralentissement peut causer des dommages au niveau de la surface et d'ailleurs annuler tout le processus.

II-4. Les méthodes de caractérisation :

II-4-1 L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) COUPLE A L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sont deux techniques d'analyse thermique complémentaires utilisées simultanément, qui permettent d'étudier les changements thermodynamiques qu'un matériau subit lorsqu'il est chauffé, ces changements peuvent inclure une libération ou une absorption d'énergie, un gain ou une perte de poids, ou un changement de dimension ou de résistance.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Il est utilisé pour quantifier le changement de masse dans un matériau associé à des transitions ou des processus de dégradation. Les courbes obtenues de l'analyse sont, par la suite, traitées et interprétées.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte (dépourvu d'effets thermiques dans le champ de température étudié).

Les analyses thermiques (ATD - ATG) réalisées sur les solutions de dépôt ont été enregistrées sur le banc de mesure standard (LabSys EVO Setaram 1600) qui se compose typiquement d'un module de pesé (microbalance), d'un four permettant de gérer la température, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données. Les mesures ont été réalisées au sein du laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués, FP, Université Sultan Moulay Slimane.

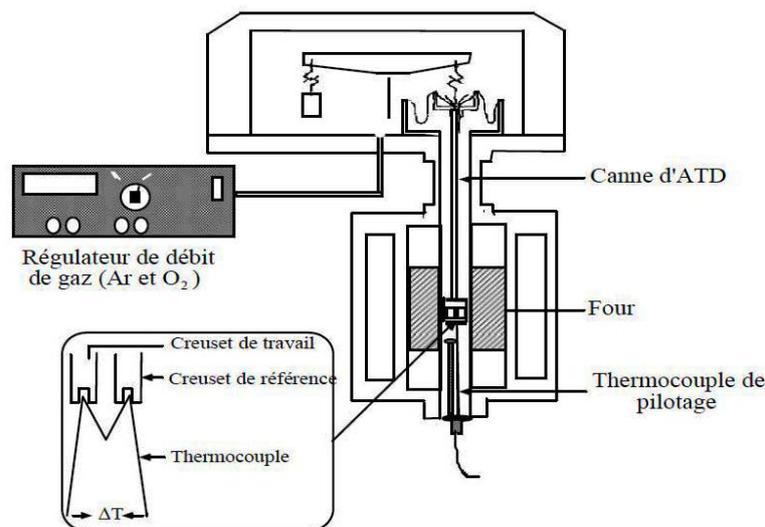


Figure II. 6 : Schéma du dispositif d'analyse thermique ATD-ATG couplé [107]

II-4-2 DIFFRACTION DES RAYONS X :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive utilisée pour déterminer la structure cristallographique des films et identifier les phases de cristallisation en comparaison avec des références enregistrées dans la base de données (JCPDS). Cette technique ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins), elle nous permet de déterminer les propriétés cristallines des films élaborés à savoir les textures hkl, les distances inter-réticulaires d_{hkl} , la taille des grains, les paramètres de maille, la densité de dislocation et les micro-contraintes qui existent dans l'échantillon.

Un diffractomètre est composé d'une source de rayon X, un monochromateur; une platine goniométrique assurant le déplacement angulaire de l'échantillon et un détecteur associé à la chaîne de mesure.

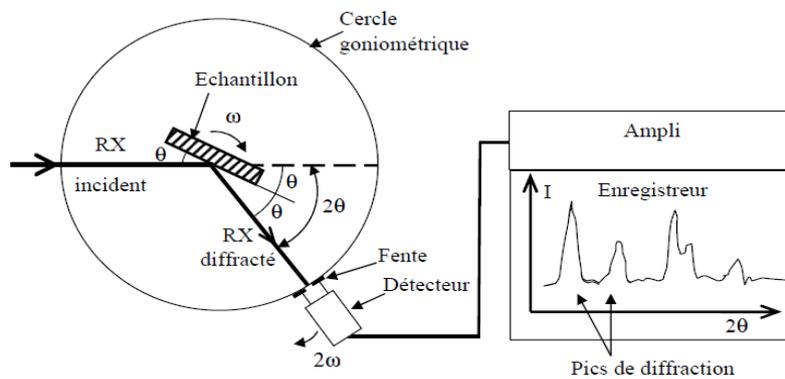


Figure II. 7 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X

Le principe de cette méthode consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau de rayons X, puis enregistrer à l'aide du détecteur l'intensité diffractée par les plans réticulaires du réseau en fonction de l'angle 2θ , lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite (prix Nobel en 1915), le détecteur enregistre un pic de diffraction et une augmentation de l'intensité diffractée [108].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{II-5})$$

d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

θ_{hkl} représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

n est un entier qui représente l'ordre de diffraction.

On considère une cristallite composée d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation. La figure II.8 représente la diffraction d'un faisceau de rayon X sur les plans cristallographiques. (Les cristallites sont des domaines de matière structurellement continue dans lesquels la diffraction est cohérente.)

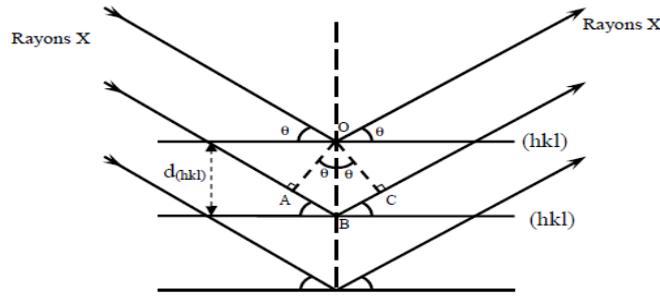


Figure II. 8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans atomiques

Dans notre étude, nous avons employé un diffractomètre type « Bruker D8 Advance » équipé d'une anticathode de cuivre qui émet des rayons X de longueurs d'onde $1,5406\text{\AA}$ avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40mA. La vitesse de scanne est $0,02^\circ/\text{ms}$. Les mesures ont été réalisées au sein du centre d'analyse et de contrôle qualité (CACQ) de l'Université Sultan Moulay Slimane.

➤ **Exploitation des résultats et extraction des paramètres :**

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques du matériau, tels que :

- La distance réticulaire séparant les plans (hkl) est liée aux paramètres cristallographiques par l'équation suivante [108]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II} - 6)$$

- De la formule (II-6), on peut déterminer les paramètres de maille **a** et **c**, sachant que la distance réticulaire d_{hkl} est déduite à partir des spectres de diffraction.

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin(\theta_{100})} \quad c = \frac{\lambda}{\sqrt{\sin(\theta_{002})}} \quad (\text{II} - 7)$$

- Le calcul de la taille des cristallites a pu se faire grâce à la relation de Debay-Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction [109]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{(hkl)} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{II} - 8)$$

D : est la taille moyenne des cristallites en (\AA).

K : Facteur de forme (Ce facteur vaut 0,9 pour les cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope).

λ : est la longueur d'onde du rayon X incident en (Å).

θ : la moitié de la position angulaire du pic considéré.

β : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM: full width at half maximum).

- Cependant nous pouvons constater que si l'échantillon présente des défauts (tels que les lacunes, les sites interstitiels...), on peut observer des déplacements légers de la position des angles 2θ dus à une modification des distances inter-réticulaires, et la détermination de cette variation permet éventuellement de déterminer les contraintes résiduelles présentes dans l'échantillon. L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé selon le modèle de contrainte axiale, où la contrainte suivant l'axe c est calculée à partir du paramètre de maille c [110]:

$$\varepsilon = \frac{C_{film} - C_0}{C_0} \quad (\text{II} - 9)$$

C_{film} : paramètre de maille de la couche déposée.

C_0 : paramètre de maille de ZnO sans contrainte ($C_0=5,2066\text{Å}$).

Le signe de ε indique que la couche a subi une contrainte de compression (négative) ou bien une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de la couche (axe c).

- La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de la couche est exprimée par [111]:

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \frac{C_{film} - C_0}{C_0}$$

$$\sigma = -233 \times \varepsilon \quad (\text{II} - 10)$$

Avec $C_{13}=104,2\text{GPa}$; $C_{33}=213,8\text{GPa}$; $C_{11}=208,8\text{GPa}$ et $C_{12}=119,7\text{GPa}$ les constantes de raideur de ZnO.

- Densité de dislocation dans les films :

C'est un paramètre qui présente l'imperfection du réseau cristallin, il correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal [112].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II} - 11)$$

$\frac{1}{D}$ Représente le désordre dans le film.

II-4-3 ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE :

a) Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique de microscopie non destructive basée sur les interactions électrons – matière et qui fonctionne sous vide, elle permet de fournir rapidement des renseignements sur la morphologie et la composition chimique de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des grains et parfois d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Si le matériau est non conducteur, il est important de le recouvrir avec une fine couche de carbone ou de métal (processus de métallisation).

Le principe du MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons produits par une cathode (un faisceau émis par un filament de tungstène soumis à une haute tension) puis à détecter les signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et l'échantillon.

L'envoi par différentes lentilles électromagnétiques d'un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon, provoque plusieurs phénomènes comme l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons.

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec le noyau d'atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires, donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique [113].

La technique relative à la détection des photons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie EDS, elle permet d'effectuer une analyse chimique élémentaire de l'échantillon étudié. Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation vu que l'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Les photons X sont comptabilisés en nombre de coups (paramètre de réglage) et rangés selon leur énergie par le détecteur EDS ce qui permet d'identifier les éléments constituant l'échantillon avec une analyse stœchiométrique [113].

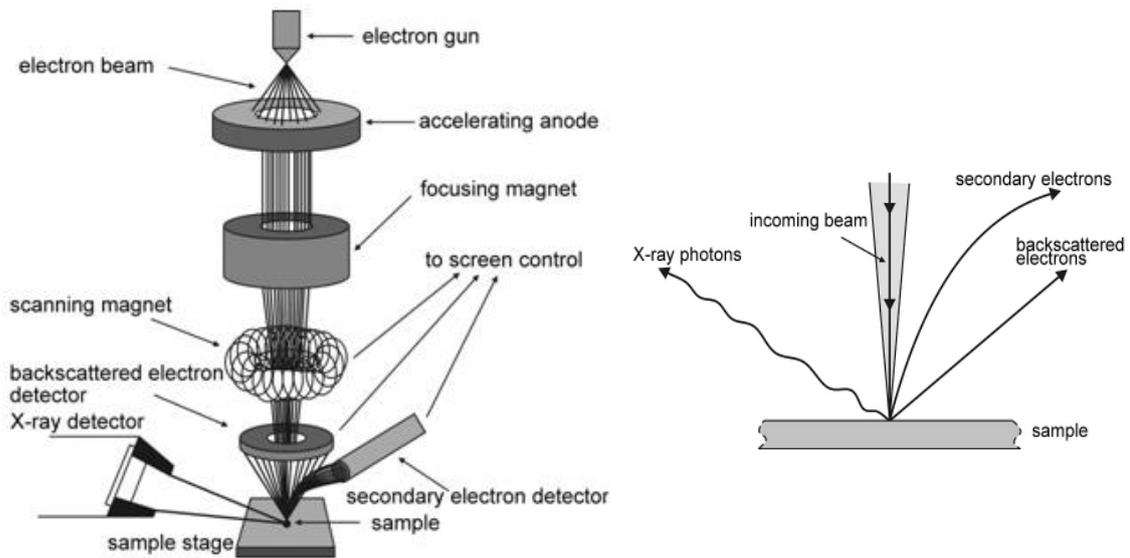


Figure II. 9 : Dessin schématique d'un microscope électronique à balayage typique (MEB) ; et schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors d'irradiation [113]

Dans l'ordre d'investiguer la nature morphologique de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à émission de champ de type "FEI FEG 450 BRUKER XFlash 6/30" à l'institut "MAScIR" de Rabat, et nous nous sommes basés sur l'analyse EDS du microscope électronique à balayage de type "JEOL IT100" au sein du centre d'analyse et de contrôle qualité (CACQ) de l'Université Sultan Moulay Slimane, pour identifier la composition stœchiométrique.

b) Microscopie à force atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique (AFM Atomic Force Microscopy) est une technique de caractérisation qui permet également de visualiser la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique tout en effectuant une cartographie tridimensionnelle, et elle permet aussi de déterminer la valeur moyenne de la rugosité de surface RMS (Root Mean Square).

Le principe repose sur la mesure des forces d'interactions à très courte portée (attractives ou répulsives) entre les atomes en bout de la pointe nanométrique et les atomes situés à la surface de l'échantillon, ces forces qui apparaissent sont très faibles (de 10^{-12} à 10^{-6} N) et de natures différentes: soit de type Van der Waals, magnétiques, électrostatiques ou même capillaires selon la nature de l'échantillon analysé [114].

La pointe est fixée à l'extrémité d'un micro-levier flexible qui balaye la surface, où les forces s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent des déflexions du levier. Afin de mesurer cette déflexion, un faisceau émergent d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité du levier

puis il se réfléchit vers une photodiode, où la déflexion du levier provoquera proportionnellement un déplacement du faisceau réfléchi. Le principe est schématisé sur la figure II.10.

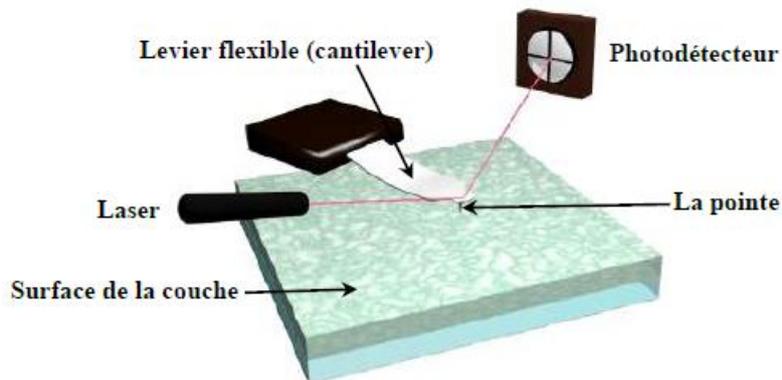


Figure II. 10 : Schéma récapitulatif d'un microscope à force atomique [114]

Il existe en fait trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent (mode tapotant). Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. Le dernier mode utilise une pointe en vibration permanente à sa fréquence de résonance de telle sorte que lorsque la pointe se rapproche de la surface, la fréquence de résonance varie et l'amplitude d'oscillation tend à diminuer. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

L'AFM utilisé dans ce travail est de type "Nano-RTM AFM Nanorule+TM2.0" en mode contact intermittent avec une zone de balayage de (5 μm x 5 μm), au laboratoire « Chimie et Electrochimie des Matériaux » CEM à l'institut Jean Lamour en France.

II-4-4 SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE :

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive, c'est une technique analytique puissante permettant de déterminer les propriétés optiques (transmittance, réflectance et absorbance) de nombreux matériaux de recherche et de fabrication.

Un spectrophotomètre mesure la réponse spectrale d'un échantillon illuminé par une source monochromatique, il renseigne sur plusieurs propriétés optiques comme le coefficient d'absorption, l'estimation du gap optique, l'estimation de l'épaisseur de l'échantillon, l'énergie d'Urbach, et il permet même de déterminer l'indice de réfraction du matériau.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser dans le domaine spectral de l'UV-visible (200-800 nm). Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par le matériau, la partie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, et par conséquent plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultra-violet entre 200 et 400nm pour les matériaux transparent [115].

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible type « PG INSTRUMENTS T92+ » dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 1000 nm. Ce spectrophotomètre est installé au « Laboratoire de Génie Énergétique et Matériaux » à l'Université Sultan Moulay Slimane, il est constitué en trois parties principales: La source du rayonnement, la sphère d'intégration, et le système de mesure.

La source du rayonnement est constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde {ultraviolet – visible}:

- Lampe de deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 190 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe de tungstène qui émet des longueurs des ondes de 400 à 1000 nm (visible).

Un monochromateur qui se déplace permettant de sélectionner les longueurs d'ondes et de faire un balayage. Ensuite le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est envoyé sur deux miroirs, un des deux faisceaux résultants traverse le support où l'échantillon est placé et l'autre traverse le support de référence, puis les deux faisceaux sont collectés par une photodiode à l'intérieur de la sphère d'intégration afin de comparer leurs intensités.

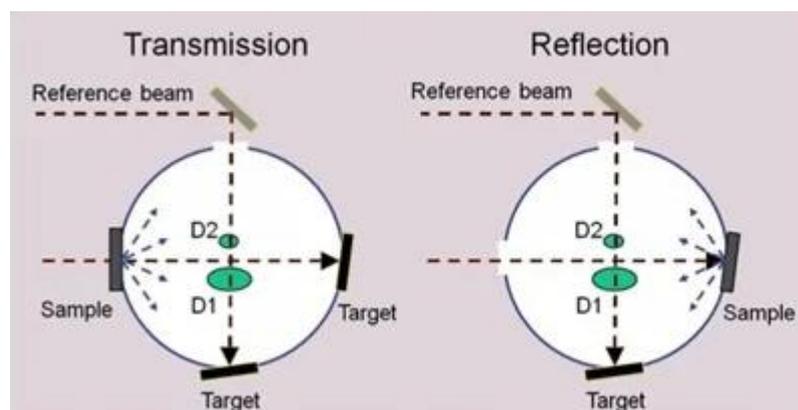


Figure II. 11 : Schéma de la sphère d'intégration utilisée pour mesurer la transmission et la réflexion totale d'une couche mince [116]

La sphère d'intégration est un dispositif optique à haute efficacité ayant une cavité sphérique interne, dont la paroi intérieure est revêtue avec une peinture blanche possédant un grand facteur de réflexion diffuse, elle dispose d'un accès facile permettant d'insérer facilement les échantillons, et aussi un système de piégeage de la lumière permettant de mesurer la transmission et la réflexion totale des couches minces. Sa composition interne lui permet de collimater le faisceau lumineux envoyé sur l'échantillon sans pertes, ainsi que de redistribuer le rayonnement de façon égale sur tous les points [116].

La méthode de mesure de la transmission et la réflexion totale d'une couche mince est schématisée ci-dessus (Figure II.11)

Pour mesurer la transmission totale, l'échantillon est placé devant la sphère d'intégration, pour que la lumière transmise à travers l'échantillon, pénètre dans la sphère d'intégration, et ensuite se réfléchit par la surface interne de la sphère et atteint la photodiode.

Comme pour la transmission, la réflexion globale est mesurée tout en plaçant l'échantillon derrière la sphère d'intégration, et la lumière se réfléchit par la surface de l'échantillon puis par la surface interne de la sphère d'intégration, et après elle atteint la photodiode.

Le pourcentage d'absorbance est défini comme le pourcentage du faisceau incident absorbé par l'échantillon, c'est-à-dire la partie du faisceau qui n'est ni réfléchi ni transmis. L'absorbance peut être calculée à partir de la transmission et la réflexion totale:

$$\% A = 100 \% - (R_{\text{global}}) \% - (T_{\text{global}}) \%$$

II-4-5 MESURES ELECTRIQUES :

a) Caractérisation courant-tension quatre pointes :

La caractérisation courant-tension est une technique qui permet de renseigner sur la réponse électrique d'un échantillon, elle permet de remonter à la résistance du matériau et donc de calculer sa résistivité ainsi que sa conductivité. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe. Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré (géométrie de Van Der Pauw).

Le principe est simple, une tension électrique est appliquée entre deux pointes de l'échantillon, le champ électrique induit va orienter les porteurs de charges créant un courant électrique mesurable et variant en fonction de la tension appliquée.

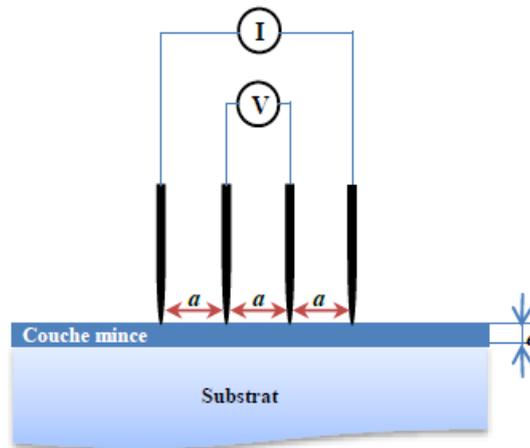


Figure II. 12 : Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées [117]

Dans la configuration des 4 pointes, deux électrodes servent à amener le courant I , tandis que les deux autres permettent la mesure de la différence du potentiel U . L'avantage d'utiliser quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de mesurer que la résistance de l'échantillon [117]. Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une distance a , lorsque cette dernière est très supérieure à l'épaisseur du film mince ($e \lll a$), on peut considérer les dimensions latérales comme étant infinies, dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré en tenant compte la propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince [117].

$$\frac{U}{I} = \frac{1}{K} \frac{\rho}{e} \quad (\text{II} - 12)$$

ρ : la résistivité de la couche ; e : l'épaisseur de la couche et le coefficient K est une constante $K \cong 4,532$ si les quatre pointes sont alignées.

$$\rho = \left(K \frac{U}{I} \right) e = R_{\blacksquare} \cdot e \quad (\text{II} - 13)$$

Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans l'obscurité en utilisant un banc expérimental composé d'un multimètre type «Keithley source 238 I(V)», attaché à un dispositif à quatre pointes régulièrement espacées dont l'ajustement se fait par pression. Le multimètre utilisé permet de mesurer des courants de l'ordre de pico-ampère.

N.B : (La vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée, et les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.)

Les mesures de la résistivité ont été réalisées au sein du département de physique à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal.

b) Mesures d'Effet Hall :

L'effet Hall est une expérience découverte par Edwin Herbert Hall, qui permet de déterminer les propriétés électriques et magnétiques d'un matériau parcouru par un courant électrique en présence d'un champ magnétique (Figure II.13).

En absence de champ magnétique, les porteurs de charges se déplacent à une vitesse v suivant l'axe x , ensuite l'application du champ magnétique dévie la trajectoire des porteurs dans une direction parallèle à l'axe y suite à la présence de la force de Lorentz, cette force qui génère ce déplacement est donnée par l'équation suivante [118]: $\vec{F} = q\vec{V} \wedge \vec{B}$

Où q et B représentent respectivement, la charge électrique élémentaire de l'électron et le champ magnétique.

Cette déviation conduit à l'accumulation des porteurs de charge dans une région et favorise l'apparition d'un champ électrique E dont la force qui lui est proportionnelle s'oppose à la force de Lorentz, soit pour :

$$-q\vec{E} = q\vec{V} \wedge \vec{B} \quad (\text{II} - 14)$$

La distribution de charge sur les faces avant et arrière de l'échantillon donne naissance à une différence de potentiel, dite tension de Hall V_H qui compense exactement la force due au champ magnétique, cette tension est ainsi définie comme : $V_H = \vec{E} \cdot \vec{l}$, où l est la distance entre les régions de charges opposées.

Prenant en compte la densité de courant $\vec{J} = n \cdot q \cdot \vec{V} = \frac{I}{S}$ avec $S = l \cdot d$ n représente la concentration des porteurs et S la section traversée par les porteurs.

$$V_H = \|\vec{q}\vec{V} \wedge \vec{B} \cdot \vec{l}\| = \frac{BIl}{qnS} = \frac{BI}{qnd} = \frac{R_H BI}{d} \quad (\text{II} - 15)$$

Où R_H et d sont respectivement le coefficient de Hall et l'épaisseur du matériau.

Les propriétés extraites sont la mobilité, la nature et la concentration des porteurs.

$$n = \frac{1}{q \cdot R_H} \quad (\text{II} - 16)$$

$$\mu_H = \sigma \cdot R_H \quad (\text{II} - 17)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II} - 18)$$

$$n_V = \frac{n_S}{d} \quad (\text{II} - 19)$$

n_V et n_S représente respectivement la concentration de porteurs volumique (cm^{-3}) et surfacique (cm^{-2}).

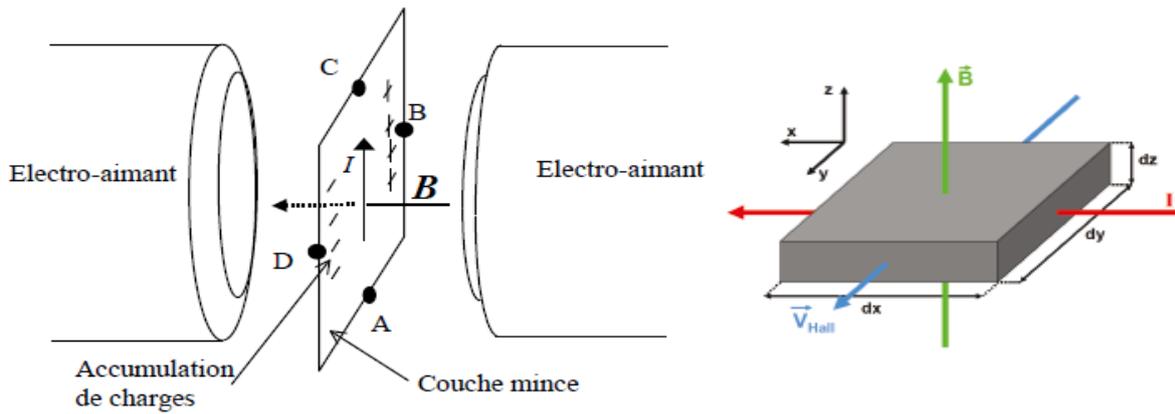


Figure II. 13 : Schéma descriptif de l'expérience de Hall [118]

Les résultats d'effet Hall, présentés dans ce manuscrit, ont été exclusivement obtenus en utilisant l'instrument de mesure d'effet Hall type «Ecopia HMS-3000» qui est muni d'un aimant produisant un champ magnétique de 0,54T auquel est soumis l'échantillon pendant les mesures électriques, constitué de 2 modules qui permettent d'effectuer des mesures à température ambiante et à basses températures avec de l'azote liquide (à 77°K). Les mesures d'Effet Hall ont été réalisées au sein du Groupe d'Étude des Matériaux Optoélectroniques (G.E.M.O), Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Université Cadi Ayyad.

L'appareil est équipé par un support pour échantillon de quatre pointes en or disposées en carré selon la géométrie de Van der Pauw pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, et reliées à un générateur pour réaliser les mesures électriques. La figure II.14 représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures.

Tout au long de l'expérience, le système envoie des données à un système central (HMS-5000) qui les renvoie à un ordinateur et les traite grâce à un logiciel qui permet d'afficher la résistivité, le coefficient de Hall, la concentration de porteurs et leur mobilité, ainsi le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts avec vigilance (contact ohmique entre l'échantillon et les pointes du support) en prenant soin de la surface de l'échantillon.

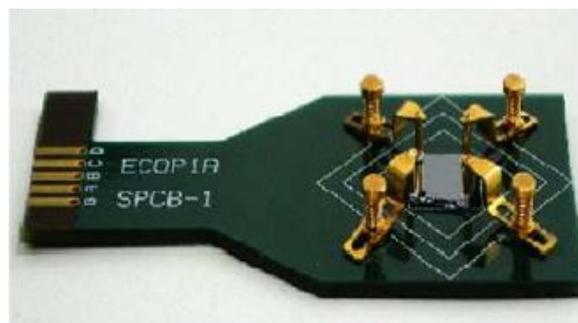


Figure II. 14 : Disposition des contacts utilisés pour les mesures d'effet Hall

Nous tenons à mentionner que les mesures sont entièrement automatisées, en fait, le système réalise des permutations de l'orientation du champ magnétique où il pivote inversement la polarité de l'aimant autour de l'échantillon pour bien confirmer la nature des porteurs de charge (électrons ou trous) par l'intermédiaire du signe du coefficient de Hall.

c) Mesures de Spectroscopie d'impédance :

La technique de spectroscopie d'impédance semble destinée à jouer un rôle de plus en plus important pour l'étude des propriétés électriques et diélectriques des matériaux. Ainsi, cette technique permet de mesurer les propriétés de conduction d'un matériau en fonction de la fréquence, en faisant interagir le matériau avec un champ électrique qui oscille régulièrement. De plus, cette méthode permet aussi d'identifier avec vigilance les différentes contributions qui s'accompagnent à la conductivité totale du matériau tel que la conductivité intrinsèque des grains, la conductivité intrinsèque des joints de grains et la conductivité intrinsèque des défauts [119].

➤ Principe de fonctionnement :

Le principe de cette méthode consiste à appliquer un signal alternatif de tension $V(\omega, t)$ (de faible amplitude V_m et de fréquence variable reliée à une pulsation ω entre deux électrodes placés à la surface de l'échantillon, suivie par la mesure du courant résultant en régime permanent $I(\omega, t)$ en fonction de la fréquence.

Avec :
$$V(\omega, t) = V_m \cdot \sin(\omega t) = V_m \cdot \exp(j\omega t) \quad ; \quad \omega = 2\pi f$$

$$I(\omega, t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \varphi) = I_m \cdot \exp(j(\omega t - \varphi)) \quad \text{(II-20)}$$

Il faut s'assurer que le système reste «quasi stable» sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la variation du courant avec la tension appliquée soit linéaire dans le domaine perturbé.

Ensuite, on déduit l'impédance complexe ($Z^*(\omega)$) étant le rapport entre la tension et le courant. L'impédance peut être définie comme une résistance complexe rencontrée lorsque le courant circule dans un circuit composé de plusieurs résistances, condensateurs et inductances. Elle est composée de deux termes, l'impédance réelle Z' qui présente la résistance et l'impédance imaginaire Z'' qui reflète également la capacité à stocker de l'énergie électrique. Cette définition s'applique à la fois au courant continu (DC) et au courant alternatif (AC).

La formule de $Z^*(\omega)$ s'écrit comme suit (II – 21) :

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_m \exp(j\omega t)}{I_m \exp(j(\omega t + \varphi))} = |Z| \exp(-j\varphi) = |Z|(\cos(\varphi) - j\sin(\varphi))$$

$$Z^*(\omega) = Z' + jZ''$$

Avec : $Z' = |Z|\cos(\varphi)$ et $Z'' = |Z|\sin(\varphi)$

Le module et la phase de l'impédance complexe sont données par :

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$$

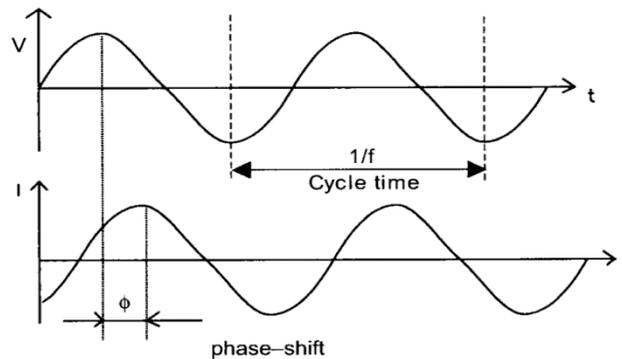


Figure II. 15 : Variation de la tension sinusoïdale $V(t)$ appliquée à l'échantillon à une seule fréquence et la réponse en courant $I(t)$

Les composantes réelles Z' et imaginaires Z'' de l'impédance complexe Z^* sont enregistrées en fonction de la fréquence à l'aide d'un impédance-mètre de précision de type «LCR HP 4284A» dans la gamme fréquentielle [20 Hz, 1 MHz] en faisant perturber l'échantillon avec un signal alternatif d'amplitude 50 mV. Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Université Cadi Ayyad.

Ce dispositif peut être attaché à deux modules qui permettent d'effectuer des mesures soit :

- à haute température à l'aide d'un four contrôlable de forme cylindrique qui permet de créer un environnement thermique de faible gradient autour de l'échantillon.
- où bien à basses températures avec un thermostat contenant de l'azote liquide (à 77°K) équipé d'une pompe pour le maintien du vide (afin d'éviter la formation du glace sur les électrodes de mesure).

L'échantillon est placé entre deux électrodes constituées de deux fils de cuivres très fins fixés à l'aide de la laque d'argent aux extrémités de l'échantillon à mesurer comme illustré sur la figure II.17. La laque d'argent est utilisée afin de collecter les charges en surface des échantillons.

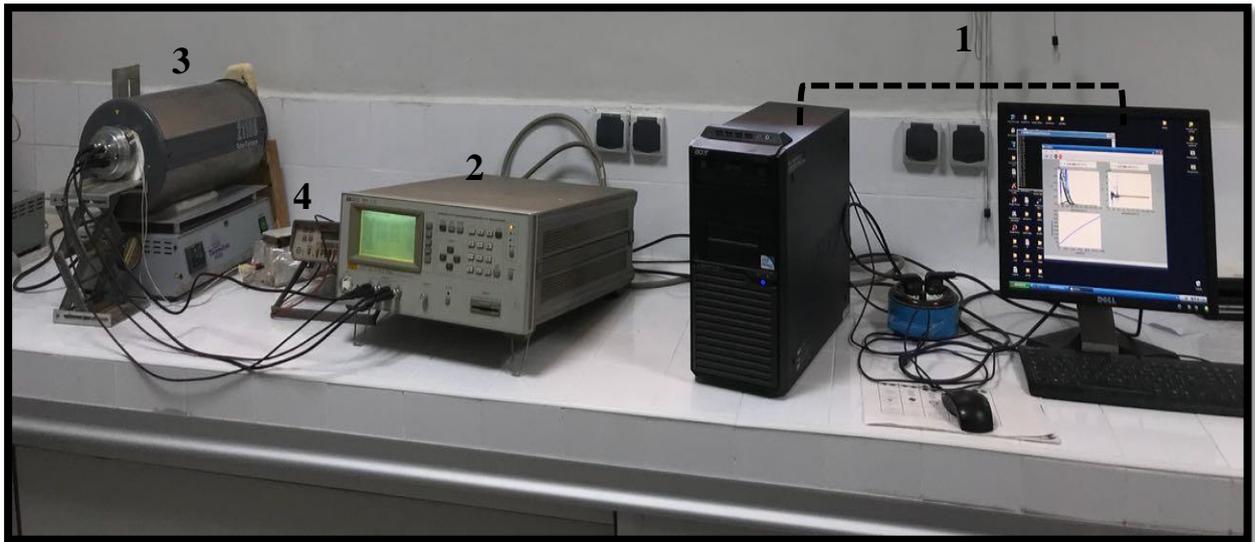


Figure II. 16 : Schéma du dispositif de mesure de l'impédance complexe. (1) système d'acquisition des données. (2) Impédance-mètre. (3) Four programmable. (4) Afficheur de température

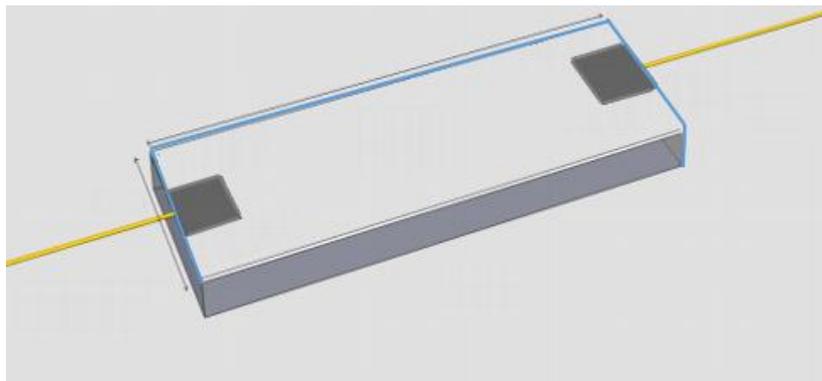


Figure II. 17 : Représentation des électrodes de mesure

Pour bien analyser et interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'employer un modèle de circuit équivalent susceptible de fournir la représentation réaliste des propriétés électriques du matériau, c'est pour cela on a utilisé le logiciel de modélisation appelé « **Zview** » (Scribner Associates Inc.). Ce programme permet de trouver instantanément le circuit commun, et en même temps de générer des graphiques de qualité, comme il peut s'intégrer facilement avec d'autres logiciels de mesure de la spectroscopie d'impédance complexe.

Dans le cas idéal d'un matériau homogène (monocristal), et en négligeant les effets des électrodes, les propriétés électriques peuvent être modélisées par un seule circuit RC où la résistance R est montée en parallèle avec la capacité C.

➤ **Représentation graphique de Z^* :**

Cette partie s'intéressera surtout au comportement des circuits électriques de type RC en parallèle.

La représentation graphique la plus utilisée, porte la partie imaginaire $Z'' = \text{Im}(Z^*)$ en fonction de la partie réelle $Z' = \text{Re}(Z^*)$ de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de **Nyquist** [120]. Il est à appréhender en trois dimensions fréquence, Z' et Z'' .

La représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle est présentée sur la **figure II.18-a**. La variation en fréquence de l'impédance complexe se présente sous forme d'un demi-cercle dans le plan de Nyquist, orienté vers le bas du plan complexe (la partie imaginaire est toujours négative pour un matériau ayant un aspect capacitif, alors qu'elle est positive pour un matériau qui possède un aspect inductif). Par commodité, on représente toujours l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) (**Figure II.18-b**).

L'impédance complexe du circuit RC est donnée par :

$$Z^* = \frac{R}{1 + (j\omega RC)} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)}$$

$$Z^* = \frac{R(1 - jRC\omega)}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{II} - 22)$$

Où $\tau = RC$ est le temps de relaxation de l'élément RC et ω est la fréquence angulaire.

La partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe de l'élément RC sont donc données par:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{II} - 23)$$

$$Z'' = \frac{R^2\omega C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{II} - 24)$$

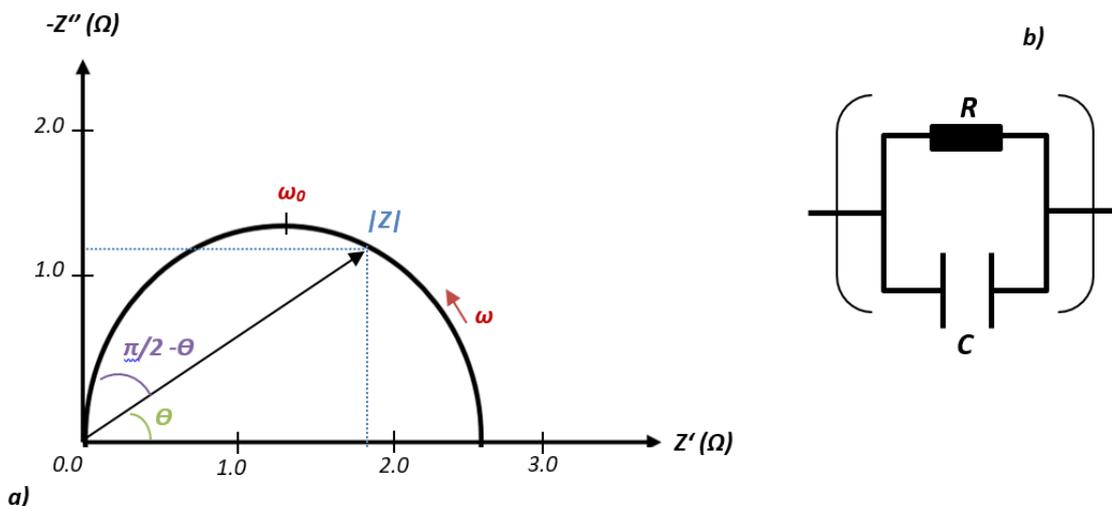


Figure II. 18 : Représentation de Nyquist (a) d'un circuit RC parallèle (b)

À partir de ce spectre, on peut tirer les informations suivantes :

- L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels, donne la résistance totale R du système.
- Le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle : est le module $|Z|$ de l'impédance complexe.
- La fréquence ou pulsation au maximum de la partie imaginaire de l'impédance complexe, appelée fréquence de relaxation f_0 , (ou pulsation de relaxation ω_0) est une caractéristique importante du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{et} \quad \omega_0 = \frac{1}{RC}$$

Le temps de relaxation est donné par $\tau = RC$ avec $\omega\tau = 1$.

Il existe une autre représentation complémentaire au plan de Nyquist appelée plan de Bode.

La **figure II.19** montre un exemple qui regroupe les représentations de Nyquist et Bode [120] correspondantes à deux éléments RC parallèles montés en série.

La figure (a) représente le plan de Nyquist. L'association en série de deux éléments ($R//C$) se traduit par l'apparition d'une deuxième contribution à haute fréquence, matérialisée par un second demi-cercle.

Les deux autres représentations sont présentées dans le diagramme de Bode et proposent l'évolution de différentes grandeurs en fonction du logarithme décimal de la fréquence :

La figure (b) présente deux pics donnant les fréquences au maxima de la partie imaginaire, c'est-à-dire la fréquence de relaxation f_0 , qui est reliée à la pulsation.

La figure (c), montre deux paliers correspondant aux résistances de chaque contribution. De plus, les fréquences de relaxation sont repérées par les points d'inflexions du spectre entre chaque palier.

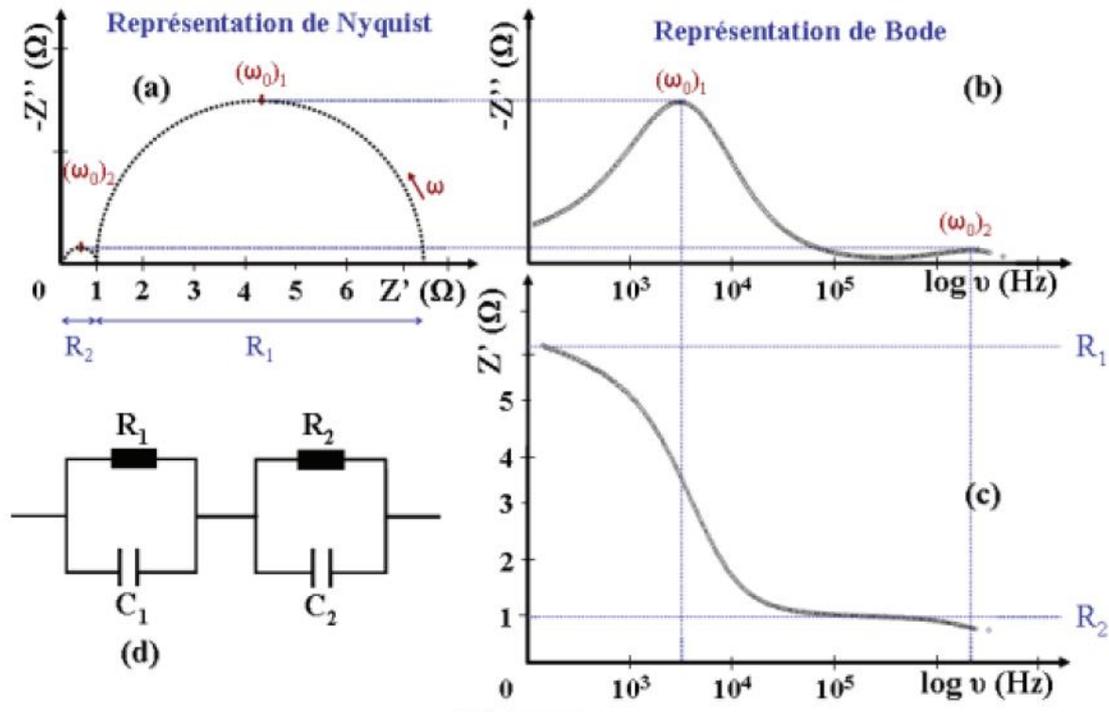


Figure II.19 : Représentation dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'impédance d'un circuit R//C - R//C. La figure (a) représente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Les figures (b) et (c) montre l'évolution de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance en fonction de logarithme décimal de la fréquence

II-5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté en détail la méthode sol gel associée à la technique spin-coating qui a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces. Nous avons également présenté l'ensemble des techniques de caractérisation chimiques et physiques qui ont été employées dans cette étude, et qui vont nous renseigner dans ce qui suit à identifier les propriétés physiques et chimiques de nos films.

CHAPITRE III : Procédés d'élaboration des couches minces de ZnO

III-1. INTRODUCTION :

On s'intéresse dans ce chapitre à la procédure expérimentale adoptée pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Dans la première partie, on exposera en détail tout l'enchaînement de la préparation des solutions de synthèse ainsi que le mode opératoire employé. Alors que dans la deuxième partie, on résumera sous forme d'organigrammes tous les protocoles de synthèses utilisés dans cette étude.

III-2. PROCEDE EXPERIMENTAL D'ÉLABORATION DES COUCHES MINCES DE ZNO A BASE DU PRECURSEUR NITRATE DE ZINC :

Des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées ont été déposées par la technique Spin coating sur des substrats de verre, en utilisant le nitrate de zinc hexahydraté $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ comme précurseur source de zinc, l'éthanol comme solvant, le monoéthanolamine (MEA) comme agent gélifiant (C_2H_7NO), et l'acide acétique comme stabilisateur (CH_3COOH).

Cinq solutions ont été préparées dont la concentration du nitrate de zinc dans la solution varie entre 0,1M et 0,5M. Le rapport molaire entre le (MEA) et nitrate de zinc est maintenu à 0,5.

Pour réaliser nos dépôts, nous avons utilisé le spin coater modèle (LAURELL WS-650MZ 23NPP / OND / UD3 / UD3B) équipé de trois seringues d'injection et contrôlé par le logiciel Spin 3000, le tableau suivant résume le programme qu'on a adopté pour élaborer nos films [121]:

Tableau III. 1 : Programme de déposition

Durée (Sec)	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/sec)	Vanne A	Seringue A
(Etape 1) 5 Sec	2000	1500	Off	Off
(Etape 2) 0,1 Sec	3000	2000	ON	ON
(Etape 3) 20 Sec	3000	2000	Off	Off

Ce programme se compose de trois étapes :

- Etape 1 de durée 5 secondes où on donne une vitesse initiale au substrat de 2000 rpm.
 - Etape 2 dont on verse la solution de dépôt sur le substrat qui est en rotation.
 - Etape 3 de durée 20 secondes, où on augmente la vitesse de rotation du substrat à 3000 rpm pour bien étaler la solution de dépôt et éliminer l'excès de la solution sur les bords du substrat.
- La figure III.1 présente le matériel utilisé pour le dépôt de nos couches minces.

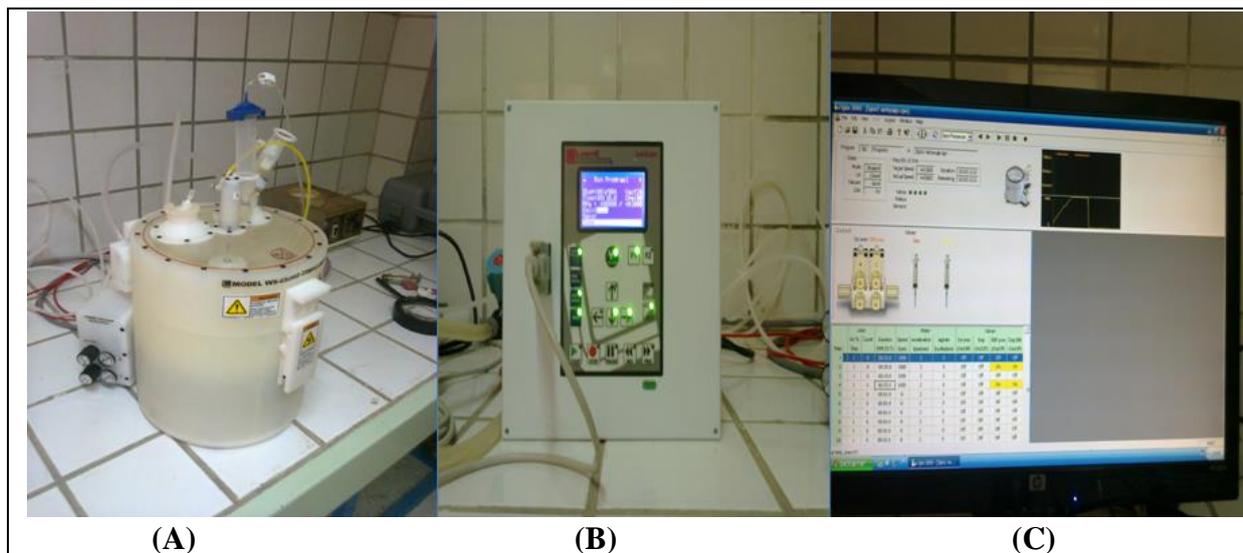


Figure III. 1: Matériel Spin-coating ; (A) : Bâti de dépôt ; (B) : Boitier de contrôle (Contrôleur 650) ; (C) : Système informatique (logiciel Spin 3000)

III-2-1 PREPARATION SOL-GEL :

Nitrate de zinc hexahydraté est dissout dans l'éthanol sous agitation (300 rpm) pendant 10 min jusqu'à l'obtention d'une solution transparente et homogène (nitrate de zinc est un sel minérale miscible dans l'éthanol).

