

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR



ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX
ET ENERGIES RENOUVELABLES

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master 2
Spécialité: Matériaux, Systèmes et Energies Renouvelables

Présenté par

M^{lle} Fatima BENSMAIN

**Etude théorique sur les applications
actuelles du ZnO et les dopages possibles
sur ce matériau**

Soutenue le 25 Juin 2015 devant le Jury composé de:

Président :	Dr T. BAGHDADLI	MCB à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Dr S. BENSMAINE	MCA à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Dr L. MERAD	MCA à l'Université de Tlemcen
	Dr S. AMARA	MCA à l'Université de Tlemcen

Année Universitaire 2014-2015

DEDICACES

Je dédie ce travail

A mes chers parents pour leurs affections et amours.

A mes frères et sœurs pour leurs encouragements.

A tous mes amis.

**A mes collègues du Master Matériaux, Systèmes et Energies
Renouvelables 2014-2015.**

FATIMA

Remerciements

Ce manuscrit à été réalisé à l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Physique, à l'Unité de Recherche « *Matériaux et Energies Renouvelables* », URMER au titre de l'année universitaire 2014-2015.

Merci à mon encadreur **Mme Souhila BENSMAINE**, Maitre de Conférences (A) à l'Université de Tlemcen qui m'a fait confiance pour mener à bien ce travail. Il est clair que la bonne ambiance repose en grande partie sur ses qualités humaines, ses conseils avisés et son soutien.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Mr T. BAGHDADLI, Maitre de Conférences (B) à l'Université de Tlemcen d'avoir bien voulu présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Mr L. MERAD et Mr S. AMARA, Maitres de Conférences (A) à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime aussi ma sympathie pour toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Merci à tous...
M^{elle} Fatima BENSMAIN

Liste des tableaux

Chapitre I : Le matériau ZnO

Tableau I.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO... 8
Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....10
Tableau I.3 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite.....12

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Tableau III.1 : précurseurs utilisés pour le dépôt en couches minces de ZnO par spray..40
Tableau III.2 : Principaux paramètres de dépôt de la technique.53
Tableau III.3 : masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des sols.54

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n

Tableau IV.1 : les paramètres de la cellule ZnO/CdS/CdTe.....67
Tableau IV.2 : simulations I-V pour différentes valeurs de la concentration du dopage..69

Liste des figures

Chapitre I : Le matériau ZnO

Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur , il est transparent.....	4
Figure I.2 : Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc	5
Figure I.3 : Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C (0001) est un plan polaire. Les plans M ($1\bar{1}00$) et A ($11\bar{2}0$) sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires	6
Figure I.4 : Structures cristallographiques sphalérite et halite	7
Figure I.5 : Structure de bande du ZnO	8

Chapitre II : Applications actuelles du matériau ZnO

Figure II.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	16
Figure II.2 : La structure de base d'une cellule solaire	17
Figure II.3 : Schéma d'une LED.....	19
Figure II.4 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	20
Figure II.5 : Crème solaire développée par Badger®(Badger)	21
Figure II.6 : Principe d'un capteur de gaz.....	22
Figure II.7 : Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien.....	22
Figure II.8 : Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.....	23
Figure II.9 : Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO	24

Chapitre III : dopage du matériau ZnO

Figure III.1 : Dopage de type n.....	31
Figure III.2 : Dopage de type p.....	32

Figure III.3 : Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.	33
Figure III.4 : Techniques de dépôt des couches minces.....	33
Figure III.5 : Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur.	35
Figure III.6 : Principales étapes du dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	35
Figure III.7 : Etapes de dépôt par dip- coating	37
Figure III.8 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating.	38
Figure III.9 : Dispositif du technique spray pyrolyse	39
Figure III.10 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	41
Figure III.11 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.....	42
Figure III.12 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.....	43
Figure III.13 : Principe du processus de dépôt par pulvérisation cathodique	44
Figure III.14 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	45
Figure III.15 : Schéma de principe de la technique PLD	46
Figure III.16 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE.....	47
Figure III.17 : Schéma de la méthode de dépôt par EJT	47
Figure III.18 : Schéma simplifié d'un implanteur ionique d'énergie d'accélération maximale de 200keV.....	48
Figure III.19 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote	49

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n.

Figure IV.1 : fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.	60
Figure IV.2 : fenêtre d'exécution, de conception du dispositif et des résultats du logiciel SCAPS.....	60
Figure IV.3 : Le point de fonctionnement	61
Figure IV.4 : Résistance série et parallèle	62
Figure IV.5 : Action de bloc.....	62

Figure IV.6 : Fenêtre de définition, définition panel.....	63
Figure IV.7 : Propriétés de la couche ajoutée.	63
Figure IV.8 : Propriétés des dopages définis.....	64
Figure IV.9 : Panneau des bandes d'énergie.....	65
Figure IV.10 : Schéma simplifié d'une cellule utilisée ayant la structure (ZnO/CdS/CdTe)	66
Figure IV.11 : Les simulations I-V pour différentes valeurs de la concentration du dopage	68
Figure IV.12 : La variation du rendement en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.....	70
Figure IV.13 : La variation FF en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.	70
Figure IV.14 : La variation du J_{tot} en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.	71
Figure IV.15 : La variation du V_{co} en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.	72

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Le matériau ZnO

I.1 Historique	3
I.2 Définition	4
I.3 Propriétés de ZnO.....	4
I.3.1 Propriétés structurales.....	4
I.3.2 Structure électronique de bande.....	8
I.3.3 Propriétés électriques du ZnO	9
I.3.4 Propriétés optiques et luminescence	10
I.3.5 Propriétés chimiques et catalytiques.....	11
I.3.6 Propriétés physiques	11
I.3.7 Propriétés mécaniques	12
I.3.8 Propriétés piézoélectriques	13
I.4 Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO)	13
Conclusion	14

Chapitre II : Applications actuelles du matériau ZnO

II.1 Applications Photovoltaïques : Cellules Photovoltaïques.....	15
II.2 Applications optoélectroniques : Diodes électroluminescentes	15
II.3 Protection UV	20
II.4 Capteurs de gaz.....	21
II.5 Photocatalyseur.....	23
II.6 Capteur piézoélectrique	24
II.7 Varistances	25
II.8 Applications en spintronique	25
II.9 Utilisation des poudres de ZnO	26
II.9.1 Industrie de la céramique et verre.....	26
II.9.2 Médecine	26
II.9.3 Pigment	27

Sommaire

II.9.4 Coatings	27
II.9.5 Fabrication de caoutchouc	28
II.9.6 Additif alimentaire et engrais agricoles	28
II.9.7 La prévention de la corrosion dans les réacteurs nucléaires	28
II.9.8 Reformage du méthane.....	29
II.9.9 Spécialités chimiques	29
II.9.10 Filtres de cigarettes	29
Conclusion	29

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

III.1 Dopage d'un semi-conducteur	30
III.1.1 Conduction semi-conducteur.....	30
III.1.2 Dopage de type n et de type p	31
III.1.3 Modification de la structure en bandes d'énergie	32
III.2 Les différentes techniques de dépôt de ZnO.....	33
III.2.1 Méthodes chimiques	34
III.2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	34
III.2.1.2 La voie sol-gel	36
III.3.1.3 Technique de spray pyrolyse.....	38
III.3.2 Méthodes physiques	41
III.3.2.1 Dépôt par évaporation.....	41
III.3.2.2 La pulvérisation cathodique	42
III.3.2.3 L'ablation laser pulse	44
III.3.2.4 Epitaxie par jet moléculaire.....	46
III.3 Les techniques de dopage	47
III.3.1 Dopage par implantation ionique	47
III.3.2 Dopage par Diffusion thermique.....	48
III.3.3 Dopage par technique laser.....	50

Sommaire

III.3.4 Dopage par L'épitaxie.....	50
III.4 Les dopants du ZnO.....	50
III.4.1 Dopage n du ZnO	50
III.4.2 Dopage p du ZnO	50
III.5 Etude des différentes couches minces de ZnO dopé.....	51
III.5.1 Couches minces de ZnO dopé au Magnésium (Mg).....	51
III.5.2 Couches minces de ZnO dopé au Gallium(Ga)	52
III.5.3 Couches minces de ZnO dopé au néodyme (Nd).....	53
III.5.5 Couches minces de ZnO dopé par Aluminium (Al)	53
III.5.6 Couches minces de ZnO dopé à l'Indium (In).....	55
III.5.7 Couches minces de ZnO dopé par du Cobalt (Co).....	56
III.5.8 Couches minces de ZnO dopé par du Antimoine (Sb)	56
Conclusion	57

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n.

IV.1 Logiciel de simulation SCAPS.....	59
IV.1.1 Présentation SCAPS.....	59
IV.2 Utilisation de logiciel	59
IV.2.1 Action panel	60
IV.2.2 Définition panel (définition du problème).....	62
IV.2.3 Fenêtre des résultats « Result »	64
IV.3 Protocole de simulation.....	65
IV.4 Présentation de la cellule étudiée	66
IV.6 Résultats de la simulation.....	67
VI.6.1 Influence du dopage.....	67
Conclusion	72
Conclusion générale.....	73

Introduction
générale

Introduction générale

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de la formule ZnO. Il est une poudre blanche qui est insoluble dans l'eau.

Ce matériau est un semi-conducteur II-VI étudié depuis le milieu du 20ème siècle, il fait partie des TCO's (Oxyde transparents et conducteurs) qui sont des matériaux semi-conducteur de structure cristalline wurtzite à grand gap, transparent dans le visible et le proche infrarouge, pouvant présenter une très bonne conductivité lorsqu'ils s'écartent de leur stœchiométrie.

Le ZnO présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes.

Le choix de ZnO utilisé dans notre travail est basé sur les avantages suivants.

- Il n'est pas toxique.
- Il est très abondant sur la terre.
- Il est à un faible prix de revient.