Ensuite, on ajoute goutte à goutte l'agent gélifiant qui est dans notre cas le monoéthanolamine (MEA) avec un ratio molaire de 1/2, et on obtient par la suite une solution blanche très visqueuse qui sera mis sous agitation (500 rpm) pendant 15 minutes. (Après l'ajout du MEA, la solution devient blanche et visqueuse, en raison de la formation des nanoparticules de ZnO dans la solution).

Par la suite, on ajoute l'acide acétique goutte à goutte jusqu'à obtenir une solution transparente et homogène, puis on laisse la solution sous agitation (300 rpm) pendant 15 minutes (Dans notre cas l'acide acétique joue le rôle du stabilisateur, en effet, nous avons employé sa fonction carboxylique pour casser les liaisons entre les nanoparticules de ZnO afin de les rendent miscibles dans la solution).

Nous tenons à mentionner que tous les produits ont été mélangés dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour en obtenir à la fin une solution transparente et homogène. Chacun de ces éléments est capitale pour la préparation de la solution précurseur, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à des précipitations dans la solution, donc il faut ajuster la composition de la solution ainsi que la quantité des produits ajoutés [122].

Le mélange final obtenu est mis sous agitation (300 rpm) à une température de 60°C pendant une heure en utilisant le chauffage à reflux (L'objectif du chauffage à reflux est de faire réagir tous les composants sans perte de la matière).

N.B : toute augmentation de la température permet d'obtenir une solution jaunâtre, il faut assurer le maintien de la température à 60°C.

L'étape finale consiste à refroidir la solution pendant 10 min, et de la filtrer pour qu'elle soit prête pour l'étape de dépôt.

Toutes les solutions préparées ont été conservées dans des flacons à température ambiante en obscurité afin d'éviter à la fois les réactions assistées par la lumière, et limiter les variables physiques pouvant affecter leurs stabilités.



Figure III. 2 : Montage du chauffage à reflux

(1) : Système de refroidissement par circulation d'eau froide. La partie évaporée de la solution se condense sur la paroi intérieure du tube et puis elle se récupère une autre fois de telle sorte qu'il n'y aura pas de perte de matière. La circulation de l'eau permet la condensation de la solution évaporée, et par suite récupération de la partie évaporée à la solution.

(2) : Bain de Marie. Il nous permet de contrôler la température et de la fixer à 60°C.

Calcul stœchiométrique :

Avant d'entamer la préparation de la solution, il faut effectuer certains calculs stœchiométriques afin de respecter les proportions massiques et volumiques, et atteindre à la fin une solution transparente et homogène valable pour être déposée.

On fait diluer le précurseur du nitrate de zinc (sel minérale) dans le solvant (l'éthanol) afin d'obtenir une solution de concentration molaire $C(X)$.

$$\text{On a} \quad C(NZ) = \frac{n(NZ)}{V} \quad \text{et} \quad C(NZ) = \frac{m(NZ)}{M(NZ) \cdot V}$$

Par exemple, pour préparer une solution de concentration molaire $C(X)=0,5\text{mol/l}$, en utilisant le volume d'éthanol $V=60\text{ ml}$, la masse du nitrate de zinc $m(NZ)$ se calcule comme suit :

$$m(NZ) = C(NZ) \cdot M(NZ) \cdot V = 0,5 \times 60 \times 10^{-3} \times 297,51 = 8,9253 \text{ g}$$

On détermine le volume de l'agent gélifiant (MEA) qu'on doit ajouter comme suit :

$$\text{Le rapport molaire étant fixe :} \quad \frac{n(MEA)}{n(NZ)} = \frac{1}{2}$$

$$\text{On a aussi :} \quad D(MEA) = \frac{\rho(MEA)}{\rho(eau)} \quad \text{avec } D \text{ c'est la densité et } \rho \text{ la masse volumique.}$$

À partir de ces équations, on déduit que :

$$V(MEA) = \frac{n(MEA) \cdot M(MEA)}{\rho(eau) \cdot D(MEA)} = 0,9 \text{ ml}$$

III-2-2 PARTIE DE DEPOT :

a) Préparation des substrats :

Pour réaliser nos couches minces avec une bonne adhérence et uniformité, les substrats de verre doivent subir un traitement de nettoyage bien spécifique et efficace, afin de se débarrasser des particules fines de poussière adsorbées sur la surface et assurer l'épuration des graisses.

La première étape consiste à rincer les substrats de verre avec de l'eau et du savon, ensuite on les trempe entièrement dans un bain d'eau distillé en utilisant un dispositif de nettoyage à ultrasons pendant 10 minutes, puis on les immerge dans un bain d'acétone à ultrasons pendant 10 minutes, et après on les immerge dans un autre bain d'éthanol à ultrasons pendant 10 minutes. Finalement, les substrats de verre subissent un séchage avec de l'air chaud.

b) Dépôt et traitement thermique :

Après le nettoyage des substrats, on passe à l'étape du dépôt. On dépose la solution préparée sur le substrat de verre en utilisant le programme décrit dans le tableau III.1, par la suite l'échantillon subit un chauffage thermique à une température de l'ordre de 155°C pendant 15

minutes à l'aide de l'étuve, cette étape est considérée comme un cycle de dépôt qui sera répété 5 fois pour chaque concentration de nitrate de zinc. Finalement, l'échantillon subit un recuit thermique à température $T=500^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures. Les températures de séchage et de recuit adoptées dans ce protocole de synthèse, ont été déterminées à l'aide des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD-ATG).

Nous tenons à mentionner qu'au cours de l'élaboration de nos couches minces, nous nous sommes confrontés à un problème d'adhésion de la solution de dépôt sur la surface des substrats de verre, c'est pour cela on a déposé une sous-couche pour l'activation de la croissance afin de modifier l'état de surface des substrats, en utilisant le protocole de préparation de la solution indiqué dans l'organigramme 2 basé sur l'utilisation du précurseur d'acétate de zinc [122].

III-2-3 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATD-ATG) :

Le contrôle et la maîtrise de la synthèse des couches minces d'oxyde de zinc via le procédé Sol-Gel, est attaché forcément à la bonne identification des températures de transition de la solution de dépôt. De ce fait, nous nous sommes menés à caractériser la solution de dépôt avec la technique Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse Thermogravimétrique (ATG), afin de bien optimiser les futurs traitements thermiques de séchage et de recuit vue qu'ils sont deux paramètres majeurs et primordiaux qui contrôlent forcément la qualité des films synthétisés.

La figure III.3 montre les courbes ATG (en noir) et ATD (en bleu) qui traduit respectivement l'évolution de la perte de masse et la variation du flux de chaleur en fonction de l'augmentation de la température pour la solution de dépôt à base du précurseur du nitrate de zinc.

Le thermogramme ATD-ATG montre des étapes bien distinctes :

- La première étape commence à 76°C et s'achève à 185°C , correspond à 25% de perte en masse qui s'effectue rapidement. On mentionne que la température d'évaporation du solvant utilisé est de l'ordre de 78°C , ce qui prouve que cette étape est attribuée à l'évaporation des substances volatiles faiblement liés à la matrice tel que l'éthanol, et l'eau dégagé suite à la déshydratation du précurseur ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :



- La deuxième étape commence à 185°C et s'achève à 200°C , correspond elle-même à 25% de perte en masse qui se produit abruptement. En tenant compte que la température d'évaporation du stabilisateur Monoéthanolamine (MEA) débutera à partir de 180°C , ceci prouve que cette

perte est attachée principalement à l'évaporation du MEA en tant que dernier groupement piégé dans la matrice.

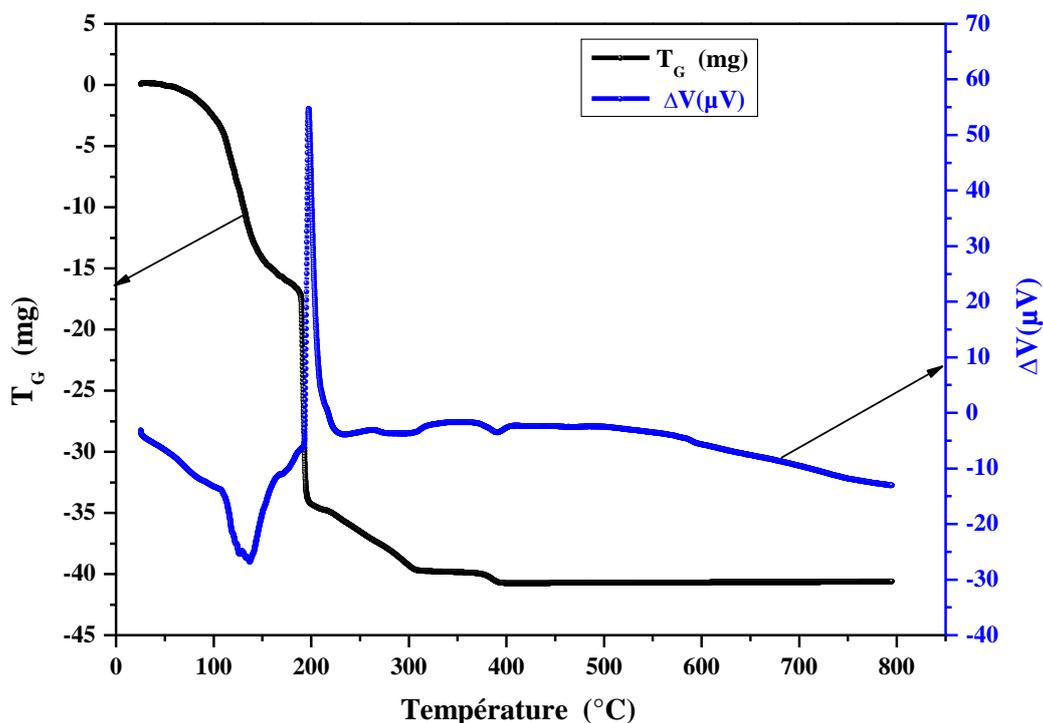


Figure III. 3 : Thermogramme ATD-ATG pour la solution de dépôt à base du précurseur du nitrate de zinc

Ces deux pertes sont successives et rapides, de telle sorte qu'elles sont accompagnées d'une superposition de deux pics endothermiques à $T=155^{\circ}\text{C}$ dues aux départs consécutifs de trois types de solvants qui sont l'éthanol, l'eau et le MEA. De ce fait, on pourrait estimer que la température de séchage convenable est de l'ordre de 155°C au-delà de laquelle les cristallites d'oxyde de zinc se forment dans le gel. Suite à ce résultat, nous avons opté le chauffage thermique des substrats à température 155°C pendant 15 minutes décrit dans la phase expérimentale, dont la plupart des composants organiques sont décomposés, et le maximum des pores et des vides dans le film sont réduits.

À $T=200^{\circ}\text{C}$, un dégagement énergétique très rapide est observé, associé à un pic ATD fin et intense, attaché à une perte de masse progressive de l'ordre de 10% qui se limite à $T=300^{\circ}\text{C}$. Ce phénomène est bien connu pour être fortement exothermique, correspondant à la décomposition et la condensation.

On note également une légère perte de masse de l'ordre de 3% qui s'effectue rapidement à température $T=390^{\circ}\text{C}$ accompagnée d'un pic endothermique, attribuée fort probablement à

l'élimination des nitrates résiduels. En effet, la stabilité maximale des sels de nitrate métallique est répertoriée entre 355°C jusqu'à 450 °C.

Finalement, au-delà de la température $T=500^{\circ}\text{C}$ aucune perte n'a été détectée, signifiant le commencement de la cristallisation et la densification du matériau [122-123].

III-2-4 VALIDATION DU PROTOCOLE SOL-GEL :

Cette partie est consacrée exclusivement à la validation du protocole Sol-Gel pour les solutions préparées à base du précurseur de Nitrate de Zinc.

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration permettant la synthèse de deux types de matériaux, soit **Xérogel** ou bien **Aérogel**, à partir de la solution précurseur [123-124].

Dans notre étude, nous avons réussi à élaborer des couches minces de ZnO à base du précurseur du Nitrate de Zinc, ce qui signifie qu'on a validé avec succès le protocole expérimental pour la synthèse d'un xérogel étant un matériau solide et dense.

Nous tenant aussi à mentionner que la transition Solution-Gélification de nos solutions a été bien confirmée en utilisant l'évaporateur rotatif ou bien rotavapor, cet appareil qui nous a permis d'éliminer rapidement le solvant volatil par évaporation dans le but de récupérer éventuellement la phase du gel. L'avantage du rotavapor, c'est qu'il permet l'extraction du solvant dont la température d'ébullition est abaissée en travaillant sous pression réduite.

Le gel final a subi un chauffage thermique à l'aide d'une étuve à température $T=300^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures, puis on a obtenu un céramique très poreux (**Aérogel**) qui sera brouillé par la suite à la main en utilisant un mortier en porcelaine. La poudre résultante a subi de même un recuit thermique final à l'aide d'un four à moufle à température $T=600^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures.

La poudre finale a été caractérisée par diffraction des rayons X afin de confirmer la phase cristallographique du matériau résultant.

Le diagramme DRX illustré dans la figure III.4, est 99,6% similaire à celui de l'oxyde de zinc qui se cristallise selon la structure hexagonale de type würtzite décrit dans la fiche (JCPDS 03-06-3411). (La comparaison des données est effectuée par le logiciel FullProf)

De ce fait, nous avons aussi confirmé la validation de ce protocole expérimental pour la synthèse d'une poudre aérogel.

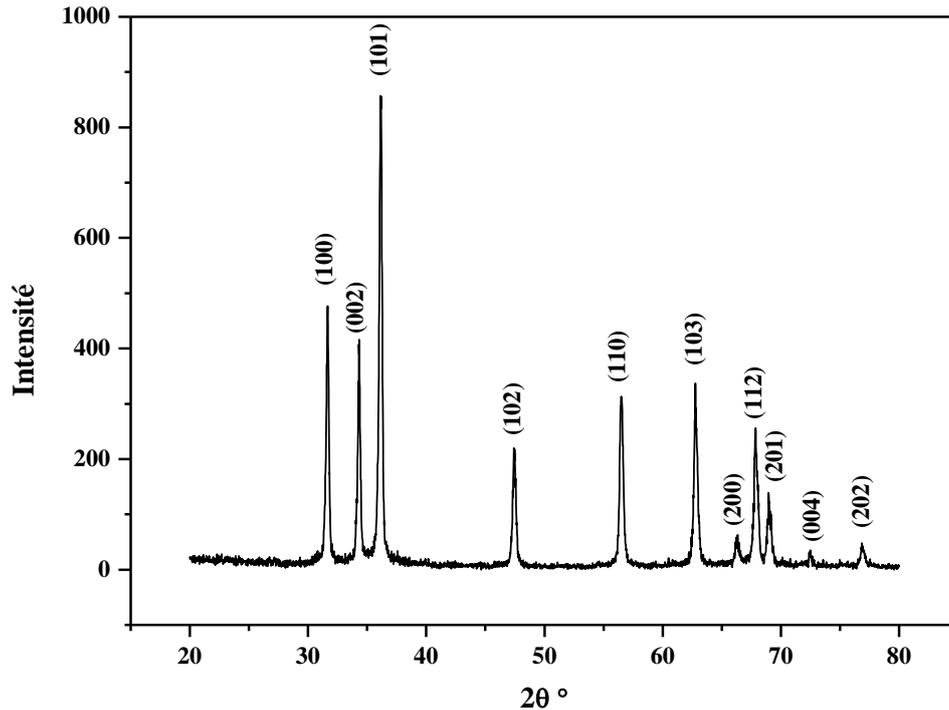


Figure III. 4 : Diagramme DRX de la poudre de ZnO synthétisée à base du précurseur Nitrate de Zinc

III-3. PROCÉDE EXPERIMENTAL DE LA REALISATION DES COUCHES MINCES DE ZNO A BASE DU PRECURSEUR ACETATE DE ZINC :

Ce protocole expérimental a été employé pour déposer les sous-couches d'activation de la croissance afin d'améliorer l'adsorption de la solution de dépôt à base du précurseur de nitrate de zinc, ainsi que pour élaborer des couches minces de ZnO possédant une conductivité électrique de type N.

L'acétate de zinc qui est sous forme de sel métallique est dissout dans l'éthanol sous agitation (300 rpm) pendant 10 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution blanche (le blanchiment de la solution prouve la dissociation des ions d'acétate). Afin de solubiliser la solution et la rendre claire, on ajoute le Monoéthanolamine avec un ratio molaire (MEA)/(AcZn)=1. Dans ce cas, pour compenser tous les ions d'acétate présent dans la solution afin de la rendre transparente, il faut ajouter le Monoéthanolamine avec une quantité de matière identique à celle du précurseur d'acétate de zinc.

Ensuite, le mélange est mis sous agitation (300 rpm) et chauffage à température de l'ordre de 70°C pendant une heure en utilisant le chauffage à reflux pour faire réagir tous les composants chimiques sans perte de matière. **(Le maintien de la température est indispensable pour réussir la préparation de la solution).**

L'étape finale consiste à refroidir la solution pendant 10 min, et de la filtrer pour qu'elle soit prête pour l'étape de dépôt.

La solution préparée est conservée à température ambiante en obscurité dans un flacon afin d'éviter à la fois les réactions chimiques assistées par la lumière, et limiter les variables physiques pouvant affecter sa stabilité.

On dépose la solution préparée sur les substrats de verre nettoyés en utilisant le programme décrit dans le tableau 1, ensuite l'échantillon subit un traitement thermique à température $T=230^{\circ}\text{C}$ pendant 10 minutes à l'aide d'une étuve afin d'éliminer la quasi-totalité du solvant et des résidus organiques. Cette étape est considérée comme un cycle de dépôt qui sera répété par la suite jusqu'à atteindre l'épaisseur visée (2 cycles pour élaborer les sous-couches d'activation de croissance, et 10 cycles pour élaborer les couches minces de ZnO ayant une conductivité de type N).

Finalement, l'échantillon subit un recuit thermique à température $T=500^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures destiné à le transformer en couche mince bien cristallisée [125-126].

➤ Calcul stœchiométrique :

On fait diluer l'acétate de zinc (sel métallique) dans le solvant (l'éthanol) afin d'obtenir une solution de concentration molaire $C(X)=0,5\text{ mol/l}$, en utilisant un volume d'éthanol $V=100\text{ ml}$. Tout d'abord, pour atteindre une solution transparente et homogène valable pour la déposition, il faut respecter les proportions massiques et volumiques de tous les composants chimiques.

$$\text{On a} \quad C(\text{AZ}) = \frac{n(\text{AZ})}{V} \quad \text{et} \quad C(\text{X}) = \frac{m(\text{AZ})}{M(\text{AZ}) * V}$$

La masse d'acétate de zinc $m(\text{AZ})$ se calcule comme suit :

$$m(\text{AZ}) = C(\text{AZ}).M(\text{AZ}).V = 10,9745\text{ g}$$

On détermine ensuite le volume du stabilisateur (MEA) qu'on doit ajouter, avec le rapport

$$\text{molaire suivant : } \frac{n(\text{AZ})}{n(\text{MEA})} = 1$$

$$\text{On a aussi : } D(\text{MEA}) = \frac{\rho(\text{MEA})}{\rho(\text{eau})} \quad \text{avec } D \text{ c'est la densité et } \rho \text{ la masse volumique.}$$

Donc le volume du MEA est déterminé comme suit :

$$V(\text{MEA}) = \frac{n(\text{MEA}) * M(\text{MEA})}{\rho(\text{eau}) * D(\text{MEA})} = 3\text{ ml}$$

➤ **ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATD-ATG) :**

Nous avons de même caractérisé la solution de dépôt à base du précurseur d'acétate de zinc avec la technique (ATD-ATG) afin d'identifier les traitements thermiques de séchage et de recuit dont l'échantillon subira par la suite.

La figure III.4 montre les courbes ATG (en noir) et ATD (en bleu) qui traduit respectivement l'évolution de la perte de masse et la variation du flux de chaleur en fonction de l'augmentation de la température pour la solution de dépôt à base du précurseur d'acétate de zinc.

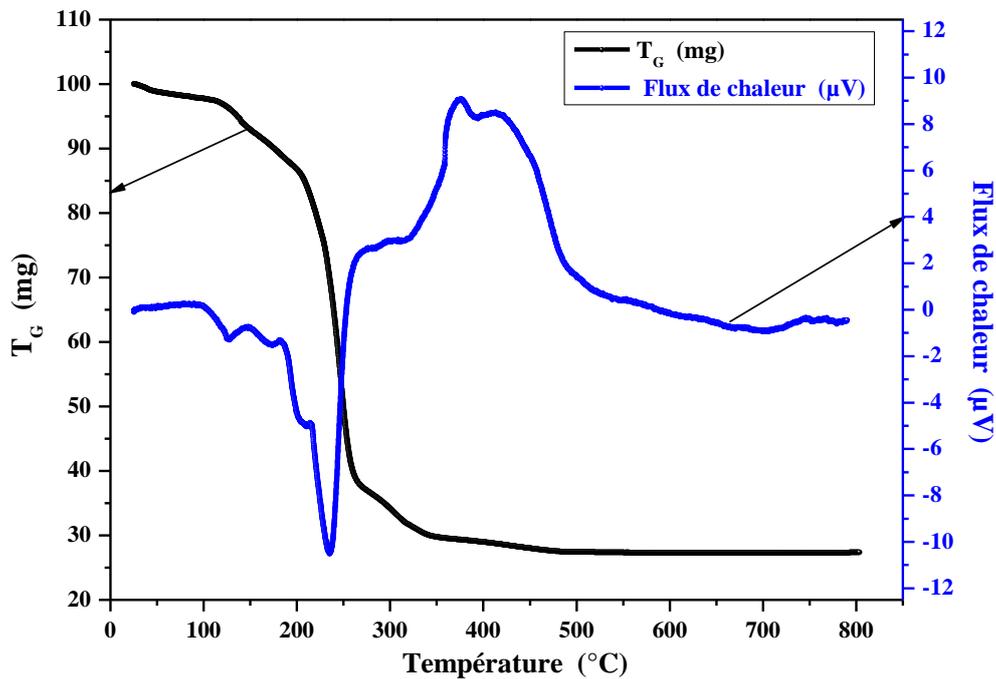


Figure III. 5: Thermogramme ATD-ATG pour la solution de dépôt à base du précurseur d'acétate de zinc

Le thermogramme ATD-ATG montre une large perte de masse de l'ordre de 75% qui s'effectue progressivement, elle commence à 70°C et s'achève à 350°C. Cette perte est attribuée à l'évaporation des substances volatiles faiblement liés à la matrice du gel tel que l'éthanol et le MEA. D'autre part, cette perte est accompagnée de deux pics endothermiques situés à T=125°C et T=235°C, traduisant une décomposition moins violente et rapide dues aux départs consécutifs du solvant et du MEA.

À partir de la température T=300°C, un dégagement très lent commence à apparaître, correspond à 5% de perte en masse, associé également à un pic ATD exothermique. Cette étape est attribuée à la décomposition et la condensation des groupes fonctionnels dans la matrice.

Au-delà de $T=500^{\circ}\text{C}$, les pertes de masses s'arrêtent définitivement, ce qui suggère que c'est la température de cristallisation de ZnO [126].

Nous récapitulons dans le tableau III.2, les données sur les caractéristiques des produits utilisés pour l'élaboration de ZnO.

Tableau III. 2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces ZnO.

Produit	Formule chimique	Température de décomposition ($^{\circ}\text{C}$)	Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	Masse Molaire (g/mol) Densité D (g/cm^3) Pureté P (%)
Nitrate de zinc hexahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36,4	105 à 131	M (NZ) = 297,51
Acétate de zinc dihydraté	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	237	----	M(AZ)= 219,49 g/mol
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	----	79	$M_{\text{éth}} = 46,07 \text{ g/mol}$ $D = 0,793 \text{ g}/\text{cm}^3$ $P = 99,9\%$
Monoéthanolamine (MEA)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	10	170	$M(\text{MEA}) = 61,05 \text{ g/mol}$ $D = 1,02 \text{ g}/\text{cm}^3$ $P = 99,5\%$
Acide acétique	CH_3COOH	16,6	117,9	$M = 60,052 \text{ g/mol}$ $D = 1,05 \text{ g}/\text{cm}^3$
Acétate d'ammonium	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$	----	114	$M = 77,0825 \text{ g/mol}$ $P = 99,9\%$

La procédure d'élaboration de ZnO avec le précurseur de Nitrate de Zinc et le précurseur d'acétate de Zinc est représentée respectivement sur les organigrammes des figures III.6 et III.7.

L'organigramme 1:

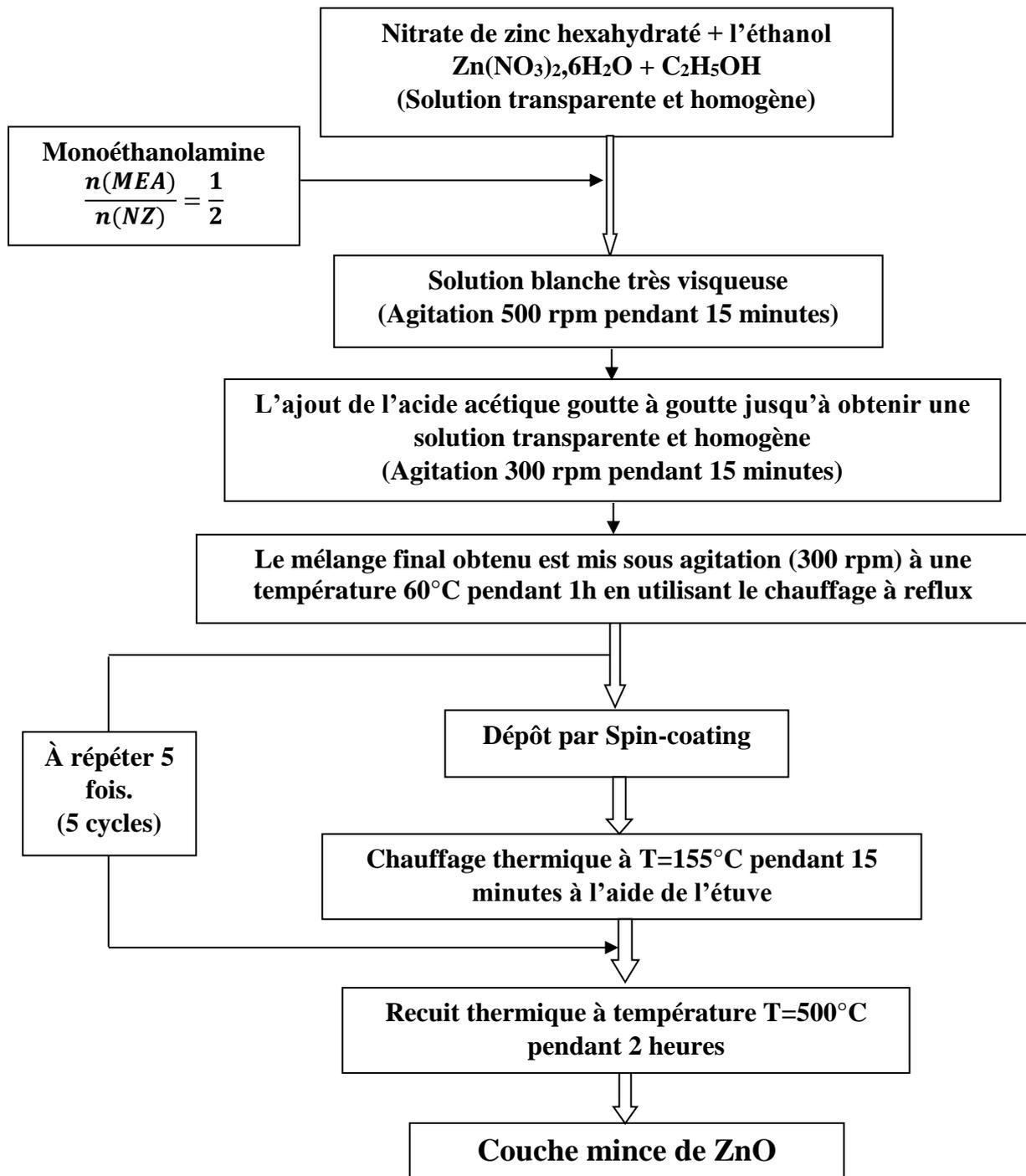


Figure III. 6 : L'organigramme montrant la procédure expérimentale de préparation des couches minces de ZnO à base du précurseur Nitrate de Zinc

L'organigramme 2:

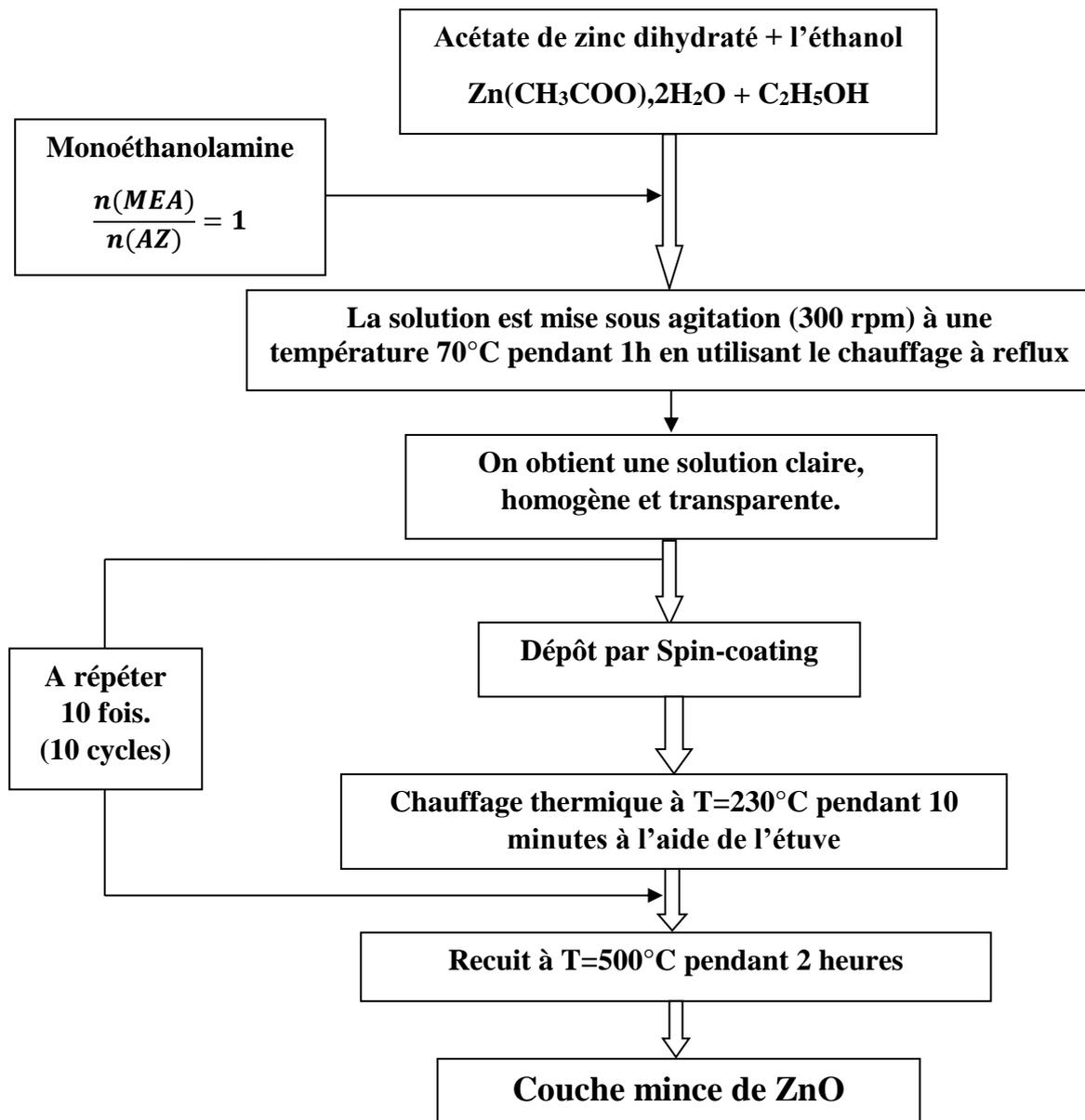


Figure III. 7 : L'organigramme montrant la procédure expérimentale de préparation des couches minces de ZnO à base du précurseur Acétate de Zinc.

III-4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit la procédure expérimentale suivie pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en utilisant les précurseurs de nitrate de zinc et d'acétate de zinc. Nous avons présenté l'enchaînement suivi de la préparation des solutions de synthèse jusqu'au dépôt des couches minces de ZnO par la méthode sol gel associée au spin coating. Les organigrammes résumant toutes les étapes de synthèse ont été illustrés.

CHAPITRE IV : Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO

IV-1. Introduction :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés par l'étude de l'effet du précurseur de zinc sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO. Ces films ont été élaborés par la méthode sol gel associée au spin-coating selon le protocole décrit dans le chapitre précédent. Le choix des précurseurs est motivé par le fait que très peu d'études ont été menées sur le nitrate de zinc en tant que précurseur pour l'élaboration de ZnO.

IV-2. Propriétés structurales :

IV-2-1 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :

La figure IV.1 illustre une série de diffractogrammes des rayons X obtenus sur des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations du nitrate de zinc allant de 0,1M jusqu'à 0,5M. Les spectres de DRX obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel « X'Pert Highscore », qui nous renseigne sur la structure cristalline de nos couches minces, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction β et la distance réticulaire d_{hkl} .

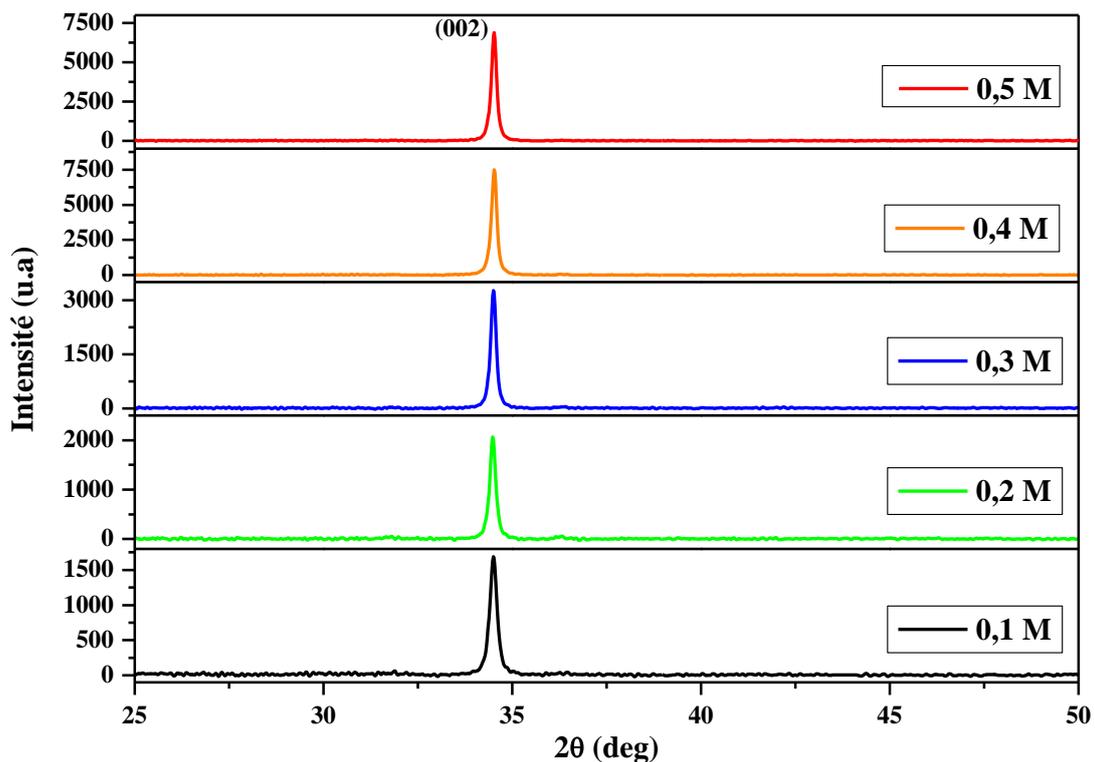


Figure IV. 1: Spectres de diffraction RX des couches minces de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

Comme présenté dans la figure IV.1, tous les diffractogrammes présentent un pic principal situé autour de $34,5^\circ$, ce qui met en évidence que nos films sont bien cristallisés, et ils se cristallisent

selon le système hexagonal structure würtzite conformément à la fiche JCPDS (36-1451) de ZnO, avec une orientation privilégiée de la croissance selon l'axe cristallographique c(002), c'est-à-dire que la croissance se fait perpendiculairement au plan du substrat, cette croissance axiale est un témoignage touchant de la bonne qualité du protocole de dépôt adopté [127].

On remarque aussi une nette amélioration de l'intensité de ce pic et une bonne cristallinité des films avec l'augmentation de la concentration. En effet, l'amplitude du pic (002) dépend principalement du nombre de cristallites qui suivent une orientation selon l'axe c.

Lorsque la concentration augmente, les cristallites contiennent d'avantage plus de plans diffracteurs avec un grand empilement des plans (002) qui diffracte mieux le faisceau de rayon X incident, de ce fait les cristallites s'orientent facilement selon l'axe c et par conséquent l'intensité du pic augmente [128].

Il est évident que la direction préférentielle de croissance des grains est sensiblement affectée et modulée par le changement de la concentration de la solution [129-130]. Dans notre cas, l'augmentation de la teneur en zinc peut être une raison de cette amélioration, expliquée par l'incorporation des atomes de zinc et l'augmentation du taux de croissance.

D'autre part, la présence de la seule phase hexagonale structure würtzite de l'oxyde de zinc, et l'absence d'autres phases additionnelles telles que Zn_3N_2 et $Zn_xO_yN_z$ dans les diffractogrammes confirme qu'il n'existe aucune phase d'impureté dans les films déposés, ce qui indique la bonne solubilité du précurseur nitrate de zinc.

IV-2-2 DETERMINATION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES ET LES PARAMETRES DE MAILLE (A ET C) :

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé. L'estimation des caractéristiques de la phase en présence est l'une des méthodes permettant de vérifier la présence des impuretés ou bien les défauts. Cette estimation doit être précise car les variations des paramètres engendrées par le changement de la concentration du nitrate de zinc peuvent être faibles.

Les deux tableaux (Tableau IV.1 et Tableau IV.2) regroupent les valeurs calculées à partir des spectres DRX de tous les paramètres structuraux obtenus pour des couches minces de ZnO élaborées à différentes concentrations de nitrate de zinc.

On constate une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic (002) tout en augmentant la concentration du nitrate de zinc, et par conséquent la taille des cristallites (déterminée à partir des diffractogrammes des rayons X par la méthode de Scherrer (chapitre II)) augmente de 36 nm jusqu'à 57 nm.

Tableau IV.1 : Angle de diffraction, largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et taille des cristallites pour des couches minces de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc.

Concentrations	$2\theta_{(002)}$ (degree)	FWHM β ($\times 10^{-3}$) (Radian)	D (nm)
0,1M	34,4993	3,9968	36,33
0,2M	34,4816	3,3196	43,73
0,3M	34,4998	3,0753	47,21
0,4M	34,5180	3,0164	48,13
0,5M	34,5152	2,9304	57,42

À partir des valeurs de la taille des grains reportées dans le tableau, nous avons tracé l'évolution de cette dernière en fonction de la concentration du nitrate de zinc (Figure IV.2).

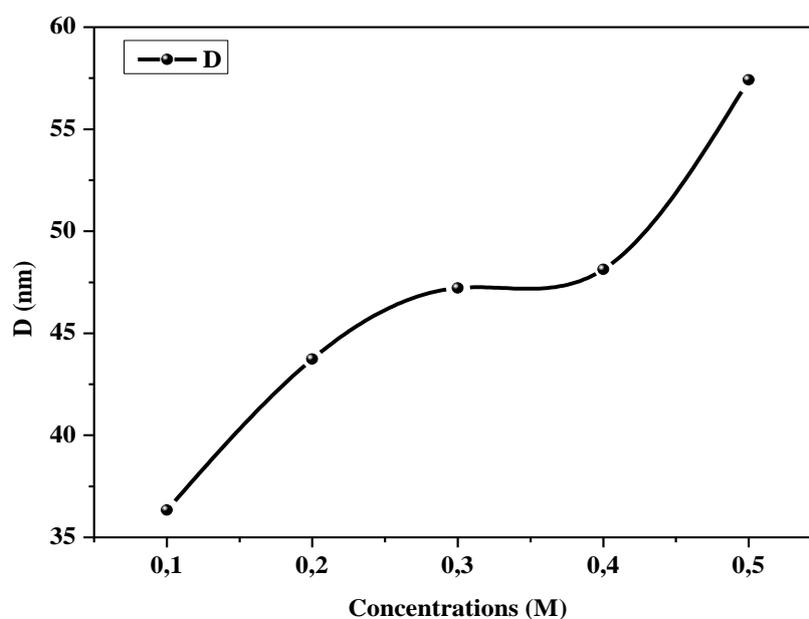


Figure IV. 2 : Evolution de la taille des grains avec la concentration du nitrate de zinc

La taille des cristallites augmente significativement avec la concentration en nitrate de zinc. En effet, l'augmentation de la concentration en nitrate de zinc favorise la condensation supplémentaire des groupes actifs et l'agrégation des espèces de zinc dans la solution de dépôt, et par conséquent cela conduit à une croissance significative de la taille des cristallites des films. Nous tenons à mentionner qu'en réalité les cristallites n'ont pas une taille unique, ils sont distribués aléatoirement en différentes tailles le long de toute la surface de l'échantillon [131-132].

Tableau IV. 2 : Distance inter-réticulaire et paramètres de maille calculés à partir des spectres DRX pour les films de ZnO élaborés à différentes concentrations de nitrate de zinc

Concentrations	$d_{(002)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a
0,1M	2,5980	3,2518	5,1960	1,598
0,2M	2,5973	3,2429	5,1945	1,602
0,3M	2,5988	3,2560	5,1976	1,596
0,4M	2,5955	3,2425	5,1910	1,600
0,5M	2,5962	3,2562	5,1923	1,594

Le tableau IV.2 regroupe les paramètres de maille "a" et "c" et le rapport "c/a" en fonction de la concentration de nitrate de zinc. Comme illustré, les paramètres de maille "a" et "c" ne subissent pas de changement significatif. Ils sont aux alentours de 3,25Å et 5,19Å respectivement, proches de ceux citées dans la littérature pour ZnO (a=3,2495Å et c=5,2066Å) [133].

La distance inter-réticulaire $d_{(002)}$ ainsi que le rapport c/a restent presque constant à 2,6Å et 1,6 respectivement, ce qui indique une bonne compacité des films déposés.

Le rapport (c/a) est de l'ordre de $(1,598 \pm 0,004)$ inférieur à la valeur de la structure Zincite (hexagonale compacte) qui est de l'ordre de 1,633, ce qui fait que les atomes du zinc et d'oxygène sont légèrement décalés et proches par rapport à la structure würtzite, ce qui témoigne de plus la compacité de la structure des films.

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs calculées à partir des spectres DRX de la contrainte axiale (ϵ), contrainte résiduelle (σ), désordre dans les films et densité de dislocation (δ) pour les couches minces de ZnO élaborées à différentes concentrations de nitrate de zinc.

Tableau IV. 3 : Contrainte axiale (ϵ), contrainte résiduelle (σ), désordre dans les films et densité de dislocation (δ) calculés à partir des spectres DRX pour les échantillons de ZnO élaborés à différentes concentrations de nitrate de zinc

Concentrations	ϵ ($\times 10^{-3}$)	σ (GPa)	$\frac{1}{D} \times 10^{-3} (\text{\AA}^{-1})$	δ ($\times 10^{-4}$) (nm^{-2})
0,1M	-2,036	0,4744	2,7526	7,5768
0,2M	-2,324	0,5415	2,2868	5,2295
0,3M	-1,729	0,4029	2,1183	4,4868
0,4M	-2,996	0,6981	2,0777	4,3168
0,5M	-2,747	0,6401	1,7416	3,0332

Comme présenté dans le tableau IV.3, les couches élaborées à différentes concentrations de nitrate de zinc, présentent des valeurs négatives de la contrainte axiale ϵ calculée, signifiant que ces films ont subi une contrainte de compression parallèle à l'axe c. En effet, l'augmentation de la concentration génère des micro-contraintes internes de nature compressive dans les films élaborés.

De plus, ces résultats s'accroissent parfaitement avec ceux de l'angle de diffraction 2θ présentés dans le tableau IV.1, car les films élaborés à différentes concentrations de nitrate de zinc, ont des valeurs $2\theta_{(002)}$ supérieures à celle observée pour ZnO bulk ($2\theta_{(002)}=34,42^\circ$), ce qui signifie que des déplacements légers de la position des angles 2θ sont observés, dus éventuellement à des modifications structurales au niveau des distances inter-réticulaires, causant ainsi la présence des contraintes résiduelles dans les échantillons [134].

On remarque aussi que tous les films présentent des valeurs de signe positif de la contrainte résiduelle σ , ce qui signifie que tous les échantillons ont subi une contrainte extensive (un état de traction) perpendiculaire à l'axe c.

La présence de ces contraintes est liée à plusieurs facteurs, tels que :

- Lorsque la force centrifuge de dépôt est supérieure aux forces de capillarités dues à la forme du substrat (car la dimension latérale de la couche est forcément fixée par la forme du substrat), une expansion de la couche à l'échelle microscopique peut être provoquée, cette dilatation peut générer une contrainte de traction parallèle au plan du substrat.
- L'apparition des contraintes thermiques suite à une différence des coefficients de dilatation thermique α entre le film de ZnO et le substrat de verre qui l'emporte, ($\alpha_{\text{ZnO}}=7.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{verre}}=4.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [135].

- Les contraintes de cohérence qui apparaissent à l'interface (contact matériau-substrat), lorsque la couche déposée s'accommode relativement au substrat de verre.

Nous avons également effectué une étude sur la densité de dislocation δ dans les films pour évaluer l'état de qualité de nos dépôts. La figure IV.3 représente l'évolution de la densité de dislocation δ en fonction de la concentration en nitrate de zinc. On remarque tout d'abord, que les valeurs de la densité de dislocation (δ) sont très faibles autour de 10^{-4} nm^{-2} comparables à celles trouvées par [136], témoignage de la densification et de la bonne compacité des films. L'allure de la tracée de la densité de dislocation indique qu'on peut achever des films plus relaxés tout en augmentant la concentration du nitrate de zinc. En fait, plus la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (002) est petite, plus la taille des cristallites est grande, plus la densité de dislocation est petite, et mieux la structure de la couche est cristallisée.