L'oxyde de zinc (ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications actuelles. Il occupe une place importante dans l'industrie optoélectronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [1]. Aussi d'autres applications sont listées ci-dessous:

- Cellules Photovoltaïques
- Capteurs de gaz
- Photocatalyseur
- Varistances
- Médecine
- Pigment
- Fabrication de caoutchouc, Additif alimentaire et engrais agricoles.

Ce matériau peut être dopé par groupe III (Al, Ga, In) et groupe VII (Cl, I) pour dopage de type n et pour dopage p par groupe I (Li, Na, K, Cu, Ag) et groupe V (N, P, As).

Introduction générale

Notre manuscrit se compose d'une introduction générale, de quatre chapitres et enfin d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous présentons des notions générales sur le ZnO. Nous présentons aussi ses propriétés structurales, électriques, électroniques et, optiques et luminescence, chimiques et catalytiques et physiques et enfin piézoélectriques.

Dans le second chapitre, nous nous intéressons aux l'applications actuelles du ZnO dans le domaine de l'électronique, l'optoélectronique, le Photovoltaïque.

Le troisième chapitre décrit les techniques de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc y compris les techniques physiques et les techniques chimiques, ainsi que les techniques de dopage. Nous présentons les différentes couches minces dopées par différents matériaux tels que Mg, Ga, Al, In, Nd, In, Co, Sb).

Enfin le quatrième chapitre est consacré à l'utilisation du logiciel SCAPS pour faire une simulation numérique d'une couche mince à base de ZnO de type n dans une structure ZnO/CdS/CdTe.

Chapitre I

Le matériau ZnO

Chapitre I : le matériau ZnO

Dans ce premier chapitre, nous allons d'abord présenter un bref historique sur l'oxyde de zinc. Suivi d'une large définition de ce matériau. Après, nous exposons ses différentes propriétés, notamment ses propriétés cristallines, électroniques, électriques, optiques, chimiques et catalytiques et enfin physiques.

I.1 Historique

L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [2].

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19^{ème} siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine [3]. Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors.

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [3].

Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour ZnO est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009). En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur ZnO que sur GaN.

Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiées de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention aisée de nanostructures plus ou moins organisées de ZnO.

Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin. Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière [4]. Sa grande énergie de liaison de 60meV supérieure à l'énergie thermique à 300°K (26meV) fait de lui un semi-conducteur intéressant pour les mécanismes de gains excitoniques.

I.2 Définition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [5].

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (figure I.1a, 1b). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.1c).

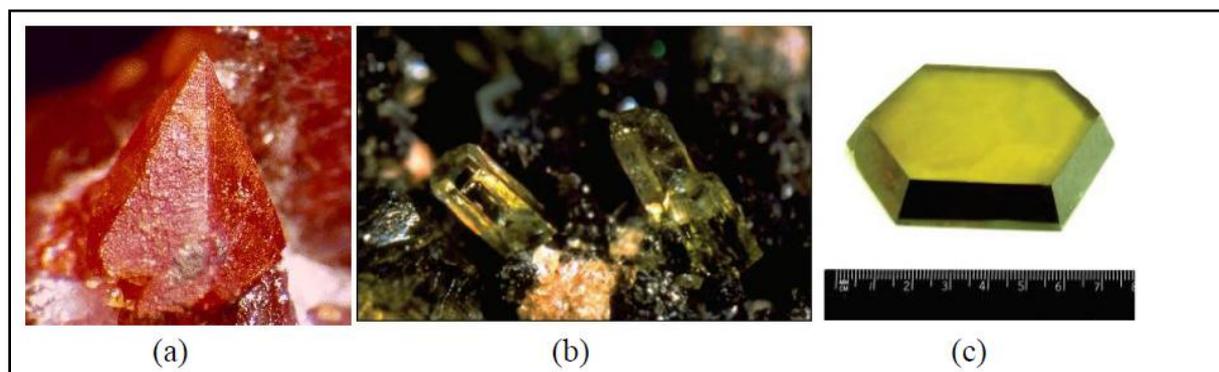


Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur , il est transparent [6].

I.3 Propriétés de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble des différentes propriétés susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

I.3.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur cristallisant dans un réseau de symétrie hexagonale structure wurtzite. Représentée dans la figure I.2, avec les paramètres de maille suivants:

$$a = b = 3,252 \text{ \AA}, \quad c = 5,219 \text{ \AA}.$$

Chapitre I : le matériau ZnO

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11\text{\AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c [7].

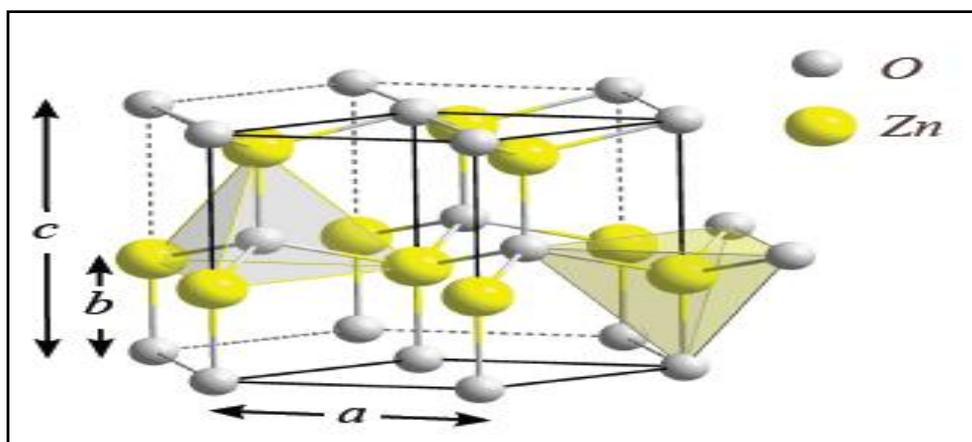


Figure I.2 : Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc [8].

La structure wurtzite a été élucidée en 1914 par W.L. Bragg via l'analyse par rayon X. Une représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO est montrée sur la figure I.2. Elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés, chacun étant constitué d'un type d'atome (zinc ou oxygène), déplacé d'une quantité.

$$\mathbf{b} = \mathbf{u} \times \mathbf{c} = \left(\frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \right) \times \mathbf{c} \quad (\text{I.1})$$

Selon l'axe orthogonal au plan de l'hexagone (axe c) où a est la longueur d'un côté de l'hexagone et c la hauteur de la cellule élémentaire. Le paramètre interne u , étroitement lié à la force de la liaison anion-cation, est égal à $3/8$ dans le cas d'une structure wurtzite idéale. Les deux paramètres du réseau a et c sont eux reliés par le rapport $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$.

Le paramètre u est lié aux paramètres du réseau a et c par la relation I.1. Si le rapport $\frac{c}{a}$ diminue, u augmente. Ainsi le paramètre u est plus grand dans le cas de cristaux de ZnO réels, ce qui est cohérent avec la forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

Deux arrangements vont donc être possibles pour les atomes de zinc et d'oxygène, définissant la polarité de la structure. Les surfaces sont soit de

polarité Zn, si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, soit de polarité O dans le cas contraire.

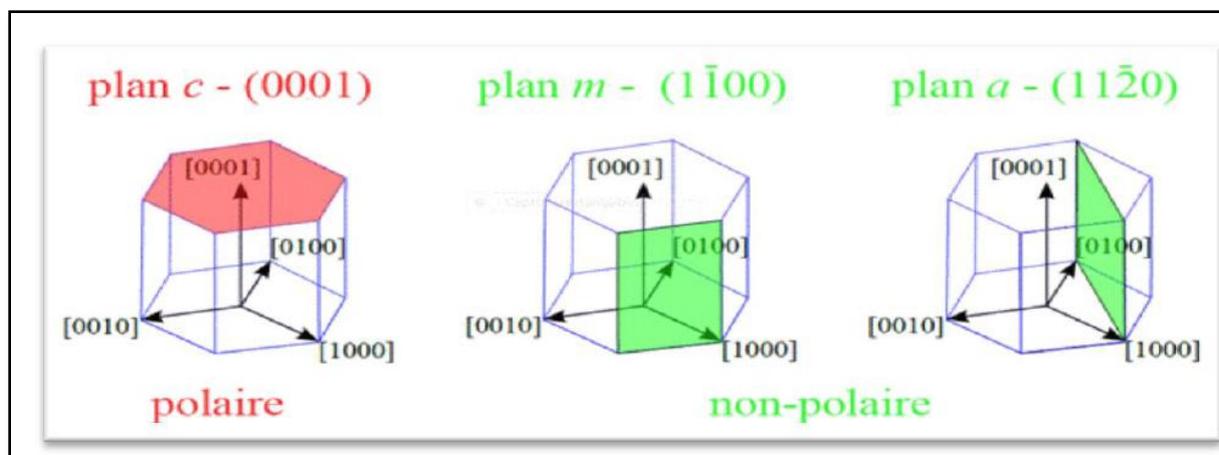


Figure I.3 : Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C (0001) est un plan polaire. Les plans M ($1\bar{1}00$) et A ($11\bar{2}0$) sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires [8].

Trois surfaces sont particulièrement importantes, les plans (0001), ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$) (voir la figure I.3). Le plan (0001), ou plan C, est le plus utilisé en croissance. Les interfaces associées à cette direction de croissance vont être polarisées, on dit que la face C est polaire. Les plans ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$), respectivement plans M et A, sont orthogonaux entre eux mais aussi avec le plan C. Dans ce cas, les effets de polarisation sont dans le plan et ne créent à priori aucune polarisation macroscopique. Ces faces sont donc désignées comme non polaires.

Le ZnO peut également cristalliser selon deux symétries cubiques, la sphalérite ou blende de zinc, et l'halite, structure de type NaCl (figure I.4). La structure blende de zinc ne peut être obtenue qu'à partir d'une croissance par hétéro-épitaxie sur substrat cubique, preuve de son caractère fortement métastable.

Chapitre I : le matériau ZnO

Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, comportant chacun un type d'atome, décalés d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille. La structure halite est elle aussi métastable et ne peut être obtenue qu'à haute pression. En effet, le caractère ionique de la liaison Zn-O va être renforcé par la réduction des paramètres du réseau. Les atomes de zinc et d'oxygène vont former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, séparés par le paramètre du réseau a . Chaque atome va dans ce cas posséder six voisins, contre quatre dans le cas du tétraèdre des symétries wurtzite et blende de zinc. Cette structure type NaCl est également importante pour une autre raison : le MgO cristallise dans cette symétrie, et les alliages de $Zn_{1-x}Mg_xO$ également lorsque la proportion en magnésium devient trop importante. Symétrie, et les alliages de $Zn_{1-x}Mg_xO$ également lorsque la proportion en magnésium devient trop importante.

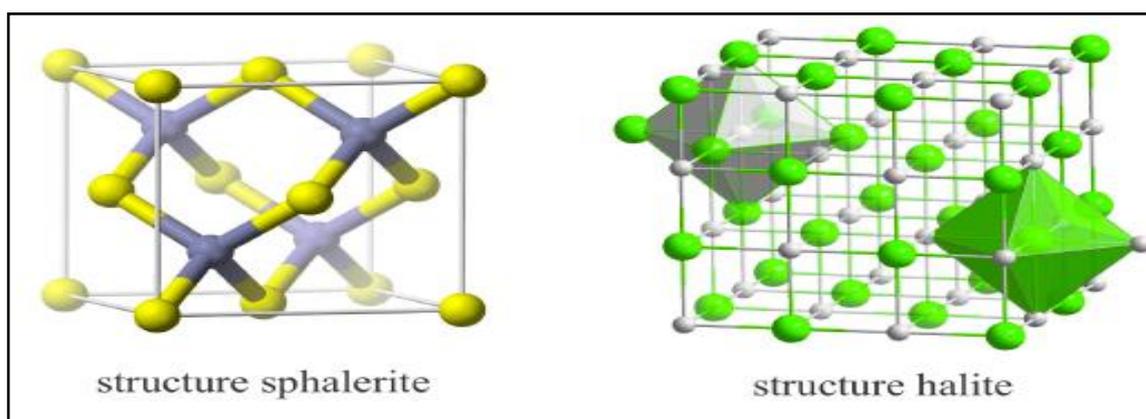


Figure I.4 : Structures cristallographiques sphalérite et halite [8].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [7], 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.

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Chapitre I : le matériau ZnO

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å Zn ²⁺ : 0,78 Å Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling)[9] O ²⁻ : 1,24 Å(Goldsmith)[10] O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon)[11]

Tableau I.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

I.3.2 Structure électronique de bande

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [12].

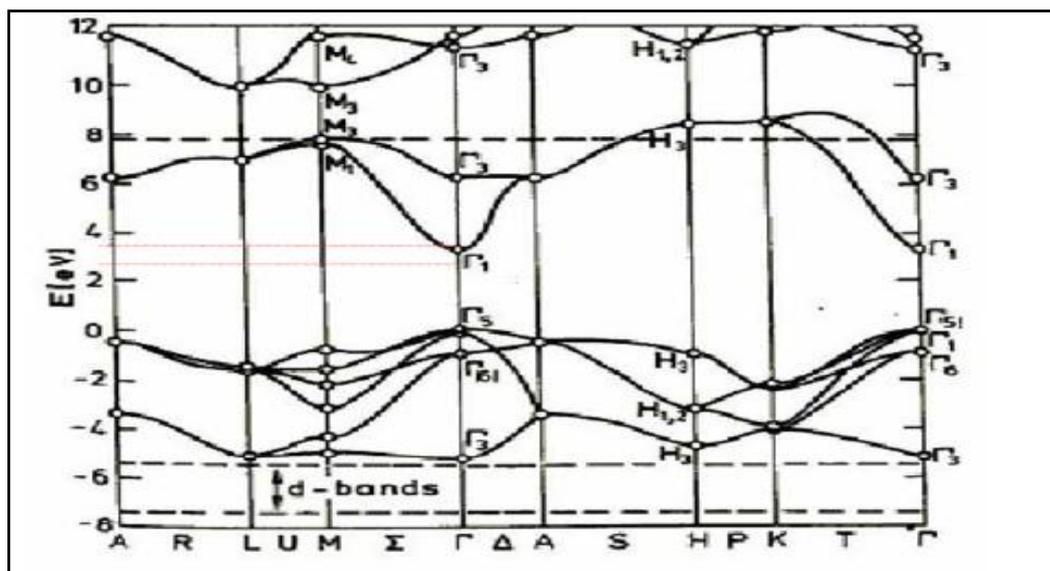


Figure I.5 : Structure de bande du ZnO [13].

I.3.3 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII-BVI qui présente un grand exciton énergie 60meV à température ambiante [14]. L'oxyde de zinc est aussi semi-conducteur dégénère de type n.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou en combinaison.

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

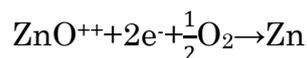
Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- ✓ Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [9].

- ✓ Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :

Chapitre I : le matériau ZnO



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [15].

I.3.4 Propriétés optiques et luminescence

L'interaction de la lumière avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques. Le tableau I.2 indique quelques propriétés optiques de ZnO.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [16]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [17] [18]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [19] [20].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel}=8.7$ $\epsilon_{\perp}=7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO [21].

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV, comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 26 meV.

L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semi-conducteurs :

ZnS (20meV), GaN (21meV), Si (14,7meV), AsGa (4,2meV), ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers [21].

I.3.5 Propriétés chimiques et catalytiques

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [22] [23].

En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions: de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [21].

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique.

Des travaux récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [24]. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavité acoustique à partir de $Zn(OH_2)$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH_2)$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [24].

I.3.6 Propriétés physiques

Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I.3 [25].

Chapitre I : le matériau ZnO

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	
a_0	0,325 nm
c_0	0,521 nm
c_0/a_0	1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g.cm ⁻³
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1-1,2 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a_0 : 6,5 10 ⁻⁶ , c_0 : 3,0 10 ⁻⁶
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,3 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	< 10 ⁶ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹

Tableau I.3 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite [25].

I.3.7 Propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement mou avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont inférieures à celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tels que GaN. La capacité thermique élevée et une conductivité thermique, une faible dilatation thermique et à haute température de fusion de ZnO sont bénéfiques pour la céramique [25].

I.3.8 Propriétés piézoélectriques

Les avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement ($000\bar{1}$) de O.

Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [26]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions.

Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal.

Parmi les semi-conducteurs liés tétraédrique, il a été établi que ZnO a la plus forte tenseur piézoélectrique, ou au moins une comparable à celle de GaN et AlN.

I.4 Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO)

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'oxyde de zinc. Aussi nous avons exposé ses différentes propriétés. C'est un semi-conducteur piézoélectrique, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60meV et un large gap direct (3,3 eV), Ce qui fait de lui un matériau et un candidat très utilisé dans différents domaines.

Chapitre II

Applications actuelles du matériau ZnO

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et optiques, électroniques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications actuelles dans le domaine de l'électronique, Photovoltaïque, et de l'optoélectronique que nous présentons dans ce chapitre.

II.1 Applications Photovoltaïques de ZnO

▪ Cellules Photovoltaïques

La cellule PV ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les cellules photovoltaïques sont constituées :

- d'une fine couche semi-conductrice.
- d'une couche anti-reflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires.
- d'une grille conductrice sur le dessus ou cathode et d'un métal conducteur sur le dessous ou anode,
- les plus récentes possèdent même une nouvelle combinaison de multicouches réfléchissants justes en dessous du semi-conducteur, permettant à la lumière de rebondir plus longtemps dans celui-ci pour améliorer le rendement [27].

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants [27]:

- absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif;
- conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteurs;
- collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons / trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN.

Principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la figure II.1

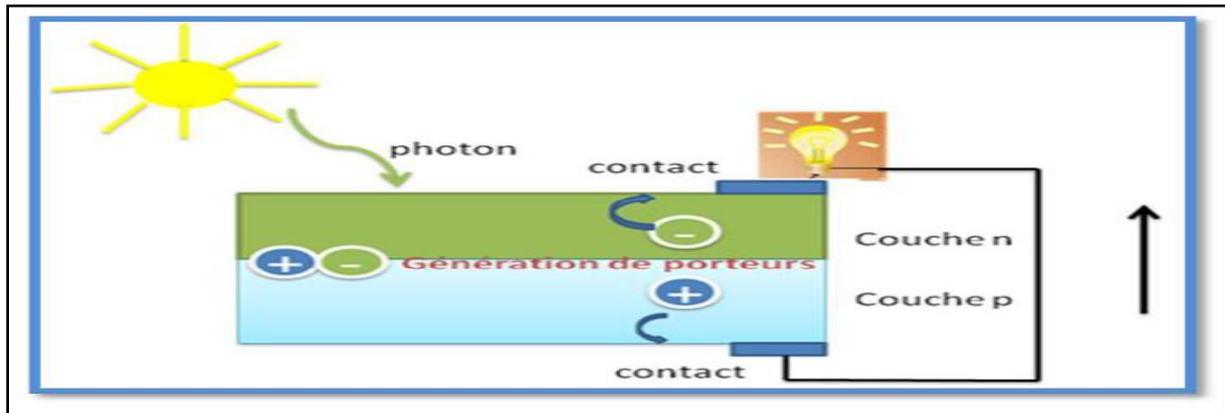


Figure II.1: Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [27].

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P et dans la zone de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.
- dans la zone de charge d'espace, les paires électrons/ trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photocourant de génération [28].

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. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

différents, soit une jonction Schottky, c'est-à-dire un contact métal-semi-conducteur [27].

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 337 nm qui est donc situé dans le proche UV. ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de fortes concentrations et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.