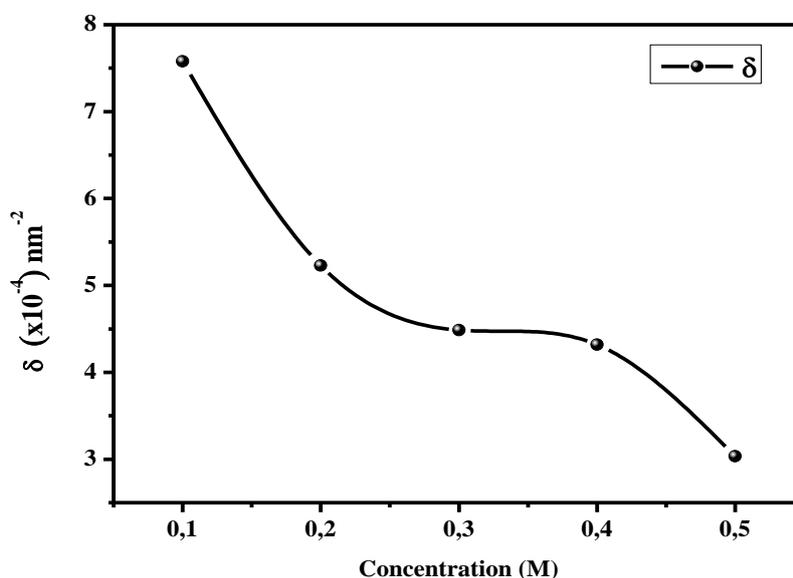


Figure IV. 3 : Evolution de la densité de dislocation en fonction de la concentration du nitrate de zinc

IV-3. Propriétés morphologiques :

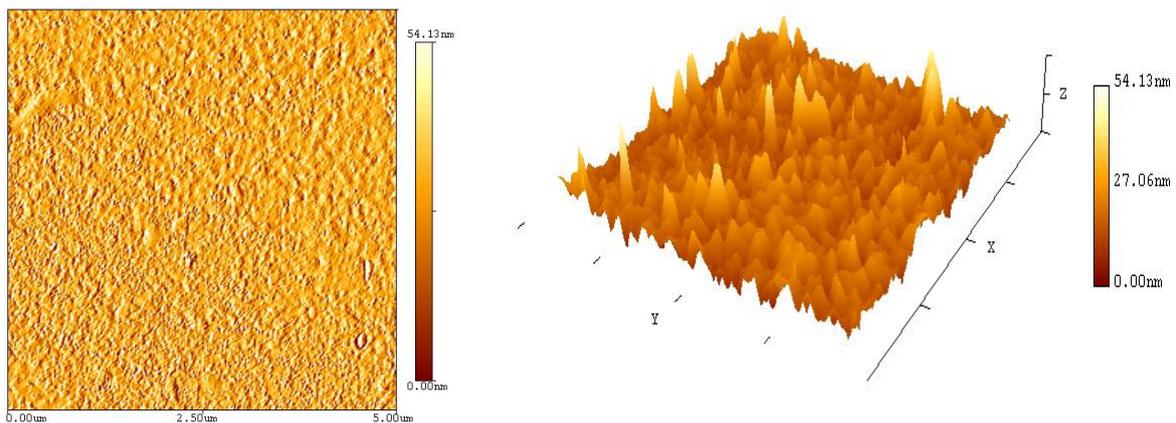
IV-3-1 MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM) :

Dans le but d'investiguer la morphologie de surface de nos couches minces de ZnO, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM). La figure IV.4 montre les images de morphologie de surface bidimensionnelle et tridimensionnelle des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations de nitrate de zinc avec une zone de balayage de ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$).

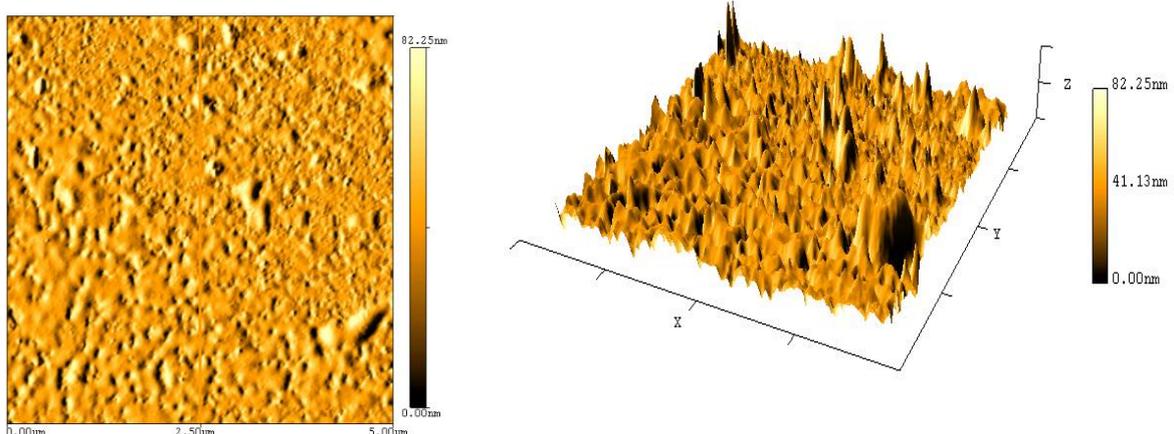
Dans les images AFM des échantillons 0,1M et 0,2M, il apparait des parties supérieures qui ont une forme des îlots allongés, pointus et tranchants. Ils sont orientés perpendiculairement par rapport au plan du substrat, distribués indépendamment sans se toucher, et séparées par des microcavités de profondeur quasi-stable.

Cependant, pour les autres échantillons (0,3M, 0,4M et 0,5M), on a remarqué que lors de l'augmentation de la concentration en nitrate de zinc, les films montrent une tendance à la coalescence. En fait les îlots pointus disparaissent entièrement, et ils se fusionnent tout en formant des valets ou bien des clusters séparés par des creux et des microcavités. Ceci est attribué à l'augmentation de l'énergie de diffusion des cristallites les plus petites en raison de l'augmentation de la concentration en matière, ce qui induit à la coalescence des petits grains et l'amélioration de la cristallinité, entraînant ainsi une augmentation de la rugosité de surface des films.

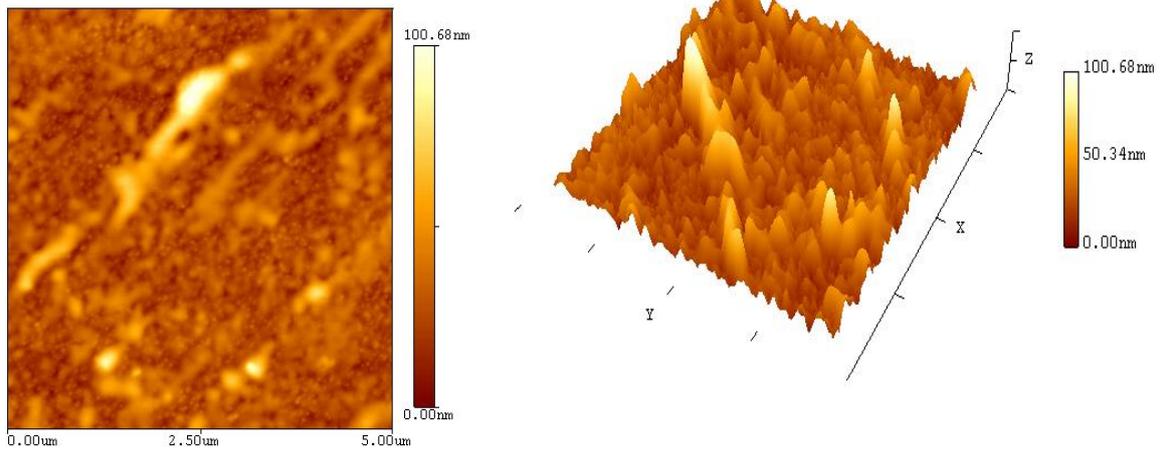
0.1M



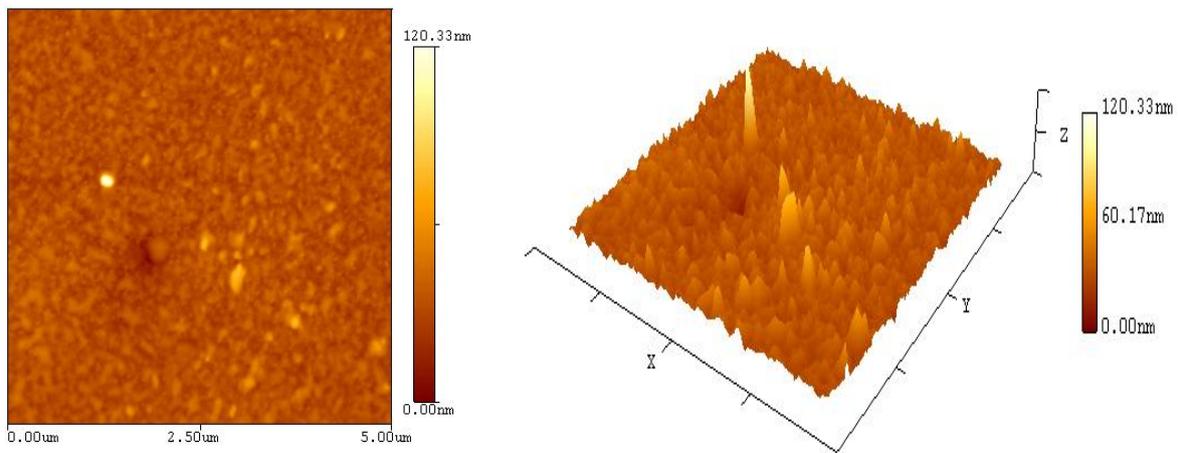
0.2M



0.3M



0.4M



0.5M

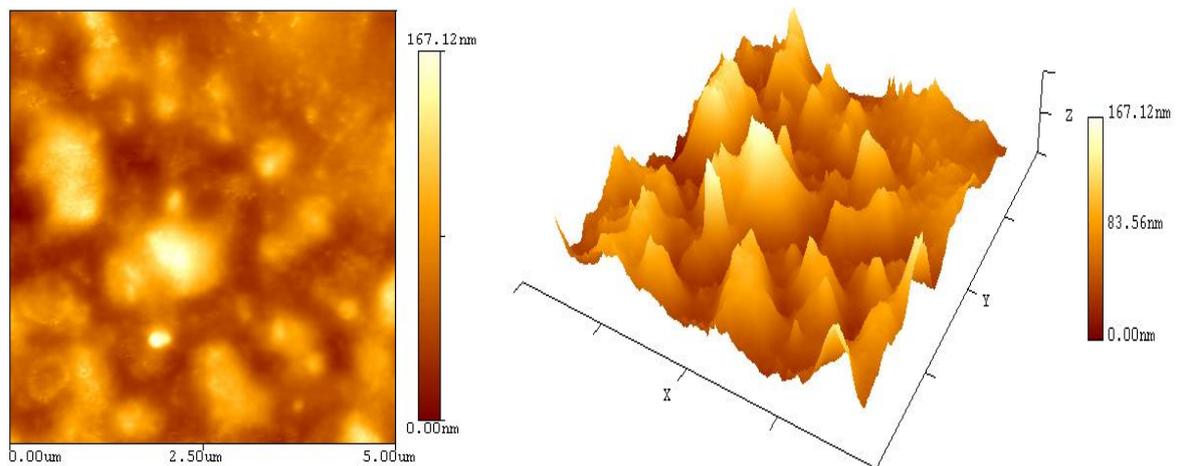


Figure IV. 4 : Images de morphologie de surface bidimensionnelle et tridimensionnelle des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc

L'échantillon déposé à concentration 0,5M de nitrate de zinc possède une morphologie de surface la plus célèbre pour les couches minces de ZnO élaborées par la technique Spin-coating connue par réseau ridé (Winkled network) [137].

La rugosité moyenne quadratique de surface RMS (Root-Mean-Square Roughness) de tous les films est déterminée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". La figure IV.5 représente l'évolution de la rugosité en fonction de la concentration du nitrate de zinc.

Il ressort clairement de la figure ci-dessous que la rugosité moyenne quadratique de surface (RMS) augmente progressivement avec la concentration en nitrate de zinc (de 27nm jusqu'à 83nm). En fait ce résultat concorde parfaitement avec l'expérimental du Sol-Gel, car généralement, la concentration du précurseur est considérée comme un paramètre expérimental fort qui permet de contrôler décisivement la rugosité de surface des films synthétisés via la méthode sol-gel [138].

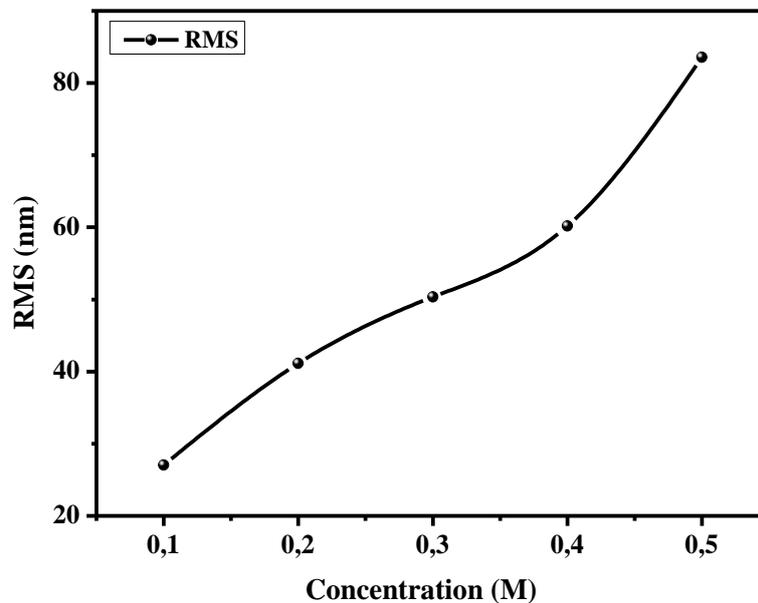


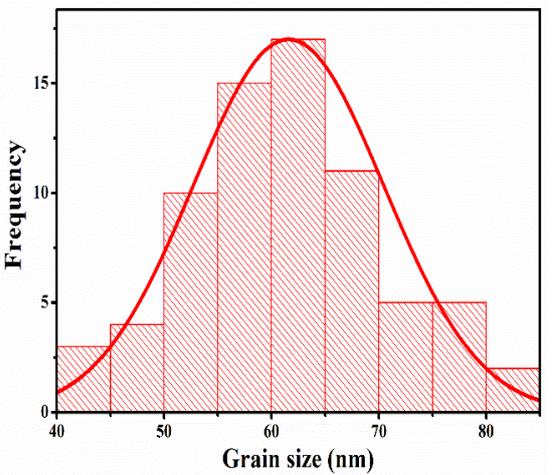
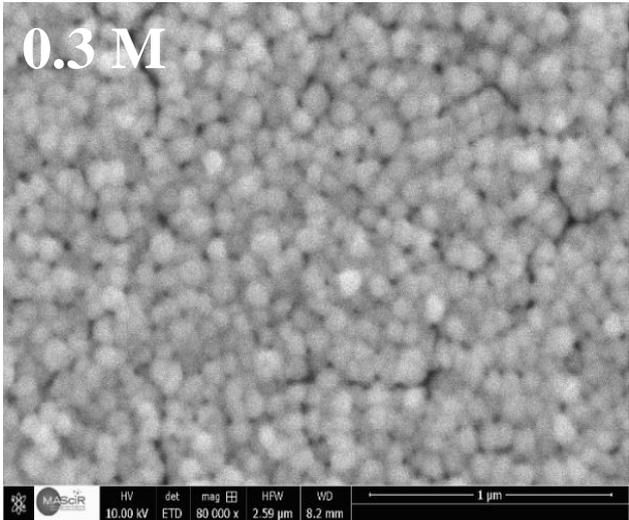
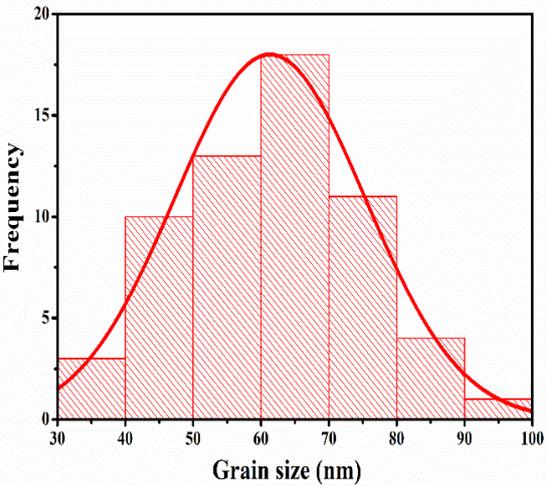
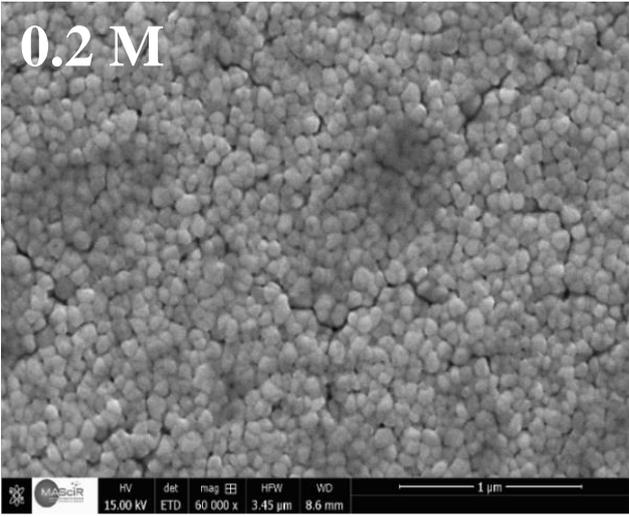
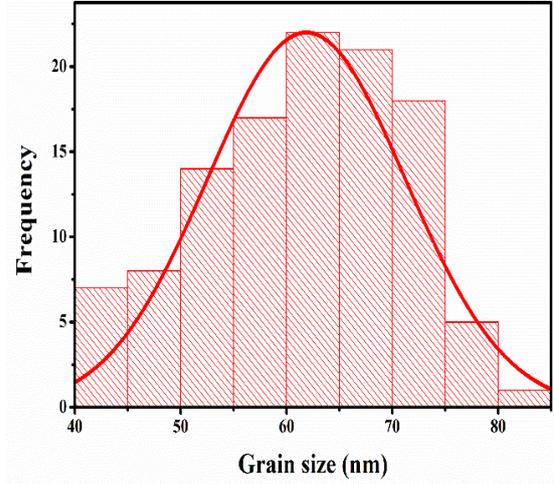
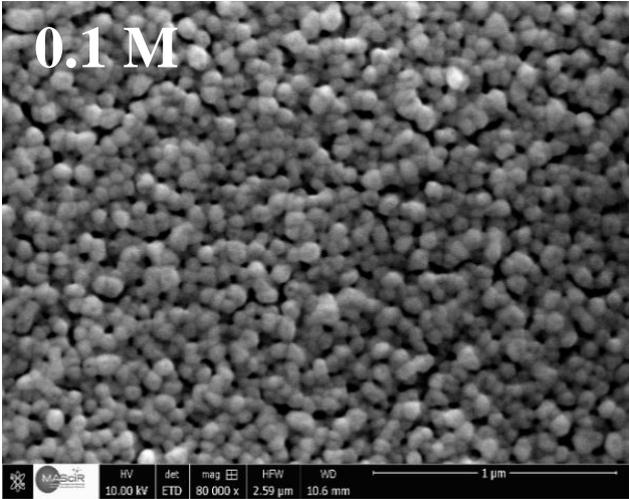
Figure IV. 5 : Evolution de la rugosité moyenne quadratique de surface (RMS) en fonction de la concentration du nitrate de zinc

Nous tenons à signaler que la surface de tous les films est très rugueuse, ce qui les rend très efficaces pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires afin d'améliorer leurs rendements [139].

IV-3-2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :

Afin d'illustrer la nature morphologique de nos films, une étude par microscopie électronique de balayage MEB a été réalisée sur tous les couches minces synthétisées à partir du précurseur

nitrate de zinc. Les images de la surface des échantillons de ZnO ainsi que les diagrammes de distribution granulométrique pour différentes concentrations de nitrate de zinc sont présentées dans la figure IV.6.



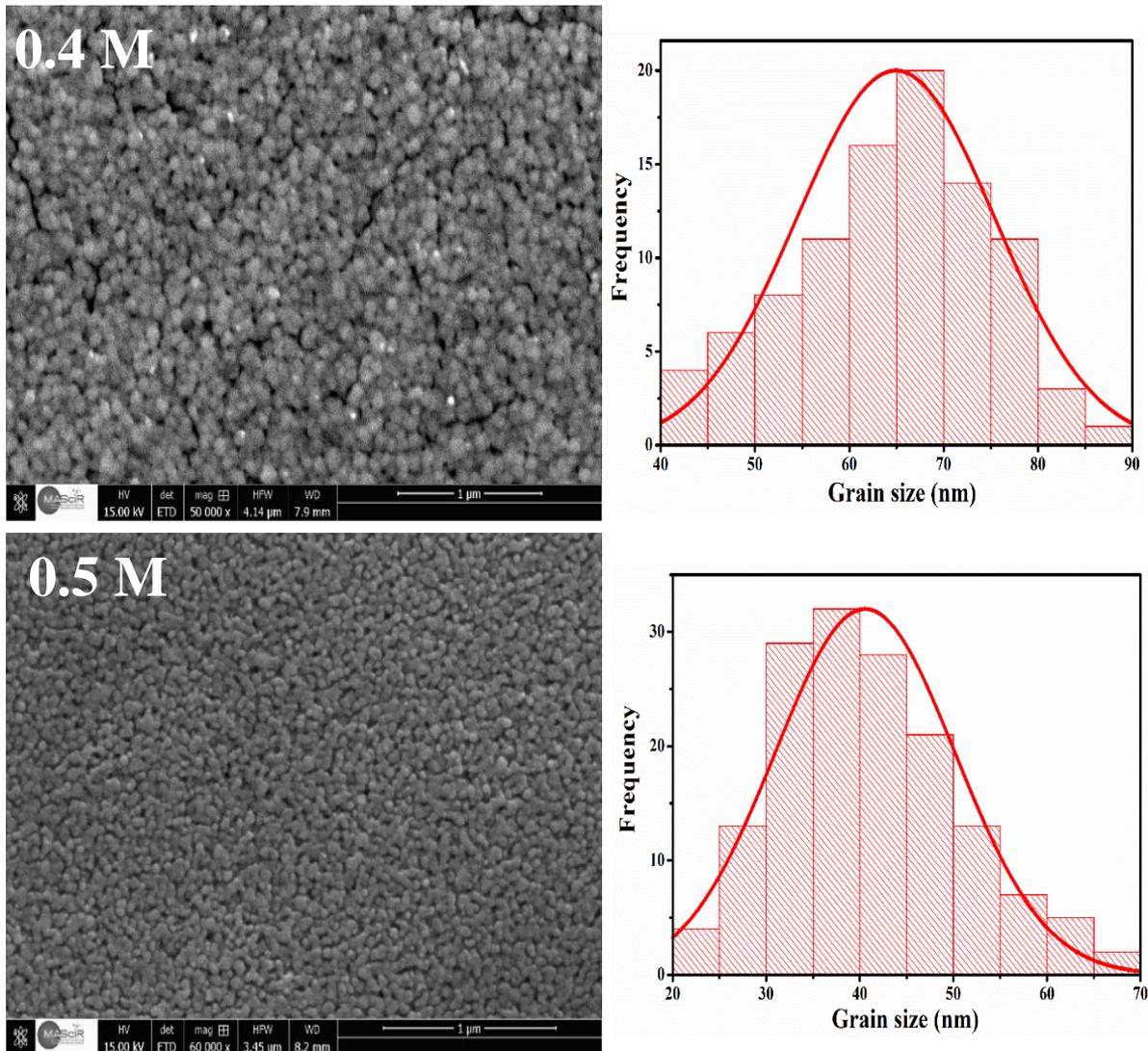


Figure IV. 6 : Images MEB ainsi que les diagrammes de distribution granulométrique pour des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc

Pour les échantillons déposés à concentration 0,1M et 0,2M : L'imagerie MEB nous montre clairement l'agglomération des cristallites sous formes des grains sphériques et distinctes. Et une analyse plus précise de ces grains à grand grandissement révèle une structure de forme ronde.

Pour les échantillons déposés à concentration 0,3M et 0,4M : L'analyse topographique de la surface nous confirme que nos couches possèdent une structure homogène, avec des grains assez denses dont le dépôt est uniforme. On peut aussi distinguer la présence de micro-crevasses sur la surface localisées aux joints de grains. Cependant, il ressort clairement des images MEB que la densité des films augmente considérablement lorsque la concentration augmente.

Pour l'échantillon déposé à concentration 0,5M : On observe également un très bon recouvrement de la surface y compris au niveau des joints de grains. De plus on constate que

les dislocations et les microfissures disparaissent considérablement. En fait, la granulométrie de cet échantillon semble d'être la plus dense et uniforme, ce qui est en bon accord avec les résultats de la densité de dislocation δ déterminés à partir des données de DRX.

En effectuant une analyse détaillée de toutes les images MEB, nous avons également pu observer la transformation morphologique des couches minces de ZnO en faisant varier la concentration du précurseur nitrate de zinc. Il apparaît que le changement morphologique tout en augmentant la concentration est un comportement typique de la nucléation progressive et de la croissance des films [140-141].

Bien que c'est difficile d'en apprécier la taille moyenne des grains, vu qu'ils n'ont pas une taille unique, et ils sont distribués en plusieurs diamètres, pour cela nous avons opté le programme de traitement d'image "**Image J**" afin d'identifier la distribution de la taille des grains pour chaque couche synthétisée.

L'examen des diagrammes de variation de la taille des grains montre que tous les films présentent une distribution granulométrique sous la forme d'une courbe de Gauss (Bell Curve), également connue sous le nom de distribution normale [142], avec une granulométrie moyenne qui varie entre 40 et 70 nm.

IV-3-3 SPECTROSCOPIE A RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE (EDS) :

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie ou EDS, abréviation en anglais de "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy" est une technique complémentaire au MEB qui détecte les énergies des rayons X générées par un échantillon lors de l'excitation avec un faisceau d'électrons, elle permet d'identifier la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

Les figures ci-dessous présentent les analyses EDS qualitatives et quantitatives des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc.

L'analyse EDS a révélé la présence des pics importants situés à 0,525keV, 1,012keV, 8,64keV et 9,57keV. Les énergies de rayons X de 0,525keV et 1,012keV représentent respectivement les émissions de la couche $K\alpha$ d'oxygène et de la couche $L\alpha$ de zinc.

Les énergies de rayons X de 8,44keV et de 9,33keV représentent respectivement des émissions supplémentaires provenant des niveaux de base du Zinc $K\alpha$ et $K\beta$.

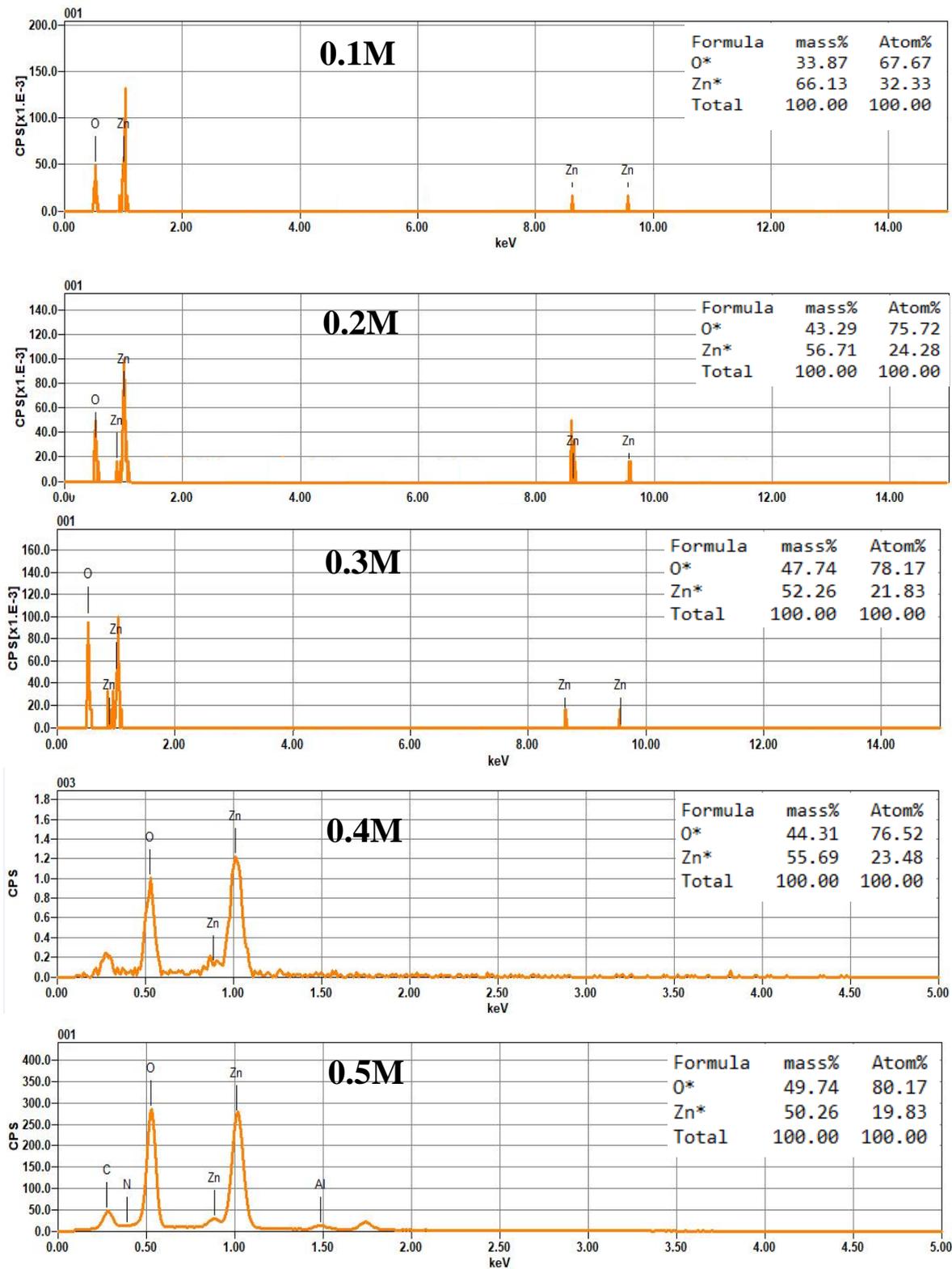


Figure IV. 7 : Analyses EDS qualitatives et quantitatives des films minces de ZnO déposés à différentes concentrations du nitrate de zinc

Globalement, l'apparition de ces émissions basiques du zinc et d'oxygène ainsi que la concordance en leur teneur confirme la synthèse de ZnO [143].

Une analyse plus précise des spectres EDS montre que la teneur en oxygène (O) augmente avec l'augmentation de la concentration en nitrate de zinc, jusqu'à ce qu'elle arrive à un niveau presque semblable au teneur du zinc (Zn) pour les concentrations 0,3M, 0,4M et 0,5M. Cela peut signifier qu'une éventuelle diminution des lacunes d'oxygène et une augmentation de celles de Zn s'établissent comme conséquences de l'ajout d'acide acétique. Les mêmes résultats ont été rapportés récemment par M. Montero-Munoz et al [148] lors de l'étude du rôle des défauts sur la réponse photocatalytique du ZnO. Ils ont remarqué que, lorsque l'acide acétique est ajouté, l'émission de la bande verte PL provenant des lacunes d'oxygène est absente.

Dans le même but, P. Promdet et al. [149] ont comparé les défauts générés dans la structure de ZnO dans le cas de l'utilisation du solvant seul, et dans le cas de mélange du solvant et d'acide acétique. Ils ont conclu que l'ajout de petits volumes d'acide acétique à la solution précurseur, avait un impact énorme sur la croissance des particules et la morphologie du film. Les performances photocatalytiques ont été corrélées avec les lacunes en oxygène, qui disparaissent significativement après l'ajout d'acide acétique.

IV-4. Propriétés optiques :

La transmission optique est une propriété très importante pour les couches minces destinées d'être employées en tant que électrodes transparents conducteurs. Nous avons étudié l'effet de la concentration du nitrate de zinc dans la solution de dépôt, sur les propriétés optiques de nos couches ($T(\lambda)$ Transmission, α Coefficient d'absorption et E_g Energie de gap) dans la gamme de longueur d'onde 200 à 1000 nm. La figure IV.8 regroupe les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations du nitrate de zinc, ainsi que leurs coefficients d'absorption α .

On note une excellente transmission optique qui dépasse 85% dans le domaine visible pour tous les films déposés. On remarque aussi que les deux concentrations de 0,4M et 0,5M ont quasiment les mêmes formes de spectre de transmission. Aucune dégradation en transmission n'a été observée lors de l'augmentation de la concentration du nitrate de zinc, en effet nous remarquons une amélioration concrète de la transmission tout en augmentant la concentration en nitrate de zinc dans la solution de dépôt.

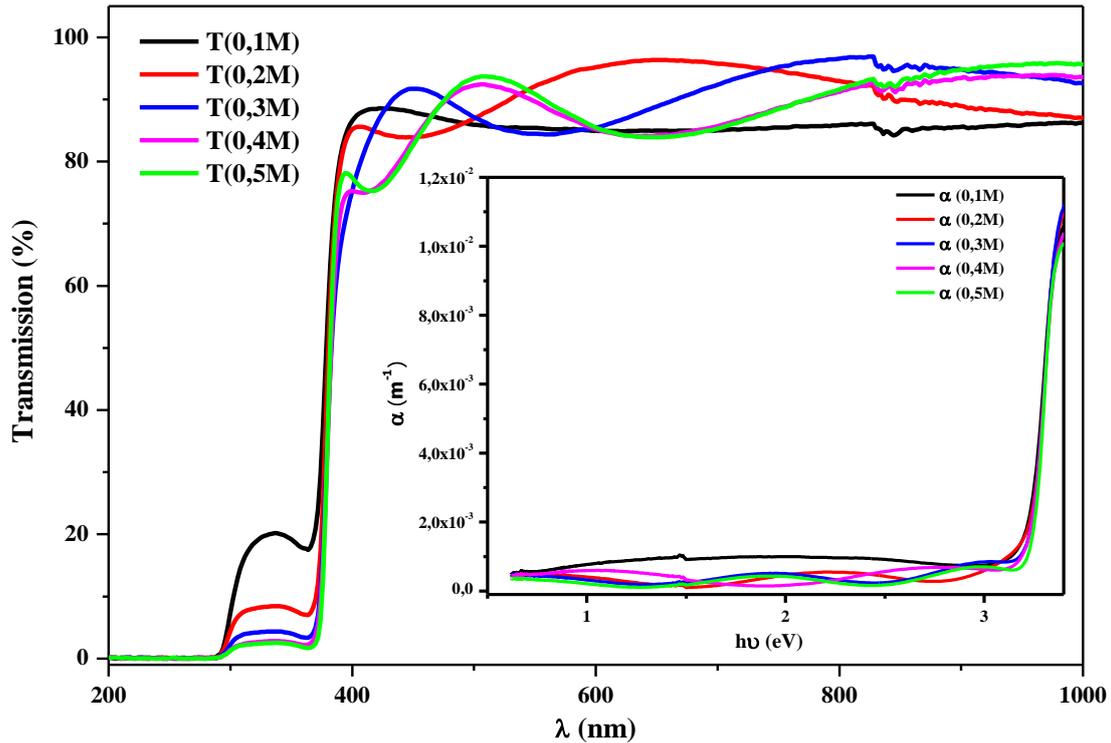
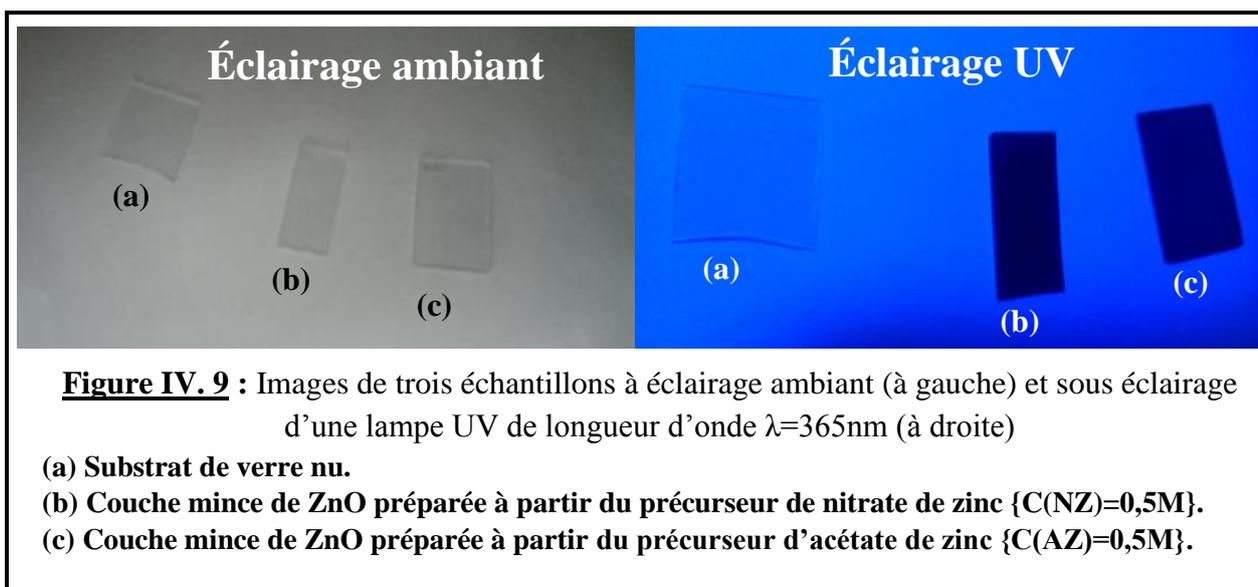


Figure IV. 8 : Spectre de transmission des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations de nitrate de zinc ainsi que leurs coefficients d'absorption

Les spectres révèlent aussi la présence des franges d'interférence avec des oscillations de périodes différentes et d'amplitude assez importante, résultant de la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film (film/substrat) et (film/air). Ces interférences permettent d'accroître la transmission optique dans certaines régions de longueurs d'ondes, et indiquent également que les films préparés sont lisses, homogènes et uniformes.

La chute de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380nm, correspond à une région de très forte absorption comme indiqué dans la figure du coefficient d'absorption, qui est due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette région est exploitée pour déterminer l'énergie de gap et l'épaisseur de la couche [122].

Nous remarquons aussi que la limite d'absorption de nos films se décale vers les faibles longueurs d'ondes, ce qui signifie que les énergies de gap de nos couches croissent avec l'augmentation de la concentration du nitrate de zinc.



La figure IV.9 montre une observation à l'œil nu de la forte absorption des films de ZnO pour les longueurs d'ondes inférieures à 380nm. Même pour des épaisseurs très fines, les couches minces de ZnO deviennent absolument opaques sous éclairage ultraviolet.

Afin d'examiner l'influence de la concentration en nitrate de zinc sur le gap optique, nous avons adopté le modèle de Tauc qui permet de déterminer l'épaisseur e et l'énergie de gap E_g à partir de l'analyse des données de spectrophotométrie UV-Visible-NIR.

On a : $A = -\log T$ où A et T représentent respectivement l'absorbance et la transmittance. Le coefficient d'absorption est donné par la relation [145]:

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{IV} - 1)$$

L'équation de Tauc pour un semi-conducteur à gap direct s'écrit sous la forme suivante [146]:

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g) \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec $h\nu$ est l'énergie du photon.

β est une constante d'absorption indépendante de l'énergie (β pour l'oxyde de zinc est de l'ordre de 10^8).

À partir des courbes de transmission obtenues, on peut déduire le coefficient d'absorption et le gap optique. On trace le graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, et en faisant l'extrapolation de la tangente dans sa partie linéaire (zone de forte absorption), l'intersection de la tangente avec l'axe $h\nu$ représente le gap optique E_g . La figure IV.10 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents pour des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations de nitrate de zinc.

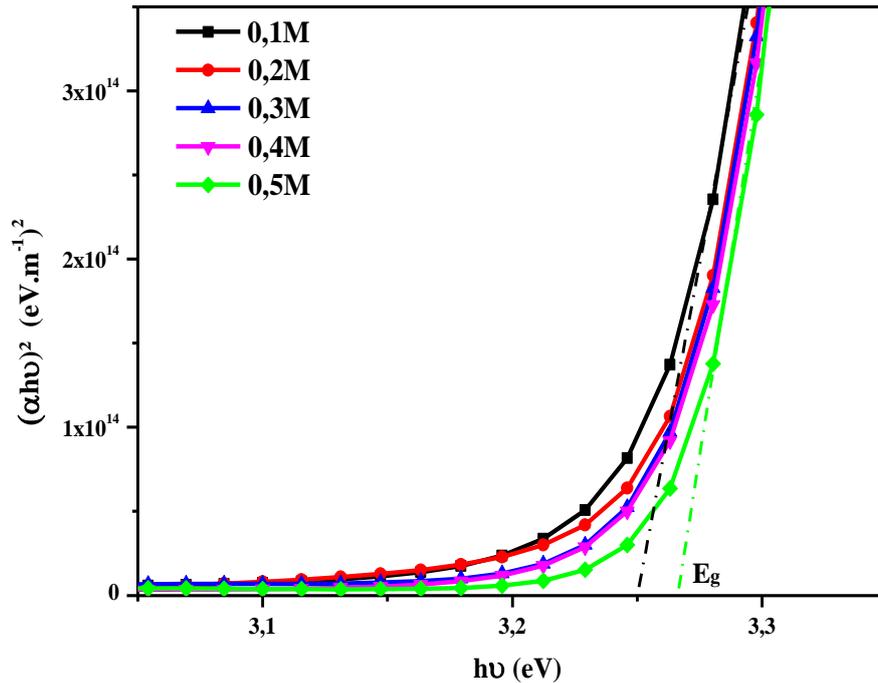


Figure IV. 10 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films de ZnO déposés à différentes concentrations de nitrate de zinc

Le tableau IV.4 regroupe les épaisseurs et les énergies de gap des couches minces de ZnO calculées pour différentes concentrations de nitrate de zinc.

Tableau IV. 4: Epaisseurs et énergies de gap des films de ZnO pour différentes concentrations de nitrate de zinc

Concentrations	0,1M	0,2M	0,3M	0,4M	0,5M
Epaisseurs (nm)	194,00	255,44	309,16	337,59	404,70
E_g (eV)	3,267	3,272	3,274	3,275	3,278

À partir des valeurs de l'épaisseur et de l'énergie de gap reportées dans ce tableau, nous avons tracé leur évolution en fonction de la concentration de nitrate de zinc (Figure IV.11).

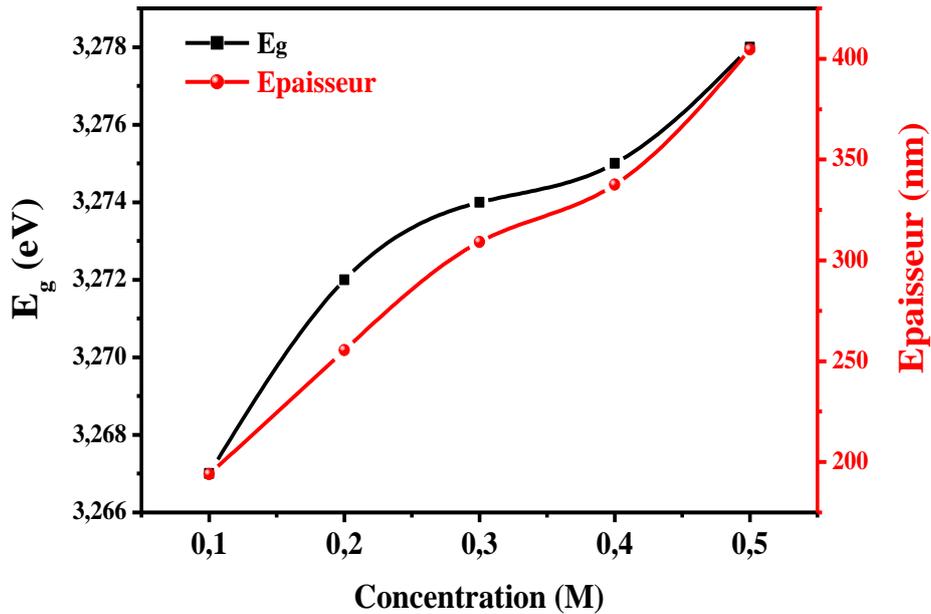


Figure IV. 11 : Evolution de de l'épaisseur et de l'énergie de gap en fonction de la concentration de nitrate de zinc

On remarque une évolution croissante et presque linéaire de l'épaisseur des films de ZnO en fonction de la concentration du nitrate de zinc. Ce résultat montre qu'au fur et à mesure que la concentration en nitrate de zinc augmente, la vitesse de croissance des films croît elle-même et évidemment on obtient des couches plus épaisses. Ceci explique la différence dans la période des oscillations des franges d'interférence observées précédemment dans les spectres de transmission. De plus, ce résultat est aussi en accord avec les résultats de DRX et MEB qui prédisent que les échantillons deviennent plus épais et plus dense tout en augmentant la concentration en nitrate de zinc dans la solution de dépôt.

D'autre part, la figure IV.11 montre aussi que le gap optique augmente avec la concentration du nitrate de zinc. Cet élargissement de la bande interdite est probablement attribué à plusieurs facteurs, en citerai :

1- Cet élargissement de la bande interdite est probablement attribué à la diminution de la contrainte interne résultant d'une augmentation de la relaxation des films comme le montre la figure IV.3. R.S. Gonçalves et al [147] ont rapporté le même résultat, leur interprétation est basée sur le fait que la relaxation des contraintes conduit à une réduction de la distance interatomique. De ce fait, les électrons deviennent plus liés et leur énergie d'excitation de la bande de valence à la bande de conduction augmente.

2- Cet élargissement de la bande interdite est probablement attribué à l'amélioration de la stoechiométrie des films, justifiée par l'augmentation de la teneur en oxygène observée précédemment sur les analyses quantitatives EDS [148,149].

3- L'élargissement de la bande interdite peut être attribué à l'occupation de la bande **2p** d'azote. En effet, la bande d'azote **2p** située au-dessous de la bande d'oxygène devient occupée en raison de la teneur élevée en azote N, et par conséquent, la bande de valence se décale vers les basses énergies. D'autre part, la bande de conduction déterminée par la bande **4s** du zinc, n'est pas influencée par l'incorporation d'azote et reste stable. Cela signifie qu'en raison du décalage de la bande de valence, la bande interdite devient étroite. Donc l'élargissement du gap optique est relatif à l'insertion d'azote dans nos matériaux [150].

Il a été prouvé par P. Erhart et al. que l'introduction des atomes d'azote, ayant une énergie proche aux niveaux d'oxygène **2p**, peut s'hybrider de manière dégénérative avec les états oxygène **2p**, entraînant la formation d'une structure de bande de valence étendue [151].

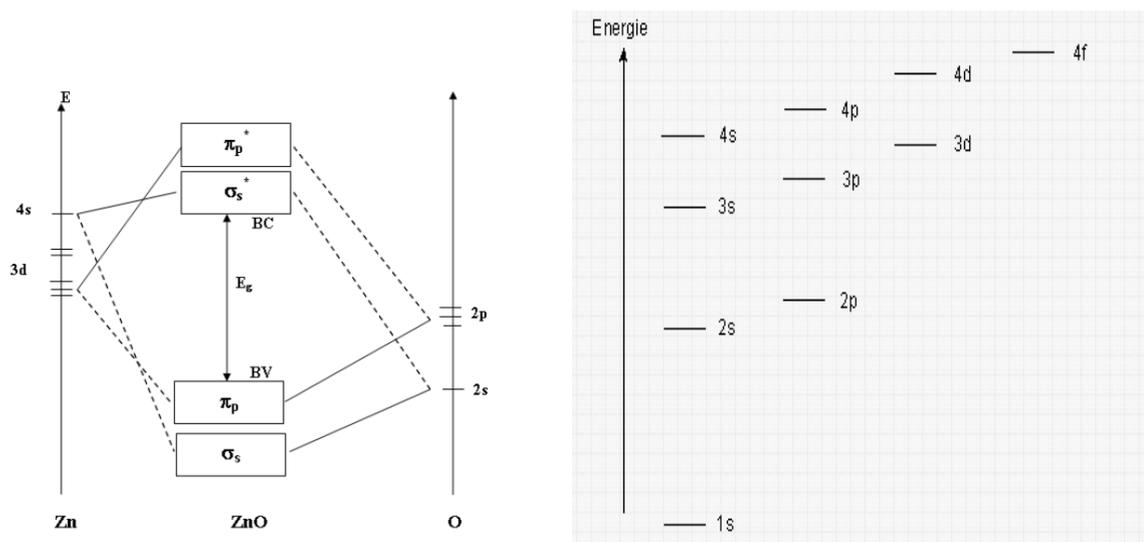


Figure IV. 12 : Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de ZnO

Afin de déterminer l'ensemble des émissions présentent dans nos films, nous avons tracé la dérivée première de la transmission par rapport à la longueur d'onde en fonction de l'énergie $(dT/d\lambda) = f(E)$.