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 (Figure II.2).

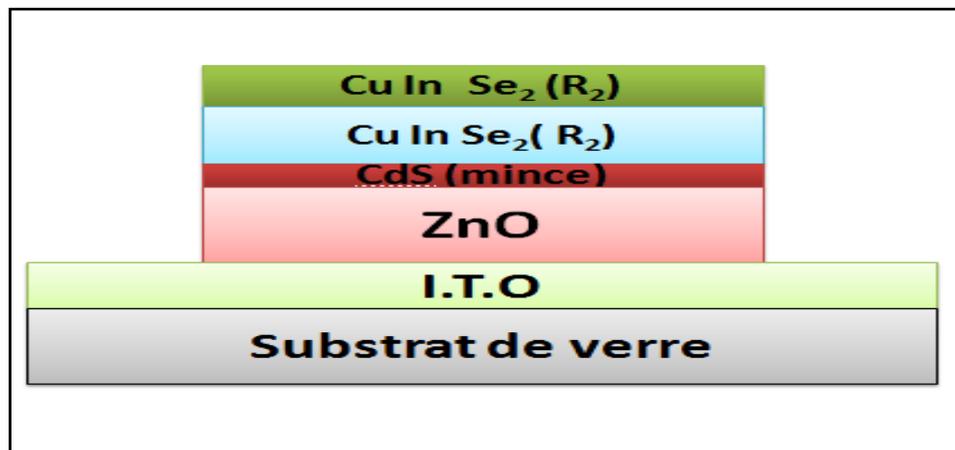


Figure II.2 : La structure de base d'une cellule solaire [29].

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant [29]:

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe_2 en deux étapes :

- Une première couche R_1 de grande résistivité formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche R_2 de faible résistivité permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type CdS/ CuInSe_2 , 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 :

- Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380nm et 520nm jusqu'au CuInSe_2 alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photo-courant comme [5]:

- les réflexions optiques.
- l'absorption optique non désirée dans la couche frontale.
- l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante.
- la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

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.

II.1.2 Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [18]. Aussi les couches minces de ZnO peuvent être utilisées pour la réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW [19].

Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. LED est une jonction de semi-conducteur p-n (voir figure II.3).

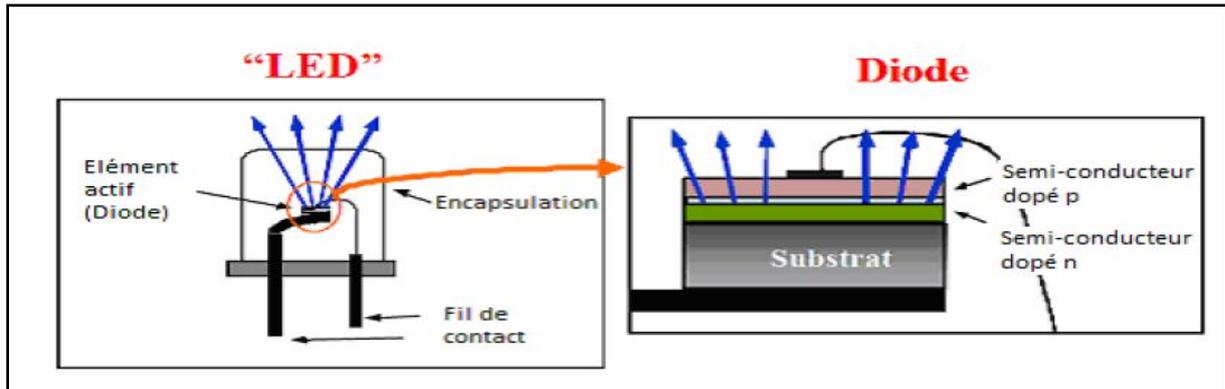


Figure II.3 : Schéma d'une LED.

Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diode électroluminescente émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV contre 21meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

Nous montrons dans la Figure II.4 une telle hétérostructure élaborée par J.Y. Lee et al [30]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

Les différents métaux servant de base à la fabrication de ces diodes lumineuses sont choisis en fonction de la couleur de la lumière à produire, L'avancement significatif était rendu sur les matériaux à gap directs pour l'électroluminescence efficace [30].

L'origine de l'émission de lumière dans la LED est la recombinaison spontanée des paires électrons/trous.

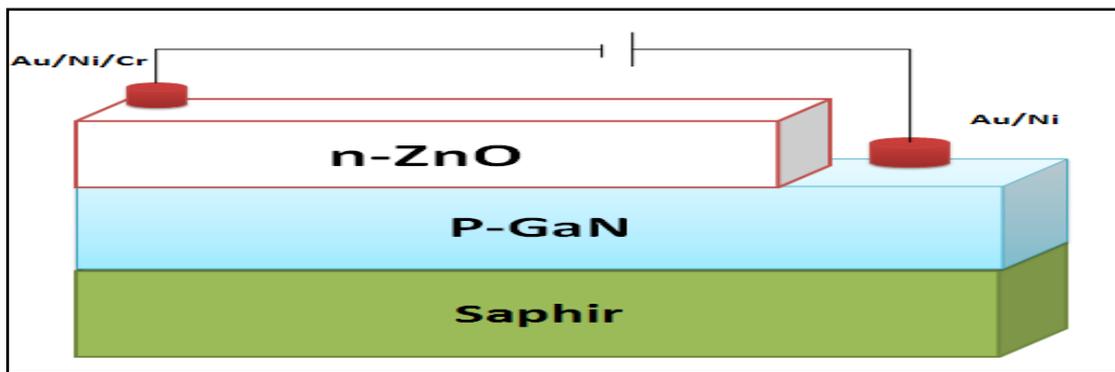


Figure II.4 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [30].

Ces résultats nous montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

II.1.3 Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires (Figure II.5). Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible [31].

Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

de la grande majorité des absorbeurs UV actuels (TiO_2 et ZnO) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [31].

Des films minces de ZnO de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [32].



Figure II.5 : Crème solaire développée par Badger®(Badger) [32].

II.1.4 Capteurs de gaz

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) par 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. 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 [33].

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible, qui, par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique (Figure II.6). Ces variations peuvent alors être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse dont il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration certains gaz en présence [33].

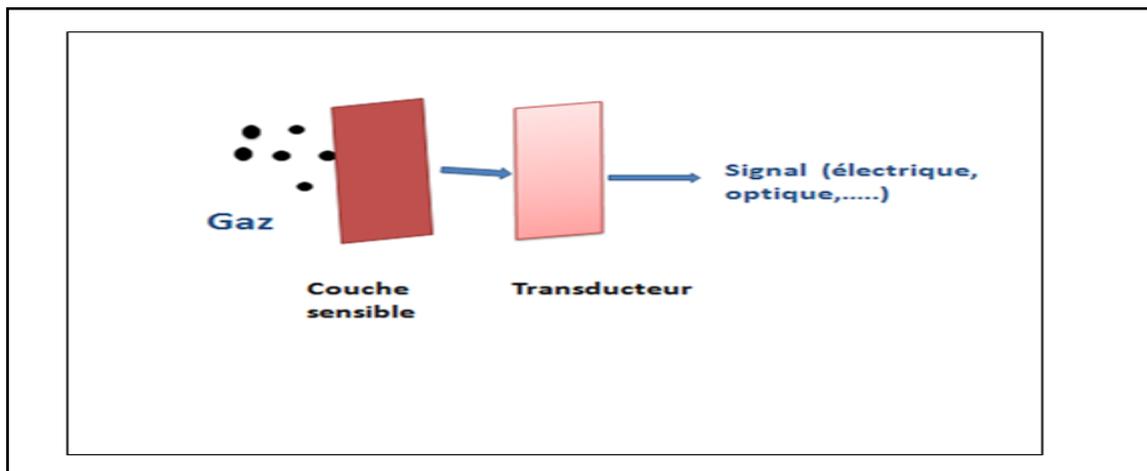


Figure II.6 : Principe d'un capteur de gaz [33].

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure II.7 présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le quotidien.

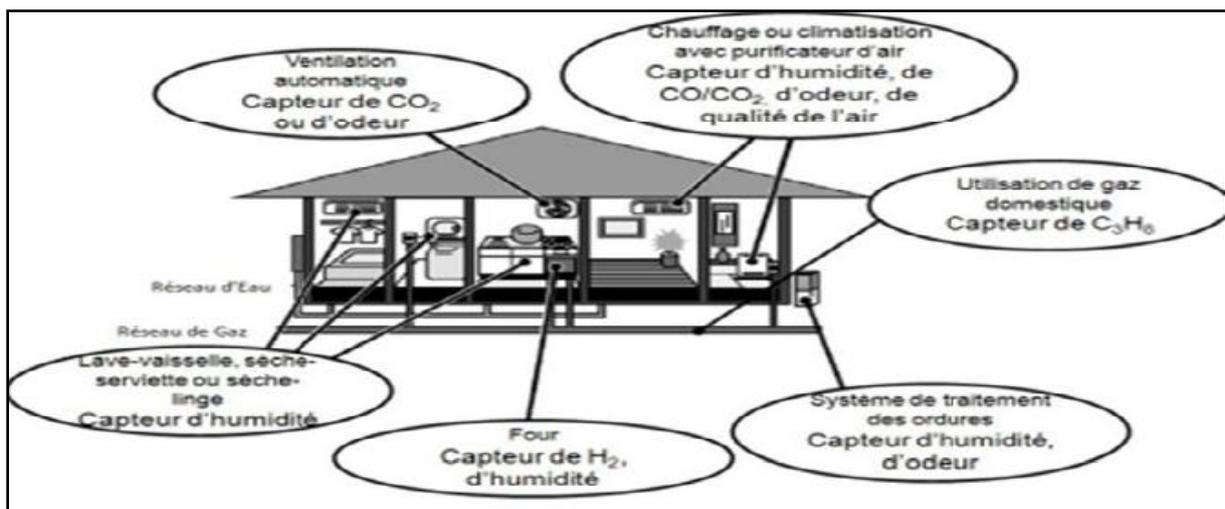


Figure II.7 : Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien [33].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂) ou du monoxyde de carbone (CO) [34].

Le schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur est rappelé sur la figure II.8 ci dessous :

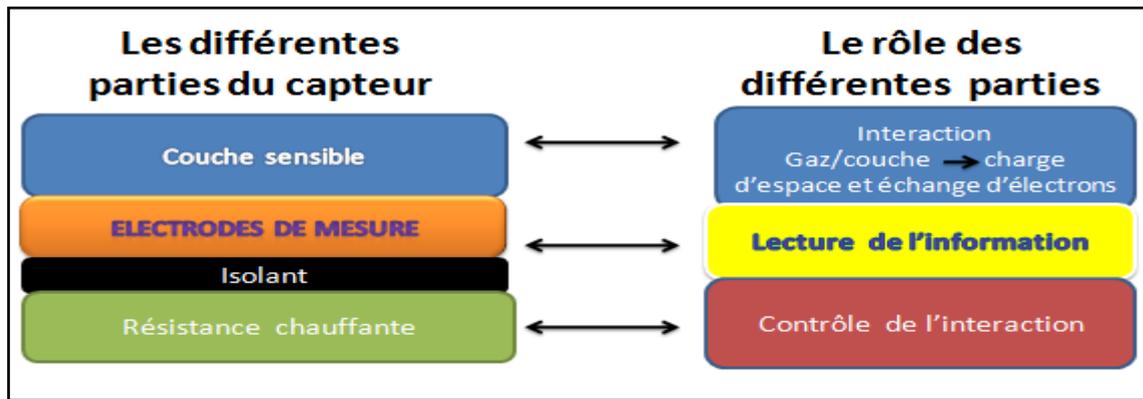


Figure II.8 : Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.

II.1.5 Photocatalyseur

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique.

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons) et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [35]:

- Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des pairs électrons lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO .

II.1.6 Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

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. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme [36].

La figure II.9 : présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO .

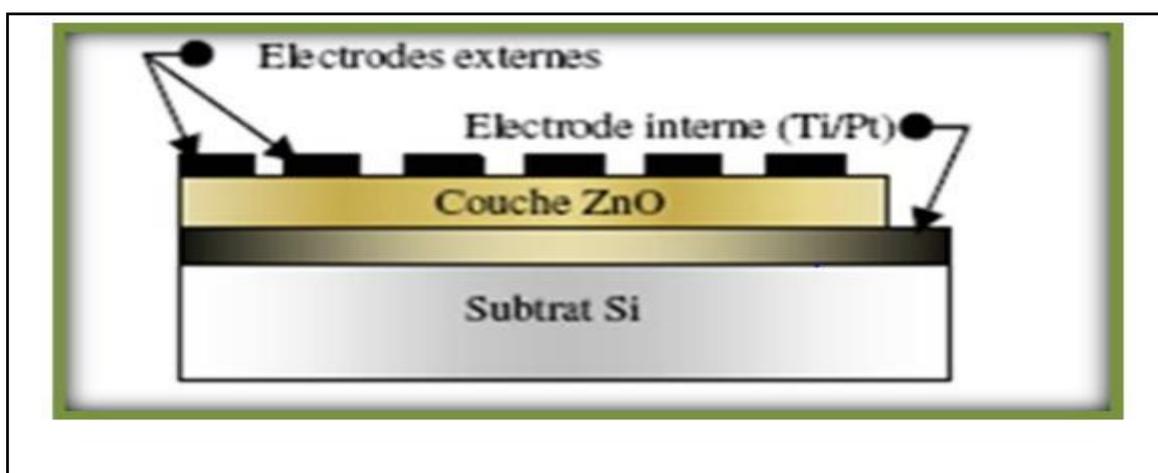


Figure II.9 : Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [36].

II.1.7 Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions.

Les varistances à base d'oxyde de zinc sont des céramiques polycristallines obtenues par frittage du ZnO mélangé avec d'autres oxydes additifs de faibles quantités.

Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. Le non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8 [37]. Les parafoudres à varistances ZnO sont actuellement les plus utilisés pour la protection des réseaux et des appareils électriques contre les surtensions.

II.1.8 Applications en spintronique [38]

La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe.

La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs.

Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 , ou le ZnO dopé Co (le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d).

Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, et basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS est le Transistor de

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

Spin à Effet de Champ, Ils ne peuvent même pas besoin jonction p-n, ce qui évite le problème de dopage de type p de ZnO.

II.1.9 Utilisation des poudres de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO ». Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques, des pigments, des aliments, ignifuges, et des pommades.

II.1.9.1 Industrie de la céramique et verre

Industrie céramique consomme une quantité importante d'oxyde de zinc, en particulier dans des compositions de glaçure et frites de céramique. La capacité thermique relativement élevée, la conductivité thermique et une grande stabilité de température de ZnO couplé avec un relativement faible coefficient d'expansion sont des propriétés souhaitables dans la production de céramiques. ZnO affecte le point de fusion et les propriétés optiques des glaçures, émaux, céramiques et formulations. L'oxyde de zinc en tant que faible dilatation, de flux secondaire améliore l'élasticité de glaces en réduisant la variation de la viscosité en fonction de la température et permet d'éviter les craquelures et des frissons. En substituant ZnO et BaO de PbO, la capacité thermique est réduite et la conductivité thermique est augmentée. Zinc en petites quantités améliore le développement de surfaces brillantes. Cependant, dans des quantités modérées à élevées, il produit des surfaces mates et cristallines [39]. En ce qui concerne la couleur.

En raison de son indice de réfraction élevé, l'oxyde de zinc est un matériau brut idéal pour la fabrication de verre optique.

II.1.9.2 Médecine

L'oxyde de zinc en mélange avec environ 0,5% d'oxyde de fer est appelée calamine et est utilisé dans la lotion de calamine. Deux minéraux, zincite et hémimorphite, ont été historiquement appelé calamine. En cas de mélange avec l'eugénol, un ligand, oxyde de zinc eugénol est formé, qui a des applications en tant que restauratrice et prothétique en dentisterie.

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

Reflétant les propriétés de base de ZnO, de fines particules d'oxyde ont des propriétés antibactériennes et désodorisantes et pour cette raison sont ajoutés en matériaux, y compris le tissu de coton, le caoutchouc, les produits d'hygiène buccale, et l'emballage alimentaire. Action antibactérienne accrue de particules fines par rapport à la matière en vrac n'est pas exclusive et de ZnO est observée pour d'autres matériaux, tels que l'argent. Cette propriété est due à l'augmentation de la surface des fines particules [39].

L'oxyde de zinc est largement utilisé pour traiter une variété d'autres affections de la peau, dans des produits tels que la poudre de bébé et des crèmes protectrices pour traiter érythème fessier, crème de calamine, shampooings anti-pelliculaires, et pommades antiseptiques. L'oxyde de zinc peut être utilisé dans des pommades, des crèmes, des lotions et pour se protéger contre les coups de soleil et d'autres lésions cutanées provoquées par la lumière ultraviolette. Lorsqu'il est utilisé comme ingrédient dans la crème solaire.

L'oxyde de zinc et l'autre écran solaire physique la plus courante, le dioxyde de titane, sont considérés comme non irritante, non allergène et non comédogènes. Le zinc à partir d'oxyde de zinc est toutefois légèrement absorbé par la peau.

II.1.9.3 Pigment

L'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment.

Blanc de zinc est utilisé en tant que pigment dans les peintures et est plus opaque que le lithopone, mais moins opaque que le dioxyde de titane. Il est également utilisé dans les revêtements pour papier. Blanc chinois est une qualité spéciale de blanc de zinc utilisé dans les pigments d'artistes. C'est aussi un ingrédient principal de maquillage minéral.

II.1.9.4 Coatings

Peinture contenant de la poudre d'oxyde de zinc ont longtemps été utilisés comme revêtements anti-corrosion pour les métaux. Ils sont particulièrement efficaces pour le fer galvanisé. Le fer est difficile à protéger, car sa réactivité avec les revêtements organiques conduit à la fragilité. Les peintures d'oxyde de zinc

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

conservent leur flexibilité et l'adhérence sur ces surfaces pendant de nombreuses années.

ZnO de type n fortement dopé avec Al, Ga ou In est transparent et conducteur. ZnO: Al revêtements est utilisé pour les économies d'énergie ou de chaleur en protégeant les fenêtres. Le revêtement permet la partie visible du spectre, mais soit reflète le rayonnement infrarouge dans la pièce ou ne laisse pas le rayonnement IR dans la pièce, selon le côté de la fenêtre au revêtement [39].

II.1.9.5 Fabrication de caoutchouc

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. L'oxyde de zinc avec de l'acide stéarique est utilisé dans la vulcanisation de l'additif de caoutchouc [39].

L'oxyde de zinc aide à protéger les caoutchoucs et les plastiques contre les effets dommageables des rayons UV et les champignons.

II.1.9.6 Additif alimentaire et engrais agricoles

L'oxyde de zinc est ajouté à de nombreux produits alimentaires, y compris les céréales pour petit déjeuner. Les aliments pour animaux contiennent de l'oxyde de zinc, un micronutriment essentiel qui favorise la bonne croissance des animaux.

L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des engrais. Il a été démontré que les suppléments de zinc augmentent le rendement des cultures et jouent un rôle dans l'activation des enzymes de croissance des plantes.

II.1.9.7 La prévention de la corrosion dans les réacteurs nucléaires

L'oxyde de zinc appauvri en isotope de zinc avec la masse atomique 64 est utilisé dans la prévention de la corrosion dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée. L'épuisement est nécessaire, parce que Zn est transformé en Zn radioactif sous irradiation par les neutrons des réacteurs [39].