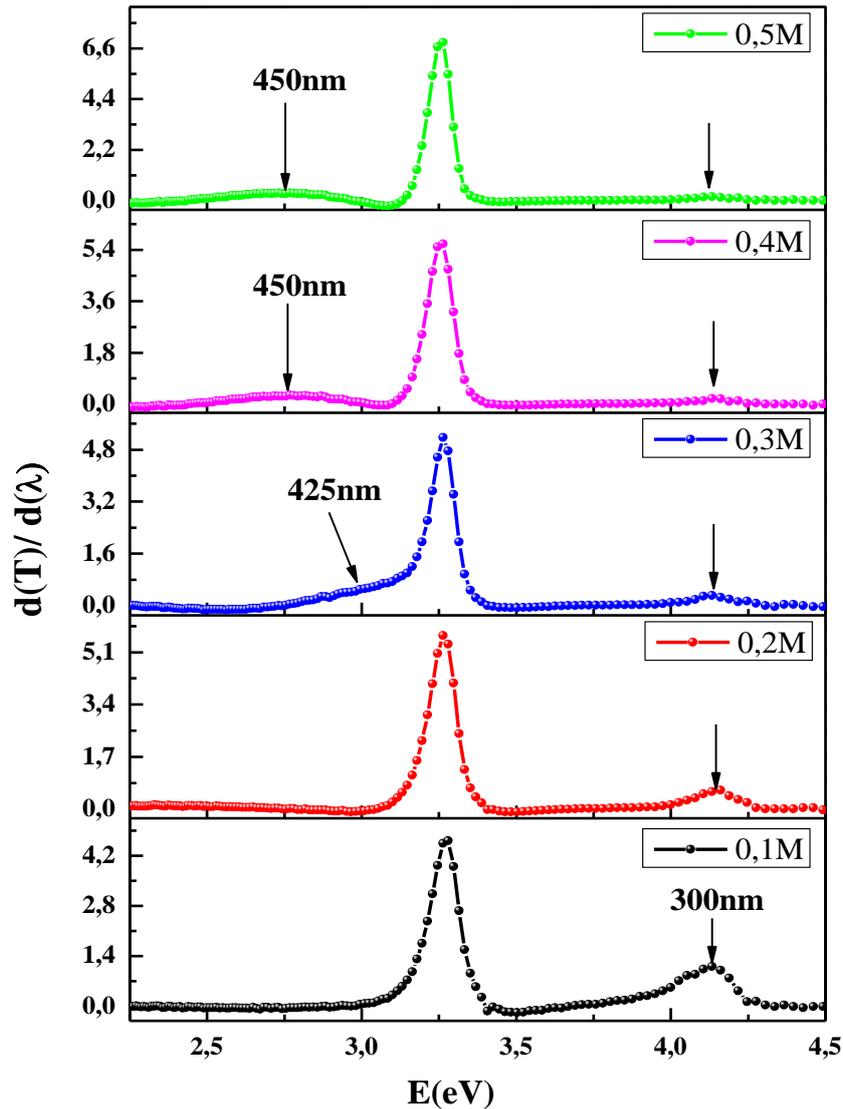


Figure IV. 13 : Différentielle de la transmission par rapport à la longueur d'onde en fonction de l'énergie $(dT/d\lambda) = f(E)$ pour des films de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

L'examen initial de la figure IV.13 montre que tous les films de ZnO présentent à température ambiante une émission UV liée à la longueur d'onde ($\lambda=380$ nm), cette émission est attribuée à l'émission excitonique libre liée à la recombinaison des électrons et des trous de la bande de conduction à la bande de valence (Near Band Emission NBE) [152,153].

Une fois le faisceau lumineux incident est absorbé par le matériau, il excite les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les porteurs excités se relaxent revenant à l'état fondamental d'origine par recombinaison électron-trou (relaxation inter-bande), libérant ensuite un photon UV qui correspond à l'énergie de gap diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton estimée à 60 meV pour ZnO.

On remarque aussi l'apparition d'une émission sous forme de bosse située à ($\lambda=300\text{nm}$), dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la concentration du précurseur. Cette bosse est attribuée à l'interférence de la lumière à l'interface (verre/ZnO) en raison de la différence d'indice de réfraction entre ZnO ($n_{\text{ZnO}}=2$) et le substrat de verre ($n_{\text{verre}}=1,52$). Aussi, il faut mentionner que l'épaisseur des films augmente, et par conséquent le volume traversé par la lumière contient plus de matière en ZnO, ce qui a provoqué la diminution de l'intensité de cette bosse. La diminution de l'intensité de cette bosse est liée fortement à l'augmentation de la rugosité de surface, en fait, lorsque le faisceau lumineux heurte une surface rugueuse, il en résulte une diffusion aléatoire de la lumière qui limite la pénétration du faisceau lumineux.

Il apparaît clairement que la concentration 0,3M du nitrate de zinc présente un point de transition localisé à ($\lambda=425\text{nm}$), à partir duquel un changement dans l'émission commence à se présenter.

On observe aussi que les échantillons (0,4M et 0,5M) présentent une bande d'émission large centrée aux alentours de 450nm. Cette émission dans la région indigo est attribuée au déficit des lacunes d'oxygènes isolées individuellement et à l'augmentation des défauts intrinsèques en raison de l'incorporation des atomes d'azote. L'origine de cette émission est toujours controversée, généralement, cette luminescence fait partie des émissions des niveaux profonds appelées (Deep Level Emission DLE), elle apparaît lors des transitions intra-bande. Cependant, cette luminescence est peut être attribuée à l'activation des accepteurs de NO [154].

IV-5. Propriétés électriques :

IV-5-1 MESURES D'EFFET HALL :

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations du précurseur de nitrate de zinc, sont déterminées par des mesures d'effet Hall à température ambiante selon la géométrie de Van Der Pauw avec un champ magnétique de l'ordre de 0,54T. Le tableau IV.5 regroupe les valeurs de la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges mesurées pour chaque concentration du précurseur de nitrate de zinc.

Tableau IV. 5: Résistivité ρ , mobilité μ , concentration des porteurs de charges (n,p) et constante de Hall mesurées pour chaque concentration du précurseur de nitrate de zinc.

Concentration [NiZn]	0,1M	0,2M	0,3M	0,4M	0,5M
n (cm^{-3})	$-1,4459 \times 10^{16}$	$-1,3967 \times 10^{15}$	$-2,137 \times 10^{14}$	$2,378 \times 10^{14}$	$6,5715 \times 10^{14}$
Mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,67	12,09	103,48	207,92	78,18
Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	648,56	370,13	282,63	126,41	121,65
Avg Hall R_H ($\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$)	$-4,3171 \times 10^2$	$-4,4692 \times 10^3$	$-2,9211 \times 10^4$	$2,625 \times 10^4$	$9,4988 \times 10^3$
Type de semiconducteur	n	n	n	p	p

À partir des valeurs de la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges regroupées dans le tableau IV.5, nous avons tracé leurs évolutions en fonction de la concentration en nitrate de zinc (Figure IV.14).

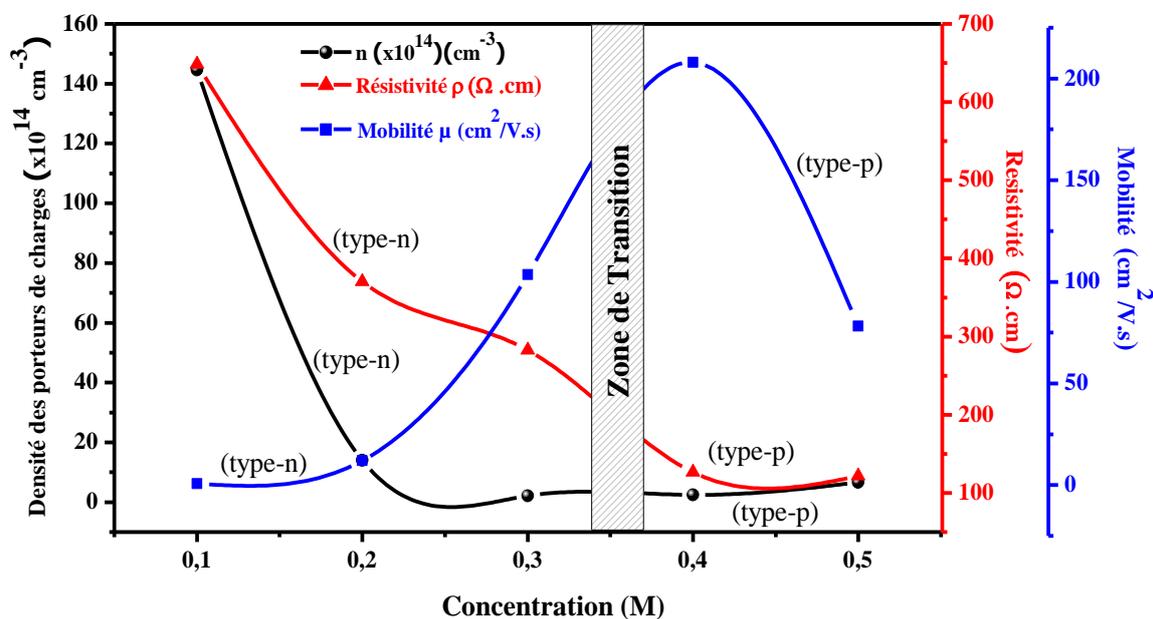


Figure IV. 14 : Évolutions de la résistivité, mobilité et densité des porteurs de charges en fonction de la concentration de nitrate de zinc

Une valeur positive du coefficient de Hall (R_H) indique un comportement de conduction de type P (trou) et une valeur négative est une indication d'un comportement de conduction de type N (électron). Il apparaît clairement que les films de ZnO déposés aux concentrations de nitrate de

zinc (0,1M, 0,2M et 0,3M) présentent une conduction de type n, et une augmentation supplémentaire de la concentration en nitrate de zinc (0,4 M et 0,5 M) dans la solution de dépôt conduit à un comportement de conduction de type P dans les films déposés.

On remarque une diminution de la densité des porteurs de charge pour les concentrations 0,1M à 0,3M, causée principalement par la réduction de la densité des lacunes d'oxygène (V_O) qui sont naturellement de type donneurs. Ce résultat est déjà vérifié précédemment par les analyses EDS montrant ainsi une concrète augmentation de la teneur en oxygène.

J. Wang et al. [155] ont montré que la réduction des lacunes d'oxygène (V_O) est également susceptible d'entraîner une diminution de la concentration des électrons. En effet, l'intercalation d'oxygène en excès dans les sites interstitiels peut piéger les électrons, laissant des états vides dans la bande de valence, qui agissent comme des trous, ce qui provoque par la suite l'effet d'auto-compensation.

Concernant notre cas, cette diminution de la concentration des porteurs de charge est probablement attribuée à l'augmentation de la concentration en nitrate de zinc comme indiqué par L. Mentar [156], et en même temps à l'utilisation de l'acide acétique, qui aide à guérir les lacunes d'oxygène (V_O) comme rapporté par P. Promdet et M. Montero [148,149].

Il apparaît aussi que la concentration de nitrate de zinc 0,3M est un point de transition critique pour passer d'une conduction type N vers type P, ce qui indique qu'au-delà de cette concentration, nous avons réussi à créer l'effet d'auto-compensation des porteurs de charges libres suite à un déficit excessif des atomes d'oxygène dans les sites du matériau.

Puisqu'on a utilisé le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) comme précurseur source qui fournit efficacement les atomes de zinc (Zn) et d'azote (N) dans la méthode Sol-Gel, on peut suspecter une possible contribution de l'azote non évaporé à ce changement de conductivité.

En fait, les atomes d'azote apparaissent dans la matrice de ZnO par un processus de décomposition du précurseur de nitrate de zinc, créant NO et NO_2 qui supprime également la formation des défauts semblables à ceux du donneur, tels que le manque d'oxygène et les interstitiels métalliques. Nous pensons que les concentrations élevées (0,4M et 0,5M) peuvent conduire à une bonne substitution des atomes d'azote à la place des atomes d'oxygène dans la matrice ZnO, entraînant ainsi la formation d'une structure riche en anions qui vont jouer le rôle d'accepteurs.

D'une autre manière, il est fort probable qu'on a réussi à créer le phénomène d'auto-compensation, en se basant seulement sur l'augmentation de la concentration du précurseur de nitrate de zinc, de tel sorte que les défauts (V_O) et (Zn_i) sont soit supprimés, où bien la concentration en électrons de fond que ces défauts provoquent est suffisante pour compenser

les trous positifs résultant de l'excès en oxygène, et la substitution de l'azote N dans la matrice de ZnO.

Cependant, les valeurs de la concentration des trous obtenues se situent aux alentours de 10^{14}cm^{-3} , un ordre de grandeur inférieur aux valeurs rapportées pour le ZnO dopé [157, 158]. L'amélioration de la concentration des trous dans les films de ZnO type P reste actuellement un défi majeur tout en gardant un bon compromis avec les autres propriétés structurales, morphologiques et optiques.

On observe que les valeurs de la mobilité des films augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de $207\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour la concentration de (0,4M), suivi d'une diminution pour la concentration 0,5M. La tendance observée dans la mobilité des porteurs avec la concentration pourrait être régie principalement par la diminution des lacunes d'oxygène, en outre l'excès en oxygène favorise son existence dans les cristallites et à la limite des joints de grains, chose qui favorise par la suite le transfert de transporteur, d'où la croissance de la mobilité.

La mobilité ensuite s'est affaiblit pour la concentration 0,5M, probablement en raison de la présence des niveaux de piègeages profonds dans la BV, où les porteurs de charge ne peuvent plus migrer facilement dans le cristal même sous application d'un champ électrique [159].

On peut assumer que l'augmentation supplémentaire de la concentration peut amener les atomes d'azote à se séparer aux joints de grains où ils peuvent être considérés comme des défauts dus à une liaison incomplète, ces défauts peuvent agir comme des pièges à porteurs qui localisent les porteurs libres. Donc, l'incorporation d'une teneur d'azote pour la concentration 0,5M, empêcherait le déplacement des porteurs d'une cristallite à l'autre et les immobilisent ainsi.

On remarque aussi que les valeurs de la mobilité obtenues pour les concentrations (0,4M et 0,5M) sont élevées, car l'augmentation de la concentration favorise le processus de cristallisation résultant en des grains plus dense avec moins de défauts et de joint de grain, ce qui attribue une meilleure mobilité. D'ailleurs, la mobilité des porteurs augmentait en raison de l'augmentation de la taille des grains, entraînant une diminution de la diffusion des porteurs de charge dans les joints de grains [160].

Il faut mentionner aussi que les liaisons N-O supprime également la formation de défauts semblables à ceux du donneur, tels que le manque d'oxygène et les interstitiels métalliques entraînant une grande mobilité des trous.

Généralement, les films type-P ont une bonne mobilité qui atteint de bonnes valeurs, à l'exception des films déposés aux concentrations inférieures à 0,3M, ce qui confirme la bonne activation des accepteurs sans des défauts cristallins.

La résistivité des films chute sévèrement avec l'augmentation de la concentration du nitrate de zinc jusqu'à atteindre une valeur minimale de l'ordre de $121\Omega\cdot\text{cm}$ pour la concentration de (0,5M). De plus, on a constaté que les valeurs obtenues sont de même ordre que celles rapportées pour le ZnO dopé [161].

La résistivité des films dans la gamme de concentration [0,1–0,3M] est sévèrement limitée par la mobilité des porteurs de charge [162]. Alors que les films de ZnO type P possèdent une bonne résistivité qui les rend prometteurs pour différentes applications. Il faut tenir compte que la concentration en porteurs et la mobilité affectent forcément la résistivité des films.

Nous tenons à mentionner que tous les échantillons ont été conservés pendant une durée de temps de trois mois, puis nous avons répété les mesures électriques afin de confirmer la stabilité de leurs propriétés électriques. Nous avons constaté que même si les valeurs des densités de porteurs libres ont légèrement changé, la conductivité des échantillons à concentrations 0,4M et 0,5M est restée de type P.

IV-5-2 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION I(V) :

La figure IV.15 montre les caractéristiques I(V) des couches minces de ZnO déposées à différentes concentrations de nitrate de zinc. Les mesures ont été effectuées à température ambiante sous obscurité avec un montage à quatre pointes distribuées selon la géométrie de Van Der Pauw, en utilisant une source de courant-tension standard (Keithley 238) synchronisée avec un module contrôleur de déclenchement typique (Keithley 2361).

La forme linéaire de toutes les courbes confirme que tous les échantillons présentent un comportement ohmique [163]. Il ressort clairement de la figure IV.15 que la pente de ces courbes I(V) augmente avec l'élévation de la concentration en nitrate de zinc, indiquant la diminution de la résistance des films, ce qui nous amène à suggérer que cette réduction de la résistance est forcément liée à l'augmentation de l'épaisseur des films. Dwivedi et al [164] ont mentionné que la conduction s'améliore avec l'épaisseur des films de ZnO, expliquée par l'augmentation du taux de recombinaison des porteurs dans les couches plus épaisses.

Les mesures courant-tension des films révèlent aussi une polarité constante avec la collection d'un faible courant due probablement au changement de la composition stœchiométrique du matériau présentant un excès en oxygène.

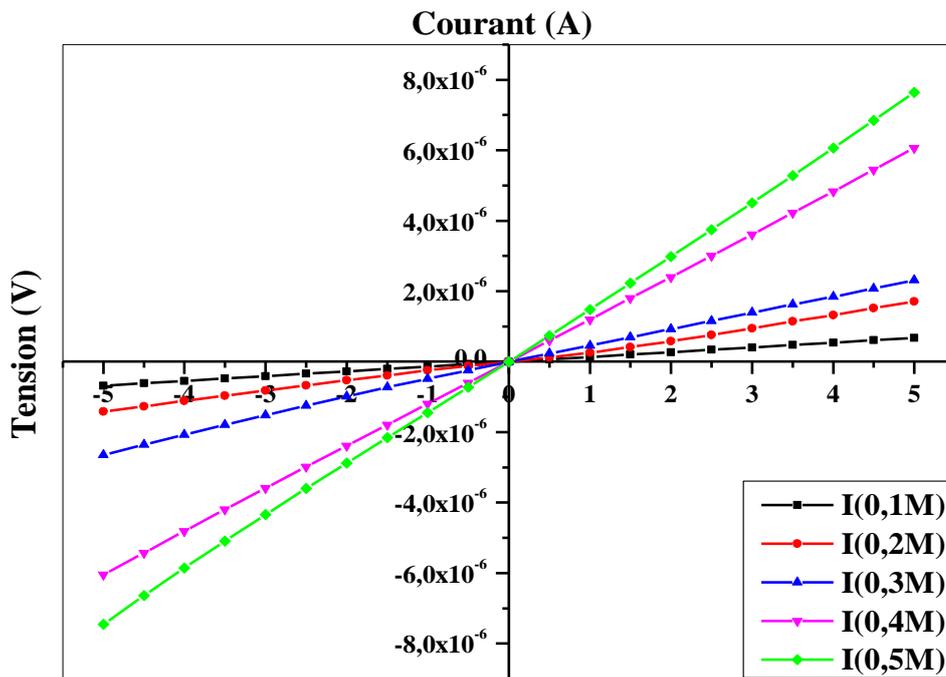


Figure IV. 15 : Caractéristiques I(V) pour des films de ZnO à différentes concentrations de nitrate de zinc

IV-5-3 REALISATION ET INTEGRATION (APPLICATION INDUSTRIELLE) :

Afin de bien confirmer la conduction de type P des échantillons, et pour mieux comprendre les propriétés électriques des films de ZnO possédant une conductivité de type P, nous avons synthétisé une homo-jonction à base d'oxyde de zinc.

Tout d'abord, une couche mince de ZnO type N de 15 cycles a été déposée sur verre en utilisant le protocole expérimental numéro 2 décrit dans le chapitre 3 où la concentration du précurseur d'acétate de zinc dans la solution de dépôt est fixée à 0,5mol/L. Par la suite, une partie de cette couche a été cachée en utilisant un Scotch de Kapton, puis on a déposé une couche mince de ZnO type P de 10 cycles en utilisant le protocole expérimentale numéro 1, dont la concentration du précurseur de nitrate de zinc est fixée à 0,5mol/L. Nous tenons à signaler que cette structure d'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO] a été réalisé uniquement par la technique de revêtement Spin coating. Finalement, des contacts métalliques ont été déposés sur les deux couches en utilisant une laque conductrice à l'argent.

La performance de la jonction est étudiée en utilisant la caractérisation courant-tension, cette méthode qui repose sur la quantification des courants traversant la jonction sous l'effet d'un potentiel électrique externe. Les mesures ont été effectuées à température ambiante sous obscurité avec un montage à deux pointes, en utilisant une source de courant-tension standard

(Keithley 238) synchronisée avec un module contrôleur de déclenchement typique (Keithley 2361).

La figure IV.16 présente la structure schématique de l'homojonction [p-ZnO / n-ZnO] synthétisée.

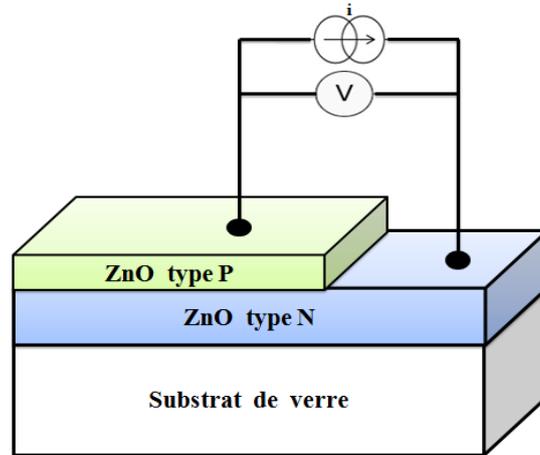


Figure IV. 16 : Structure schématique de l'homojonction [p-ZnO / n-ZnO] synthétisée purement par la voie Sol-Gel associé à la technique de revêtement Spin Coating

Tout d'abord, avant la réalisation de l'homojonction, nous avons étudié les caractéristiques I(V) des contacts métalliques de la laque d'argent déposés sur les films de ZnO de conductivité type N (n-ZnO) et de type P (p-ZnO), les mesures ont été effectuées à température ambiante dans l'obscurité avec un montage à quatre pointes distribuées selon la géométrie de Van Der Pauw, en utilisant le même Keithley source décrit précédemment. La figure IV.17 montre les caractéristiques I(V) des contacts métalliques de la laque d'argent déposés sur les films de n-ZnO et p-ZnO.

Il apparaît clairement à partir des deux courbes de la figure IV.17 que de bons contacts ohmiques sont formés sur les deux électrodes, ce qui est confirmé ainsi par la linéarité des courbes (aucun redressement Schottky n'est observé). Cependant, le contact ohmique sur le ZnO type p possède une résistance plus élevée que celle de l'échantillon ZnO type n. La majorité des groupes de recherche, estiment que c'est la surface des échantillons de ZnO qui a amené le système de contact à posséder le comportement de contact ohmique.

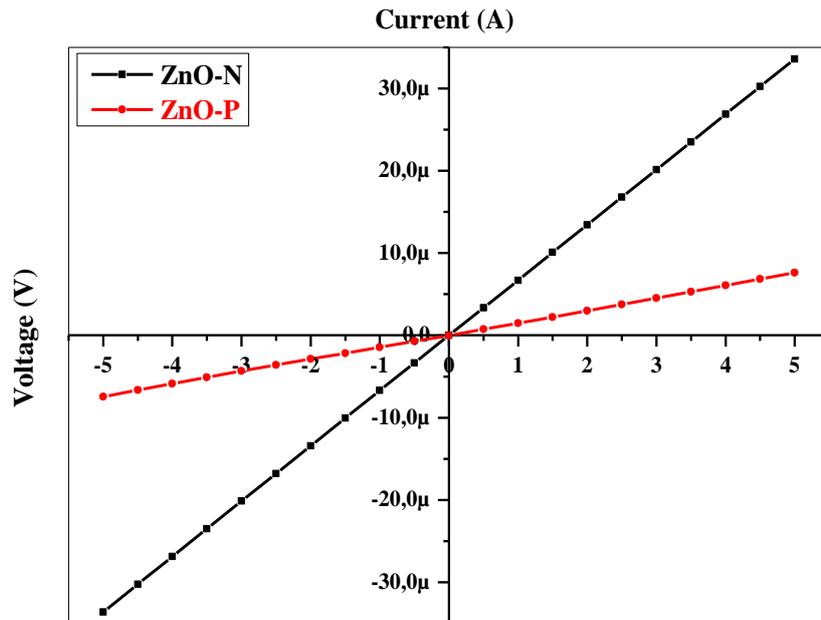


Figure IV. 17 : Caractéristiques I(V) des contacts métalliques de la laque d'argent déposés sur les films de n-ZnO et p-ZnO avant la réalisation de l'homo-jonction

De plus, nous avons étudié par spectrophotométrie UV-Visible, les propriétés optiques de cette homojonction [p-ZnO / n-ZnO] afin de savoir sa réponse spectrale dans la gamme de longueur d'onde 200 à 900nm. La figure IV.18 montre le spectre de transmission d'une homo-jonction à base de ZnO.

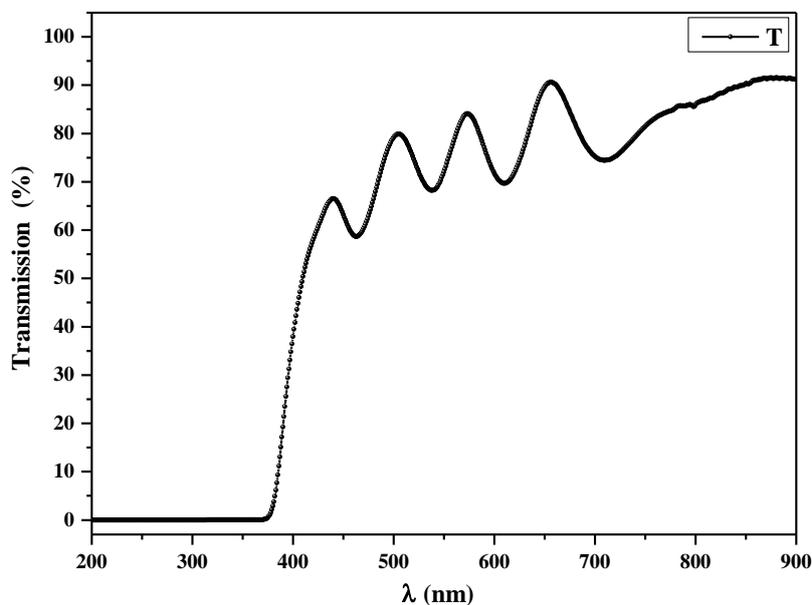


Figure IV. 18 : Spectre de transmission de l'homo-jonction de ZnO

L'homojonction présente une transparence visible moyenne supérieure à 80%, le spectre révèle aussi la présence des franges d'interférence avec des oscillations de période différentes et

d'amplitude assez importante, résultent de la réflexion multiple du rayonnement sur les interfaces des films (ZnO (p) / ZnO (n)), (film/substrat) et (film/air). Ces interférences permettent d'accroître la transmission optique dans certaines régions de longueurs d'ondes, et indiquent aussi que la jonction préparée possède une surface lisse, homogène et uniforme. Même malgré la grande épaisseur de cette homo-jonction (25 cycles de dépôt), elle présente une très bonne transparence optique, qui la rend très prometteuse dans plusieurs applications. La chute de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380nm, correspond à une région de très forte absorption pour ZnO, qui est due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

La figure IV.19 ci-dessous, représente la caractéristique courant-tension de la jonction homo-structurale [p-ZnO / n-ZnO].

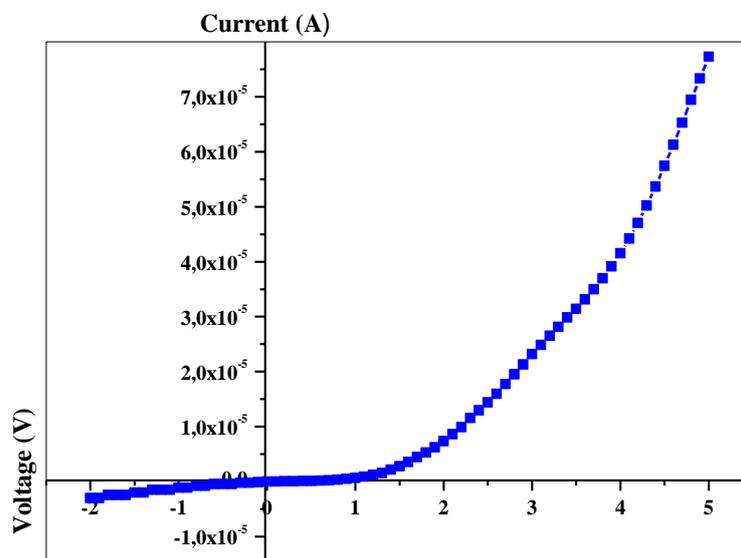


Figure IV. 19 : Caractéristiques I(V) de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO]

La caractéristique I(V) du dispositif de l'homojonction fabriquée à base de ZnO, démontre un comportement de redressement non linéaire, apparemment semblable à une jonction p-n typique dont le courant de sortie augmente rapidement sous polarisation directe, ce qui suggère la formation d'une barrière de potentiel à l'interface entre les deux couches, confirmant ainsi le succès de l'obtention de ZnO type P. On croit que la formation de cette barrière de potentiel à l'interface provient de la recombinaison des porteurs et la compensation.

Le comportement linéaire des couches (n-ZnO) et (p-ZnO) observé dans la figure IV.17, assure qu'un comportement de rectification est atteint une fois on met en contact les deux matériaux tout en formant une homo-jonction à base de ZnO.

On tient à mentionner que nous avons répété plusieurs fois les mesures électriques du dispositif d'homo-jonction fabriquée à base de ZnO afin de bien confirmer sa stabilité et reproductibilité, et nous avons constaté que les performances du dispositif réalisé révèlent le même comportement de redressement non linéaire avec un léger changement.

La structure d'homojonction présente une tension d'activation directe apparue à environ 1,5V avec un courant directe de l'ordre de $7,73 \times 10^{-5} \text{A}$ sous une tension polarisée en direct de 5V, tandis qu'à tension polarisée en inverse de -2V, un faible courant de fuite inverse $-2,45 \times 10^{-6} \text{A}$ a été collecté.

La faible tension de démarrage était due à la présence de certains niveaux d'énergie intermédiaire, qui auraient pu être induits par une intercalation en excès d'oxygène et la substitution de l'azote N dans la matrice de ZnO. De plus, une certaine incorporation involontaire d'impuretés au cours du processus sol-gel peut ne pas être exclue comme raison supplémentaire de la formation de ces niveaux d'énergie intermédiaire. Cependant, il est peu probable que ces défauts interfaciaux soient à l'origine de ce type de comportement de barrière. On remarque aussi que le niveau de courants collecté est faible. En fait, il existe probablement à l'interface une concentration suffisamment importante de défauts, des pièges, qui limitent le processus de conduction. Ces types de défauts sont causés principalement par la méthode de dépôt de l'homo-jonction.

Les caractéristiques courant-tension d'une diode obéissant au modèle d'émission thermique sont données par [165]:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV_D}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{IV} - 3)$$

La plupart des diodes pratiques présentent des écarts par rapport au comportement idéal du modèle d'émission thermique. Un paramètre sans dimension appelé facteur d'idéalité n , est généralement inclus dans la relation I-V pour prendre en compte les comportements de diodes non idéales [165]:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV_D}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{IV} - 4)$$

Où q est la charge électronique, V_D la tension appliquée aux bornes de la diode, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. I_S le courant de saturation est exprimé par [166]:

$$I_S = A_{eff} A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \quad (\text{IV} - 5)$$

Où A_{eff} est la surface effective de la jonction, A^* ($= 32 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$) est la constante de Richardson pour ZnO et Φ_B la hauteur de barrière de la diode [167, 168, 169].

L'effet de la résistance série de diode R_S est généralement modélisé avec une combinaison en série d'une diode et d'une résistance à travers laquelle le courant I circule.

La tension V_D aux bornes de la diode peut alors être exprimée en termes de chute de tension totale V à travers la combinaison en série de la diode et de la résistance. Ainsi, $V_D = V - I.R_S$

La résistance série R_S est un paramètre important qui influe sur les caractéristiques électriques d'une diode, le courant dans une diode est exprimé par [170, 171] :

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT}\right) \right] \quad (\text{IV} - 6)$$

Où $I.R_S$ est la chute de tension aux bornes de la résistance série de la diode.

De l'équation ci-dessus, on va employer le modèle de Cheung pour extraire les valeurs de n , Φ_B et R_S à partir des données caractéristiques $I(V)$ de la diode [172].

$$V = IR_S + n\Phi_B + \frac{n}{\beta} \ln\left(\frac{I}{A_{eff} A^* T^2}\right) \quad (\text{IV} - 7)$$

Avec : $\beta = \frac{q}{kT}$

En différenciant l'équation (IV-7) par rapport à I et en réarrangeant les termes, on obtient :

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_S + \frac{n}{\beta} \quad (\text{IV} - 8)$$

Ainsi, une représentation graphique de $[dV/d(\ln I)]$ en fonction de I donnera R_S comme pente et n/β comme l'interception avec l'axe des ordonnées.

Pour évaluer Φ_B nous pouvons définir une fonction $H(I)$ [173]:

$$H(I) = V - \frac{n}{\beta} \ln\left(\frac{I}{A_{eff} A^* T^2}\right) \quad (\text{IV} - 9)$$

Pour l'équation (IV-7) on peut en déduire [173]:

$$H(I) = IR_S + n\Phi_B \quad (\text{IV} - 10)$$

$$\Phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A_{eff} A^* T^2}{I_S}\right) \quad (\text{IV} - 11)$$

En utilisant la valeur n déterminée à partir de l'équation (IV-8), une courbe de $H(I)$ en fonction de I donnera également une droite dont l'intersection avec l'axe d'ordonnée égale à $n\Phi_B$. La pente de cette courbe fournit également une deuxième détermination de R_S qui peut être utilisée pour vérifier la cohérence de cette approche.

Ainsi, en effectuant deux tracés différents des données $I(V)$ obtenues d'une mesure [Equations (IV-8) et (IV-10)], on peut déterminer les trois paramètres clés de la diode: n , Φ_B et R_S .

Les figures IV.20 et IV.21 présentent respectivement les courbes de $[dV/d(\ln I)]$ et $H(I)$ en fonction de I pour la jonction déposée.

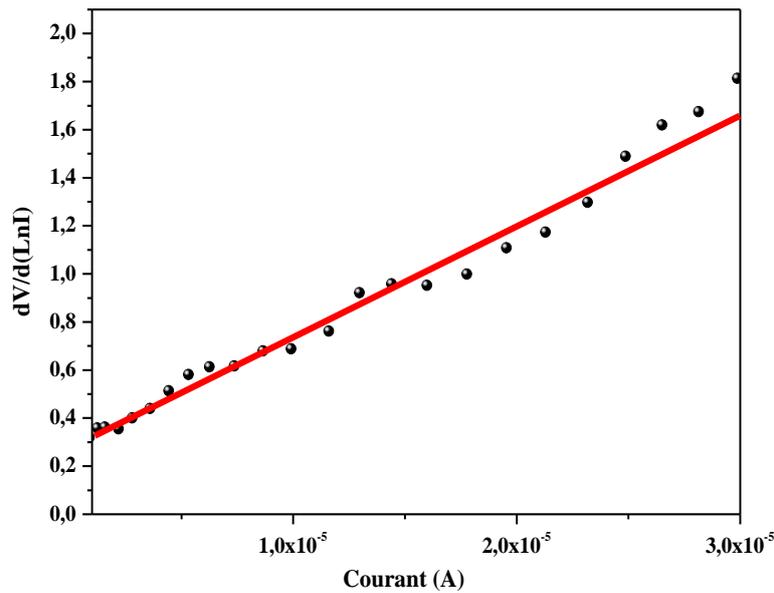


Figure IV. 20 : Courbe de $[dV/d(\ln I)]$ en fonction de I pour la jonction [p-ZnO / n-ZnO]

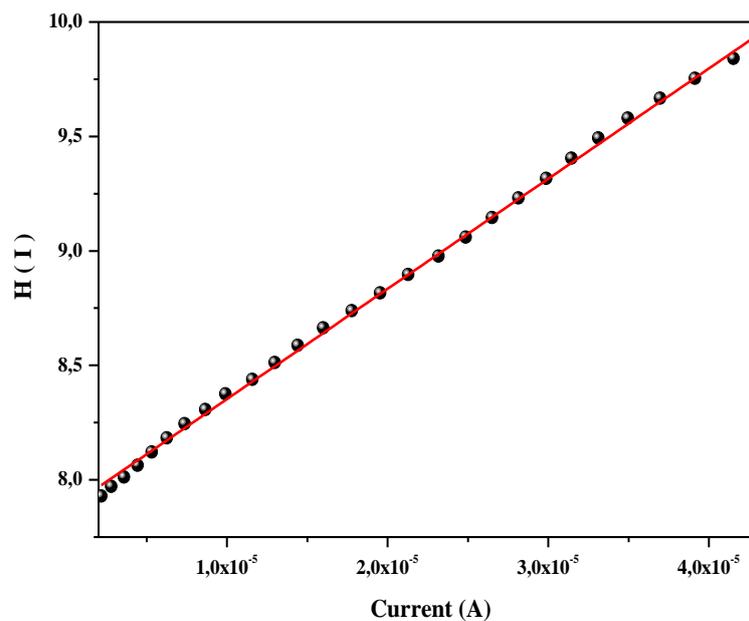


Figure IV. 21 : Courbe de $H(I)$ en fonction de I pour l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO]

Comme prévu, les deux graphes donnent des lignes droites.

Sur la figure IV.20, la pente de $[dV/d(\ln I)]$ par rapport à I donne la valeur de la résistance en série, et l'interception donne la valeur du facteur d'idéalité de la jonction. Les valeurs de n et R_s ont été calculées, et sont respectivement 9,03 et 47,16 K Ω .

La résistance en série et la hauteur de barrière peuvent être également mesurée à partir des fonctions de Cheung en utilisant la valeur du facteur d'idéalité obtenue. La résistance en série et la hauteur de barrière ont été calculées à partir de la pente et l'interception de la partie linéaire avec l'axe des ordonnées du tracé de $H(I)$ par rapport à I , comme montré dans la figure IV.20. La hauteur de barrière et la résistance en série de la jonction ont été calculées à 0,87 eV et 48,13K Ω , respectivement.

Les valeurs de R_s obtenues à partir des deux graphes sont en accord dans la limite de 2%. La valeur de la résistance série est élevée en raison du déséquilibre important, de la résistivité élevée et de la mobilité de l'oxyde de zinc.

Pour une diode idéale, le facteur d'idéalité vaut un, mais il est généralement supérieur à un. La valeur obtenue expérimentalement du facteur d'idéalité montre à quel point la performance de la jonction synthétisée dévie d'une diode idéale. Des facteurs d'idéalité très élevés ont été également observés dans d'autres jonctions p-n non idéales à large bande interdite, ce qui est attribué à la couche d'oxyde qui recouvre la surface des électrodes en métal, à la résistance en série, à la recombinaison limitée des électrons et des trous dans la zone de charge d'espace, à l'imperfection d'interface, au niveau profond, et au parasite du redressement de la jonction [174, 175].

Le courant de saturation I_s a été calculé à partir de l'équation (IV-5), sa valeur est de l'ordre de $7,203 \times 10^{-9}$ A. Cette faible valeur du courant est attribuée à la résistance série élevée, aux défauts d'interface et à la barrière de potentielle intervenant à l'interface [176]. Le courant de saturation ou courant de fuite résulte du débit des charges qui traversent la jonction sous l'action du champ électrique. En effet, un certain nombre de trous générés thermiquement dans la région n parviennent à la région de déplétion sans avoir subi de recombinaison. Ils sont alors entraînés par le champ électrique de la région de déplétion vers la région p, ce qui donne lieu à un courant négatif. Parallèlement, des électrons générés thermiquement dans la région p au voisinage de la région de déplétion peuvent y parvenir sans subir de recombinaison et être entraînés vers la région n [177, 178]. À nouveau, cela correspond à un courant négatif.

Pour d'identifier le mécanisme de transport de la jonction homostructurale [p-ZnO / n-ZnO], un graphique double logarithmique ($\text{Log}(V)$ en fonction de $\text{Log}(I)$) a été tracé dans la gamme de tension de la polarisation directe [179], comme illustré à la figure IV.22.

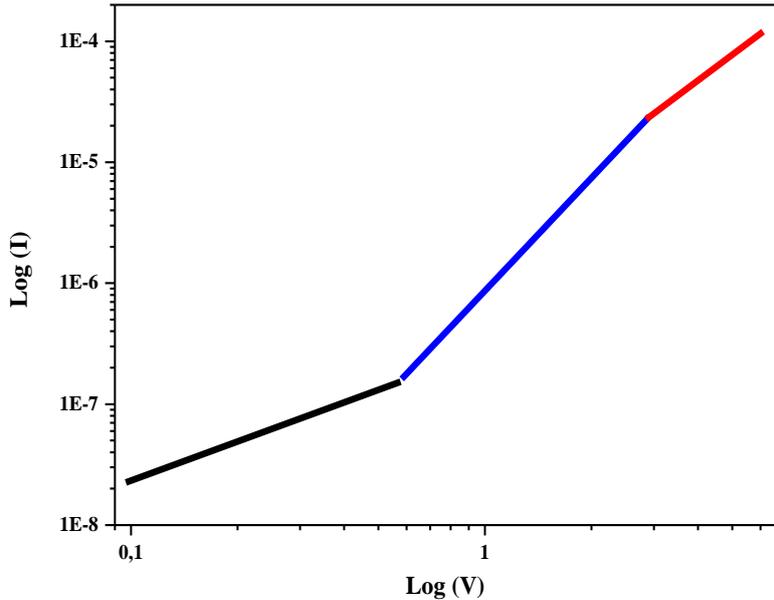


Figure IV. 22 : Graphique double logarithmique Log(V) en fonction de Log(I)

Comme illustré dans la figure ci-dessus, le graphique à double logarithme de la jonction présente trois régions linéaires distinctes. La première région (en noir) obéit à la loi d'ohm ayant une pente de un, elle montre donc la région d'émission thermoïonique.

Aux tensions plus élevées, la loi de puissance carrée ($I \propto V^m$) est obtenue en tant que deuxième région (en bleu) suivie par une troisième région (en rouge) de pente $m = 2,95$.

Ces résultats montrent que le mécanisme de transport était dû à un courant limité de charge d'espace (Space Charge Limited Current SCLC) dominé par un niveau de piégeage discret dans la région bleue et par un courant limité de charge piégée (Trapped Charge Limited Current TCLC) avec une distribution exponentielle de pièges dans la région rouge [179].

IV-6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de caractérisation des couches minces de ZnO élaborées à différentes concentrations en nitrate de zinc. Les principaux résultats obtenus sont énumérés comme suit :

- L'augmentation de la concentration en nitrate de zinc entraîne une réduction dans la densité des lacunes d'oxygène (V_O) qui sont naturellement de type donneur.
- L'augmentation de la concentration en nitrate de zinc entraîne une substitution substantielle de l'oxygène par l'azote, formant ainsi des films de conductivité type P.
- L'importance des homo-jonctions réside dans le fait que l'adéquation du réseau est censée être automatique lors de la formation des jonctions.

- En se basant sur les mesures électriques d'effet Hall et les mesures optiques UV-Visible, on suppose qu'il existe une forte corrélation entre la teneur en oxygène, la teneur en azote et les propriétés optiques et électriques.
- Ces films peuvent également être utilisés dans la fabrication des dispositifs jonctionnels p-n transparents à base d'oxyde de zinc, qui constituent la structure fondamentale des dispositifs optoélectroniques et l'étape nécessaire dans la réalisation de « l'électronique invisible ».
- Ce type de dispositif interviendra dans la fabrication des futures « fenêtres fonctionnelles » qui transmettraient le rayonnement solaire visible tout en absorbant la part d'UV. Ainsi, ces dispositifs peuvent jouer le rôle de « générateurs d'électricité » par l'absorption des rayonnements UV.

CHAPITRE V : Caractérisation par spectroscopie d'impédance des couches minces de ZnO

V-1. Introduction :

La caractérisation des matériaux par la méthode de spectroscopie d'impédance est devenue un outil puissant d'analyse vu qu'elle est basée sur une mesure électrique simple qui s'effectue aisément, et qui consiste à mesurer l'impédance de l'échantillon et le déphasage (courant/potentiel) à fréquences variées. La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale parfaitement adaptée à la mesure des propriétés électriques des matériaux. Elle permet de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) d'une composition mais aussi, en théorie, d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts, etc...) [180].

Dans ce chapitre, nous nous sommes menés à l'identification des mécanismes de conduction qui gouvernent crucialement la conduction électrique totale pour trois échantillons d'oxyde de zinc en couche mince (une couche mince de ZnO de conductivité électrique type N élaborée via le protocole expérimental 2 à base du précurseur d'acétate de zinc de concentration 0,5M, une couche mince de ZnO de conductivité électrique type P élaborée via le protocole expérimental 1 à base du précurseur de nitrate de zinc de concentration 0,5M, et une homo-jonction d'oxyde de zinc réalisée à la base du contact entre ces deux types de matériaux). Nous présenterons ainsi les résultats expérimentaux de mesure diélectriques et électriques en fonction de la température et la fréquence afin de comparer les informations relatives aux phénomènes physiques de conduction et de relaxation électrique pour les trois types d'échantillons. Le domaine fréquentielle s'étend de 20Hz à 1MHz, alors que la température est variée de 300°C à 500°C.

Dans une première partie, nous allons définir à partir de la représentation Nyquist dans le plan complexe, le circuit électrique équivalent de chaque échantillon qui traduit sa réponse en fréquence (résistif /capacitif /inductif). Ce circuit permet de simplifier l'interprétation des processus physiques des matériaux étudiés telle que l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques et diélectriques, et par conséquent sur la diffusion des porteurs de charge dans l'échantillon. Ensuite, nous allons déterminer à partir de ce circuit quelques propriétés physiques telles que : la fréquence de relaxation du matériau, les paramètres électriques, l'énergie de relaxation, l'énergie de conduction, la conductivité électrique (dc) et (ac), etc...

V-2. Mesure et représentation graphique de l'impédance complexe Z^* et identification du circuit électrique équivalent :

On s'intéressera dans la première étape de cette technique à mesurer l'impédance complexe ($Z^* = Z' + jZ''$) définie pour une série de valeurs de fréquences et à différentes températures pour trois échantillons (une couche mince de ZnO de conductivité électrique type N, une couche mince de ZnO de conductivité électrique type P, et une homo-jonction d'oxyde de zinc), ensuite on présentera les diagrammes de Nyquist correspondants à chaque échantillon qui sont des représentations graphiques appréhender en trois dimensions qui porte la fréquence, la partie réelle $Z' = \text{Re}(Z^*)$ et la partie imaginaire $Z'' = \text{Im}(Z^*)$.

Nous tenons à mentionner que tous les résultats expérimentaux qu'on vient de traiter, ont été collectés lors de la descente en température du four (refroidissement à faible gradient thermique) et non pas à la montée, afin de tirer des mesures exactes de précision et éliminer toute sorte de bruit qui peut causer de futur fluctuation en mesure.

Concernant l'analyse des résultats expérimentaux de la spectroscopie d'impédance complexe, il est nécessaire d'employer le logiciel de modélisation «Zview Software» [181] qui permet d'effectuer un ajustement des spectres par fitment afin de présenter le circuit électrique équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés électriques du matériau caractérisé, ainsi que ses propres paramètres de base tels que (résistance, capacité, inductance,...). Dans la pratique, pour un ensemble de données numériques, il existe un circuit électrique unique qui est susceptible de fournir une représentation réaliste de la composition électrique de l'échantillon, par exemple, pour le cas d'un matériau monocristallin, les propriétés électriques se modélisent par un seul circuit RC où la résistance R est montée en parallèle avec la capacité C.

V-2-1 GENERALITES SUR L'ANALYSE GRAPHIQUE DE L'IMPEDANCE COMPLEXE :

L'impédance complexe, définie pour une série de valeurs de la fréquence (ou de la pulsation) est représentée dans le plan de Nyquist [182], où l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance complexe $Z' = \text{Re}(Z^*)$ et l'ordonnée à sa partie imaginaire $Z'' = \text{Im}(Z^*)$. C'est la représentation la plus utilisée pour séparer les différents phénomènes existants dans le système étudié, les phénomènes rapides (grains) ont lieu à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents se manifestent à basses fréquences (effet d'électrodes).

Généralement, le diagramme de Nyquist est composé en trois arcs distincts comme illustré dans la figure IV.1, montrant ainsi l'existence de trois contributions à la conduction électrique totale.

Ces trois arcs qui apparaissent dans le spectre d'impédance sont attribués respectivement à la contribution des grains pour les hautes fréquences (HF), les joints de grains pour les moyennes fréquences (MF) et l'interface électrode-matériau pour les basses fréquences (BF), où chaque contribution est définie par ses propres paramètres électriques qui la caractérise [183].

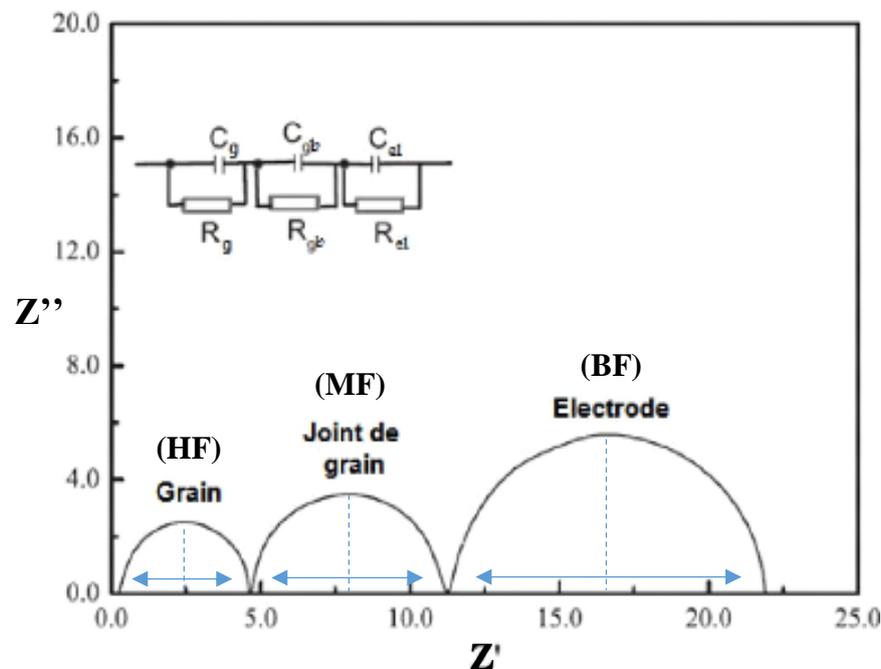


Figure V.1 : Représentation des spectres d'impédance pour un modèle de circuit électrique équivalent constitué de trois circuits RC en parallèles montés en série correspondant respectivement à trois contributions (grains, joints de grains et électrodes de mesure).

Les résistances équivalentes des grains (R_g), des joints de grain (R_{gb}) et des électrodes (R_{el}) peuvent être déterminées, elles représentent la longueur du segment de l'axe réel intersecté par les demi-cercles correspondants. La résistance totale R_T de l'échantillon est déterminée à partir de l'intersection de l'arc de très basse fréquence avec l'axe des réelles, et elle est décrite comme :

$$R_T = R_g + R_{gb} + R_{el}$$

Tandis que le sommet des demi-cercles qui correspond au maximum d'amplitude de la composante imaginaire ($-Z''$), permet d'identifier une caractéristique importante qui est la fréquence de relaxation F_{max} , à partir de laquelle on peut déterminer les temps de relaxation ainsi que les valeurs de la capacité satisfaisant la relation suivante :

$$2\pi F_{max} RC = \omega_{max} RC = \omega_{max}\tau = 1$$

Pour identifier la correspondance de chaque contribution, il est indispensable d'ajuster les données expérimentales par fitment avec le logiciel de modélisation «Zview Software» afin d'identifier le circuit électrique équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés

électriques de notre échantillon, ainsi que pour déterminer les propres paramètres électriques de base de notre matériau.

Après avoir déterminé les valeurs des paramètres électriques R et C, l'étape suivante consiste à les attribuer aux régions correspondantes, en se basant sur les grandeurs des capacités comme indiqué dans le tableau V.1, qui représente les valeurs de capacité ainsi que leurs contributions correspondantes [184].

Tableau V.1 : Les valeurs de capacité ainsi que leurs contributions correspondantes

Capacité (F)	Contribution correspondante
$10^{-12} - 10^{-11}$	Grains (Bulk)
$10^{-8} - 10^{-9}$	Joint de grain
$10^{-7} - 10^{-8}$	Couche de surface (Surface de jonction)
$10^{-5} - 10^{-7}$	Interface échantillon-électrode
10^{-4}	Réactions électrochimiques

Les figures V.2, V.3 et V.4 illustrent les spectres d'impédance complexe tracée dans le plan de Nyquist et enregistrée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C) dans un domaine fréquentiel qui s'étend de 20Hz à 1MHz, pour une couche mince de ZnO de conductivité électrique type N élaborée à base du précurseur d'acétate de zinc via le protocole expérimental 2, une couche mince de ZnO de conductivité électrique type P élaborée à base du précurseur de nitrate de zinc via le protocole expérimental 1 et une homo-jonction d'oxyde de zinc réalisée à la base du contact entre ces deux types de matériaux.

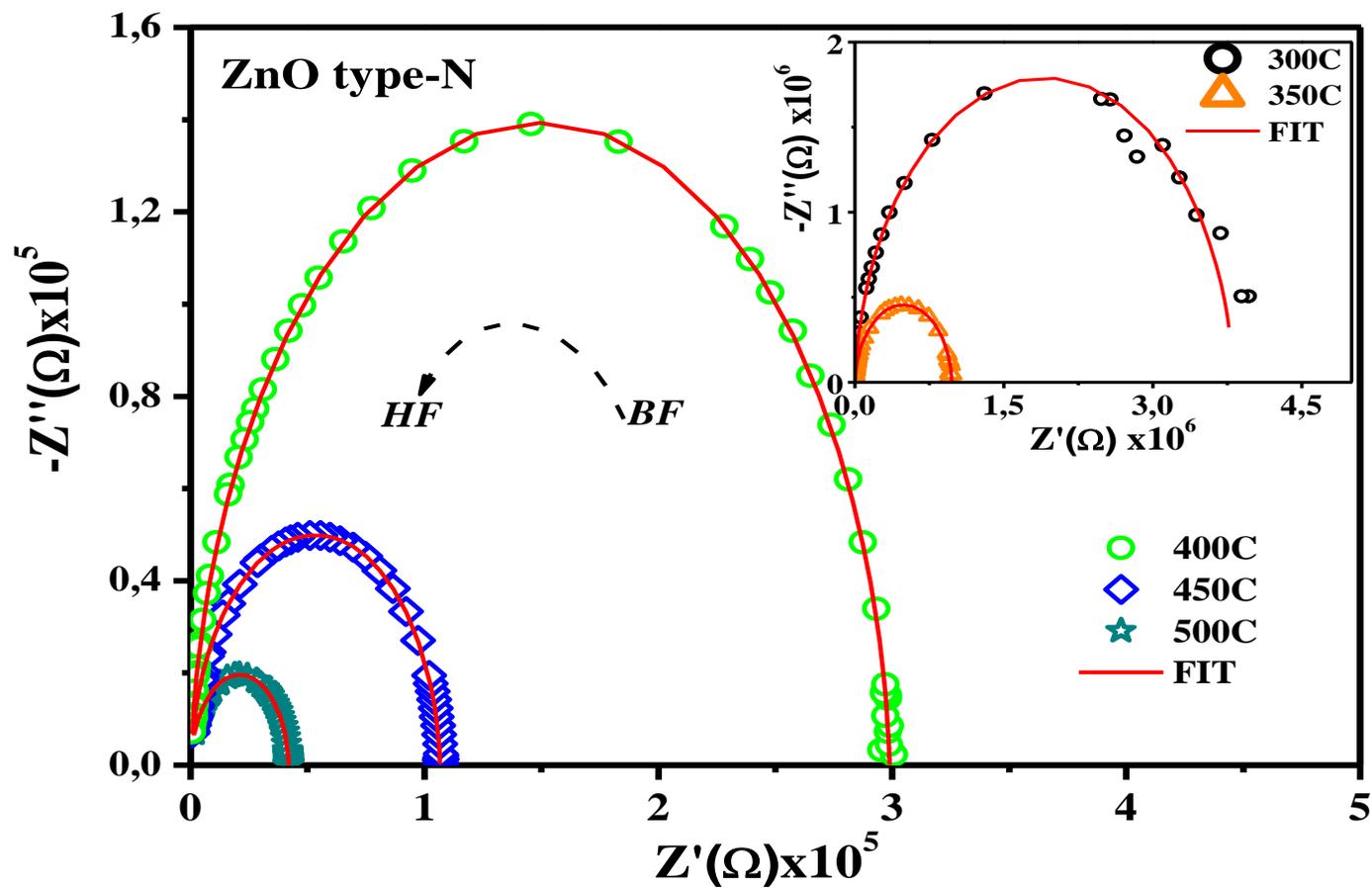


Figure V.2 : Diagramme de Nyquist pour une couche mince de ZnO type N caractérisée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C). La courbe en trait continu et rouge représente le fit des données via le logiciel de modélisation Zview

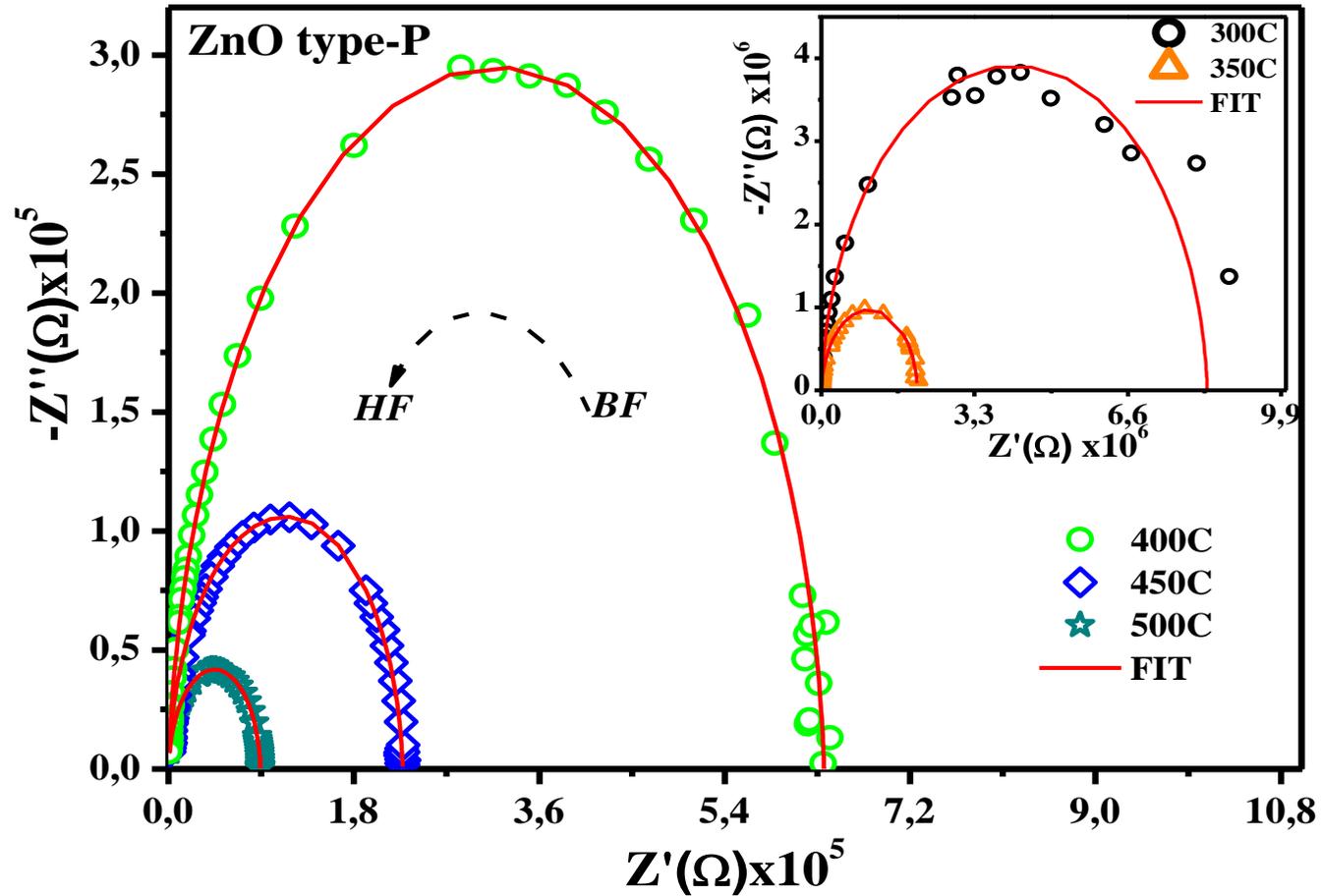


Figure V.3 : Diagramme de Nyquist pour une couche mince de ZnO type P caractérisée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C). La courbe en trait continu et rouge représente le fit des données via le logiciel de modélisation Zview

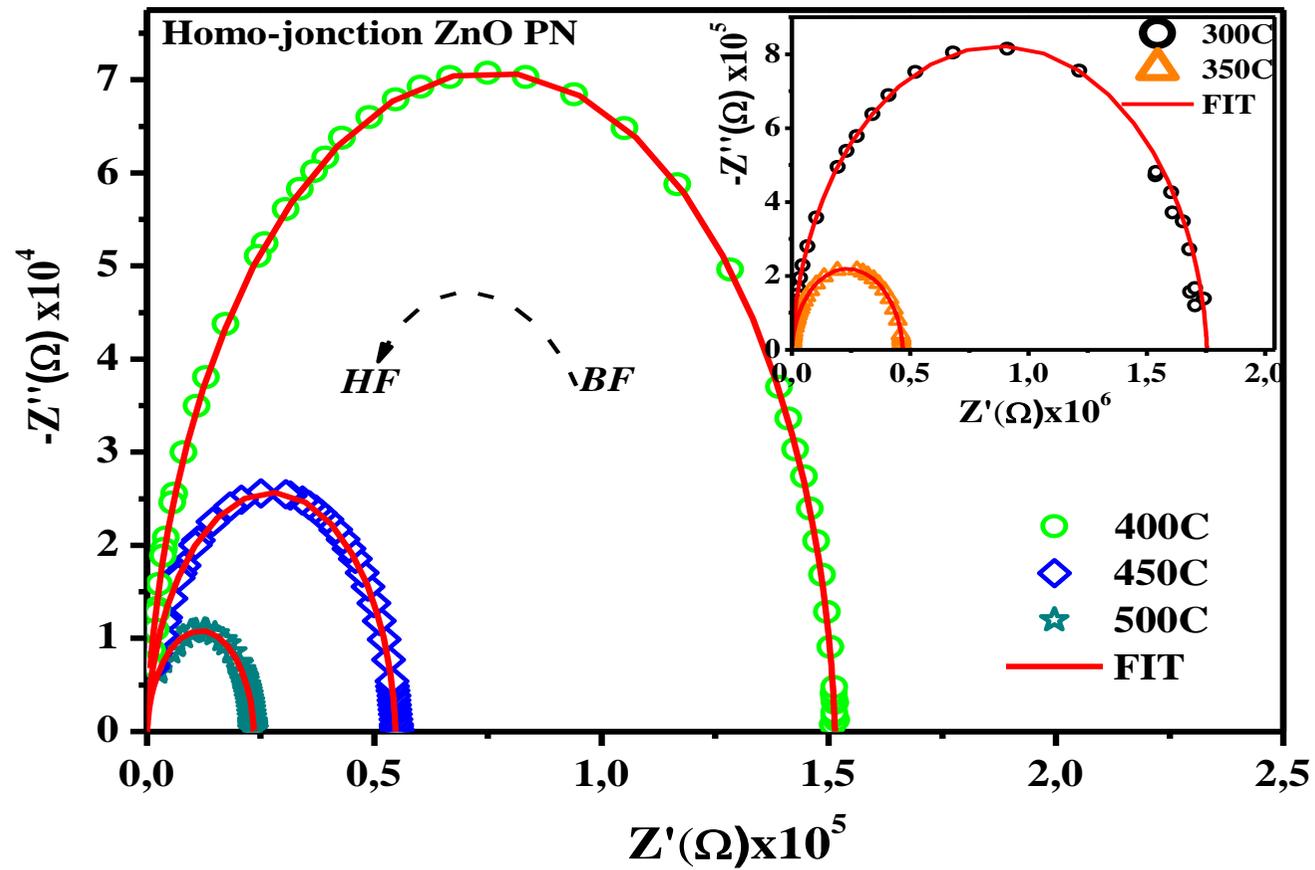


Figure V.4 : Diagramme de Nyquist pour une homo-jonction d'oxyde de zinc caractérisée à différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C). La courbe en trait continu et rouge représente le fit des données via le logiciel de modélisation Zview

Nous remarquons que les points expérimentaux forment un seul arc semi-circulaire qui n'est pas parfaitement centrés sur l'axe Z' , ce qui est similaire au modèle de Debye pour un monocristal qui forme un demi-cercle symétrique centré sur l'axe des réels et qui se modélise avec un circuit électrique RC en parallèle. Dans ce modèle l'impédance d'un matériau diélectrique peut être généralement divisée en une composante résistive et une composante capacitive, la partie résistive rend compte des phénomènes de conduction dans le matériau, et la partie capacitive de sa polarisabilité [185].

Dans la représentation de Nyquist, l'arc intercepte l'axe des réels (Z') au point où ($Z'=R$ et $Z''=0$), à ce point la partie réelle Z' représente la résistance de l'échantillon (où bien les pertes dans le matériau qui sont le plus souvent évacuées par effet joule) [186].

On remarque aussi que les valeurs de la partie imaginaire Z'' sont négatives, signifiant que l'échantillon caractérisé présente un aspect capacitif de stockage d'énergie (si Z'' est positive, le matériau dans ce cas présente un aspect inductif de stockage d'énergie) [186].

Les comportements de Z' et $-Z''$ comme illustré dans les figures, indiquent la présence d'une seule contribution à la conduction électrique totale.

Les diagrammes $-Z''=f(Z')$ représentés sur les figures montrent l'existence d'un maximum de ($-Z''$) qui se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température augmente.

L'absence des contributions des joints de grains et des électrodes, montre en premier lieu que l'échantillon est bien cristallisé dont la teneur en joints de gains est extrêmement faible en comparaison avec les grains, ce qui c'est déjà prouvé expérimentalement dans les images de MEB ; en deuxième lieu cela montre que la réalisation des contacts s'est effectuée parfaitement avec une bonne adhérence de tel sorte qu'on ne voit plus la contribution des électrodes [186].

Nous constatons aussi que l'effet résistif des grains représenté par le diamètre du demi-cercle, ainsi que l'effet capacitif des grains représenté par la hauteur du demi-cercle, deviennent de plus en plus négligeable au fur et à mesure que la température augmente. C'est le comportement semi-conducteur [187].

Pour les matériaux semi-conducteurs, particulièrement ceux qui sont généralement considérés résistifs comme ZnO, l'impédance varie concrètement avec la variation de la fréquence lorsque la température augmente, ceci est dû principalement à leur structure physique et à priori de l'agitation thermique qui fournit un apport d'énergie aux porteurs de charge faiblement liés pour s'engager à franchir le gap et participer ainsi à la conduction [188].

On remarque aussi que la courbe rouge présentant le fitment se corrèle parfaitement avec tous les points expérimentaux et pour les trois échantillons, de plus, l'ajustement des données expérimentales par le logiciel de modélisation «Zview Software» nous a permis d'identifier le

circuit électrique équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés électriques de nos échantillons, représenté sous la forme d'un élément capacitif CPE (Constant Phase Element ou bien Elément de Phase Constante) [189] mis en parallèle avec une résistance R comme indiqué dans la figure V.5.

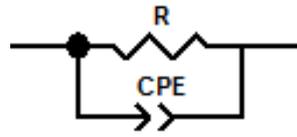


Figure V.5 : Schéma du circuit électrique équivalent pour les trois échantillons de ZnO caractérisés

Pour le traitement de nos résultats, chaque arc de cercle est modélisé par un circuit constitué d'une résistance R avec un élément CPE en parallèle. Expérimentalement, le dipôle CPE (constant phase element) est un élément extrêmement flexible qui est utilisé lorsque les arcs de cercle dans le diagramme de Nyquist ne sont pas parfaitement centrés sur l'axe Z'.

V-2-2 DEFINITION DU CPE (ELEMENT A PHASE CONSTANTE) :

Les diagrammes d'impédance montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut pas être ajustée à l'aide des éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou bien les impédances de diffusion (élément de Warburg). Cette dispersion en fréquence est associée à une distribution de capacités ou à un changement de capacité en fonction de la fréquence. Cette dispersion est représentée par une impédance nommée "élément à phase constante" (CPE) [189].

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions. Zoltowski présente l'impédance d'un CPE comme étant un dipôle à deux paramètres :

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{V} - 1)$$

Avec Q une pseudo-capacité (en $F \cdot s^{1-n}$), et n un exposant relié à l'angle de phase (aussi appelé angle de dépression) voire figure V.6.

On notera également que si $n = 0$, le CPE représente une résistance ; si $n = -1$, le comportement est celui d'une inductance ; lorsque $n = 1$, le CPE est une capacité pure représentée par un demi-cercle (de diamètre R) centré sur l'axe des réels ; et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg et sa représentation dans le plan de Nyquist est une droite inclinée à 45° . Le CPE est donc un élément extrêmement flexible pour l'ajustement des diagrammes [189].

Les circuits R||CPE sont associés en série lorsque plusieurs arcs de cercle se succèdent. Donc, dans le cas d'un circuit R||CPE parallèle, l'impédance totale peut se décomposer en une partie réelle et une partie imaginaire comme suit [190]:

$$Z'(\omega) = \frac{R \left(1 + RQ\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)}{\left(1 + RQ\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2 + \left(RQ\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2} \quad (\text{V} - 2)$$

$$Z''(\omega) = \frac{R \left(RQ\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)}{\left(1 + RQ\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2 + \left(RQ\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2} \quad (\text{V} - 3)$$

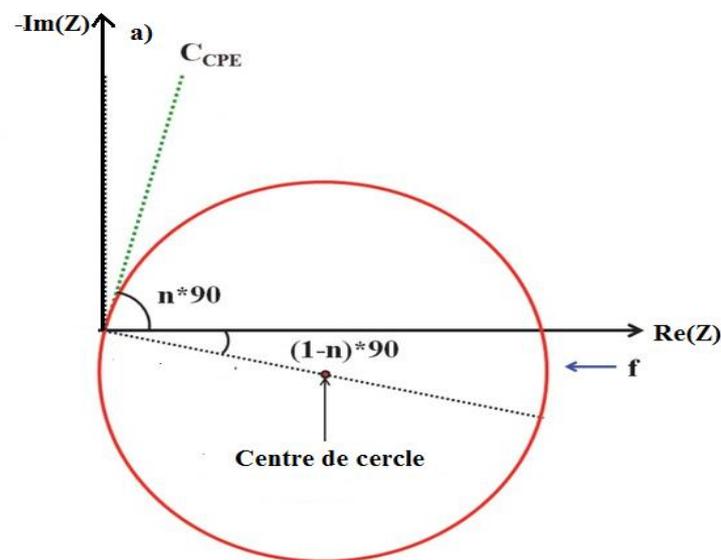


Figure V.6 : Représentation dans le plan de Nyquist d'un circuit R||CPE monté en parallèle

V-2-3 PHENOMENES PHYSIQUES ENTRAINANT L'APPARITION D'UN CPE :

La littérature propose un certain nombre de cas dans lesquels l'apparition du comportement CPE peut être reliée à un phénomène physique particulier. Ils sont brièvement décrits ci-dessous [190]:

- + Hétérogénéité et rugosité de surface : la dispersion de capacité serait plutôt liée à des hétérogénéités de surface à l'échelle atomique qu'à la rugosité de l'électrode où l'échelle des hétérogénéités est bien plus grande. De plus, l'importance de la contribution de l'hétérogénéité de surface dans la dispersion de capacités comparée à celle de la rugosité est bien confirmée.
- + Modification de la composition de revêtements : Dans le cas des revêtements, la relaxation des dipôles variait en fonction de la surface du substrat, et en fonction de la présence ou non d'hétérogénéités dans le volume du revêtement. Ces différentes propriétés conduisent à un comportement CPE.

+ Phénomènes d'adsorption : Une dispersion de capacité peut être reliée soit à des transformations au sein de la couche adsorbée ou de la surface du substrat.

+ Influence de la distribution de courant et du champ de potentiel : Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à un matériau, le courant total est la somme des nombreux filaments de courant microscopique qui partent d'un grain pour arriver à l'autre. De plus, si la surface est poreuse ou si le système est un matériau diélectrique inhomogène (perturbations causées par les défauts locaux), d'une part, tous ces filaments de courant microscopique seront différents et d'autre part, le système ne pourra pas être caractérisé par un seul temps de relaxation. Il devra l'être à partir d'une distribution de temps de relaxation.

V-3. Circuits électriques équivalents et détermination des propres paramètres électriques des échantillons caractérisés :

Comme nous l'avons déjà mentionné, la forme des arcs indique une distribution des temps de relaxation, ce qui suggère que l'arc de cercle ne peut pas être ajusté à l'aide d'un condensateur idéal C et devrait être remplacé par un élément de phase constante CPE. Ainsi, le traitement de nos résultats nous a montré que le circuit équivalent de tous les échantillons caractérisés est constitué d'une combinaison parallèle d'une résistance R avec un élément CPE ($R||CPE$).

Concernant l'ajustement des données à base du logiciel Zview Software (également illustrés dans les diagrammes de Nyquist par des courbes continues rouges), nous avons traité individuellement chaque arc pour différentes températures. Cela nous a permis de déterminer les valeurs des paramètres ajustables correspondants R , Q et n pour les trois échantillons caractérisés (Le logiciel permet d'affiner individuellement tous les points expérimentaux du spectre qui forment un arc, et ensuite il effectue une corrélation des données afin d'identifier les paramètres R , Q et n).

L'ensemble de ces paramètres obtenus pour différentes températures, est regroupé dans les tableaux V.2, V.3 et V.4.

Tableau V.2 : Paramètres du circuit équivalent d'une couche mince de ZnO type N pour différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C).

T (°C)	R (Ω)	Q (F)	N	C (F)	τ (s)
300	3,8442 x10 ⁶	4,358 x10 ⁻¹¹	0,959	3,00508 x10 ⁻¹¹	1,15521 x10 ⁻⁴
350	9,7563 x10 ⁵	4,526 x10 ⁻¹¹	0,956	2,85283 x10 ⁻¹¹	2,7833 x10 ⁻⁵
400	2,9906 x10 ⁵	4,633 x10 ⁻¹¹	0,955	2,73485 x10 ⁻¹¹	8,17884 x10 ⁻⁶
450	1,0667 x10 ⁵	4,512 x10 ⁻¹¹	0,958	2,63778 x10 ⁻¹¹	2,81372 x10 ⁻⁶
500	4,1935 x10 ⁴	4,53 x10 ⁻¹¹	0,958	2,54254 x10 ⁻¹¹	1,06621 x10 ⁻⁶

Tableau V.3 : Paramètres du circuit équivalent d'une couche mince de ZnO type P pour différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C).

T (°C)	R (Ω)	Q (F)	N	C (F)	τ (s)
300	8,3836 x10 ⁶	4,047 x10 ⁻¹¹	0,964	3,0031 x10 ⁻¹¹	2,51768 x10 ⁻⁴
350	2,0711 x10 ⁶	4,273 x10 ⁻¹¹	0,96	2,89638 x10 ⁻¹¹	5,99869 x10 ⁻⁵
400	6,3641 x10 ⁵	4,77 x10 ⁻¹¹	0,952	2,82314 x10 ⁻¹¹	1,79668 x10 ⁻⁵
450	2,2731 x10 ⁵	4,583 x10 ⁻¹¹	0,956	2,70298 x10 ⁻¹¹	6,14413 x10 ⁻⁶
500	8,9288 x10 ⁴	4,475 x10 ⁻¹¹	0,958	2,59489 x10 ⁻¹¹	2,31693 x10 ⁻⁶

Tableau V.4 : Paramètres du circuit équivalent d'une homo-jonction à base ZnO pour différentes températures (300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C).

T (°C)	R (Ω)	Q (F)	n	C (F)	τ (s)
300	1,7545 x10 ⁶	4,389 x10 ⁻¹¹	0,958	2,90739 x10 ⁻¹¹	5,10102 x10 ⁻⁵
350	4,6879 x10 ⁵	4,485 x10 ⁻¹¹	0,957	2,77125 x10 ⁻¹¹	1,29913 x10 ⁻⁵
400	1,51340 x10 ⁵	4,469 x10 ⁻¹¹	0,958	2,65638 x10 ⁻¹¹	4,02016 x10 ⁻⁶
450	5,4668 x10 ⁴	4,386 x10 ⁻¹¹	0,960	2,56227 x10 ⁻¹¹	1,40074 x10 ⁻⁶
500	2,3506 x10 ⁴	5,215 x10 ⁻¹¹	0,947	2,4404 x10 ⁻¹¹	5,7364 x10 ⁻⁷

À partir des valeurs des paramètres R, Q et n citées dans les tableaux ci-dessus, les temps de relaxations pour la contribution se calculent à partir de l'expression [11] : $\tau = (RQ)^{\frac{1}{n}}$ alors que les pseudo-capacités se calculent en utilisant l'expression suivante : $C = (R^{1-n}Q)^{\frac{1}{n}}$.

Dans notre cas, une seule contribution nette est observée pour toutes les températures étudiées, et comme illustré dans les tableaux, les valeurs de capacité sont de l'ordre de 10^{-11} F, signifiant que cette contribution est liée forcément à la contribution des grains à la conduction électrique totale dans les échantillons caractérisés.

Généralement, nous nous sommes assuré définitivement que les grains gouvernent crucialement la conductivité électrique totale dans tous les échantillons d'oxyde de zinc caractérisés, ce qui suggère que le chemin de conduction se fait principalement par les grains.

Ci-dessous, une approche représentant un modèle descriptif de la conduction électrique dans les échantillons de ZnO caractérisés :

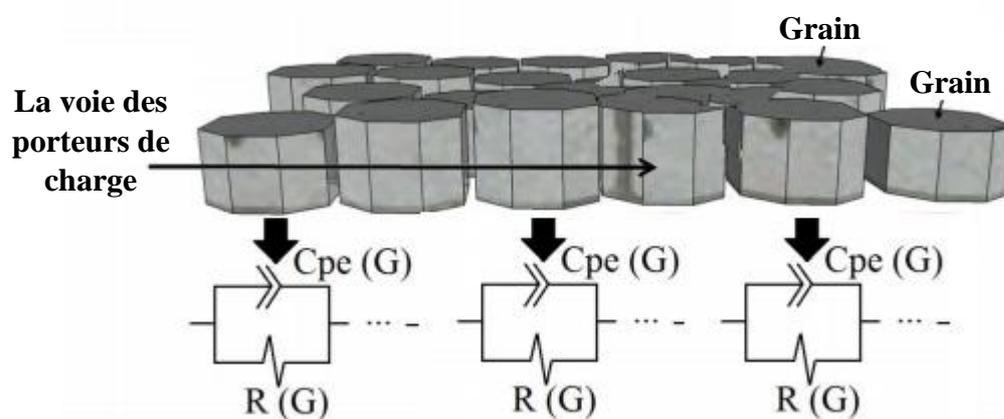


Figure V.7 : Modèle de conduction dans les des couches minces de ZnO où chaque grain (G) est modélisé avec un circuit (R||CPE) en parallèle

Afin de simplifier les résultats d'impédance montrés dans cette section et pour présenter une approche plus réaliste de la conduction au sein de nos échantillons, nous avons modélisé nos couches minces de ZnO comme illustré schématiquement dans la figure V.7, où un circuit parallèle (R||CPE) est utilisé pour ajuster la conduction des porteurs à travers les grains comme étant la seule contribution à la conduction [191].

V-4. Mécanismes de relaxation diélectrique :

Dans cette partie, nous présenterons l'évolution de la partie réelle Z' et la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe en fonction de la fréquence pour différentes températures, et nous déduisons ainsi les temps de relaxation de la contribution à la conduction électrique totale. L'évolution de Z' en fonction de la fréquence à différentes températures pour les trois échantillons caractérisés est représentée sur la figure V.8.

Comme illustré dans la figure V.8, Z' diminue lorsque la température augmente ce qui correspond à la diminution de la résistance du matériau et donc l'augmentation de la conductivité électrique. En effet, à des températures relativement plus élevées, la dépendance à la température de la conductivité est dominée par les transitions électroniques de bande à bande, où les porteurs de charges faiblement liés acquièrent une énergie thermique suffisante pour effectuer une transition inter-bande, et s'engagent à participer à la conduction électrique du matériau [192].

En outre, Z' présente un comportement décroissant avec l'augmentation de la fréquence, jusqu'à le domaine des hautes fréquences où toutes les courbes coïncident et atteignent un palier statique. Généralement, Z' manifeste une forte indépendance à la température pour les hautes fréquences.

Aux hautes fréquences, dans la plupart des solides semi-conducteurs, on assiste à une éventuelle libération des porteurs de charges faiblement liés et ceux piégés aux niveaux des défauts (les inhomogénéités liés au grain et aux joints de grains). Cet effet peut être expliqué par le rapprochement des états de transitions localisés dans la bande interdite vers la bande de conduction, suite aux vibrations des ions avec une énergie suffisante qui permet aux porteurs de charges de se déplacer vers des sites cristallographiques adjacents suivant différents phénomènes tels que la conductivité ionique par migration, par sauts ou par diffusion [193].

L'évolution de la partie imaginaire de l'impédance complexe ($-Z''$) en fonction de la fréquence pour différentes températures, relative aux trois échantillons caractérisés, est représentée sur la figure V.9.

La partie imaginaire de l'impédance complexe ($-Z''$) se comporte de façon différente, elle atteint un maximum à une fréquence bien déterminée, mais variable en fonction de la température. Ce maximum correspond à un point d'inflexion dans le tracé de Z' . La figure V.9 montre l'existence d'un pic qui se décale vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. L'analyse de la largeur à mi-hauteur du pic et le décalage vers les hautes fréquences indique clairement une non-relaxation de Debye [194].

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des porteurs de charge provoque l'apparition des dipôles. À des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. Lorsque la fréquence augmente, un déphasage peut se produire entre le basculement du champ et la réorientation des dipôles ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau autour d'une fréquence f_r dite de relaxation, à cette fréquence, le déphasage est maximal et un maximum de la partie imaginaire Z'' apparaît [194].

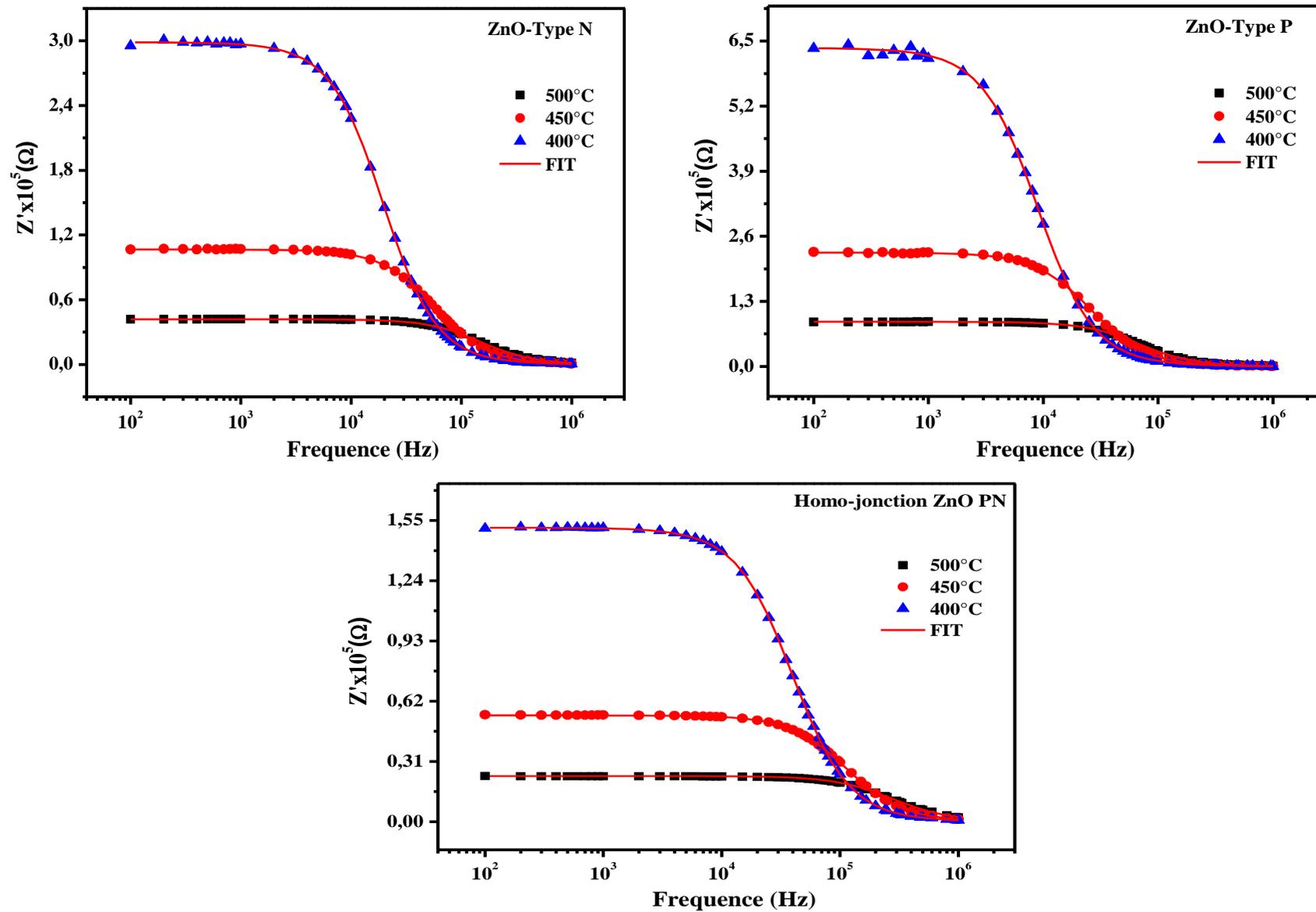


Figure V.8 : Variation de la partie réelle Z' en fonction de la fréquence à différentes températures (400°C, 450°C et 500°C), pour une couche mince de ZnO type N, une couche mince de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

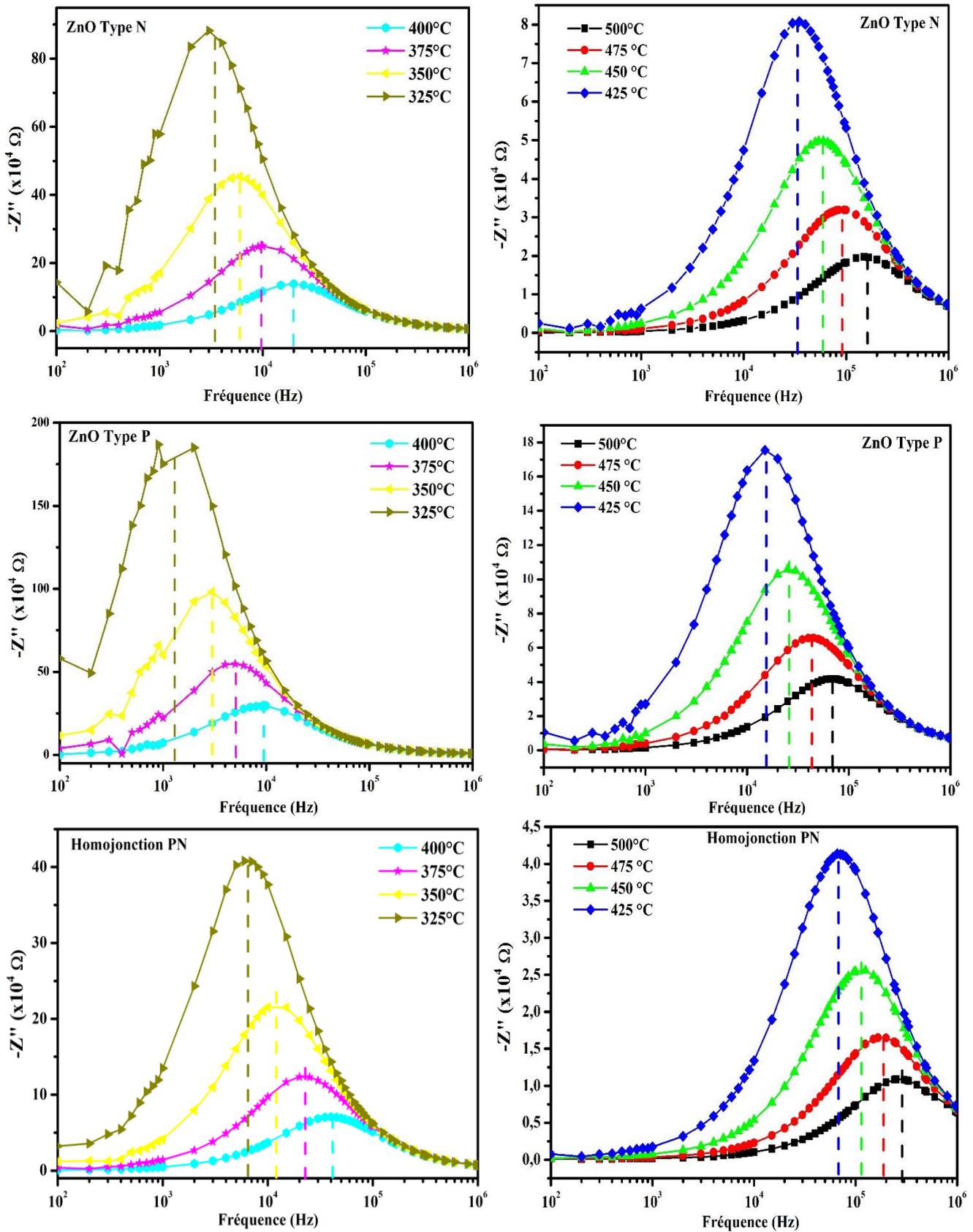


Figure V.9 : Evolution de la partie imaginaire Z'' en fonction de la fréquence à différentes températures, pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

V-4-1 TEMPS DE RELAXATION τ :

La durée de relaxation est le temps nécessaire pour le retour à l'équilibre après une excitation extérieure. Sa dépendance en température suit la loi d'Arrhenius exprimée par l'équation suivante [195]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{relax}}{k_B T}\right) \quad (\text{V} - 4)$$

Avec τ_0 le facteur pré exponentiel, k_B est la constante de Boltzmann et E_{relax} l'énergie de relaxation.

À partir du spectre de $(-Z'')$ en fonction de la fréquence (Figure V.9), nous déduisons directement les fréquences de relaxation des contributions à la conduction électrique totale à partir de la position des pics. Les temps de relaxation se calculent à partir de l'équation suivante :

$$\omega_{max} \cdot \tau = 2\pi \cdot f_{max} \cdot \tau = 1$$

Les fréquences et les temps de relaxation sont regroupés respectivement dans les tableaux V.5 et V.6 pour les trois échantillons caractérisés et à différentes températures.

Tableau V.5 : Fréquences de relaxation relatives aux trois échantillons caractérisés, pour différentes températures

Température (°C)	Fréquence de Relaxation (Hz) (type N)	Fréquence de Relaxation (Hz) (type P)	Fréquence de Relaxation (Hz) (Homo-jonction PN)
500	151326	68778	269766
475	90467	43731	179663
450	58075	25538	113756
425	34159	15166	69235
400	19913	9004	39714
375	10185	4831	22045
350	5836	2914	12114
325	3009	1444	6476
300	1376	611	3046

Tableau V.6 : Temps de relaxations relatives aux trois échantillons caractérisés, pour différentes températures

Température (°C)	Temps de Relaxation (μs) (type N)	Temps de Relaxation (μs) (type P)	Temps de Relaxation (μs) (Homo-jonction PN)
500	1,05174	2,31404	0,589974
475	1,75926	3,63941	0,885853
450	2,74051	6,23208	1,39909
425	4,65924	10,4942	2,29876
400	7,99251	17,676	4,00753
375	15,6264	32,9445	7,21955
350	27,2712	54,6173	13,1381
325	52,893	110,218	24,5761
300	115,665	260,483	52,2505

Nous avons également tracé les temps de relaxation calculés expérimentalement (Figure V.10) et ceux déterminés à partir du circuit équivalent (Figure V.11), en fonction de la température pour les trois échantillons caractérisés, et nous avons bien montré que l'allure du temps de relaxation en fonction de la température est une évolution exponentielle qui s'accommode parfaitement avec le modèle d'Arrhenius [195].

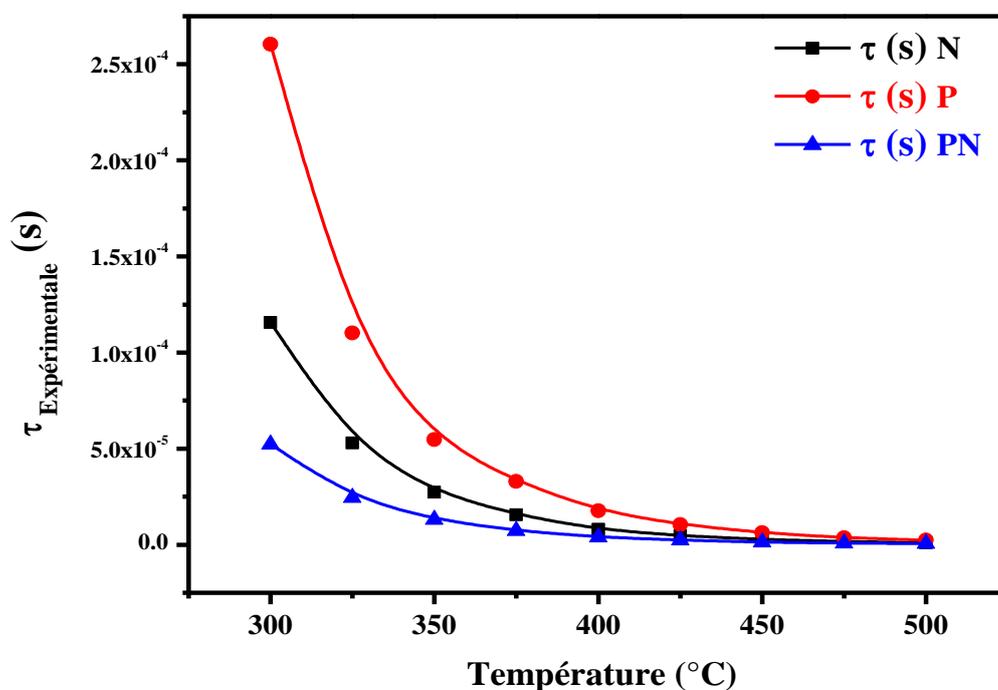


Figure V.10 : Evolution du temps de relaxation expérimental en fonction de la température pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

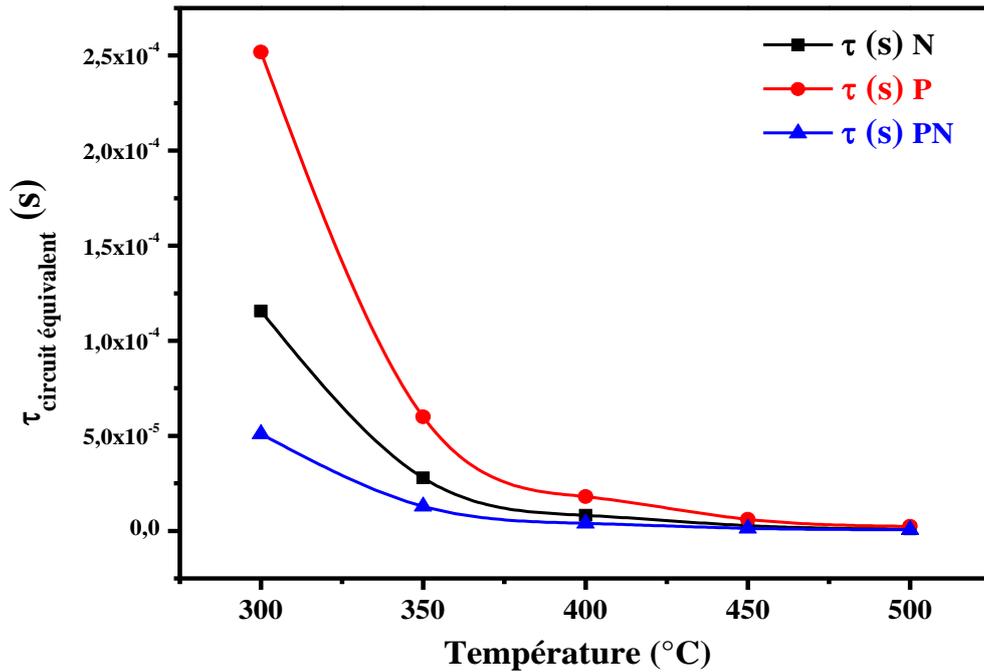


Figure V.11 : Evolution du temps de relaxation (déterminé à partir du circuit équivalent) en fonction de la température pour une couche mince de ZnO type N, une couche mince de ZnO type P et une homo-jonction à base ZnO

De plus, en effectuant une simple comparaison entre les valeurs expérimentales de τ et celles obtenues à partir du circuit électrique équivalent, on remarque qu'ils se corrént absolument, ce qui prouve aussi que le circuit électrique équivalent choisit est parfaitement adapté à la description électrique de nos échantillons.