II.1.9.8 Reformage du méthane

L'oxyde de zinc est utilisé en tant qu'étape de prétraitement pour éliminer le sulfure d'hydrogène à partir de gaz naturel suivant l'hydrogénation de tout

Chapitre II: Applications actuelles du matériau ZnO

composé avant un reformeur de méthane de soufre, qui peuvent empoisonner le catalyseur. A des températures comprises entre environ 230 à 430°C, H₂S est converti en eau par la réaction suivante [39]:

Le sulfure de zinc est remplacé par l'oxyde de zinc frais lorsque l'oxyde de zinc a été consommé.

II.1.9.9 Spécialités chimiques

L'oxyde de zinc entre dans la fabrication de matériaux anticorrosion comme le chromate de zinc et d'additive antiusure comme les dithiophosphates de zinc qui sont utilisés par l'industrie des lubrifiants.

L'oxyde de zinc peut être dissout dans de l'acide phosphorique, mélange utilisé par l'industrie des revêtements et des apprêts à métal. Il peut aussi être dissout dans de l'acide sulfurique pour créer le sulfate de zinc utilisé par l'industrie de la galvanoplastie [39].

II.1.9.10 Filtres de cigarettes

L'oxyde de zinc est un constituant des filtres de cigarettes. Un filtre constitué par le charbon imprégné d'oxyde de zinc et l'oxyde de fer enlève des quantités significatives de H₂S HCN et de la fumée de tabac, sans affecter le goût.

Conclusion

Les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO, citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications. Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales applications de ce matériau.

Chapitre III

Dopage du matériau

ZnO

Dans ce chapitre nous nous intéressons au dopage de ZnO ainsi qu'aux différentes techniques de son dépôt. Nous distinguons deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de ZnO : les méthodes physiques PVD, telle que la pulvérisation ou l'évaporation et les méthodes chimiques notamment la CVD (Chemical Vapor Deposition). Nous allons aussi présenter de différentes couches minces dopées par différents matériaux tels que Mg, Ga, Al, In....

III.1 Dopage d'un semi-conducteur

III.1.1 Conduction semi-conducteur

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [40].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie.

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. Il ya deux type de semi-conducteur :

- Un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence.
- Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

III.1.2 Dopage de type n et de type p

Il existe deux types de dopage :

Dopage de type n

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque (ex: silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (introduit des impuretés de la colonne V). Ces derniers possèdent 5 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé.

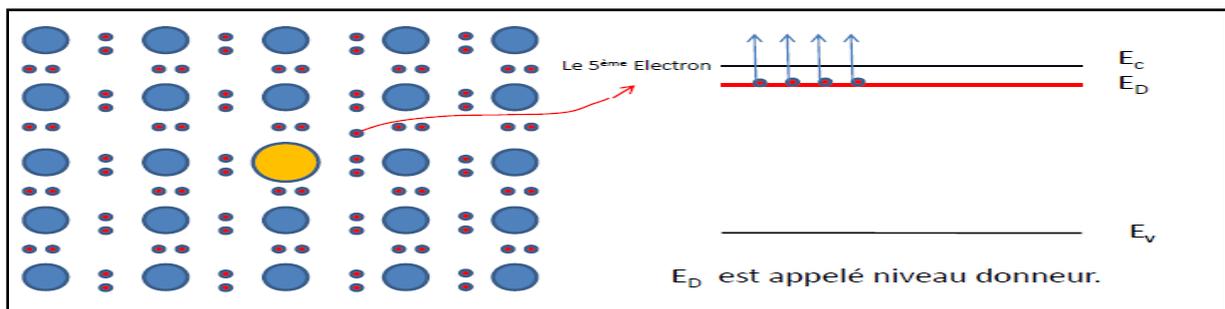


Figure III.1 : Dopage de type n

Le 5ème électron étant facilement libérable, il suffit de lui fournir une très faible énergie pour le libérer. Il occupait donc, avant sa libération, un niveau d'énergie très proche de la liberté c'est-à-dire de la bande conduction. Le niveau qu'il occupait avant d'être libéré est donc situé dans la BI et très proche de E_c . A la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est-à-dire, ont libéré leur 5ème électron.

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.

Dopage de type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés de la colonne III de la classification périodique. Ces derniers possèdent 3 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé.

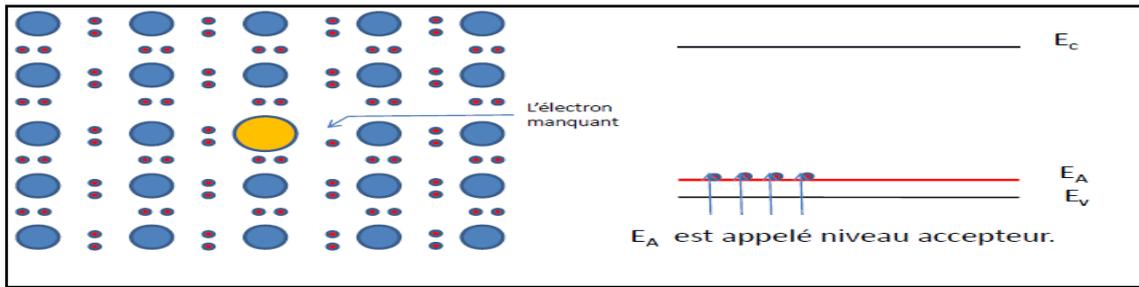


Figure III.2 : Dopage de type p

Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. Le niveau occupé sera donc proche d' E_V .

A la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est-à-dire, ont capté un 4ème électron. Dans Semi-conducteurs de type P : Les trous sont dits majoritaires et les électrons minoritaires.

III.1.3 Modification de la structure en bandes d'énergie

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence [41].

Lors d'un dopage n (Figure III.3a), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Lors d'un dopage p (Figure III.3b), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

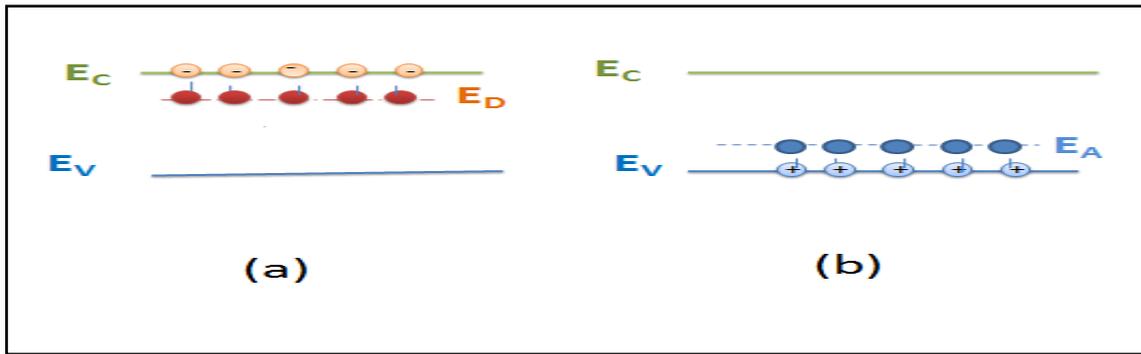


Figure III.3 : Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.

III.2 Les différentes techniques de dépôt de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur.

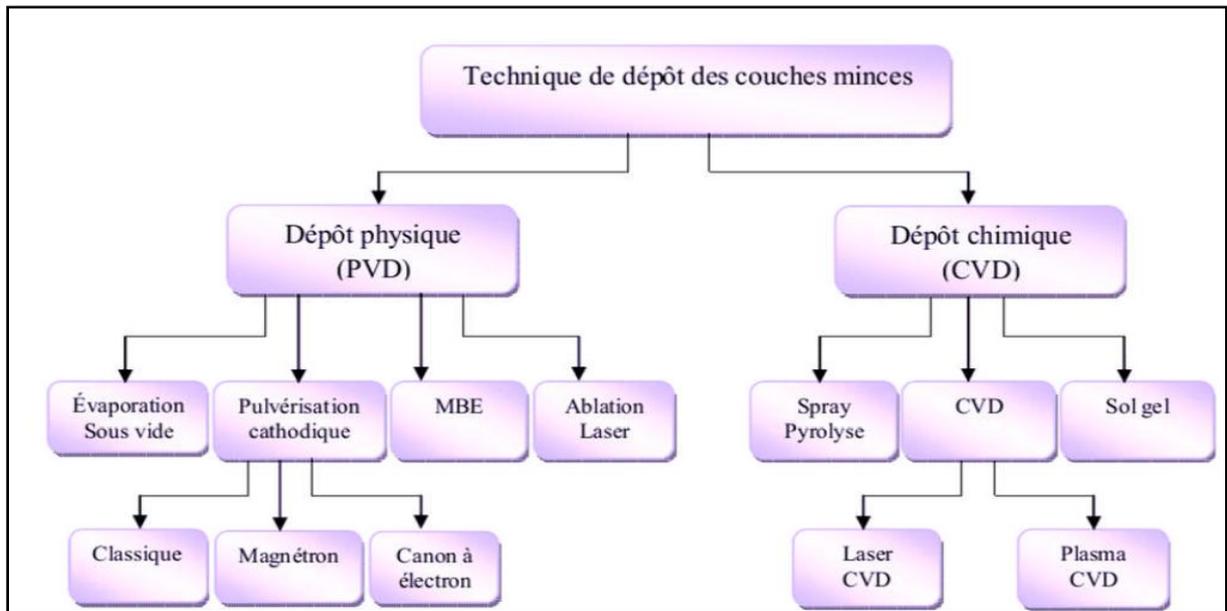


Figure III.4 : Techniques de dépôt des couches minces [42].