Nous remarquons que les temps de relaxation diminuent lors de l'augmentation de la température, ce comportement est attribué à la conductivité accrue des porteurs de charges suite à l'activation thermique.

La relaxation la plus lente est enregistrée pour l'échantillon de ZnO type P, ceci est dû principalement à la forte abondance des défauts de structure. On remarque aussi une rapide relaxation pour l'homo-jonction de ZnO, attribué peut être à la grande épaisseur du dispositif réalisé ainsi qu'à la bonne compatibilité entre les deux matériaux lors de la mise en contact.

V-5. Calcul de l'énergie de relaxation E_{Relax} et l'énergie de conduction associées aux grains $E_{Cond,grain}$:

Pour déterminer l'énergie de relaxation de la contribution correspondante aux trois échantillons étudiés, on va employer la loi d'Arrhenius [195] tout en traçant $\ln(\tau)$ en fonction de l'inverse

de la température ($1/T$). La figure V.12 illustre la variation de $\text{Ln}(\tau)$ par rapport à l'inverse de la température.

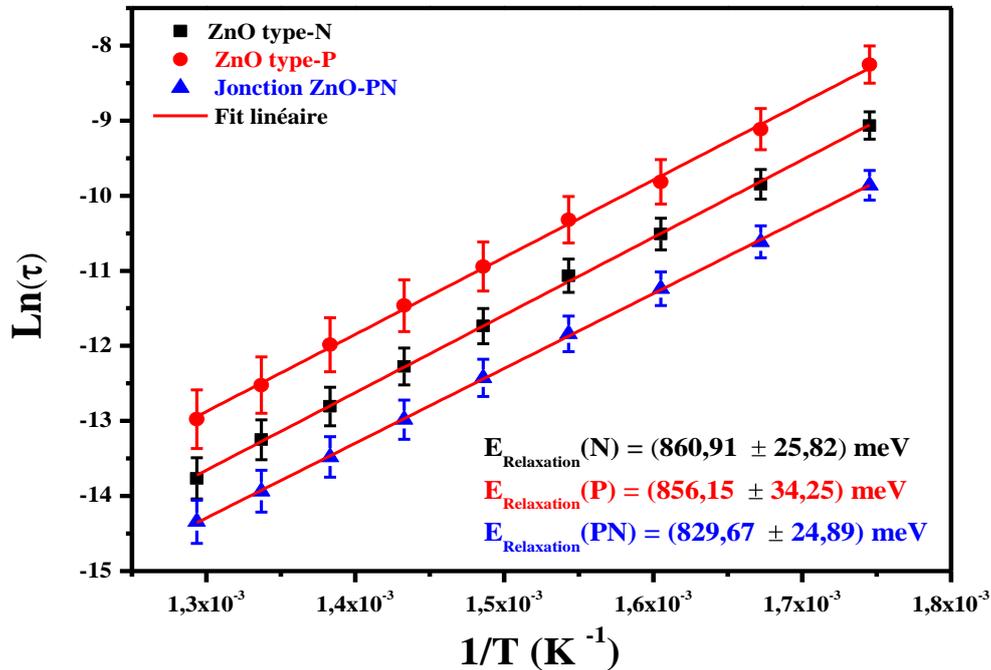


Figure V.12 : Variation de ($\text{Ln}(\tau)$) en fonction de ($1/T$) pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

La figure V.12 montre un comportement linéaire de ($\text{Ln}(\tau)$) en fonction de l'inverse de la température, nous remarquons aussi que le temps de relaxation est une fonction décroissante pour la température.

Les énergies de relaxation, calculées à partir de la pente de la droite pour les trois échantillons, sont regroupées dans le tableau V.7 :

Tableau V.7: Energie de relaxation correspondante à un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Echantillon	Energie de relaxation (meV)
ZnO Type P	$856,15 \pm 34,25$
ZnO Type N	$860,91 \pm 25,82$
homo-jonction de ZnO	$829,67 \pm 24,89$

Concernant la détermination de l'énergie d'activation correspondante au mécanisme de conduction dans les grains ($E_{\text{Cond,grain}}$), on va de même employer le modèle d'Arrhenius, où la dépendance de la résistance des grains en température est exprimée par l'équation suivante [196]:

$$R_{grain} = R_0 \exp\left(\frac{E_{cond,grain}}{k_B T}\right) \quad (V - 5)$$

On rappelle que les valeurs de la résistance des grains R_{grains} sont déterminées à partir du diagramme de Nyquist, et ils sont listés dans les tableaux V.2, V.3 et V.4, présentant les paramètres du circuit équivalent pour les trois échantillons.

La figure V.13 illustre la variation de $\ln(R_{grain})$ par rapport à l'inverse de la température.

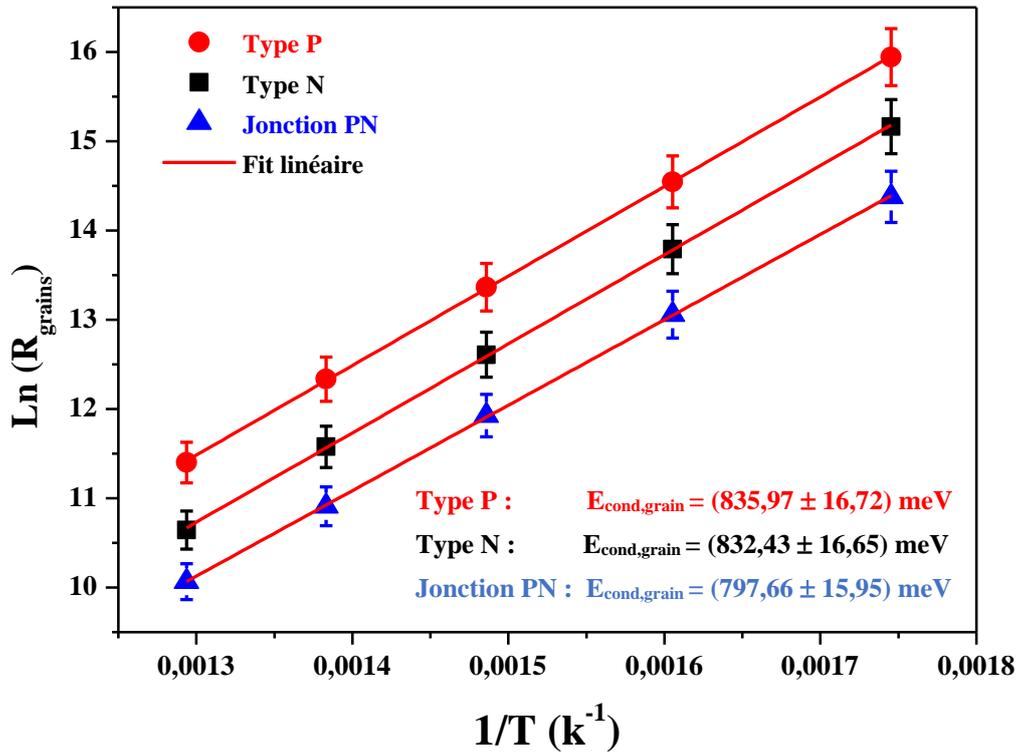


Figure V.13 : Variation de $(\ln(R_{grain}))$ en fonction de $(1/T)$ pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

On remarque aussi un comportement linéaire de $(\ln(R_{grain}))$ en fonction de l'inverse de la température, où la résistance est une fonction décroissante en température, ce qui présente une particularité générale désignant le comportement semi-conducteur [196].

Les énergies d'activation correspondantes au mécanisme de conduction dans les grains ($E_{Cond,grain}$), calculées à partir de la pente de la droite pour les trois échantillons, sont regroupées dans le tableau V.8.

Ces mesures diélectriques, réalisées sur les trois échantillons caractérisés, nous ont permis de relever les remarques suivantes:

- Les énergies d'activation correspondantes au mécanisme de conduction dans les grains ($E_{Cond,grain}$) sont inférieures que celles correspondantes au processus de relaxation (E_{relax})

avec un décalage de $(25 \pm 5 \text{ meV})$. Cette différence entre l'énergie de relaxation et celle de conduction peut donc être attribuée à la création de l'énergie libre [189].

- Nous observons aussi que l'énergie de conduction des grains pour les deux couches minces de ZnO (Type-N et Type-P) est du même ordre.
- Les plus petites valeurs de l'énergie de conduction des grains et l'énergie de relaxation sont enregistrées pour le dispositif d' homo-jonction à base de ZnO, ceci est associé à l'existence des bandes d'impuretés sans chevauchement dues à des défauts et des inhomogénéités dans la structure.

Tableau V.8 : Energie de conduction correspondante à un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO.

Echantillon	Energie de conduction (meV)	Energie de relaxation (meV)
ZnO Type P	$835,97 \pm 16,72$	$856,15 \pm 34,25$
ZnO Type N	$832,43 \pm 16,65$	$860,91 \pm 25,82$
homo-jonction de ZnO	$797,66 \pm 15,95$	$829,67 \pm 24,89$

L'énergie de relaxation E_{relax} correspond à l'énergie libre des porteurs de charge électrique lorsqu'ils sautent (hopping) entre les sites cristallins adjacents, alors que l'énergie d'activation de conduction E_{cond} est la somme de l'énergie de création de charges électriques libres et celle du mécanisme de conduction par des longs sauts.

a) ENERGIE DE RELAXATION :

Un matériau qui contient des charges libres partiellement mobiles sous l'action d'un champ électrique, ces porteurs de charge se déplacent et ont tendance à se concentrer au niveau des grains, cette accumulation locale de charges provoque l'apparition de dipôles (Figure V.14).

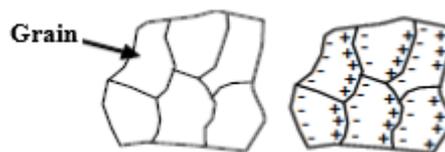


Figure V.14 : Formation de dipôle au niveau des joints de grains

À des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés, et la polarisation est maximale. Lorsque la fréquence augmente, un déphasage peut se produire entre le basculement du champ et la réorientation des dipôles ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de

l'énergie du champ dans le matériau autour d'une fréquence de relaxation f_r . Les porteurs de charge se relaxent, et vont se répartir dans différents niveaux d'énergie disponibles du système, selon l'importance relative des divers mécanismes de relaxation. La relaxation de l'énergie des porteurs dans les semi-conducteurs peut s'effectuer de façon séquentielle en passant par les étapes suivantes [197]:

- 1) la capture des porteurs depuis les barrières ;
- 2) la relaxation inter-niveaux, des états excités vers des états de moindre énergie ;
- 3) la recombinaison électron-trou ou excitonique.

Une polarisation ionique apparaît sous l'effet du champ électrique extérieur dans les matériaux. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent en sens opposé, respectivement attirés par les pôles négatif et positif du champ.

b) ENERGIE DE CONDUCTION :

À haute température, lorsque la conductivité électrique est guidée par les transitions électroniques bande à bande, les porteurs de charge ont besoin de suffisamment d'énergie thermique pour libérer ces transitions. L'énergie de conduction E_{cond} représente l'énergie d'activation pour exciter les porteurs de charge de la bande d'impuretés vers la bande de conduction [197].

V-6. Etude de la conductivité électrique :

Dans un solide semi-conducteur, la partie réelle σ' de la conductivité complexe σ^* est dépendante avec la fréquence et la température. Nous avons déterminé la conductivité à partir de la relation suivante [198]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) + \sigma_{ac}(\omega) \quad (\text{V} - 6)$$

L'étude du comportement en fréquence de la conductivité $\sigma'(\omega)$ permet de remonter au mécanisme de transport de charges électriques intervenant dans les solides semi-conducteurs. $\sigma(0)$ représente la conductivité électrique à fréquence nulle, c'est-à-dire la conductivité en régime continu σ_{dc} , et σ_{ac} représente la conductivité en régime dynamique. Ce qui permet d'écrire :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) \quad (\text{V} - 7)$$

Le comportement observé pour σ_{dc} est dû au transport de charges entre les états localisés, et σ_{ac} obéit à une loi de puissance de la fréquence $\sigma_{ac} = A\omega^s$ (Loi de Jonscher) [199], où « A » est une

constante dépendante de la température et « s » un exposant dépendant à la fois de la température et de la fréquence. La partie réelle de la conductivité complexe s'écrit alors [199]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (\text{V} - 8)$$

Nous rapportons dans cette partie sur l'étude de la conduction électrique en courant alternatif par spectroscopie d'impédance dans la plage de température de 300 °C à 500 °C afin d'identifier les mécanismes qui gouvernent la conduction électrique totale au sein de nos échantillons, et de déterminer l'énergie d'activation du mécanisme de conduction.

La conductivité électrique en fonction de la fréquence angulaire à différentes températures est représentée ci-dessous sur la Figure V.15 pour les trois échantillons étudiés.

Nous remarquons que la conductivité présente une allure générale pour les trois échantillons et pour toutes les températures, deux domaines de fréquences sont observés : une région des basses fréquences où σ_{totale} est pratiquement indépendante de la fréquence (zone plateau) ($\sigma_{totale} = \sigma_{dc} = cte$), et une région des hautes fréquences où σ_{totale} croît graduellement avec la fréquence ($A\omega^s$) [200]. De toute façon, il apparaît clairement que la conductivité électrique de nos échantillons suit la loi de Jonscher : $\sigma(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + A\omega^s$; où A et s sont des paramètres qui dépendent de la température indiquant que la conductivité est un processus thermiquement activé. « s » est un exposant de fréquence qui varie entre 0 et 1.

L'ajustement des spectres par l'équation de Jonscher (présenté en trait rouge continu) s'accommode parfaitement avec les mesures expérimentales, ce qui a permis de collecter des mesures avec forte précision.

Nous remarquons aussi que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température pour les trois échantillons, ce qui est tout à fait normale car c'est le comportement ordinaire des matériaux semi-conducteurs.

La fréquence pour laquelle la conductivité commence à changer sa pente correspond à la fréquence de saut.

Les valeurs de « A » et « s » déterminées à partir de l'ajustement des données expérimentales suivant l'équation de Jonscher, sont regroupées respectivement dans les tableaux V.9, V.10 et V.11 pour les trois échantillons caractérisés et à différentes températures.

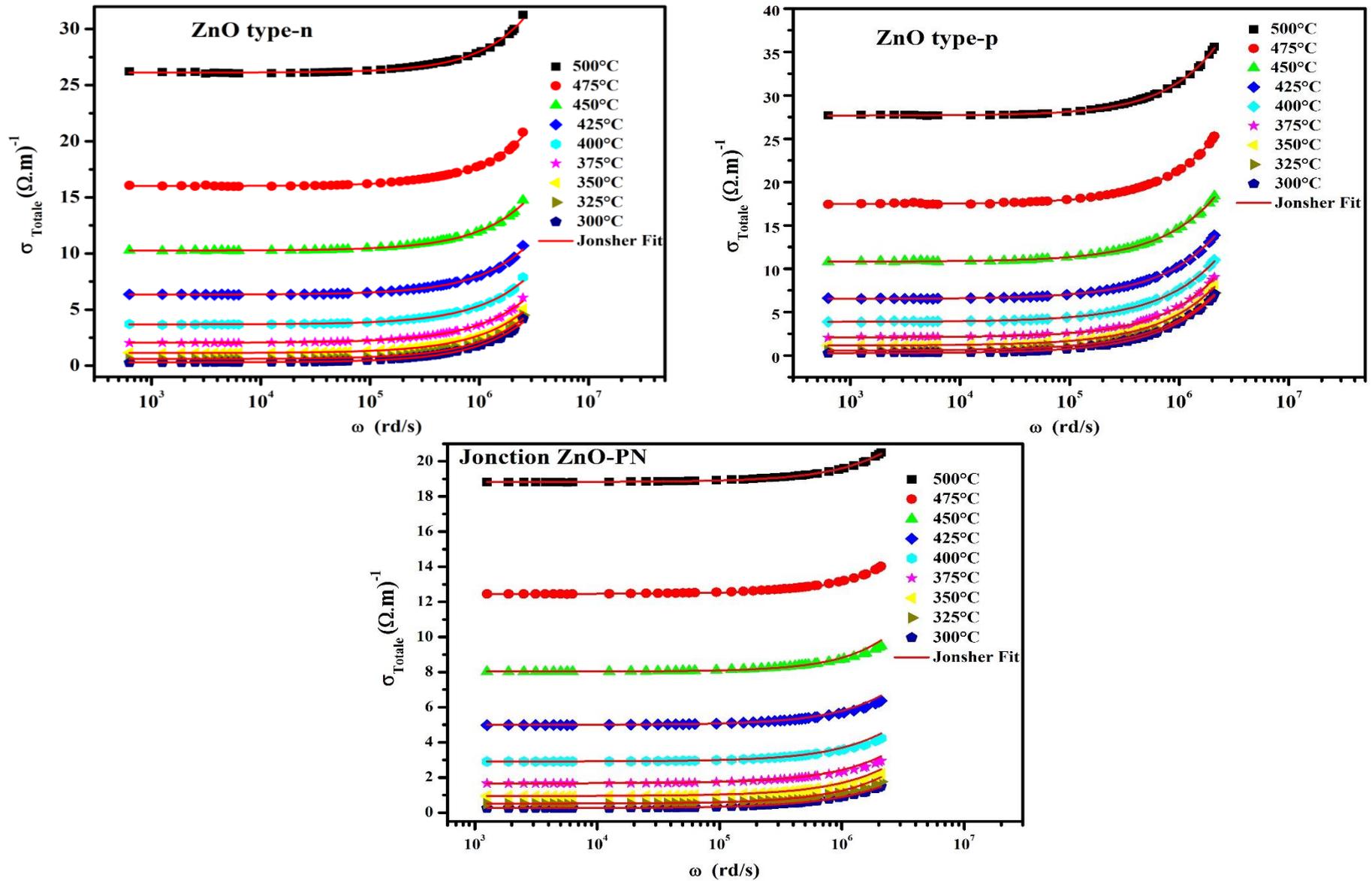


Figure V.15 : La conductivité électrique totale en fonction de la fréquence angulaire lorsque la température varie de 300°C jusqu'à 500°C pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base ZnO.

Tableau V. 9 : Paramètres ajustables σ_{dc} , A et s dans le modèle de Jonscher pour l'échantillon de ZnO type N

T (°C)	σ_{dc} ($\Omega.cm$) ⁻¹	A ($\times 10^{-6}$)	s
300	0,284	8,662	0,87401
325	0,578	9,556	0,86801
350	1,116	11,652	0,85556
375	2,023	12,781	0,85092
400	3,657	12,186	0,85649
425	6,306	10,272	0,87069
450	10,236	9,328	0,87989
475	15,977	8,666	0,88861
500	26,064	6,060	0,9175

Tableau V. 10 : Paramètres ajustables σ_{dc} , A et s dans le modèle de Jonscher pour l'échantillon de ZnO type P

T (°C)	σ_{dc} ($\Omega.cm$) ⁻¹	A ($\times 10^{-5}$)	s
300	0,2695	3,0349	0,845
325	0,509	4,2840	0,819
350	1,1988	1,7138	0,837
375	2,0984	1,9735	0,877
400	3,8789	3,3273	0,842
425	6,5303	2,4767	0,864
450	10,8239	2,3016	0,872
475	17,4837	1,7376	0,893
500	27,6810	0,8577	0,943

Tableau V. 11 : Paramètres ajustables σ_{dc} , A et s dans le modèle de Jonscher pour l'homo-jonction de ZnO

T (°C)	σ_{dc} ($\Omega.cm$) ⁻¹	A ($\times 10^{-6}$)	s
300	0,2511	1,074	0,884
325	0,5108	1,421	0,942
350	0,9478	1,392	0,943
375	1,6654	1,516	0,939
400	2,9122	1,151	0,96
425	4,9939	1,041	0,969
450	8,0347	2,094	0,993
475	12,455	1,635	0,994
500	18,8266	0,997	0,998

V-6-1 Calcul de l'énergie de conduction (où d'activation) :

Pour déterminer l'énergie de conduction correspondante aux trois échantillons étudiés, on va employer la loi d'Arrhenius décrit ci-dessous [199], tout en en traçant $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de l'inverse de la température (1/T):

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_{cond}}{k_B T}\right) \quad (V - 9)$$

Les variations de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de l'inverse de la température pour les trois échantillons étudiés, sont illustrées dans la figure ci-dessous (Figure V.16).

La figure V.16 montre un comportement linéaire de $(\ln \sigma_{dc})$ en fonction de l'inverse de la température, nous remarquons aussi que la conductivité électrique est une fonction décroissante pour l'inverse de la température. À partir de la pente, nous obtenons l'énergie de conduction (où d'activation) correspondante à chaque échantillon.

Les énergies de de conduction, calculées à partir de la pente de la droite pour les trois échantillons, sont regroupées dans le tableau V.12:

Tableau V. 12: Energie de conduction totale correspondante à un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO

Echantillon	Energie de conduction totale (meV)
ZnO Type P	$848,44 \pm 42,42$
ZnO Type N	$830,98 \pm 41,55$
homo-jonction de ZnO	$797,76 \pm 39,89$

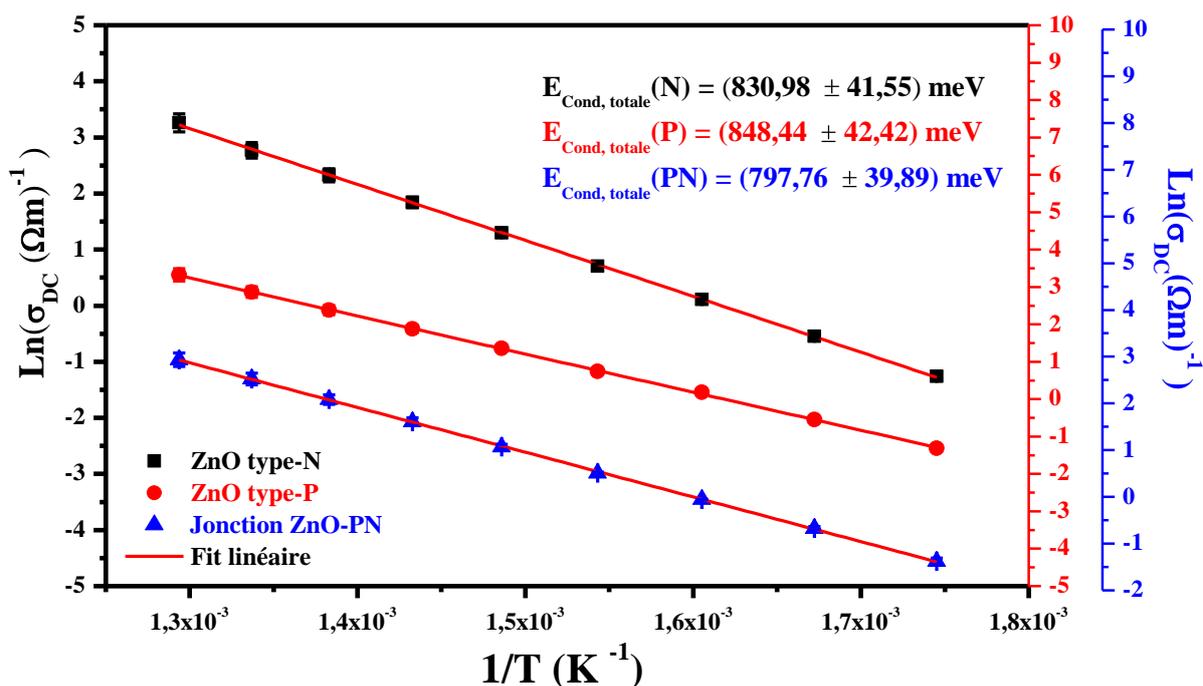


Figure V. 16 : Variation de $(\text{Ln } \sigma_{\text{dc}})$ en fonction de $(1/T)$ pour un film de ZnO type N, film de ZnO type P et une homo-jonction à base de ZnO.

La conduction électrique se fait par excitation des électrons depuis la bande d'impureté vers la bande de conduction à travers une bande interdite dont la longueur est de l'ordre de 830 meV pour ZnO type N, 848 meV pour ZnO type P et 797 meV pour l'homo-jonction de ZnO.

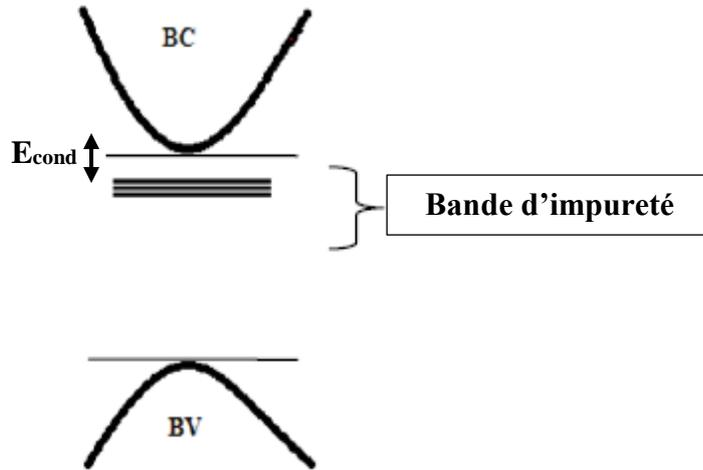


Figure V. 17 : Schéma représentatif du mécanisme de conduction en présence de la bande d'impuretés

La dépendance en fréquence de la conductivité est liée aux phénomènes de relaxation comme c'est déjà montré par Jonscher [199]. Lorsqu'un porteur de charge mobile saute de sa position originale vers un nouveau site, il reste dans un état de déplacement entre deux puits d'énergie potentielle minimale. Après un temps (infinitésimal) suffisant, il commence à relaxer jusqu'à ce que les deux minimas coïncident avec le site cristallin.

On remarque d'après les deux tableaux V.7 et V.12 que l'énergie de relaxation est très proche de l'énergie de conduction. Nous observons aussi que l'énergie de conduction de l'échantillon de ZnO type P, est la plus grande, ce qui est expliqué par la présence d'une bande d'impureté correspondante aux atomes d'azote. Ce phénomène est déjà confirmé par la spectroscopie UV-Visible où nous avons pu détecter une bande intermédiaire.

V-6-2 Étude de l'exposant s en fonction de la température :

Différents modèles permettent de décrire le comportement en température de l'exposant « s » dans les matériaux semi-conducteurs :

a)- Modèle de mécanique quantique à effet tunnel (QMT) :

Selon ce modèle, le porteur de charge traverse par effet tunnel une barrière de potentiel séparant deux sites localisés et associés par paires. D'après ce modèle l'exposant "s" est pratiquement égal à 0,8 et augmente légèrement avec l'accroissement de la température [201].

b)- Modèle de sauts corrélés à travers une barrière de potentiel (CBH) :

Selon le modèle de sauts corrélés à travers une barrière de potentiel (CBH : Correlated barrier hopping), les valeurs de l'exposant en fréquence "s" sont comprises entre 0 et 1 et diminuent avec l'augmentation de la température [201].

Ce modèle permet de décrire les sauts de porteurs de charge entre les sites de proches voisins à travers une barrière de potentiel de longueur W_m (Figure V.18). Dans ce modèle, l'exposant "s" en fréquence est évalué d'après l'équation suivante :

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_M} \quad (\text{V} - 10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, W_m est la hauteur maximale de la barrière.

La valeur de W_m peut être calculée à partir de l'équation (V-10) en utilisant la pente de la droite de la courbe $(1 - s)$ en fonction de la température.

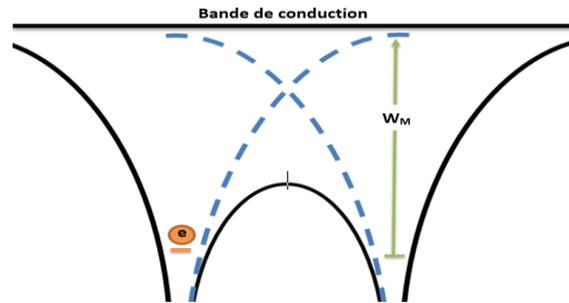


Figure V. 18: Une représentation schématique des puits de Coulomb, selon le modèle (CBH)

c)- Modèle de conduction de grand polaron par effet tunnel (OLPT) :

Selon le modèle de grand polaron par effet tunnel (OLPT) [201], l'exposant "s" est à la fois dépendant de la température et de la fréquence. Dans ce modèle, "s" peut diminuer avec la température jusqu'à une valeur minimale à une certaine température puis continue à accroître avec l'augmentation de la température.

d)- Modèle de conduction de petit Polaron par effet tunnel (NSPT) :

Selon ce modèle l'exposant "s" augmente avec l'accroissement de la température [201]. D'après NSPT, l'exposant "s" est donné par l'équation suivante :

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_H}{k_B T}} \quad (\text{V} - 11)$$

où τ_0 le temps caractéristique de la relaxation qui est de l'ordre de la période de vibration d'un atome 10^{-13} s, k_B est la constante de Boltzmann et W_m est l'énergie de saut du polaron.

D'après les fits des données expérimentales suivant l'équation de Jonscher, l'exposant de fréquence "s" est obtenu et représenté graphiquement en fonction de la température pour les trois échantillons traités (Figure V.19).

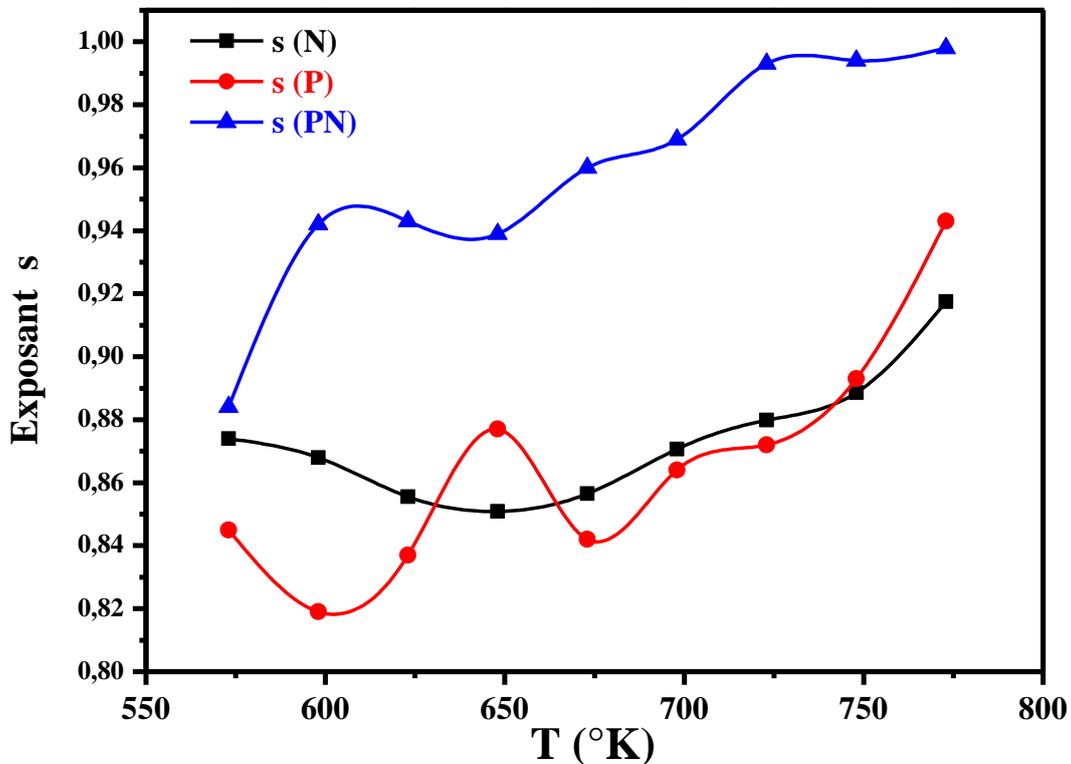


Figure V. 19 : Variation de l'exposant "s" en fonction de la température pour un film de ZnO type N (Noir), film de ZnO type P (Rouge) et une homo-jonction à base de ZnO (Bleu)

Nous avons comparé l'évolution de l'exposant « s » avec les différents modèles exposés en haut :

Pour le film de ZnO type N, nous observons que l'exposant « s » diminue de 0,874 pour $T=300^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 0,851 pour $T=375^{\circ}\text{C}$, puis il augmente jusqu'à la valeur 0,918 pour $T=500^{\circ}\text{C}$. Ce comportement est associé au modèle de conduction de grand polaron par effet tunnel (OLPT) [201, 202].

Pour l'homo-jonction à base de ZnO, nous remarquons que l'exposant « s » augmente avec l'accroissement de la température de 0,884 jusqu'à 0,998. Le modèle le plus adéquat au comportement obtenu est celui de conduction de petit Polaron par effet tunnel (NSPT).

Pour le film de ZnO type P, l'allure de l'exposant « s » est composée de deux parties, montrant ainsi la présence de deux modèles de conduction en combinaison qui sont : modèle de conduction de grand polaron (OLPT) et de petit Polaron (NSPT) par effet tunnel [201, 202].

V-6-3 Définition des Polarons :

Le concept de polaron a été introduit pour la première fois en 1933 par le physicien soviétique Lev Landau. Les polarons, en physique, sont des quasi-particules utilisées en physique de la matière condensée pour décrire un électron qui se déplace dans un cristal diélectrique où les atomes se déplacent de leurs positions d'équilibre pour filtrer efficacement la charge de l'électron (l'électron de conduction dans un cristal ionique ou un semi-conducteur polaire repousse les ions négatifs et attire les ions positifs, de telle sorte qu'un potentiel auto induit se crée qui rétroagit de son tour sur l'électron), ce qui diminue la mobilité des électrons et augmente leur masse effective.

Les polarons se considèrent comme de brèves distorsions prenant place dans un réseau atomique d'un matériau, qui se forment autour d'un électron en mouvement en une fraction de seconde, puis disparaissent rapidement. Aussi éphémères soient-elles, elles affectent significativement le comportement électrique d'un matériau. La mobilité des électrons dans les semi-conducteurs peut être fortement diminuée par la formation de polarons.

La théorie diélectrique décrit le phénomène par l'induction d'une polarisation autour du porteur de charge. Cette polarisation induite suivra le porteur de charge lorsqu'il se déplacera dans le milieu. La porteuse et la polarisation induite sont considérées comme une seule entité, appelée polaron [201, 202].

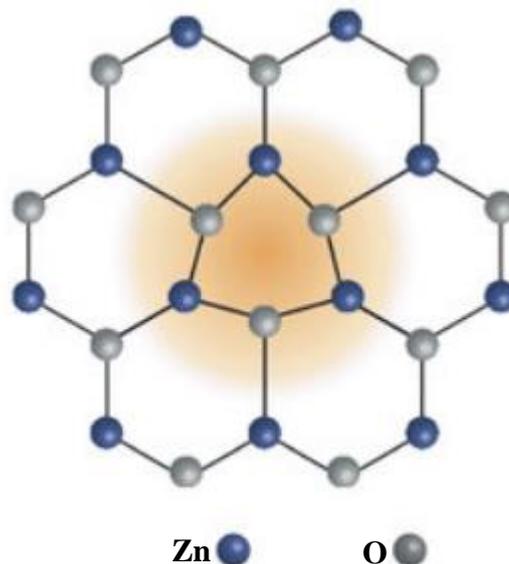


Figure V. 20 : Schéma descriptif d'un polaron dans une structure hexagonale

Nous venons de trouver à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrique complexe, une explication pour la faible conductivité électrique que présentent généralement les couches minces d'oxyde de zinc. En fait, les dipôles qui apparaissent dans les grains de ZnO possèdent tous des moments dipolaires qui induisent de leurs tours des champs électriques locaux dont ils sont dispersés aléatoirement, ensuite la décharge de ces dipôles provoque des collisions et des chocs entre les porteurs puisqu'ils ne sont pas orientés dans le même sens causant ainsi une anomalie dans leurs transport, ce qui entrave par la mobilité des porteurs de charge et limite aussi la conductivité électrique de ZnO.

V-7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de la caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance qui permet d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts, etc...). Nous avons réussi à identifier le circuit électrique équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés électriques de tous les échantillons étudiés, représenté sous la forme d'un élément capacitif CPE mis en parallèle avec une résistance R. Nous avons également montré que l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures suit la loi de Joncher et montre l'existence d'un plateau à basse fréquence et une dépendance en température. L'analyse des spectres d'impédance a révélé un processus de relaxation dépendant de la température avec une distribution ayant plusieurs temps de relaxation (τ) et une dispersion de type non Debye. Les mesures d'impédance à différentes températures ont montré un mécanisme de conduction dans les grains avec une énergie d'activation plus faible à celle correspondante à la relaxation. Aussi les faibles valeurs de l'énergie de conduction des grains et de l'énergie de relaxation qui ont été enregistrées dans l'homo-jonction à base de ZnO réalisée, montrent l'existence d'impuretés dues à des défauts et à des inhomogénéités au niveau de l'interface ZnO type N et ZnO type P. Nous avons également noté que les temps de relaxation diminuent lors de l'augmentation de la température, ce comportement est attribué à la conductivité accrue des porteurs de charges suite à l'activation thermique. L'étude de l'exposant « s » suggère la présence des deux modèles de conduction de grand polaron (OLPT) et de petit Polaron (NSPT) par effet tunnel. Enfin comme perspective, nous envisagerons d'effectuer une étude sur la poudre de ZnO, afin de réaliser une comparaison avec l'état massif pour mieux comprendre les mécanismes de conduction électrique dans l'oxyde de zinc.

**CHAPITRE VI : Propriétés
structurales, optiques et électriques
des couches minces de ZnO dopées
Azote**

VI-1. Introduction :

L'intégration du matériau ZnO type P dans plusieurs domaines industrielles tels que le photovoltaïque (cellules solaires, ...), l'optoélectronique (Laser, Led, Photodiode, ...) exige le contrôle de ses propriétés structurales, optiques et électriques ; c'est pour cela nous avons procédé au dopage des films ZnO par l'acétate d'ammonium ($C_2H_7NO_2$). Ce précurseur dopant nous permettra de substituer l'atome d'oxygène par l'atome d'azote.

VI-2. Protocole d'élaboration des films ZnO dopés Acétate d'Ammonium :

Les couches minces d'oxyde de zinc ZnO dopées azote ont été déposées par la technique Spin coating sur des substrats de verre selon l'organigramme représenté sur la figure VI.1, en utilisant le nitrate de zinc hexahydraté [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] comme précurseur source de zinc, l'éthanol comme solvant, le monoéthanolamine (MEA) comme agent gélifiant (C_2H_7NO), l'acide acétique comme stabilisateur (CH_3COOH) et l'acétate d'ammonium ($C_2H_7NO_2$) comme source de dopant.

Nitrate de zinc hexahydraté est dissout dans l'éthanol avec concentration fixe de 0,5M, et mis sous agitation pendant 10 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution transparente et homogène. Ensuite, on ajoute goutte à goutte l'agent gélifiant qui est le monoéthanolamine (MEA) avec un ratio molaire de 1/2, et on obtient par la suite une solution blanche très visqueuse qui sera mis sous agitation (500 rpm) pendant 15 minutes. (Après l'ajout du MEA, la solution devient blanche et visqueuse, en raison de la formation des nanoparticules de ZnO dans la solution).

Par la suite, on ajoute l'acétate d'ammonium avec la proportion désirée, et on remarque que la solution devient plus au moins transparente avec quelques nanoparticules blanches d'oxyde de zinc dispersées et mal miscibles. En fait, la fonction carboxylique de l'acétate d'ammonium sert à maintenir les ions métalliques, et permet en même temps de casser les liaisons entre les nanoparticules de ZnO formés dans la solution. La solution est mise ensuite sous agitation (300 rpm) pendant 15 minutes.

Finalement, afin de solubiliser la solution et la rendre parfaitement claire et transparente, il suffit dans cette phase d'ajouter seulement quelques gouttelettes de l'acide acétique, et de mettre la solution sous agitation (300 rpm) pendant 15 minutes. Nous tenons à signaler que la quantité d'acide acétique versée diminue largement lors de l'augmentation du rapport molaire entre le nitrate de zinc et l'acétate d'ammonium [$n(NZ):n(AcAm)$], par exemple les solutions préparées avec les rapports molaires 1,6 et 2, étaient quasiment transparentes et homogènes dont on peut visualiser l'emprisonnement de quelques microparticules dans la solution qui bougent lors

d'une simple agitation, ces microparticules disparaissent totalement lors de l'ajout de quelques gouttelettes de l'acide acétique.

Le mélange final obtenu est mis sous agitation (300 rpm) à une température 60°C pendant 1h en utilisant le chauffage à reflux. La dernière étape consiste à refroidir la solution pendant 10 minutes, et de la filtrer pour qu'elle soit prête pour l'étape de dépôt.

L'enchaînement d'addition de tous ces éléments est capital pour la préparation de la solution précurseur, tout changement ou modification de la composition conduira à une solution inutilisable, cette dernière peut se précipiter ou bien recristalliser.

Cinq solutions ont été préparées dont le rapport molaire entre le nitrate de zinc et l'acétate d'ammonium [$n(\text{NZ}) : n(\text{AcAm})$] varie entre [1:0,4], [1:0,8], [1:1,2], [1:1,6] et [1:2]. Toutes les solutions préparées ont été conservées dans des flacons à température ambiante en obscurité afin d'éviter à la fois les réactions assistées par la lumière, et limiter les variables physiques pouvant affecter leurs stabilités.

On tient à mentionner que ce protocole expérimental de synthèse est considéré comme être différent, plus efficace et très rapide que celui adopté auparavant dans l'étude de la concentration du précurseur de nitrate de zinc, car il nous a permis d'améliorer les propriétés physico-chimiques de la solution par l'addition de l'acétate d'ammonium afin de résoudre le problème d'étalement, et d'ailleurs pour se débarrasser de la partie d'activation de la croissance en utilisant une couche tampon à base du précurseur de l'acétate de zinc. La synthèse via ce protocole expérimental est plus raccourcie, et nécessite moins d'effort que celle de l'étude précédente, chose qui nous a fait gagner beaucoup de temps.

Après le nettoyage des substrats, nous avons déposé les solutions préparées en utilisant le programme décrit dans le tableau III.1. Par la suite les échantillons ont subi un chauffage thermique à température $T=155^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes à l'aide de l'étuve, cette étape est considérée comme un cycle de dépôt qui sera répété 10 fois pour chaque rapport molaire de l'acétate d'ammonium. Tous les échantillons ont subi un recuit thermique à température $T=500^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

Nous avons adopté les mêmes traitements thermiques utilisés dans l'étude précédente de la concentration en nitrate de zinc, et nous avons constaté que les films collectés présentent une très bonne transparence. Pour cela nous n'avons pas effectué une étude ATD-ATG pour les solutions dopées par l'acétate d'ammonium.

Calcul stœchiométrique :

On fait diluer le précurseur du nitrate de zinc (sel minérale) dans le solvant (l'éthanol) afin d'obtenir une solution de concentration molaire $C(X) = 0,5 \text{ mol/l}$.

On a
$$C(NZ) = \frac{n(NZ)}{V} \quad \text{et} \quad C(NZ) = \frac{m(NZ)}{M(NZ) \cdot V}$$

Par exemple, pour un volume d'éthanol $V = 60 \text{ ml}$, la masse du nitrate de zinc $m(NZ)$ se calcule comme suit :

$$m(NZ) = C(NZ) \cdot M(NZ) \cdot V = 0,5 \times 60 \times 10^{-3} \times 297,51 = 8,9253 \text{ g}$$

On détermine le volume de l'agent gélifiant (MEA) qu'on doit ajouter comme suit :

Le rapport molaire étant fixe :
$$\frac{n(MEA)}{n(NZ)} = \frac{1}{2}$$

On a aussi :
$$D(MEA) = \frac{\rho(MEA)}{\rho(eau)}$$
 avec D c'est la densité et ρ la masse volumique.

À partir de ces équations, on déduit que :

$$V(MEA) = \frac{n(MEA) \cdot M(MEA)}{\rho(eau) \cdot D(MEA)} = 0,9 \text{ ml}$$

Pour le dopage, il faut calculer la masse de l'acétate d'ammonium $m(\text{AcAm})$.

Par exemple pour le rapport molaire [1:0,4] [$n(NZ) : n(\text{AcAm})$] :

$$n(\text{AcAm}) = 0,4 \cdot n(NZ) = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{AcAm}) = n(\text{AcAm}) \cdot M(\text{AcAm})$$

$$m(\text{AcAm}) = 1,2 \times 10^{-2} \times 77,0825 = 0,925\text{g}$$

L'organigramme de travail 3 :

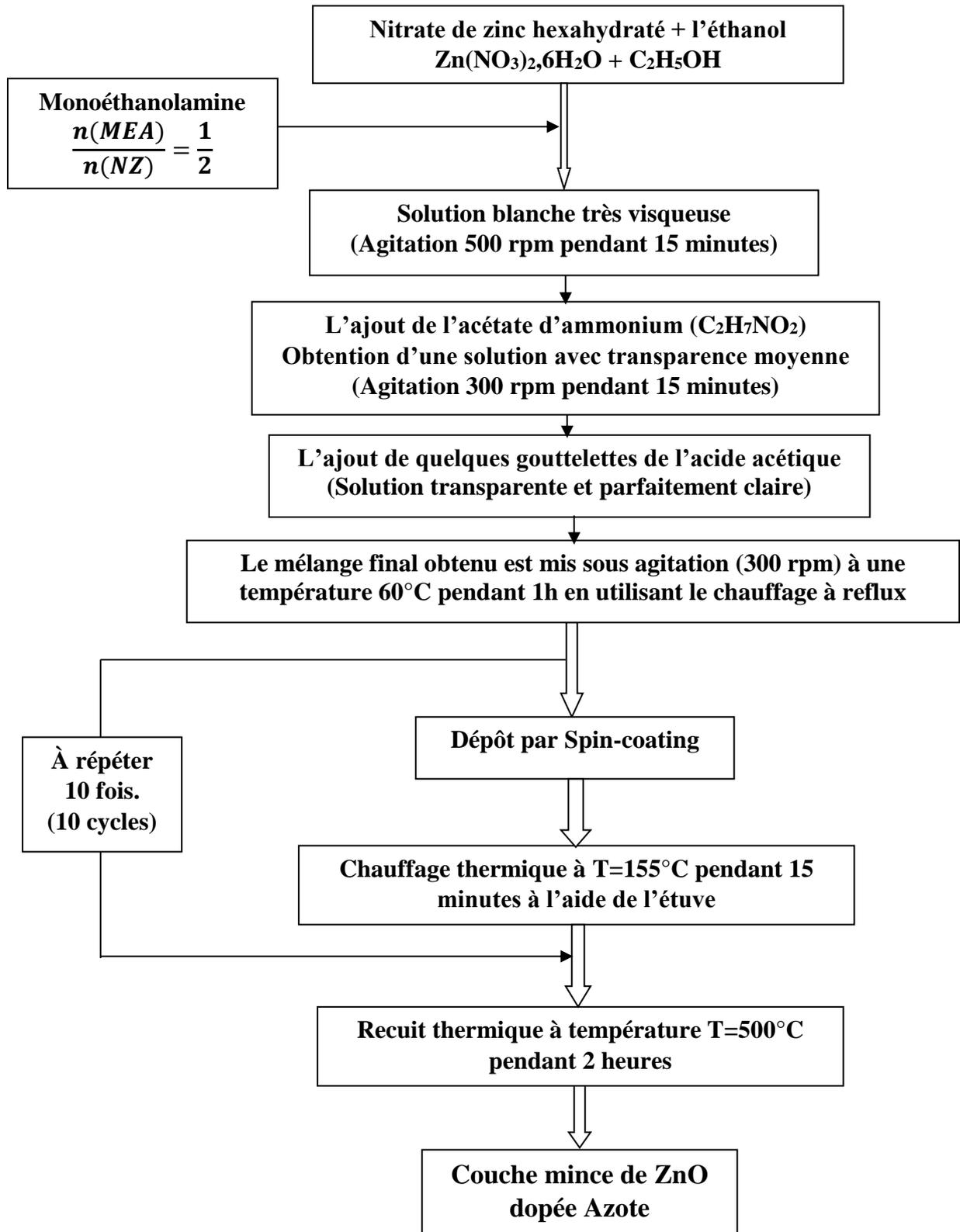


Figure VI. 1 : Organigramme montrant la procédure expérimentale de préparation des couches minces de ZnO dopées avec l'acétate d'ammonium

Au cours de la réalisation de nos couches minces, nous nous sommes confrontés à un problème d'adhésion de la solution de dépôt sur la surface du substrat de verre. C'est pour cela nous avons déposé une couche tampon de deux cycles (sous-couche) en utilisant le protocole de synthèse à base du précurseur d'acétate de zinc, pour modifier l'état de surface du substrat afin de faciliter l'adhésion du film déposé, et activer en même temps sa croissance. Ce problème d'adhésion a été déjà signalé par N.A. Vorobyeva et al [203] et R.C. Pawar et al [204]. De même, Nous avons effectué une étude par un goniomètre à angle de contact, afin de suivre l'étalement de trois solutions de dépôt sur verre et sur couche tampon :

- La solution 1 est constituée de nitrate de zinc (NZ) dissout dans l'éthanol + MEA + Acide Acétique (Organigramme 1).
- La solution 2 est constituée d'acétate de zinc (AZ) dissout dans l'éthanol + MEA (Organigramme 2).
- La solution 3 est constituée de nitrate de zinc (NZ) dopée en acétate d'ammonium dissous dans l'éthanol + MEA + Acide Acétique (Organigramme 3).

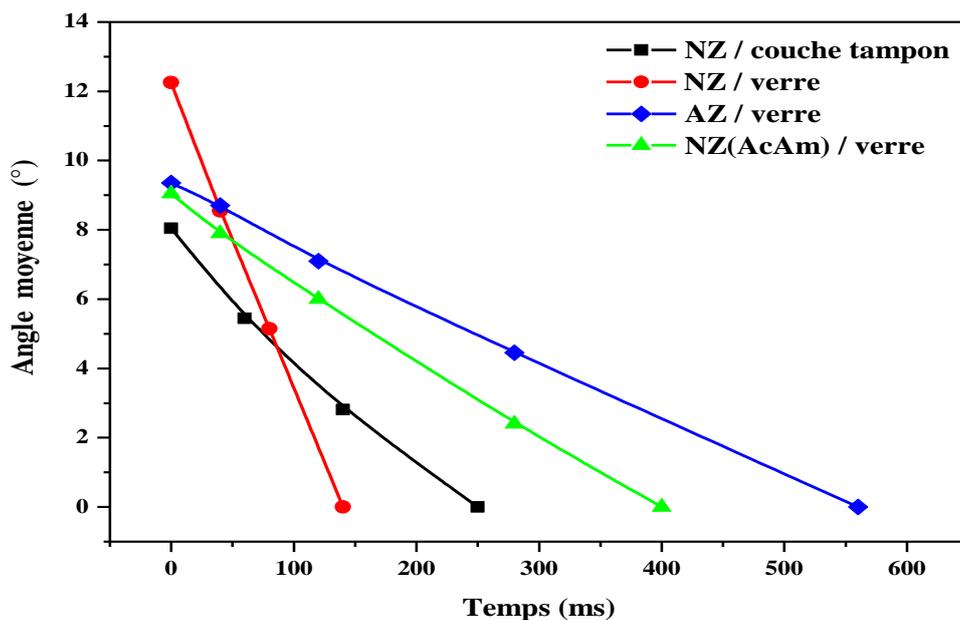


Figure VI. 2: Vitesse d'étalement des solutions de dépôt sur verre nu et couche tampon

L'étalement des gouttes a été étudié en utilisant une caméra radar à haute résolution (1080 images par seconde), pour le suivi des mouvements à haute fréquence (high-speed capture or slow-motion). Le contact de la goutte avec la surface a été ajusté par le déplacement du levier support de substrat, et nous n'avons pas versé la goutte sur la surface afin d'éviter toute sorte de dispersion.

Les résultats des analyses par angle de contact représentées sur la figure VI.2 ont révélé :

- Un étalement très rapide de la solution de dépôt 1 sur la surface du verre nu (NZ / verre), ce qui suggère qu'il existe de faibles frottements entre la solution et la surface du substrat, justifiant ainsi la non adsorption de cette solution et l'impossibilité de mesurer la tension de surface (Nous tenons à signaler que la goutte de la solution de dépôt 1 s'étale rapidement sur la surface du verre et disparaît absolument).
- Un étalement lent de la solution de dépôt 1 sur la surface de la couche tampon (NZ / couche tampon / verre), due à l'augmentation des frottements entre la solution et la surface de la sous-couche, justifiant ainsi la bonne adsorption et le bon étalement de la solution (NZ) sur la surface de la couche tampon.
- L'étalement le plus lent correspond à la solution de dépôt 2 sur la surface d'un substrat de verre nu (AZ / verre).

Conséquence, ces mesures d'angle de contact ont révélé qu'on peut améliorer l'adhésion de la solution de nitrate de zinc sur le substrat de verre par l'ajout du précurseur dopant l'acétate d'ammonium.

VI-3. Propriétés structurales:

VI-3-1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La figure VI.3 illustre une série de diffractogrammes des rayons X obtenus sur des couches minces de ZnO déposées à différents rapports molaires en acétate d'ammonium allant de 0,4 jusqu'à 2 (0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2). (Concentration du nitrate de zinc est fixée à 0,5M)

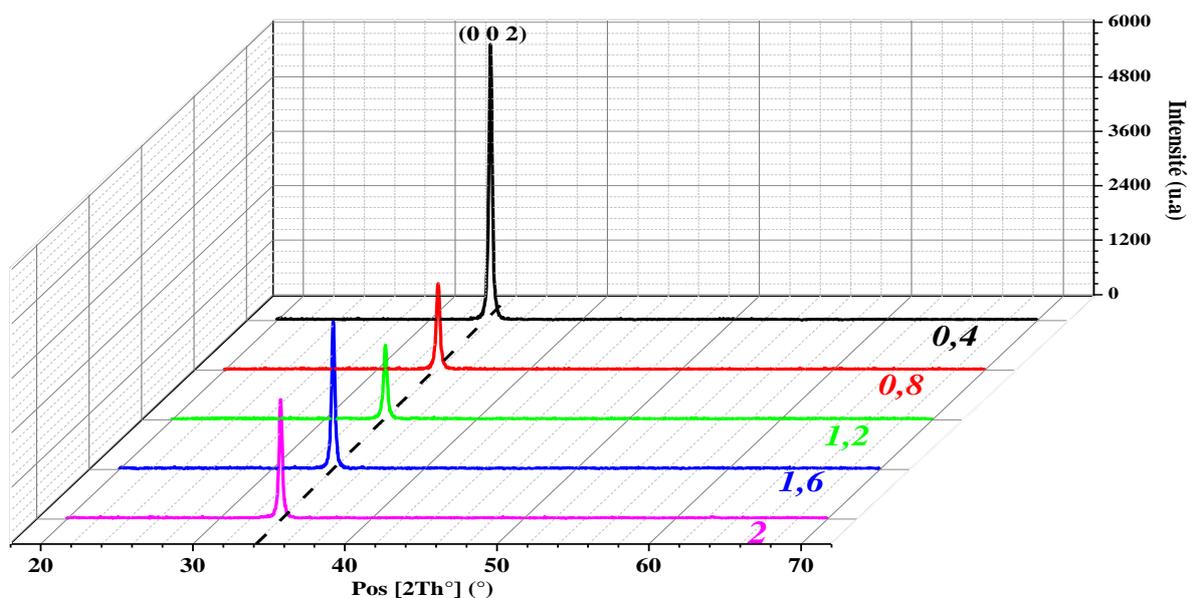


Figure VI. 3: Spectres de DRX des couches minces de ZnO à différents rapports molaires d'acétate d'ammonium (0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2)

Les diffractogrammes enregistrés montrent un pic principal situé autour de $34,04^\circ$ correspondant à la direction cristallographique (002), témoignant que nos films sont bien cristallisés et croissent selon le système hexagonal structure würtzite [127].

Aussi nous mentionnons l'absence d'autres phases additionnelles telles que Zn_3N_2 et $Zn_xO_yN_z$ dans les diffractogrammes, indiquant la bonne solubilité du précurseur dopant (Acétate d'Ammonium) dans la structure de ZnO.

➤ **Détermination de la taille des cristallites et les paramètres structuraux :**

Les deux tableaux ci-dessous (Tableau VI.1 et Tableau VI.2) regroupent les valeurs calculées à partir des spectres DRX de tous les paramètres structuraux (Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, taille des cristallites, distance inter-réticulaire, paramètres de maille, contrainte axiale ϵ , contrainte résiduelle σ et densité de dislocation δ) obtenus pour des couches minces de ZnO élaborées à différents rapports molaires d'acétate d'ammonium (0,4; 0,8; 1,2; 1,6 et 2).

Tableau VI. 1: Paramètres structuraux ($2\theta_{(002)}$, β , D, d_{002} , c) établis pour différents rapports molaires d'acétate d'ammonium (0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2).

Rapport molaire	$2\theta_{(002)}$ (degree)	β ($\times 10^{-3}$) (Radian)	D (nm)	$d_{(002)}$ (Å)	c (Å)
0,4	34,0404	4,4279	32,75	2,6317	5,2633
0,8	34,0568	4,8032	30,19	2,6304	5,2608
1,2	34,0324	4,6915	30,91	2,6323	5,2645
1,6	34,0453	4,6077	31,47	2,6313	5,2625
2	34,0467	4,7019	30,84	2,6312	5,2623

Tableau VI. 2: Paramètres structuraux (ϵ , σ et δ) calculés à partir des spectres DRX pour les films de ZnO élaborés à différents rapports molaires d'acétate d'ammonium.

Rapport molaire	ϵ ($\times 10^{-2}$)	σ (GPa)	δ $\times 10^{-3}$ (nm^{-2})
0,4	1,089	-253,74	0,9324
0,8	1,041	-242,55	1,0972
1,2	1,1121	-259,12	1,0467
1,6	1,0736	-250,15	1,0100
2	1,0700	-249,31	1,0514

L'examen de ces résultats montre :

- Un léger déplacement de la position de l'angle de diffraction 2θ du pic (002) par rapport à celle enregistrée pour les films ZnO non dopés, une variation de $(34,49^\circ \pm 0,01^\circ)$ à $(34,04^\circ \pm 0,01^\circ)$. Ces valeurs $2\theta_{(002)}$ sont aussi inférieures à celle du ZnO bulk ($2\theta_{(002)}=34,42^\circ$) [205].
- Les valeurs du paramètre de maille c enregistrées à différents rapports molaires sont supérieures à celle du ZnO sans contrainte ($c_{\text{bulk}}=5,2066\text{\AA}$) [206].
- Les valeurs de la contrainte axiale et celles de la densité de dislocation ont été amplifiées d'un facteur de 10 par rapport à celles calculées pour la série des films non dopés [207].
- Les films présentent une contrainte résiduelle σ de signe négatif signifiant un état de compression perpendiculaire à l'axe c . En effet, l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium génère des micro-contraintes internes de nature compressive dans les films.

Ces résultats signifient que les films élaborés ont subi une forte contrainte de traction parallèle à l'axe c due à la bonne insertion du dopant Azote (de rayon ionique supérieur à celui de l'oxygène ($R_{\text{ionique}}(\text{N})=155\text{pm}$) > ($R_{\text{ionique}}(\text{O})=140\text{pm}$)) dans la matrice de ZnO, ce qui favorise la densification et augmente la compacité des films. Nous signalons que cette augmentation des contraintes est aussi liée à la différence des coefficients de dilatation thermique (α) du matériau ZnO et le substrat de verre ($\alpha_{\text{ZnO}}=7.10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{verre}}=4.10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [208].

Ces résultats montrent aussi que la taille des cristallites ainsi que la distance inter-réticulaire $d_{(002)}$ ne subissent pas de changement significatif, et restent presque constants aux alentours de (30 ± 2) nm et $(2,631 \pm 0,001)$ Å respectivement.

VI-4. Propriétés morphologiques :

VI-4-1 Microscope électronique à balayage (MEB):

Afin d'investiguer l'effet du dopage par l'acétate d'ammonium sur la nature morphologique de nos films de ZnO, une étude par microscopie électronique de balayage MEB a été réalisée sur tous les films synthétisés. Les figures ci-dessous montrent les images de morphologie de surface des couches minces de ZnO déposées à différents rapports molaires en acétate d'ammonium (Concentration du précurseur de nitrate de zinc est fixée à 0,5M).

L'analyse topographique de la surface montre que tous les films sont homogènes et assez denses, présentant une structure granulaire avec des grains de forme plus ou moins sphérique avec une taille moyenne qui varie entre 30 et 35 nm.

Cependant, en effectuant une analyse détaillée de toutes les images MEB, nous observons également une augmentation de la densité des films en augmentant le rapport molaire en acétate

d'ammonium, ceci confirme la forte solubilité du dopant dans la matrice de ZnO comme déjà mentionnée dans les résultats de DRX. En effet, l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium est considérée comme paramètre expérimental fort qui contrôle décisivement la croissance des films déposés, suite au changement des propriétés physico-chimiques de la solution de dépôt [139, 140].

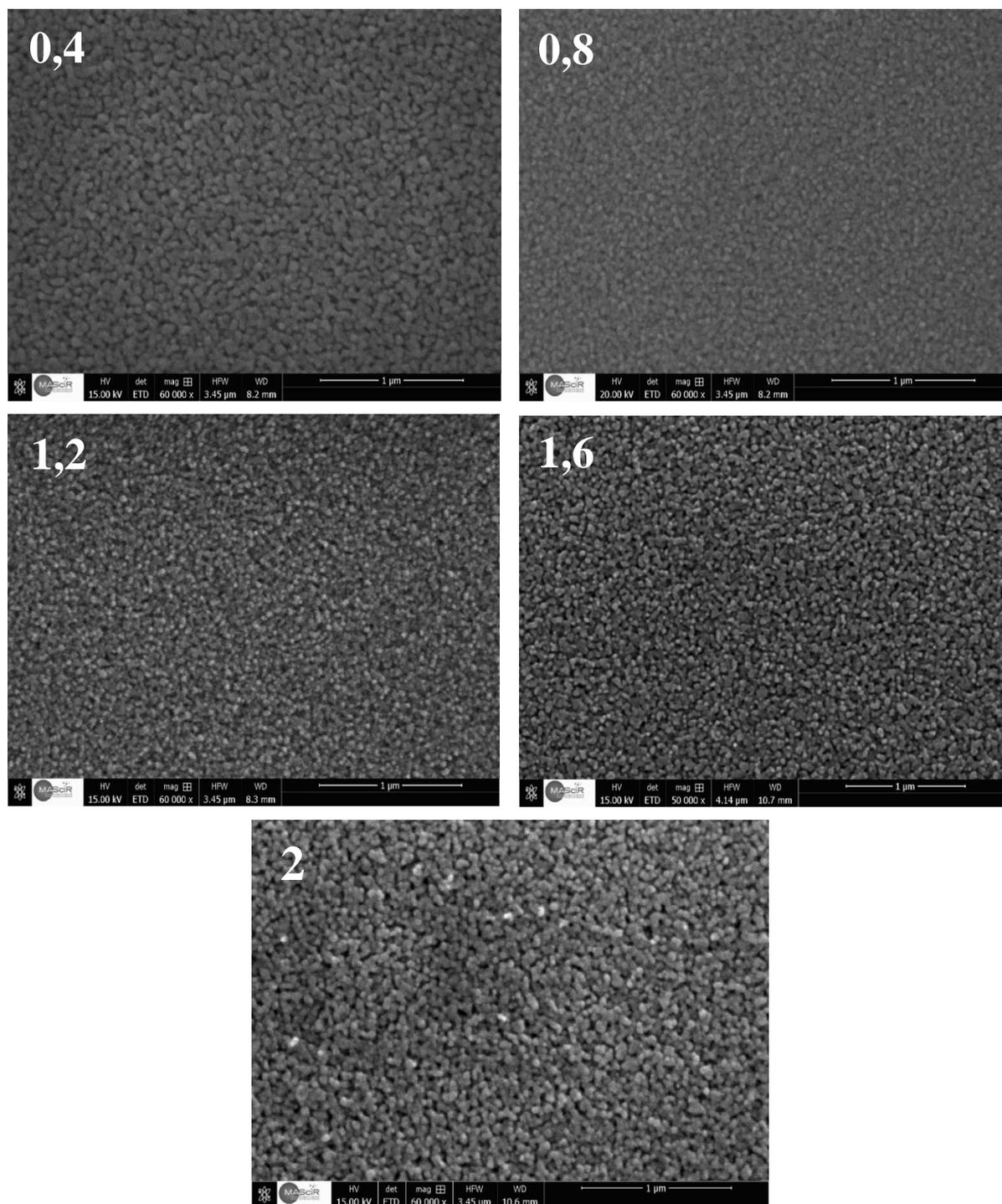


Figure VI. 4: Images de morphologie de surface des films minces de ZnO déposés à différents rapports molaires en acétate d'ammonium

VI-4-2 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS):

La figure VI.5 Présente les analyses EDS qualitatives et quantitatives des films minces de ZnO dopés azote et déposés à différents rapports molaires en acétate d'ammonium. À l'aide de ces spectres EDS, nous avons pu identifier la composition élémentaire des films élaborés, et suivre l'évolution du dopant Azote en masse et en nombre d'atomes.

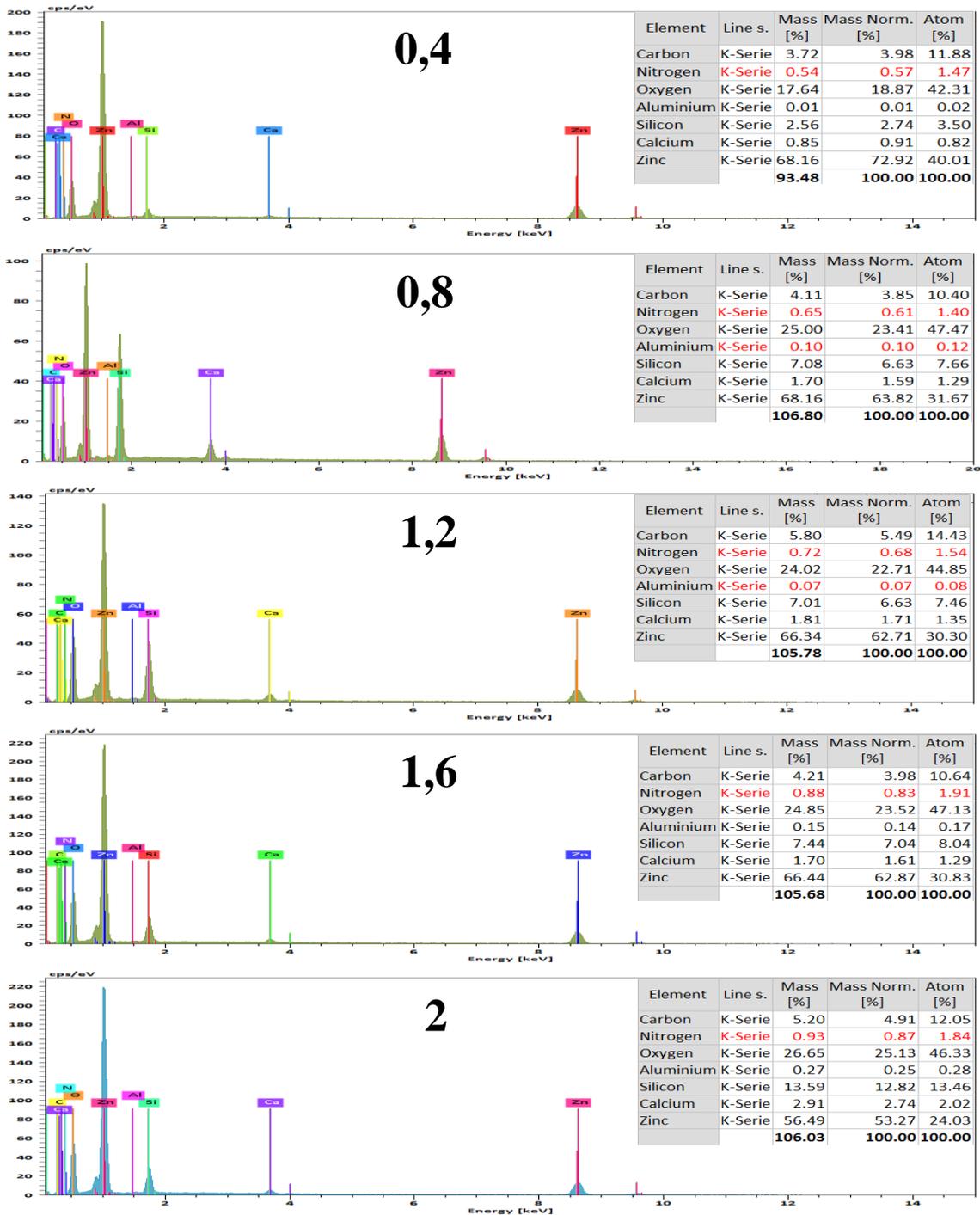


Figure VI. 5: Analyses EDS qualitatives et quantitatives des films minces de ZnO dopés Azote à différents rapports molaires en acétate d'ammonium

L'analyse EDS a révélé la présence des pics importants situés à 0.525keV, 1.012keV, 8.64keV et 9.57keV. Les énergies de rayons X de 0.525keV et 1.012keV représentent respectivement les émissions de la couche $K\alpha$ d'oxygène et de la couche $L\alpha$ de zinc. Les énergies de rayons X de 8.44keV et de 9.33keV représentent respectivement des émissions supplémentaires provenant des niveaux de base du Zn $K\alpha$ et $K\beta$ [142, 143]. Généralement, l'apparition de ces émissions basiques du zinc et d'oxygène ainsi que la concordance en leurs teneurs confirme la synthèse de l'oxyde de zinc ZnO. Nous remarquons aussi l'apparition d'un pic autour de 0.4 keV qui correspond à l'émission du niveau 1s du noyau d'azote 399.97 eV, ce qui confirme la bonne solubilité de l'élément dopant Azote dans la structure de ZnO [144].

Les analyses quantitatives EDS montrent clairement que la teneur en azote augmente progressivement avec l'augmentation du rapport molaire d'acétate d'ammonium.

VI-5. Propriétés optiques:

Nous avons étudié l'effet du dopage par l'acétate d'ammonium sur les propriétés optiques de nos couches ($T(\lambda)$ Transmission, α Coefficient d'absorption et E_g Energie de gap) dans la gamme de longueur d'onde 200 à 900 nm. La figure VI.6 regroupe les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées azote, déposées à différents rapports molaires en acétate d'ammonium, ainsi que leurs coefficients d'absorption α .

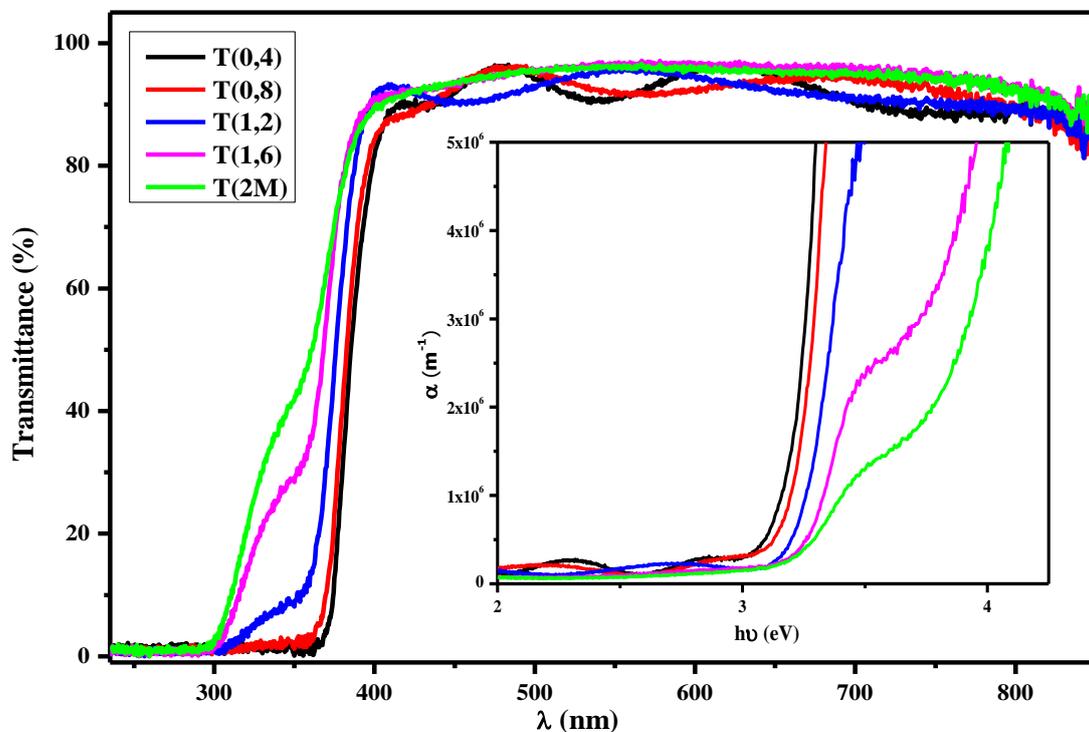


Figure VI. 6: Spectre de transmission des couches minces de ZnO déposées à différents rapports molaires en acétate d'ammonium ainsi que leurs coefficients d'absorption

On remarque que tous les films présentent une excellente transmission optique qui dépasse 90% dans le domaine du visible. On constate aussi que les spectres révèlent la présence des franges d'interférence avec des oscillations de périodes et d'amplitudes différentes, résultant de la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film (film/substrat) et (film/air), ce qui prouve également que les films déposés sont lisses, homogènes et uniformes [122].

Nous n'avons pas détecté aucune dégradation en transmission optique lors de l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium, en effet nous remarquons qu'au fur et à mesure que la quantité ajoutée en acétate d'ammonium augmente, les franges disparaissent et la transmission optique s'améliore concrètement.

La chute de transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380nm, correspond à la région de très forte absorption comme indiqué in-situ dans la figure VI.6 du coefficient d'absorption, cette région est exploitée pour déterminer l'énergie de gap et l'épaisseur des films, et elle correspond à la transition entre la (BV) et la (BC) [145].

Nous remarquons aussi que lors de l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium, la limite d'absorption des films se décale largement vers les faibles longueurs d'ondes.

À partir des courbes de transmission obtenues, nous avons déterminé l'épaisseur des films ainsi que le gap optique en se basant sur le modèle de Tauc [146] décrit auparavant dans l'étude précédente de la concentration en nitrate de zinc. La figure VI.7 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour des couches minces de ZnO dopées azote, déposées à différents rapports molaires en acétate d'ammonium.

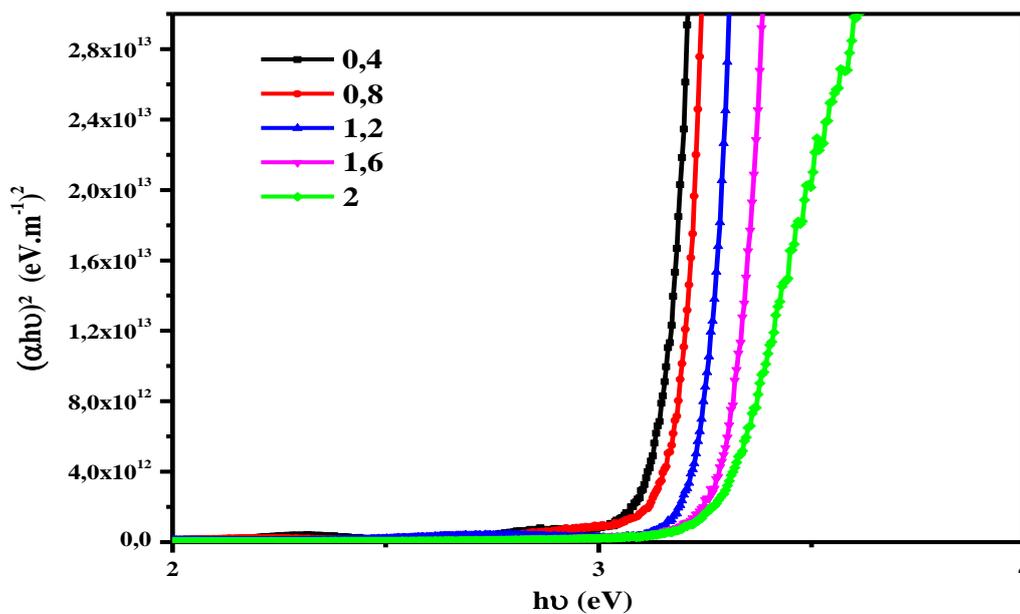


Figure VI. 7: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films de ZnO déposés à différents rapports molaires en acétate d'ammonium

Le tableau VI.3 regroupe les épaisseurs et les énergies de gap des couches minces de ZnO calculées pour différents rapports molaires en acétate d'ammonium.

Tableau VI. 3: Epaisseurs et énergies de gap des films de ZnO pour différents rapports molaires en acétate d'ammonium

Rapport molaire	0,4	0,8	1,2	1,6	2
Epaisseurs (nm)	371,43	412,86	449,86	494,28	620,54
E_g (eV)	3,294	3,303	3,318	3,322	3,586

À partir des valeurs de l'épaisseur et de l'énergie de gap reportées dans ce tableau, nous avons tracé l'évolution des deux en fonction du rapport molaire d'acétate d'ammonium (Figure VI.8).

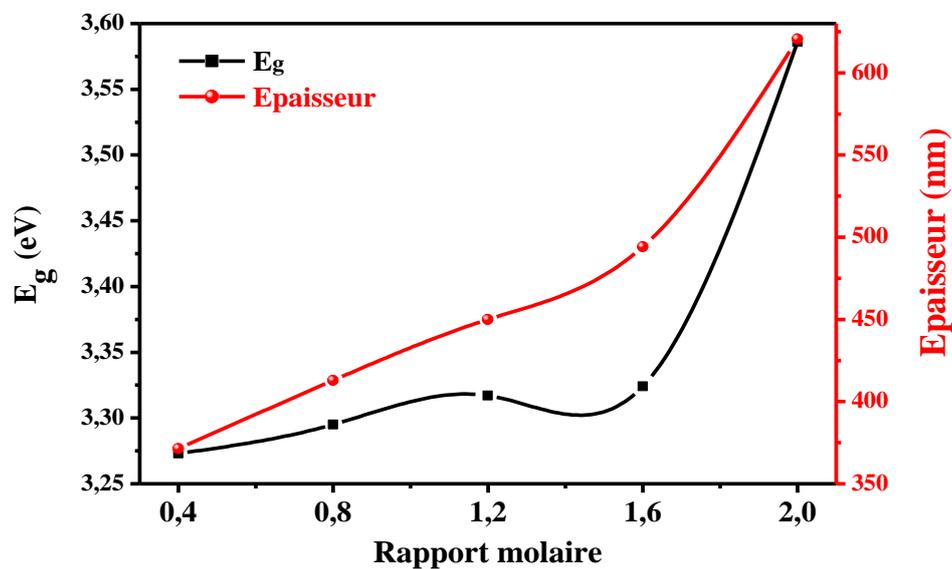


Figure VI. 8: Evolution de de l'épaisseur et de l'énergie de gap en fonction du rapport molaire d'acétate d'ammonium

Premièrement, on note que l'épaisseur des films croît graduellement avec l'augmentation du rapport molaire d'acétate d'ammonium, ceci est probablement dû à l'augmentation de la vitesse de croissance des films en présence du dopant acétate d'ammonium. En effet, nous avons remarqué qu'au cours de la préparation de nos films, la solution de dépôt devient plus visqueuse quand on ajoute le précurseur d'acétate d'ammonium, tout en améliorant ses propriétés physico-chimiques. Ce résultat est en accord avec les résultats de MEB qui prédisent que les échantillons deviennent plus épais et plus denses tout en augmentant le rapport molaire d'acétate d'ammonium [139].

La disparition des oscillations de la transmittance optique dans le domaine du visible observée pour les rapports molaires élevés (1,6 et 2) est due à la diminution des interférences (se produisant entre les surfaces (film/substrat) et (film/air)) causée par l'augmentation de l'épaisseur [140].

D'autre part, l'augmentation de l'énergie de gap avec le rapport molaire en acétate d'ammonium est probablement attribuée aux niveaux peu profonds introduits par les atomes dopants d'azote localisés à la queue de la bande de valence de la matrice de ZnO, entraînant ainsi un décalage vers les basses énergies du maximum de la bande de valence, et donc une croissance de l'énergie de gap du matériau [209, 210].

VI-6. Propriétés électriques:

VI-6-1 Mesures d'Effet Hall :

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopées azote, déposées à concentration fixe du précurseur de nitrate de zinc 0,5M, et à différents rapport molaire [n(NZ):n(AcAm)] [1:0,4], [1:0,8], [1:1,2], [1:1,6] et [1:2], sont déterminées par des mesures d'effet Hall à température ambiante selon la géométrie de Van Der Pauw avec un champ magnétique de l'ordre de 0,54T.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges mesurées pour chaque rapport molaire 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2.

Tableau VI. 4: Concentration des porteurs de charges (n,p), mobilité (μ) et résistivité (ρ), pour chaque rapport molaire d'acétate d'ammonium.

Rapport molaire	0,4	0,8	1,2	1,6	2
n (cm⁻³)	-2,8707 x10 ¹⁶	8,8998 x10 ¹⁵	3,7067 x10 ¹⁶	2,6054 x10 ¹⁷	7,0964 x10 ¹⁷
Mobilité μ (cm².V⁻¹.s⁻¹)	0,74	1,47	0,58	0,21	7,51 x10 ⁻²
Résistivité ρ (Ω.cm)	295	477,71	291,30	118,77	117,20
Type de semi-conducteur	N	P			

À partir de ces résultats regroupés dans le tableau VI.4, nous avons tracé l'évolution de la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges en fonction du rapport molaire en acétate d'ammonium (Figure VI.9).

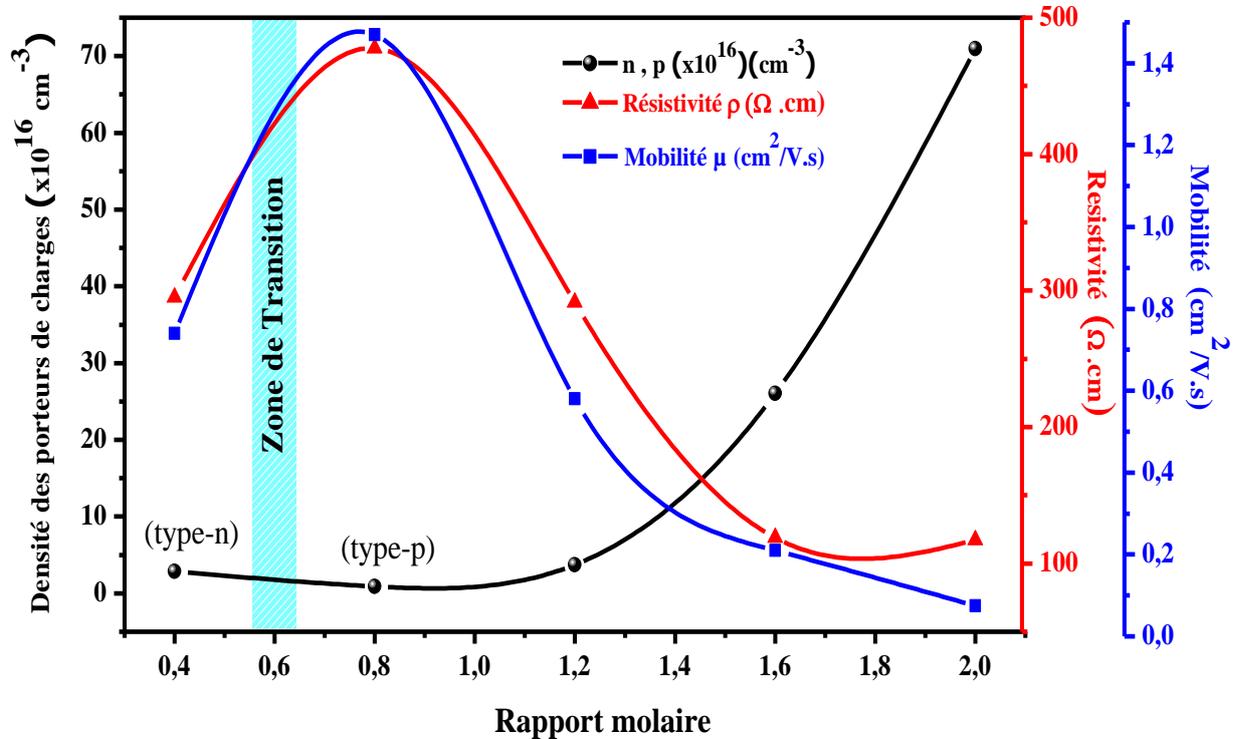


Figure VI. 9: Évolutions de la résistivité, mobilité et densité des porteurs de charges en fonction du rapport molaire en acétate d'ammonium

L'examen de ces caractéristiques montre que :

- Les films de ZnO déposés avec un rapport molaire de 0,4 présentent une conduction de type N, alors que ceux élaborés avec des rapports molaires supérieures (0,8 ; 1,2 ; 1,6 et 2) présentent une conductivité de type P.

- Une diminution de la densité des porteurs de charge de $-2,8707 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour le rapport molaire 0,4 jusqu'à $8,8998 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour le rapport molaire 0,8 ; ce qui indique qu'au-delà de ce rapport molaire, on commence à observer le phénomène d'auto-compensation des porteurs de charges libres suite à un dopage efficace dû à la substitution des atomes d'oxygène par les atomes dopants d'azote N. Ce résultat est aussi vérifié précédemment par les analyses EDS montrant une concrète augmentation de la teneur en azote dans la matrice ZnO.

R. Kumari et al [144] ont montré que la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote dans la matrice de ZnO, est susceptible d'entraîner une diminution de la concentration des électrons, et de convertir par la suite son type de conductivité. En effet, l'introduction d'azote

en excès dans les sites d'oxygène peut piéger les électrons, créant ainsi des états vides dans la bande de valence qui agissent comme des trous.

Cependant, les valeurs de la densité des trous collectées se situent aux alentours de 10^{17}cm^{-3} pour les deux rapports molaires 1,6 et 2, montrant ainsi une concentration des trous supérieure aux grandeurs reportées dans l'étude précédente des films de ZnO élaborés sans dopage, ce qui prouve que nous avons réussi à améliorer la concentration des trous dans les films de ZnO de type P sans détériorer leurs performances structurales, morphologiques et optiques.

- La mobilité des films augmente jusqu'à un maximum de $1,47 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le rapport molaire 0,8, puis elle chute sévèrement jusqu'à la valeur de $7,51 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le rapport molaire 2. La tendance observée de la mobilité des porteurs de charge avec l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium pourrait être attribuée principalement à la croissance des contraintes structurales qui limite le transfert des porteurs de charge, contraignant ainsi leur migration dans le cristal.

D'ailleurs, l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium favorise la densification de la structure, aboutissant à des grains de taille très petite (déjà observée aux analyses de microscopie MEB), entraînant ainsi une augmentation de la diffusion des porteurs de charge à travers les joints de grains (qui peuvent agir comme des centres pièges qui localisent les porteurs libres) et ralentissant leur déplacement d'une cristallite à autre.

- La résistivité électrique des films est contrôlée par la densité des porteurs de charge et non pas par la mobilité. ρ diminue de 477,71 à 117,20 $\Omega \cdot \text{cm}$ dans le domaine de concentration de dopant [$8,9 \times 10^{15}$ à $7,1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$].

VI-6-2 Réalisation de l'homo-jonction p-ZnO / n-ZnO :

Pour vérifier la conductivité type P des échantillons de ZnO dopés azote ainsi que leur stabilité, nous avons élaboré une homo-jonction à base d'oxyde de zinc, selon la procédure suivante :

Premièrement, nous avons déposé une couche mince de ZnO de conductivité type N de 15 cycles sur un substrat de verre bien nettoyé, en utilisant le protocole expérimental numéro 2 décrit dans le chapitre 3 où la concentration du précurseur d'acétate de zinc dans la solution de dépôt est fixée à 0,5 mol/L. Par la suite, une partie de cette couche a été cachée en utilisant un Scotch de Kapton, puis nous avons déposé une couche mince de ZnO de conductivité type P de 10 cycles en utilisant le protocole expérimental numéro 3, dont la concentration du précurseur de nitrate de zinc est fixée à 0,5mol/L et avec un rapport molaire en acétate d'ammonium qui est égale à 2.

Nous avons étudié par spectrophotométrie UV-Visible la transmittance optique de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO] dans la gamme de longueur d'onde 200 à 900 nm, pour se renseigner sur sa transparence dans le domaine de visible et son absorbance dans le domaine de l'UV. La figure VI.10 montre le spectre de transmittance optique $T(\lambda)$ enregistré.

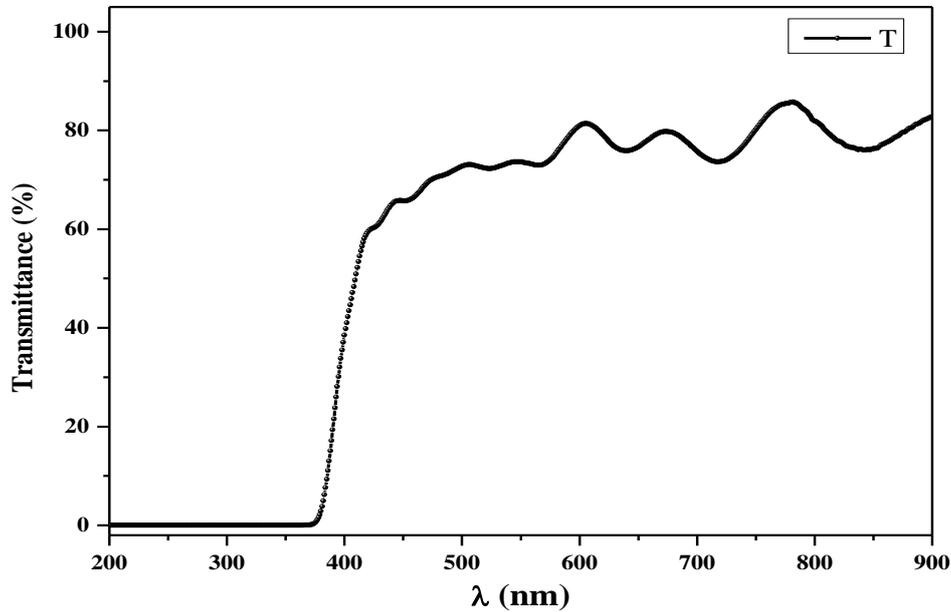


Figure VI. 10: Spectre de transmission de l'homo-jonction de ZnO

Cette caractéristique montre que l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO] présente une bonne transmittance optique de l'ordre de 80% dans le domaine de visible (même malgré sa grande épaisseur (25 cycles de dépôt)) et une forte absorbance dans l'UV.

Sur la figure VI.11, nous avons représenté la structure schématique de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO] synthétisée.

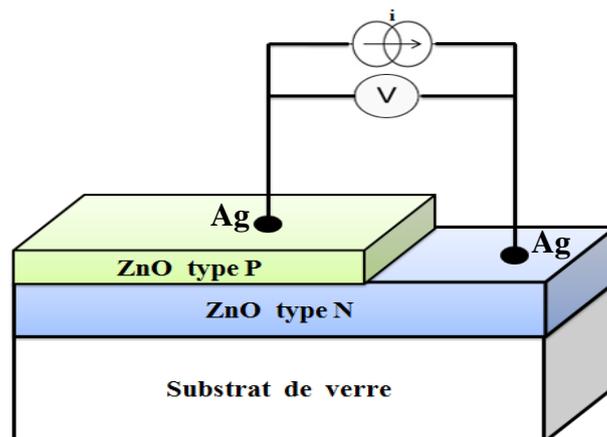


Figure VI. 11: Structure schématique de l'homojonction [p-ZnO / n-ZnO]

La figure VI.12 montre les caractéristiques $I(V)$ des contacts métalliques (Ag/p-ZnO) et (Ag/n-ZnO).

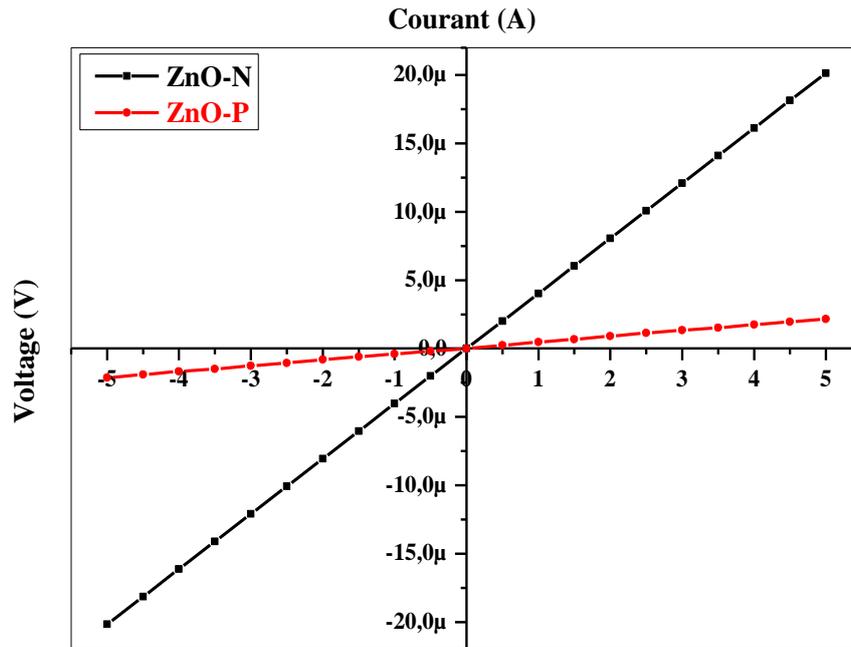


Figure VI. 12: Caractéristiques I(V) des contacts métalliques (Ag / n-ZnO) et (Ag / p-ZnO) déposés sur les films

Il apparait clairement à partir des deux caractéristiques que les contacts (Ag / n-ZnO) et (Ag / p-ZnO) sont parfaitement Ohmiques et n'ont pas la même résistance (aucun effet de redressement type Schottky n'a été observé).

La figure VI.13 illustre la caractéristique I(V) de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO].