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince (de quelques nanomètres à environ 10 micromètres d'épaisseur), réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel, cette technologie fait appel à trois composantes :

Une source: Il s'agit de l'endroit où le matériau à déposer est concentré : creuset, plaque métallique, bouteille de gaz, ...C'est le siège de la vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Phénomène physique de base : la dispersion de cet élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

Un substrat: Il s'agit de la pièce à revêtir. C'est ici qu'intervient le phénomène de condensation : la matière issue de la source, pure ou recombinaison, vient s'y fixer pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

Un milieu: il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le siège de réaction chimique intervenante entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

III.2.1 Méthodes chimiques

III.2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (Figure III.5). La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser [19].

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue:

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).
- Le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD).
- Le CVD à basse pression (LP-CVD).

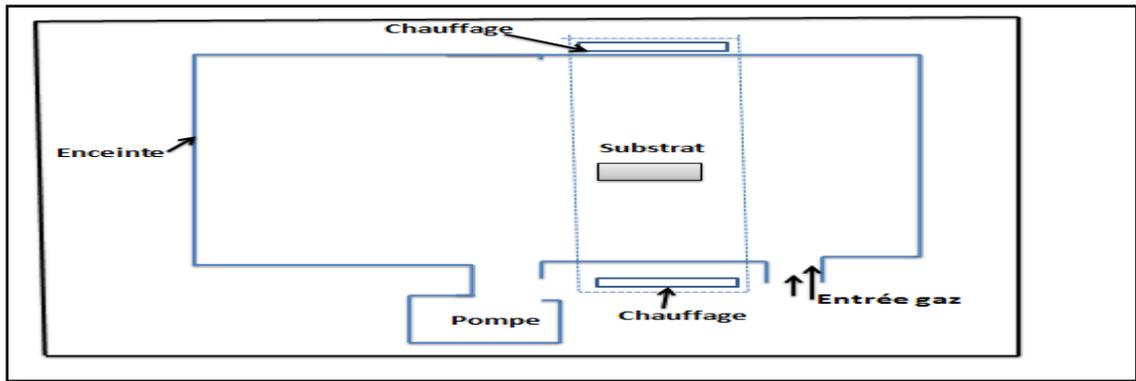


Figure III.5 : Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur.

Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- chauffage par induction haute fréquence (HF) ;
- chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

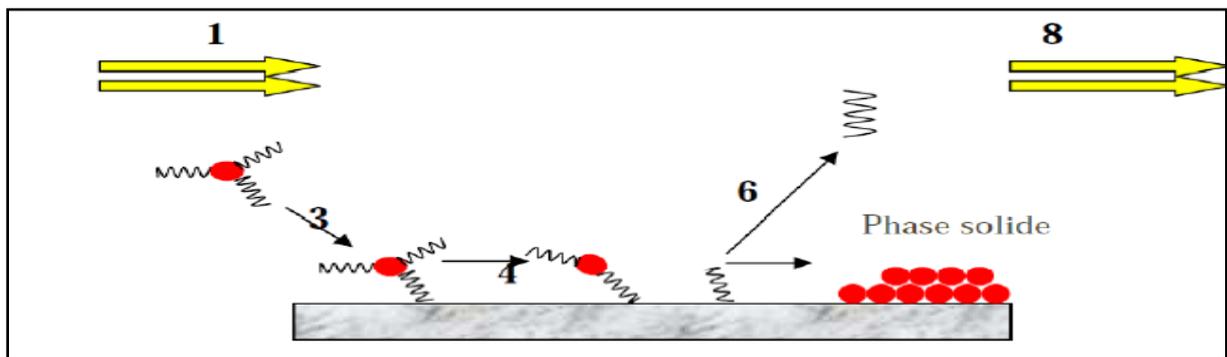


Figure III.6 : Principales étapes du dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

1. transport des réactifs à proximité du substrat ;
2. diffusion des réactifs vers la surface du substrat ;
3. adsorption des réactifs sur la surface ;

4. réaction chimique sur la surface ;
5. migration sur la surface pour former des germes stables ;
6. désorption des produits de réaction ;
7. diffusion des produits volatils loin de la surface ;
8. transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.
 - **Avantages et inconvénients du dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**
 - a. **Avantages**
 - Technique relativement facile à mettre en œuvre.
 - Grande vitesse de dépôt.
 - Contrôle de la stoechiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts.
 - b. **Inconvénients**
 - Le substrat doit être chauffé.
 - La CVD (sous basse pression) est relativement une technique de dépôt onéreuse.
 - Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante.

III.2.1.2 La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant :

Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution [42].

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

dip-coating, appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôler. La figure III.7 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

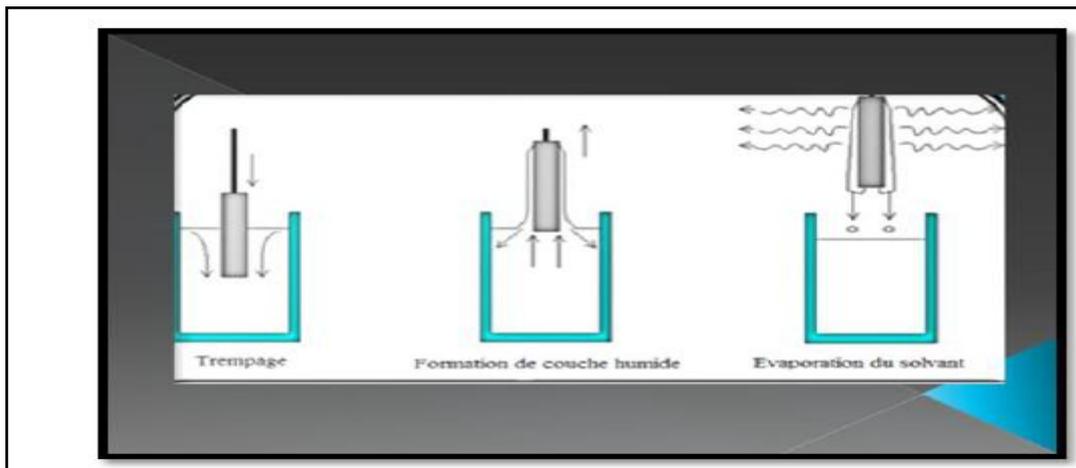


Figure III.7 : Etapes de dépôt par dip- coating [43].

Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

Le spin-coating

Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se répartissent de façon uniforme sur la surface du substrat grâce à l'application d'une rotation. Lorsque la vitesse de rotation devient constante l'excès de liquide est éjecté et la couche déposée devient homogène (voir figure III.8).

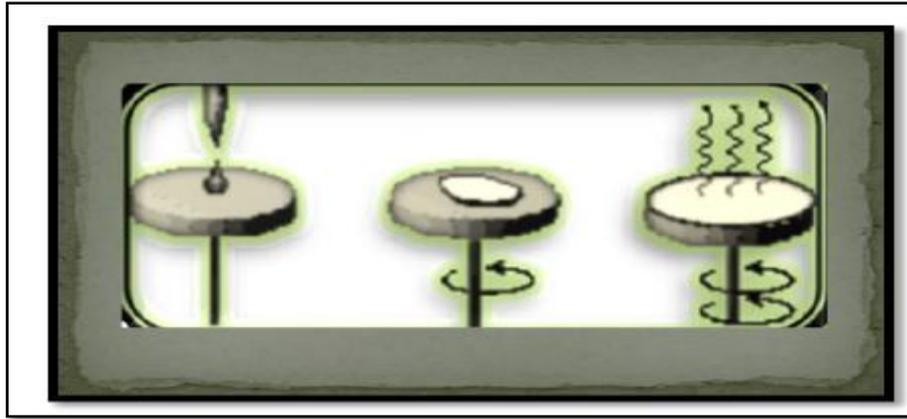


Figure III.8 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating [43].

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des couches de ZnO intrinsèque ou dopé en utilisant des solvants tels que méthoxyéthanol ou éthanol / propanol.

▪ **Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.**

Les avantages du procédé sol-gel

- une température de synthèse basse.
- le contrôle de la taille des particules.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

Les inconvénients du procédé sol-gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.

III.3.1.3 Technique de spray pyrolyse

Le Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications en dans les cellules photovoltaïques.

Principe de la technique [44]

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

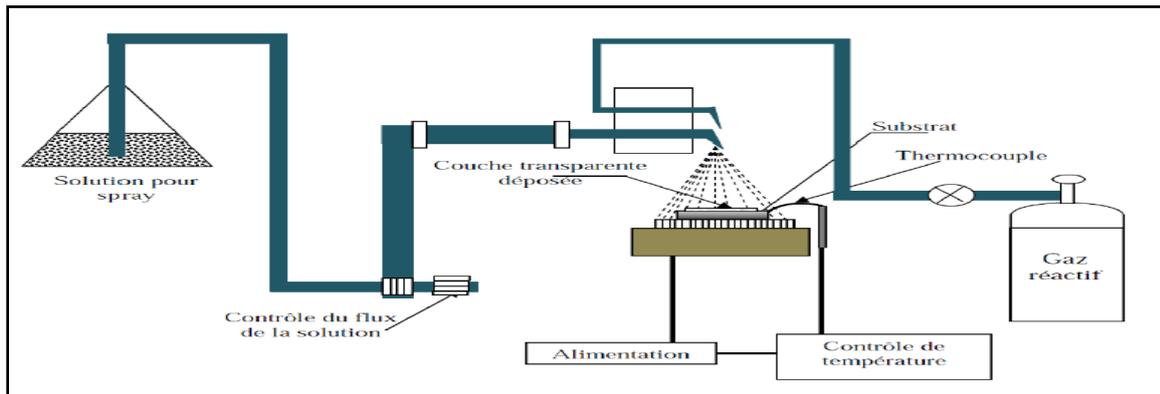


Figure III.9 : Dispositif du technique spray pyrolyse [45].

Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

Sur le tableau (III.1) on a donné les différents matériaux de départ ainsi que les solvants les plus utilisés pour le dépôt des couches minces de ZnO par spray. Pour le dépôt des couches minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc, une petite quantité de l'acide acétique est rajoutée à la solution obtenue. Son rôle est d'empêcher la formation du complexe $\text{Zn}(\text{OH})$ ce qui garantie que les acétates de zinc sont les espèces les plus dominantes dans la solution [45] [46].