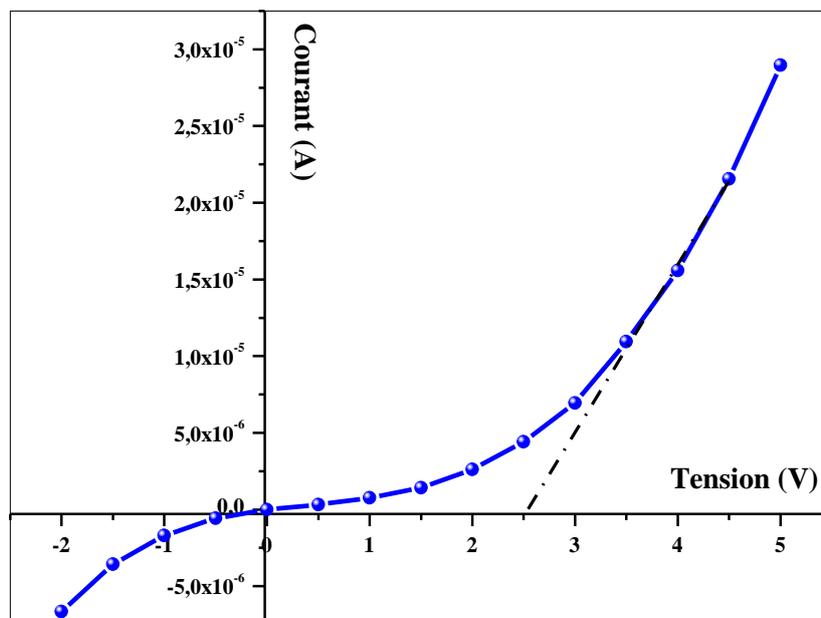


Figure VI. 13: Caractéristiques I(V) de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO]

La caractéristique $I(V)$ relevée, montre un redressement de courant avec une tension de déclenchement de l'ordre de 2,5V. Ce résultat témoigne de la formation d'une zone de charge d'espace entre les deux matériaux constituant la structure, et montre bien que les films dopés azote avec le rapport molaire 2 présentent une conductivité de type P.

Nous avons répété plusieurs fois la caractérisation électrique de cette homo-jonction, et nous avons constaté le même comportement de redressement électrique avec un léger changement aux niveaux des courants collectés.

VI-7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons accordé une attention particulière à l'élaboration éventuelle des couches minces d'oxyde de zinc dopées azote via la méthode Sol-Gel, en se basant sur l'utilisation du précurseur acétate d'ammonium comme source dopante, et comme surfactant qui permet d'améliorer l'adhésion de la solution de dépôt sur le substrat de verre sans couche tampon d'activation. En effet, nous avons présenté tous les facteurs expérimentaux clés qui permettent d'obtenir des films minces de ZnO type P reproductibles et stables.

Les résultats de diffraction des Rayons X ont révélé que tous les films déposés à différents rapports molaires en acétate d'ammonium, sont bien cristallisés selon la structure hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle de croissance selon la direction cristallographique (002), sans détection d'aucune phase supplémentaire. De plus, nous avons observé que l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium génère des micro-contraintes internes de nature compressive suite à l'augmentation de la densification et de la compacité dans les films élaborés.

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage nous a montré que les films sont homogènes et présentent un recouvrement uniforme de surface avec des grains plus au moins sphériques et assez denses. Une bonne corrélation a été notée entre les résultats obtenus à partir des analyses MEB et les spectres de DRX.

L'analyse de la composition chimique élémentaire (EDS) des couches minces synthétisées a montré que la teneur en azote augmente progressivement avec l'augmentation du rapport molaire d'acétate d'ammonium.

L'étude optique a montré que tous les films présentent une excellente transmission optique. De plus, nous avons constaté une augmentation de l'épaisseur des films et un élargissement de la bande interdite, et nous avons pu ainsi faire une corrélation entre cette variation de la bande interdite et l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium.

Une investigation détaillée des propriétés électriques est rapportée. Nous avons réussi à développer des couches minces de ZnO type p bien cristallisées, fortement transparentes, stables et reproductibles, suite à un dopage extrinsèque efficace avec le précurseur d'acétate d'ammonium, justifiée par les mesures électriques d'effet Hall qui ont prouvé que l'augmentation du rapport molaire en acétate d'ammonium influe concrètement l'ensemble des paramètres électriques examinés (densité de porteurs de charges, résistivité ρ et mobilité μ). À la lumière des résultats obtenus, nous avons également fabriqué une homo-jonction transparente à base d'oxyde de zinc [p-ZnO / n-ZnO] pour s'assurer de la conductivité type p des films de ZnO dopés azote. L'approche expérimentale du dopage des films avec le précurseur acétate d'ammonium constitue bien un chemin prometteur et innovant pour réussir une conductivité stable de type p du matériau ZnO élaboré par la technique sol-gel.

CONCLUSION GENERALE

La thématique de cette thèse de doctorat s'inscrit dans l'un des domaines de recherche des sciences des matériaux. Dans ce contexte, la thèse s'est focalisée sur l'élaboration éventuelle de couches minces d'oxyde de zinc de conductivité électrique type P, via la méthode sol-gel associée à la technique spin-coating, avec des propriétés requises présentant un haut intérêt scientifique et technologique.

L'originalité de ce travail de thèse réside dans l'utilisation de nouveaux protocoles expérimentaux sol-gel qui sont exclusifs, simples, innovants, et rentables. Ces protocoles se sont reposés sur la maîtrise des paramètres de préparation des solutions de dépôt, adaptés à la synthèse de nos films tels que : le choix et la concentration du précurseur, la transparence et la clarté de la solution, la vitesse de rotation, l'accélération, le nombre de cycles de dépôt et l'optimisation des conditions de séchage et de recuit de façon à minimiser les contraintes de variation thermique pouvant altérer la qualité des films, ... etc.

Au cours de cette étude, nous nous sommes aussi intéressés à la vérification et la validation de la transition sol-gel pour les protocoles expérimentaux adoptés. L'étude portait en premier sur l'effet de la concentration du précurseur de nitrate de zinc. Les revêtements obtenus ont été caractérisés d'un point de vue structural par diffraction des Rayons X (DRX). Plusieurs aspects sont à prendre en compte, les premiers résultats ont révélé que toutes les couches minces ainsi déposées sont bien cristallisées selon la structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle de croissance selon l'axe cristallographique *c*. Aucune phase supplémentaire n'a été détectée dans les couches déposées. Les valeurs des paramètres de maille évaluées par DRX, sont adéquates à celles citées principalement dans la littérature.

Nous avons montré que le taux de croissance est gouverné principalement par la concentration en nitrate de zinc et que la cristallinité des films s'améliore significativement avec l'augmentation de la taille des cristallites suite à la condensation supplémentaire des groupes actifs et l'agrégation des espèces de zinc dans la solution de dépôt. De plus, les films élaborés ont présenté des valeurs négatives de la contrainte axiale signifiant que l'augmentation de la concentration génère des micro-contraintes internes de nature compressive parallèle à l'axe *c*. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique (MEB et AFM) nous ont montré que les couches sont nano-poreuses, homogènes, denses, sans impuretés et adhérentes, avec des surfaces assez lisses présentant des petites modifications sur la compacité de la microstructure lors de la variation de la concentration.

La superposition des cycles de dépôt (processus de croissance "couche par couche" où chaque revêtement agit comme couche auto-modèle pour la couche suivante) n'a présenté aucune dénaturation ou parasite dans la forme des couches élaborées. Une bonne corrélation a été notée entre les clichés obtenus par (MEB) et les spectres obtenus par (DRX).

Une considération particulière a été portée à l'analyse de la composition chimique élémentaire (EDS) des couches minces synthétisées. Une analyse des résultats a montré que la teneur en oxygène (O) augmente jusqu'à ce qu'elle arrive à un niveau semblable à la teneur du zinc (Zn), ce qui affirme que le protocole expérimental employé permet d'obtenir une structure riche en oxygène.

L'étude optique a montré que les films élaborés ont manifesté une transmittance optique nettement élevée dans le domaine du visible qui achève 90%, chose qui est très souhaitable pour leurs applications en tant que fenêtres optiques dans les cellules photovoltaïques. Les spectres de transmission optique ont révélé aussi la présence de franges d'interférences ce qui témoigne que les films préparés sont lisses, homogènes et uniformes, chose qui s'accommode parfaitement avec les résultats obtenus par (MEB). Nous avons également montré le critère fondamental de la forte absorption des radiations UV, que ce soit avec observation à l'œil nu ou bien avec la spectrophotométrie. L'épaisseur des films augmente d'une façon quasi-linéaire avec la concentration en nitrate de zinc. Nous avons constaté aussi un élargissement de la bande interdite déduite à partir du tracé de Tauc et nous avons pu ainsi faire certaines corrélations entre cette variation de la bande interdite et l'occupation des sites substitutionnels et interstitiels ainsi que l'amélioration de la stœchiométrie des films.

Les spectres de la première dérivée de la transmittance par rapport à la longueur d'onde ont révélé la présence d'impuretés dans les dépôts générant des émissions vers 450 nm. L'augmentation de la concentration permet de générer considérablement de nouvelles émissions dans les longueurs d'onde indigo, attribuées au déficit des lacunes d'oxygène isolées individuellement et à l'augmentation des défauts intrinsèques en raison de l'incorporation des atomes d'azote.

Une considération particulière a été portée aux propriétés électriques. Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été effectuées en obscurité à température ambiante, et ont révélé que tous les films étudiés sont électriquement actifs dans l'obscurité avec un comportement de nature ohmique, rendant ainsi possible la mesure des propriétés de transport de nos échantillons. Les mesures ont montré d'une part, que plus la concentration augmente plus les niveaux de courants collectés sont nettement améliorés et d'autre part que les films de ZnO deviennent relativement moins résistifs.

Les caractérisations par effet Hall ont prouvé que l'ensemble des paramètres électriques examinés (densité de porteurs de charges, résistivité ρ et mobilité μ) ainsi que la concentration du précurseur sont des paramètres pertinents, qui influent concrètement sur la performance électrique des films.

À la lumière des résultats obtenus, les couches élaborées par ce protocole permettent, en raison d'une augmentation de la concentration en nitrate de zinc, d'obtenir une densité de porteurs de charge résiduelle plus faible de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} , y compris pour les couches de grande concentration, causée principalement par la réduction de la densité des lacunes d'oxygène (V_O) qui sont naturellement de type donneurs.

Les mesures ont montré un changement du type de conductivité, au-delà de la concentration 0.3M qui se présente comme un point critique de transition au-delà de laquelle les films de ZnO sont de type P suite à l'absence de l'effet d'auto-compensation. Cette étape de réduction de l'effet de l'auto-compensation des accepteurs se considère comme étape préliminaire de base pour le dopage. Nous pensons aussi qu'une possible contribution de l'azote non évaporé a pu conduire à sa substitution à la place des atomes d'oxygène entraînant ainsi la formation des niveaux accepteurs dans la bande interdite de ZnO. Ces caractérisations électriques ont été un levier important de cette étude dans le sens qu'elles peuvent permettre d'argumenter l'influence in-situ de la concentration en nitrate de zinc sur le type de conductivité électrique des couches de ZnO.

La mobilité des électrons augmente jusqu'à un maximum de l'ordre de $207 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la concentration de 0,4M, puis elle diminue pour la concentration 0,5M. Cette tendance de la mobilité des porteurs avec la concentration est attribuée principalement à l'excès en oxygène dans les cristallites et à la limite des joints de grains qui favorise le transfert des charges. L'affaiblissement de la mobilité pour la concentration 0,5M pourrait être régie par la présence des niveaux de piégeages profonds dans la BV attribués aux atomes d'azote qui se considèrent comme des défauts dus à une liaison incomplète qui empêche le déplacement des porteurs et les immobilisent. Les valeurs obtenues de la mobilité sont élevées dues à l'augmentation de la concentration qui favorise le processus de cristallisation résultant en des grains plus dense avec moins de défauts et de joints de grains comme il a été déjà dévoilé par les caractérisations MEB et AFM.

En outre, nous avons constaté une sévère chute de la résistivité avec l'augmentation de la concentration en nitrate de zinc qui a atteint un minimum de l'ordre de $121 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour la concentration de 0,5M. Cette tendance est liée principalement à la concentration en porteurs et aussi à la mobilité des porteurs qui affecte forcément la résistivité des films.

Pour s'assurer de la conductivité type p des films élaborés selon le protocole expérimental 2 se basant sur l'utilisation du précurseur de nitrate de zinc, nous avons procédé à la formation de l'homo-jonction [p-ZnO / n-ZnO] en suivant une procédure multi-étapes. Les résultats électriques obtenus sur cette homo-jonction sont encourageants et nous ont permis d'atteindre le but escompté qui est de prouver en premier ordre le type p de la conductivité électrique des couches élaborées à base du protocole expérimental 2.

Les caractéristiques optiques et électriques assemblées ont démontré l'efficacité du dispositif élaboré. L'homo-jonction fabriquée a montré un comportement de redressement non linéaire semblable à une jonction p-n typique, avec une tension d'activation directe en obscurité à environ 1,5V et un courant directe de l'ordre de $7,73 \times 10^{-5}$ A sous une tension directe de 5V. Aussi, L'homo-jonction élaborée a présenté un bon facteur d'idéalité suite au bon accord de maille entre les réseaux cristallins des deux couches mises en contact (absence des défauts aux interfaces), avec un courant de fuite inverse de l'ordre de $-2,45 \times 10^{-6}$ A apparaissant à une tension en inverse de -2V.

Toutefois, les résultats obtenus sur cette homo-jonction ne doivent pas laisser croire que le passage vers une application industrielle fonctionnelle en couches minces de ZnO est acquis. Deux problèmes majeurs subsistent en effet, le premier est lié à la réalisation des contacts métalliques, la laque d'argent interagit avec tout contact métallique pré-déposé et le deuxième problème est lié à l'oxydation rapide de ZnO (passivation non bénigne) qui empêche la préparation de jonctions macroscopiques à l'état solide. Pourtant, ces problèmes ne sont pas forcément insolubles.

Dans un cadre général et à la lumière des résultats électriques obtenus, on peut annoncer que l'approche expérimentale que nous avons adoptée, constitue une bonne alternative aussi bien prometteuse et innovante comparée aux autres procédés sol-gel utilisant d'autres précurseurs. Le seul inconvénient de cette méthode réside dans la longue procédure de dépôt.

Concernant les mesures par spectroscopie d'impédance, consacrées à l'étude de trois échantillons distincts de ZnO, nous avons réussi à mettre en oeuvre différents outils complémentaires afin d'obtenir des informations détaillées sur les mécanismes de conduction électrique. À partir de l'ensemble de nos résultats et d'une étude ciblée, nous avons pu montrer que tous les échantillons peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent qui nous a permis d'analyser et d'identifier une seule contribution à la conduction correspondante aux grains. Nous avons ainsi démontré à partir des spectres d'impédance l'existence d'un processus de relaxation dépendant de la température avec une distribution ayant plusieurs temps de

relaxation (τ) et une dispersion de type non Debye pour lesquels nous avons déterminé l'énergie de relaxation.

De plus, nous avons accordé une attention particulière à l'élaboration des films de ZnO dopés azote, en utilisant le précurseur d'acétate d'ammonium comme source dopante, et comme surfactant qui permet d'améliorer l'adhésion de la solution de dépôt sur le substrat de verre afin de se débarrasser de la couche tampon d'activation de croissance. En outre, nous avons réussi à élaborer des couches minces d'oxyde de zinc bien cristallisées, fortement transparentes, stables, reproductibles, et de conductivité type p suite à un dopage extrinsèque efficace avec le précurseur d'acétate d'ammonium. Suite aux résultats obtenus, nous avons de même synthétisé une homo-jonction transparente à base d'oxyde de zinc [p-ZnO / n-ZnO] qui a révélée de bonne performance optoélectronique, ce qui la rend très prometteuse dans diverses applications industrielles, et ce qui prouve aussi l'efficacité de l'approche expérimentale du dopage qu'on a adoptée.

Comme perspectives à ce travail, nous pouvons envisager :

- Développer de nouvelles stratégies et des modèles expérimentaux qui puissent permettre à terme de comprendre la stœchiométrie de ZnO et l'excédentaires en oxygène qui restent jusqu'à maintenant des sujets entravés pour ZnO et ainsi d'identifier leurs influences sur les propriétés électriques de ZnO.
- Parvenir, d'une part, à contrôler le type de conductivité électrique de ZnO élaboré par voie sol gel, et d'autre part, réussir à améliorer de manière efficace cette conductivité de type P pour ZnO en augmentant la quantité d'accepteurs actifs.
- Modéliser d'une manière générale les mécanismes de diffusion et de conduction qui permettraient l'optimisation des conditions expérimentales. Cependant, ils restent très peu exploités dans les études de recherche sur ZnO.
- L'exploitation de l'étude d'homojonction de ZnO comme élément actif qui a encore besoin de recherches plus poussées. Ce type de dispositif possède différentes propriétés optoélectroniques qui lui confère d'être intégré aisément dans multiples applications tels que les dispositifs jonctionnels (p-n) transparentes qui constituent la structure fondamentale des dispositifs optoélectroniques et aussi l'étape nécessaire dans la réalisation de « l'électronique invisible », ainsi que la fabrication des futures « fenêtres fonctionnelles » qui transmettraient le rayonnement solaire visible tout en absorbant la part d'UV qui lui confère de fonctionner comme « générateurs d'électricité ».

Publications et Communications

➤ Articles dans des revues internationales :

- **T. Jannane**, M. Manoua, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Liba, **Superlattices and Microstructures** 147 (2020) 106689. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,67).
- **T. Jannane**, M. Manoua, G. El Hallani, A. Liba, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. El Hichou, M. Mabrouki. Impact of Sol aging time on structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO coatings, in **proceeding of the 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)** Beni Mellal, Morocco, 2020. Indexée Scopus.
- **T. Jannane**, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Outzourhit, M. Chaik, **J. Mater. Environ. Sci.** 8 (2017) 160. Indexée Scopus.
- **T. Jannane**, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. Essoumhi, A. Almaggoussi and A. El Hichou, **Journal of Physics: Conference Series, APIOC 2020** Beni Mellal, Morocco. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 0,55).
- M. Manoua, **T. Jannane**, N. Fazouan, M. Mabrouki, A. Almaggoussi, N. Kamoun, A. Liba, **J Mater Sci : Mater Electron**, 31 (2020) 20485. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,478).
- M. Manoua, **T. Jannane**, O. Abouelala, N. Fazouan, A. Almaggoussi, N. Kamoun, A. Liba, **Eur. Phys. J. Appl. Phys.** 90 (2020) 10101. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 0,993).
- M. Manoua, **T. Jannane**, O. Abouelala, M. Sajieddine, M. Mabrouki, A. Almaggoussi, A. Liba. Optimization of ZnO thickness for high efficiency of n-ZnO/p-Si heterojunction solar cells by 2D numerical simulation in **proceeding of the 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)** Beni Mellal, Morocco. Indexée Scopus.
- El Hamidi, M. Chaik, **T. Jannane**, K. Meziane, A. El Hichou and A. Almaggoussi, **Research & Reviews: Journal of Material Sciences**, 6 (2018) 99-109. Indexée Scopus et Copernicus (IF = 0,57).

- A. El Hamidi, K. Meziane, A. El Hichou, **T. Jannane**, A. Liba, J. El Haskouri, P. Amorós, A. Almaggoussi, **Optik**, 158 (2018) 1139-1146. Indexée Scopus et Web of Science (IF = 2,443).

➤ **Communications :**

- The international conference on optics and photonics OPTO 2017, Military University of Technology, Warsaw University, Poland, 4-8 July 2017 « The sol aging time impact on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films » **T. Jannane**, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, M. Sajieddine, A. Almaggoussi, A. El Hichou. **Communication Flash Poster, First Prize Award (Best Presentation).**
- The 6th International Conference on Optimization and Applications, Beni Mellal, Morocco, 20-21 April 2020 « Sol aging time optimization to improve ZnO coatings properties for photovoltaic applications » **Tariq Jannane**, Mohamed Manoua, Ahmed Liba, Nejma Fazouan, Mustapha Mabrouki, Abdelmajid Almaggoussi, Ahmed El Hichou and Ghizlan El Hallani, **Communication Orale.**
- The Third International Symposium On Dielectric Materials And Applications (ISyDMA 3), Beni Mellal, Morocco, April 18-20, 2018 « Achieving P-type ZnO thin films via sol gel method » **T. Jannane**, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. El Hichou, M. Sajieddine, M. Mabrouki. **Communication Orale.**
- Forum International sur les Changements Climatiques ATLAS COP, Béni Mellal, Maroc, 18 et 19 Octobre 2016, « Elaboration de Couches Minces d'Oxyde de Zinc dopées Aluminium AZO pour Electrodes de Cellules Solaires» **T. Jannane**, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. El Hichou, M. Sajieddine. **Communication Orale.**
- Advances in Physics International Online Conference 11-12 April 2020 « Physical properties of sol gel Al-doped ZnO films» **T. Jannane**, M. Manoua, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. Liba. **Communication Orale.**

- Advances in Physics International Online Conference 11-12 April 2020 « Impact of growth rate control on structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO coatings » **T. Jannane**, M. Manoua, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. Liba. **Communication Orale.**
- The 1st International Conference on Solar Energy and Materials (ICSEMA 2016) Marrakech, Morocco, 21-23 March 2016 « Sol Gel elaboration of Aluminum doped Zinc Oxide (AZO): Effect of doping on structural, optical and electrical properties » **T. Jannane**, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan , A. Almaggoussi, A. El Hichou. **Communication par affiche.**
- Journée Doctorale à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Université Cadi Ayyad, « Impact of Sol aging time on structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO coatings » **Tariq Jannane**, Mohamed Manoua, Ahmed Liba, Nejma Fazouan, Abdelmajid Almaggoussi, Ahmed El Hichou, 2017.
- 47th IFF Spring School - Memristive Phenomena: From Fundamental Physics, Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany, 2016.
- Young Minds Member in European Physical Society (EPS): Letter of light journey, Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, 2017.
- Ecole Thématique de Spéctrométrie Mössbauer (ETMS-2017), Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, 2017.
- Ecole du printemps sur les matériaux avancés (EPMA'01): De la conception à la fabrication des dispositifs, Faculté polydisciplinaire de Béni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, 30 Avril 2019.

- ✓ First Prize Certificate for the best presentation delivered by OPTO 2017 comity, Military University of Technology, Warsaw University, Poland.
- ✓ Certificate of Appreciation from The Web of Science Group, Clarivate Analytics Company, The JCR & Incites Webinar via Cisco Webex, on April 15th 2020.
- ✓ Certificate of Excellence from Researcher Academy in « Research Collaborations », Elsevier, 15 July, 2020.
- ✓ Certificate of Excellence from Researcher Academy in « Book Writing », Elsevier, 16 July, 2020.
- ✓ Certificate of Excellence from Researcher Academy in « Open Science », Elsevier, 16 July, 2020.
- ✓ Certificate of Excellence from Researcher Academy in « Research Data Management », Elsevier, 17 July, 2020.
- ✓ Certificate of Excellence from Researcher Academy in « Going through peer review », Elsevier, 17 July, 2020.

Références :

- [1] N. Hamzaoui, A. Boukhachem, M. Ghamnia, C. Fauquet. *Results in Physics* 7 (2017) 1950-1958.
- [2] M. Mihailovic, A.L. Henneghien, S. Faure, P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, D.A. Buell, F. Semond, C. Morhain, J. Zuniga Perez. *Optical Materials* 31 (2009) 532–536.
- [3] F. Sylvie « l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », thèse de doctorat N° 2899, école polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse, 2003.
- [4] F. Ynineb « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », thèse magister, Constantine, 2010.
- [5] S. Chelouche « Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », thèse de doctorat, Université Ferhat-Abbas-Setif, Algérie, 2012.
- [6] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat Sauvain, A. Shah. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 385-397.
- [7] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura. *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 1624.
- [8] A. Janotti, C.G. Walle. *Reports on Progress in Physics* 72 (2009) 126501.
- [9] A. Taabouche « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et chimique », thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie, 2015.
- [10] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». *Physica status solidi (b)* 247 (2010) 1424-1447.
- [11] C. Klingshirn. « ZnO: From basics towards applications ». *Physica status solidi (b)* 244 (2007) 3027-3073.
- [12] P. Gregory Crawford, *Flexible Flat Panel Display*, Brawn University, USA, 2005.
- [13] S. Lee, S. Kim, Y. Kim, J. Parka, and J. Yi. *Optik* 173 (2018) 132-138.
- [14] S. Shin, S. Hong, R. Chen. *Applied Thermal Engineering* 145 (2018) 416–422.
- [15] S. Ozturk, L. Aydin, N. Kucukdogan, E. Celik. *Solar Energy* 164 (2018) 1–11.
- [16] S. Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », thèse de doctorat, l'université de Grenoble, France, 2012.
- [17] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. « Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO ». *Physical Review B* 50 (1994) 10715-10721.
- [18] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 41301.
- [19] A.A. Mohamed, M.S. Hassan, M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, F.W. Badrudin, O.H. Hassan, M.Z. Yahya. *Journal of King Saud university- Engineering Sciences* 29 (2017) 278- 283.
- [20] U. Ozgura, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Tekeb, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç. *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301.
- [21] B. Ul haq, A. Afaq, R. Ahmed and S. Naseem. *International Journal of Modern Physics C* 23 (2012) 1250043.
- [22] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paristech d'Angers, 2009.
- [23] M. Scheffler, M. Dressel, M. Jourdan, H. Adrian. *Nature* 438 (2005) 1135-1137.
- [24] H. Yoshikawa and S. Adachi. *Journal of Applied Physics.* 36 (1997) 6237-6243.
- [25] S. Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », thèse de doctorat, l'université de Grenoble, France, 2012.
- [26] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 205.
- [27] W.I. Park, G.C. Yi, *Advanced Materials* 16 (2004) 87–90.
- [28] M.A. Lucio-López, M.A. Luna-Arias, A. Maldonado, M.L. Olvera, D.R. Acosta. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 733-741.
- [29] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican. *Current Applied Physics* 12 (2012) 963-968.
- [30] A. Djeloul. *Sciences & Technologie A* 21 (2004) 41-47.
- [31] J.C. Li, Q. Cao, X.Y. Hou, B.F. Wang, D.C. Ba. *Superlattices and Microstructures* 59 (2013) 169–177.
- [32] V.K. Jayaraman, A.M. Álvarez, M. Bizarro, Y. Koudriavtsev and M.L.O. Amador. *Thin Solid Films* 642 (2017) 14-19.

- [33] U. Godavarti, V.D. Mote, M. Dasari. *Journal of Asian Ceramic Societies* 5 (2017) 391-396.
- [34] J.C. Fan, K.Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K.V. Rao. *Progress in Materials Science* 58 (2013) 874–985.
- [35] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka. *Science and Technology of Advanced Materials* 12 (2011) 034302.
- [36] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafelicci, M.R. Davolos. *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 749-754.
- [37] Y.S. Kim and C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 86403.
- [38] D.H. Kim, G.W. Lee, and Y.C. Kim, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1711.
- [39] B. Liu, M. Gu, X. L. Liu, S. Huang, C. Ni. *Solid State Communications* 171 (2013) 30–33.
- [40] S.N. Das, K.-J. Moon, J.P. Kar, J.-H. Choi, J. Xiong, T.I. Lee, J.-M. Myoung. *Applied Physics Letters* 97 (2010) 022103.
- [41] A. El Hichou, S. Diliberto, N. Stein. *Surface and coating technology* 270 (2015) 236-242.
- [42] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R.Martins. *Thin Solid Films* 427 (2003) 401-405.
- [43] D. Kim, T. Nam, J. Park, J. Gatineau, H. Kim. *Thin Solid Films* 587 (2015) 83–87.
- [44] B. Jiming, L. Xiaomin, C. Lidong, Y. Qin. *Chemical Physics Letters* 393 (2004) 256–259.
- [45] D. Li-ping, W. Shu-ya, Z. Zhi-quin, Z. Guo-jun. *Optoelectronics Letters* 10 (2014) 0111–0114.
- [46] L. Pan, S. Wang, W. Mi, J. Song, J.-J. Zou, L. Wang, and X. Zhang, *Nano Energy* 9, (2014) 71.
- [47] B. Xiao, Z. Ye, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Zhu, B. Zhao. *Applied Surface Science* 253 (2006) 895-897.
- [48] D.E. Aimouch, S. Meskine, Y. Benaissa Cherif, A. Zaoui, and A. Boukortt. *International journal for light and electron Optik* 130 (2017) 1320-1326.
- [49] E.C. Lee, K.J. Chang. *Physical Review B* 70 (2004) 115210.
- [50] P. Khosravi, F. Karimzadeh, H. R. Salimijazi, Y. Abdi. *Ceramics International* 45 (2019) 7472-7479.
- [51] J.J. Ortega, A.A. Ortiz-Hernández, J. Berumen-Torres, R. Escobar-Galindo, V.H. Méndez-García, J.J. Araiza. *Materials Letters* 181 (2016) 12–15.
- [52] G.T. Du, Y. Ma, Y.T. Zhang, T.P. Yan. *Applied Physics Letters* 87 (2005) 213103.
- [53] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1830–1832.
- [54] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. *Crystal Growth*, 216 (2000) 330–334.
- [55] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. *Physical Review B* 66 (2002) 073202.
- [56] M. Dutta, T. Ghosh, D. Basak. *Journal of Electronic Materials* 38 (2009) 2335.
- [57] J.G. Lu, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, L. Wang, B.H. Zhao, Q.L. Liang. *Applied Physical Letters* 88 (2006) 222114.
- [58] Y. Suia, Y. Song, H. Sun, Z. Wang, B. Yao, J. Yang. *Materials Science in Semiconductor Processing* 68 (2017) 316–321.
- [59] Q.X. Xia, K.S. Hui, K.N. Hui, D.H. Hwang, J. Singh, Y.R. Cho, S.K. Lee, W. Zhou, Z.P. Wan, C.N. Ha Thuc, and Y.G. Son. *Mater. Lett.* 78 (2012) 180.
- [60] M. Duta, S. Mihaiu, C. Munteanu, M. Anastasescu, P. Osiceanu, A. Marin, S. Preda, M. Nicolescu, M. Modreanu, M. Zaharescu, and M. Gartner, *Appl. Surf. Sci.* 344 (2015) 196.
- [61] M. Kumar and B.-T. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6446.
- [62] W. Xiang-Hu, L. Rong-Bin, and F. Dong-Hua, *Chin. Phys. Lett.* 30 (2013) 37202.
- [63] X.L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, *J. Cryst. Growth* 223 (2001) 135.
- [64] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young, and T. J. Coutts, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 1342.
- [65] W. Xu, Z. Ye, T. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, and J. Huang, *J. Cryst. Growth* 265, 133 (2004).
- [66] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1830.
- [67] S. Golshahi, S.M. Rozati, R. Martins, and E. Fortunato, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1149.
- [68] Y. Cao, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Kuno, and Y. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 251116.
- [69] X.M. Duan, C. Stampfl, M.M.M. Bilek, and D.R. McKenzie, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 235208.
- [70] C.H. Park, S.B. Zhang, and S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 73202.
- [71] J. Li, S.H. Wei, S.S. Li, and J.B. Xia, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 81201.
- [72] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, Z. Zhang, D. Zhao, C.X. Shan, B. Yao, and D.Z. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 215501.

- [73] N.P. Herring, L.S. Panchakarla, and M.S. El-Shall, *Langmuir* 30 (2014) 2230.
- [74] N.K. Singh, L. Hashmi, and M.M. Malik, *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology* 3 (2014) 145-153.
- [75] I.M.P. Silva, G. Byzinski, C. Ribeiro, and E. Longo. *J. Mol. Catal. Chem.* 417 (2016) 89.
- [76] E.C. Lee, K.J. Chang. *Physical Review B* 70 (2004) 115210.
- [77] J.G. Lu, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, L. Wang, B.H. Zhao, Q.L. Liang. *Applied Physical Letters* 88 (2006) 222114.
- [78] Y. Suia, Y. Song, H. Sun, Z. Wang, B. Yao, J. Yang. *Materials Science in Semiconductor Processing* 68 (2017) 316–321.
- [79] Y.S. Choi, J.W. Kang, D.K. Hwang, S.J. Park. *IEEE Transactions on Electron Devices* 57 (2010) 26-41.
- [80] Y.T. Chun, M. Neeves, Q. Smithwick, F. Placido, D. Chu. *Applied Physics Letters* 105 (2014) 193301.
- [81] S.J. Chen et al. *Journal of crystal growth* 285 (2005) 24-30.
- [82] S. Krishnamoorthy and A.I. Agis. *Solid-State Electronics* 52 (2008) 1710-1716.
- [83] L. Yi-Cheng, C.R. Hong, and H.A. Chuang. *Applied Surface Science* 254 (2008) 3780-3786.
- [84] G. Ferblantier, A. Foucaran, « Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques », CEM2-CNRS.
- [85] T. Fukuda, C. Yokoyama, H. Yamane, F. Orito, D. Ehrentraut, Y. Kagamitani, Y. Mikawa, K. Maeda, T. Ono, T. Ishiguro, H. Ito, S. Kawabata, « Semiconductor Oxides for UV OptoElectronics, Surface acoustics and Spintronics SOXESS SOXESS Workshop on ZnO and related compounds Gallipoli (Lecce) », Italy 28th September – 1st October 2005.
- [86] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, *Materials Science and Engineering B75* (2000) 190–198.
- [87] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5157-5160.
- [88] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du. *Journal of Physics D: Applied Physics* 19 (2008) 41.
- [89] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *Nature Materials* 4 (2005) 42-45.
- [90] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, G. Neri. *Sensors and Actuators B* 143 (2009) 198–204.
- [91] P. Ménini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret. *Sensors and Actuators B: Chemical* 103 (2004) 111-114.
- [92] H.W. Ryu, B.S. Park, S.A. Akbar, W.S. Lee, K.J. Hong, Y.J. Seo, D.C. Shin, J.S. Park, G.P. Choi. *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 717-722.
- [93] H.Y. Bae, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* 55 (1999) 47–54.
- [94] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop et al. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2016).
- [95] F. Abdo « Croissance de Couches Minces de Silicium par Epitaxie en Phase Liquide à Basse Température pour Applications Photovoltaïques », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lyon (2007).
- [96] J. Suehiro, N. Nakagawa, S.I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. kada, M. Hara. *Nanotechnology* 17 (2006) 2567.
- [97] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [98] S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2014.
- [99] L. Yang « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu » thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, France, 2012.
- [100] D. Kim, J.Yi, H. Kim. *Proceeding of SPIE* 7603 (2010) 76030.
- [101] C.J. Brinker, G.W. Scherer, “Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing” Academic press, IN., San Diego, 1990.
- [102] AG Schott Glaswerke, Brevet JP-78 04 023.
- [103] Klein Lisa, Aparicio Mario, Jitianu Andrei, “Handbook of Sol-Gel Science and Technology” Springer International Publishing, (2018).

- [104] David Levy, Marcos Zayat, “The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications” Wiley-VCH; 1st edition, (November 2, 2015).
- [105] D. Meyerhofer, “Key stages in spin coating process” *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [106] A. Amiri. *Trends in Analytical Chemistry* 75(2016) 57-74.
- [107] Saïd AZALIM, “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 Lille 1, 2011.
- [108] M. Ladd, R. Palmer, “Structure Determination by X-ray Crystallography: Analysis by X-rays and Neutrons”, Springer Science+Business Media New York, 2013.
- [109] P. Debye, P. Scherrer, *Physik. Z.* 18 (1917) 291–301.
- [110] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, *Solid State Commun.* 149 (2009) 1919–1923.
- [111] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar. *Applied Surface Science* 255 (2009) 4579–4584.
- [112] P. Gay, P. B. Hirsch, A. Kelly, *Acta Metall.* 1 (1953) 315–319.
- [113] Ul-Hamid Anwar, “A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy”, Springer International Publishing, 2018.
- [114] Akram Jassim Jawad, “AFM Handbook; Theoretical Principles and Experimental Parameters”, Scholars Press, September 2020.
- [115] Heinz-Helmut Perkampus, “UV-VIS Spectroscopy and Its Applications”, Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [116] J. Chin, E. Byrd, N. Embree, J. Garver, B. Dickens, T. Finn and J. Martin, “Accelerated UV weathering device based on integrating sphere technology”, *Review of Scientific Instruments* 75 (2004) 4951.
- [117] Amara Saâd, “Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques”, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas, Algérie, 2015.
- [118] Stéphane Brochen, “Propriétés électriques du ZnO monocristallin”, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [119] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, “Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, And Applications” WILEY, 2008.
- [120] T.M. Mishonov, I.M. Dimitrova, A.M. Varonov, “Callen–Welton fluctuation dissipation theorem and Nyquist theorem as a consequence of detailed balance principle applied to an oscillator”, *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* 530 (2019) 121577.
- [121] T. Jannane, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Outzourhit and M. Chaik, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 160–168.
- [122] T. Jannane, M. Manoua, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Liba, *Superlattices and Microstructures.* 147 (2020) 106689.
- [123] Klein Lisa, Aparicio Mario, Jitianu Andrei, “Handbook of Sol-Gel Science and Technology” Springer International Publishing, 2018.
- [124] David Levy, Marcos Zayat, “The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications” Wiley-VCH; 1st edition, 2015.
- [125] T. Jannane, M. Manoua, G. El Hallani, A. Liba, N. Fazouan, A. Almaggoussi, A. El Hichou, M. Mabrouki. “Impact of Sol aging time on structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO coatings”, *IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)* (2020) 1–5.
- [126] T. Jannane, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. Essoumhi, A. Almaggoussi and A. El Hichou, “General experimental study of highly crystallized and transparent ZnO thin film” *Journal of Physics: Conference Series* (2021).
- [127] Powder diffraction file, data card 5-644, 3c PDS international center for diffraction data, swartmore, PA.
- [128] M. Skompsk, K. Zarebsk. *Electrochimica Acta* 127 (2014) 467–488.
- [129] M.L. Addonizio, A. Aronne, S. Daliento, O. Tari, E. Fanelli, P. Pernice. *Applied Surface Science* 305 (2014) 194–202.
- [130] T. Dixit, A. Bilgaiyan, I. A. Palani, D. Nakamura, T. Okada, Vipul Singh. *Journal of Sol-Gel Science Technology* (2015).
- [131] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1087.
- [132] L. Znaïdi, *Mater. Sci. Eng., B* 174 (2010) 18–30.
- [133] B. Lin, Z. Fu. *Applied Physics Letters* 79 (2001) 943.

- [134] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, *Solid State Commun.* 149 (2009) 1919–1923.
- [135] S. Mahipal, and M. Singh. *Nanoscience and Nanotechnology Research* 1-2 (2013) 27-29.
- [136] P. Gay, P.B. Hirsch, A. Kelly, *Acta Metall.* 1 (1953) 315–319.
- [137] Ravichandran Shivanna, Sridhar Rajaram and K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 123301.
- [138] A. F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, M.T. Bhatti. *Applied Surface Science* 255 (2009) 8562–8565.
- [139] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2743–2747.
- [140] S.A. Kamaruddin, K.Y. Chan, H.K. Yow, M. Sahdan, H. Saim, D. Knipp, *Appl Phys A.* 104 (2011) 263–268.
- [141] H.J. Jung, S. Lee, H.C. Choi, M.Y. Choi. *Solid State Science* 21 (2013) 26-31.
- [142] J.Y. Lao, J.Y. Huang, D.Z. Wang and Z.F. Ren, *Nano Letters*, 3 (2003) 235–238.
- [143] J. Li, S.-H. Wei, S.-S. Li, and J.-B. Xia, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 81201.
- [144] R. Kumari, A. Sahai, N. Goswami, *Pro Nat Sci-Mater.* 25 (2015) 300–309.
- [145] J.N. Hodgson, *Optical Absorption and Dispersion in Solids*, Chapman & Hall, London, 1970.
- [146] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.* 569 (1972) 8.
- [147] R.S. Gonçalves, P. Barrozo, G.L. Brito, B.C. Viana, F. Cunha, *Thin Solid Films* 661 (2018) 40–45.
- [148] M. Montero-Munoz, J.E. Ramos-Ibarra, J.E. Rodríguez-Paez, M.D. Teodoro, G.E. Marques, A.R. Sanabria, P.C. Cajas, C.A. P’aez, B. Heinrichs, J.A.H. Coaquira, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2019) 646–654.
- [149] P. Promdet, R. Quesada-Cabrera, S. Sathasivam, J. Li, A. Jiamprasertboon, J. Guo, A. Taylor, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 2881–2889.
- [150] K.H.L. Zhang, K. Xi, M.G. Blamire, R.G. Egdell, *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 383002.
- [151] P. Erhart, A. Klein, K. Albe, *Phys. Rev. B* 72, (2005).
- [152] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, A. Ates, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 065421.
- [153] A.T. Ravichandran, K. Dhanabalan, K. Ravichandran, R. Mohan, K. Karthika, A. Vasuhi, B.Muralidharan, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* (2015).
- [154] Galdámez-Martínez, Andres, Guillermo Santana, Frank Güell, Paulina R. Martínez-Alanis, and Ateet Dutt. *Nanomaterials* 10 (2020) 857.
- [155] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, *Ceramics International*, 44 (2018)7357-7377.
- [156] L. Mentar, O. Baka, M.R. Khelladi, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, A. Dinia, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 1217–1224.
- [157] L.Q. Zhang, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, S.S. Lin, B. Lu, H.P. He, L.X. Chen, J.G. Lu, J. Jiang, K.W. Wu, *Appl. Phys. A* 106 (2012) 191–196.
- [158] Z. Zhang, J. Huang, S. Chen, X. Pan, L. Chen, Z. Ye, *J. Cryst. Growth* 483 (2018) 236–240.
- [159] J.C. Fan, K.M. Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K.V. Rao, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 874–985.
- [160] A.A. Dormeny, P.A. Sohi, D. Grudin, M. Kahrizi, *Sensor. Actuator A Phys.* 299 (2019) 111627.
- [161] C.Y. Tsayn, W.T. Hsu, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7425–7432.
- [162] F.Z Ghomrani, A. Aissat, H. Arbouz, A. Benkouider, *Energy Procedia.* 74 (2015) 491.
- [163] G. El Hallani, S. Nasih, N. Fazouan, A. Liba, M. Khulili, M. Sajieddine, M. Mabrouki, L. Laanab, E.H. Atmani, *Journal of Applied Physics* 121 (2017) 135103.
- [164] S. Tripathi, S. adanand, P. Lohia, D.K. Dwivedi, *Solar Energy* 204 (2020) 748-760.
- [165] S.M. Sze and K.K. Ng, « *Physics of semiconductor devices* », 3rd ed. Hoboken, Wiley-Interscience (2007).
- [166] S.K. Cheung and N.W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 85–87.
- [167] W. Chebil, A. Fouzri, A. Fargi, B. Azeza, Z. Zaaboub, and V. Sallet, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 719–727.
- [168] S. Aksoy and Y. Caglar, *Superlattices Microstruct.* 51 (2012) 613–625.
- [169] R. Kumar and S. Chand, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 194–201.
- [170] R. Pietruszka, B.S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, and M. Godlewski, *Sol. Energy*, 155 (2017) 1282–1288.
- [171] J.P. Colinge and C.A. Colinge, « *Physics of Semiconductor Devices* ». Springer Science & Business Media (2005).
- [172] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K. Mokeddem, A. Hafdallah, M. Kechouane, and M. S. Aida, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 229–234.
- [173] H. Mathieu and H. Fanet, « *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* », 6th ed. Dunod (2009).
- [174] F. Yakuphanoglu, Y. Caglar, M. Caglar, and S. Ilican, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 13 (2010) 137–140.
- [175] A. Bedia, F. Z. Bedia, B. Benyoucef, and S. Hamzaoui, 55 (2014) 53–60.
- [176] S. Aksoy and Y. Caglar, *Superlattices Microstruct.*, 51 (2012) 613–625.

- [177] M. Belarbi, M. Beghdad, and A. Mekemeche, *Sol. Energy*, 127 (2016) 206–215.
- [178] B. Hussain, A. Ebong, and I. Ferguson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 139, (2015) 95–100.
- [179] Ş Aydoğan et al *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 2665.
- [180] Samira Amhil, Lahcen Essaleh, « Etude de la conductivité électrique dans le matériau semi-conducteur CIGS à l'état massif par spectroscopie d'impédance », thèse de doctorat, Université Caddy Ayyad, 2016
- [181] ZView For Windows - Scribner Associates, accessed December 4, 2019.
- [182] L. Poupon, « Etude des mécanismes de conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin en relation avec les défauts ponctuels », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998.
- [183] S. Amhil, S.B. Moumen, A. Bourial, L. Essaleh - *Physica B: Condensed Matter*, 556 (2019) 36-41.
- [184] John T. S. Irvine, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West, *Adv. Mater.* 2 (1990) 3.
- [185] L. Essaleh, S. Amhil, S.M. Wasim, G. Marín, E. Choukri, *Physica E* 99 (2018) 37-42.
- [186] L. Essaleh, G. Marín, S.M. Wasim, S. Lahlali, H. Chehouani - *Journal of Alloys and Compounds*, 688 (2016) 210-215.
- [187] T.M. Mishonov, I.M. Dimitrova, A.M. Varonov, *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* 530 (2019) 121577.
- [188] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, «Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, And Applications» Wiley, 25 March 2018.
- [189] Tristan BARBIER, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux à permittivité colossale », thèse de l'université de François Rabelais de Tours, 2012.
- [190] Sanaa LAHLALI, « Elaboration du nanomatériau Cu₂SnS₃ (CTS) par le procédé hydrothermal et sa caractérisation électrique par la technique de spectroscopie d'impédance » thèse de l'université Cadi Ayyad, 2019.
- [191] L. Essaleh, S.M. Wasim, J. Galibert, *Materials Letters*, 60 (2006) 1947-1949.
- [192] L. Essaleh, H. Chehouani, M. Belaqziz, K. Djessas, *Superlattices and Microstructures*, 85 (2015) 806-812.
- [193] L. Essaleh, G. Marín, S.M. Wasim, A. Alimoussa, A. Bourial - *Superlattices and Microstructures*, 92 (2016) 353-358.
- [194] John T. S. Irvine, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West «Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy ». *Advanced Materials*. March 1990.093S-9648-90/0303-01.
- [195] S. Amhil, L. Essaleh, S.M. Wasim, G. Marín, E. Choukri, *Superlattices and Microstructures* 119 (2018) 194-200.
- [196] El Hassan Choukri, « Mise au point d'un spectrophotomètre à comptage de photons dans la bande 0, 3-0, 9 µm pour la mesure des rendements de cathodo-et photolu minescence de GaAs et CdTe », thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, 1989.
- [197] J.R. Macdonald, « Impedance spectroscopy: emphasizing in solid state materials and systems ». New York: John Wiley, 1987.
- [198] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [199] S. Sen & R.N.P. Choudhary, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 256.
- [200] Sh.A. Mansour, I.S. Yahia, G.B. Sakr, Electrical conductivity and dielectric relaxation behavior of fluorescein sodium salt (FSS), *Solid State Commun.* 150 (2010) 1386–1391.
- [201] S. Amhil, L. Essaleh1, S.M. Wasim, S.B. Moumen, G. Marín and A. Alimoussa1, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 085903.
- [202] S. Amhil, E. choukri, S. Ben Moumen, A. Bourial, L. Essaleha, *Physica B: Condensed Matter* 556 (2019) 36-41.
- [203] N.A. Vorobyeva, M.N. Romyantseva, R.B. Vasiliev, V.F. Kozlovskiy, Yu.M. Soshnikova, D.G. Filatova, V.B. Zaytsev, A.V. Zaytseva, A.M. Gaskov, *Vacuum* 114 (2015) 198-204.
- [204] Rajendra C. Pawar, Hyungsub Kim, Caroline S. Lee, *Current Applied Physics* 14 (2014) 621-629.
- [205] B. Lin, Z. Fu. *Applied Physics Letters* 79 (2001) 943.
- [206] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, *Solid State Commun.* 149 (2009) 1919–1923.
- [207] P. Gay, P.B. Hirsch, A. Kelly, *Acta Metall.* 1 (1953) 315–319.
- [208] S. Mahipal, and M. Singh. *Nanoscience and Nanotechnology Research* 1-2 (2013) 27-29.
- [209] E.Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [210] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. Lond. B.* 67 (1954) 775.