Pour le dopage des couches déposées, on rajoute dans la solution l'élément dopant sous forme de chlorures tel qu' AlCl_3 pour le dopage à l'aluminium [47], d'acétates ou d'acétylacétonate tel qu'acétylacétonate d'indium pour le dopage à l'indium.

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Pour le dopage au fluore on rajoute une quantité appropriée de HF ou NH_4F dans la solution [46] [48].

Matériau de départ	Solvants	Eléments dopants
Acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CHCOO}_2)$	Eau désionisée, méthanol et l'acide acétique	HF, NH_4F [48,49].
Acétate de zinc dihydraté	Méthanol $C=0.2\text{mol.l}^{-1}$ et acétylacétonate $C=0.3\text{mol.l}^{-1}$	Acétylacétonate d'indium, Chlorure de lithium, Chlorure de nickel [50,51].
Acétyl acétonate de zinc	Eau désionisée, acide acétique, éthanol	nitrate d'indium [52,53].

Tableau III.1 : précurseurs utilisés pour le dépôt en couches minces de ZnO par spray [45].

▪ Avantages et inconvénients de la technique

a- Avantages

Cette technique revient aux nombreux avantages qu'elle apporte et qui sont :

- Possibilité de déposer un large choix de matériaux;
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray;
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé;
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique;

b- Inconvénients

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt.

III.3.2 Méthodes physiques

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

III.3.2.1 Dépôt par évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (voir la figure III.10). Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, à l'aide d'un laser.

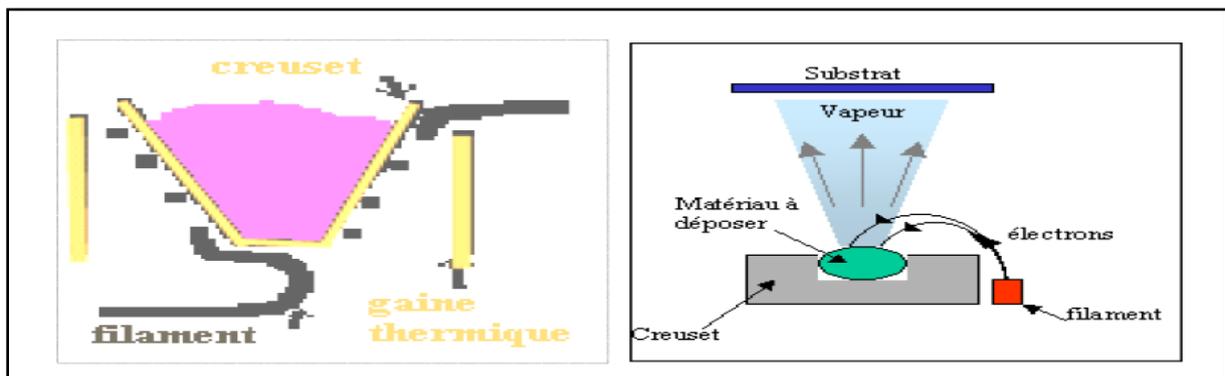


Figure III.10 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [54].

Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. Le schéma de principe est présenté sur la figure III.9.

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil [54].

Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage.

Des parois induites par l'échauffement ou le bombardement des électrons.

La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

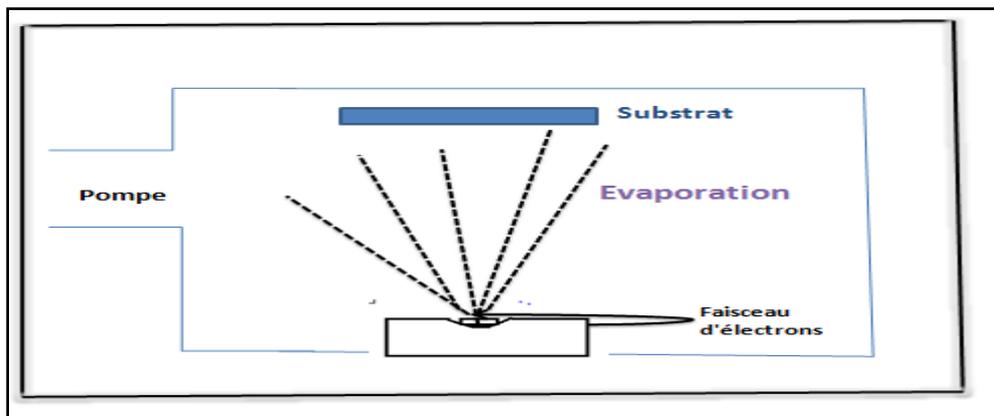


Figure III.11 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

Des couches minces de ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par évaporation.

III.3.2.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est basée sur le bombardement par des ions gazeux d'une cible dont les atomes sont arrachés et projetés sur les substrats qui sont sur leur parcours.

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Dans cette méthode (Figure III.12), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie [19].

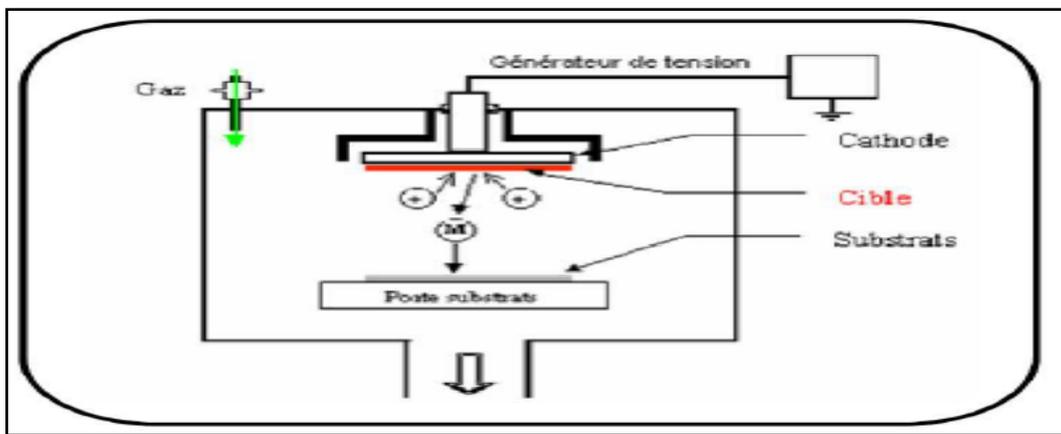


Figure III.12 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [53] [19].

En pulvérisation cathodique, on distingue deux types : la pulvérisation dite simple et la pulvérisation réactive. Dans le premier type l'atmosphère de la décharge est neutre : on crée un vide de l'ordre de 10^{-6} torrs puis on introduit un gaz d'argon pour créer le plasma. Dans le second cas on introduit, en plus de l'argon, un certain pourcentage d'un gaz réactif (O_2 par exemple). Dans ces deux types de pulvérisation, la cible peut être un corps simple ou composé.

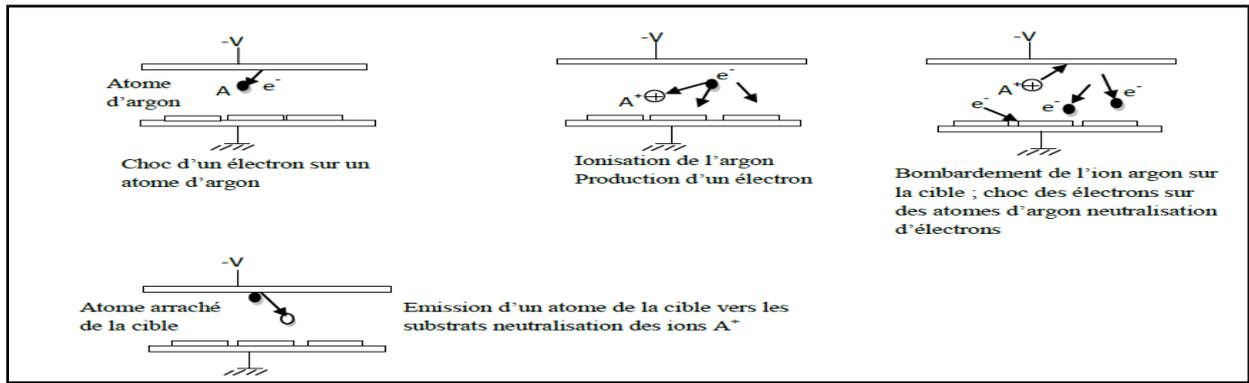


Figure III.13 : Principe du processus de dépôt par pulvérisation cathodique [53].

Dans le cas particulier de la formation du ZnO, on utilise une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO.

L'intérêt de l'emploi d'une tension négative réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant.

▪ Les Avantages et Les inconvénients de la pulvérisation cathodique

a. Avantage

- Simplicité de sa mise en œuvre.
- Elle permet le dépôt de tout type de matériau solide.

b. Inconvénients

La vitesse de dépôt par cette technique est relativement faible par rapport à l'évaporation.

- Elle ne permet pas le dépôt des matériaux organiques qui sont moins stables en température et notamment les polymères à cause de leurs longues chaînes moléculaires.
- le coût trop élevé de l'installation.

III.3.2.3 L'ablation laser pulse

Parmi les techniques de dépôts qui ont émergé ces dix dernières années on cite l'ablation laser (Pulsed Laser Déposition: PLD) qui offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles. Elle est aujourd'hui utilisée

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

pour élaborer une très grande variété de matériaux à base d'oxydes pour l'électronique, l'ablation laser offre la possibilité d'optimiser les microstructures d'un matériau donné et, ainsi, produire des matériaux avec des propriétés macroscopiques (optique, mécaniques, etc.) uniques. On a utilisé cette technique dans le but d'élaborer des couches minces de ZnO non dopé et dopé. par exemple pour dopé ZnO par Al les produits utilisés sont deux poudres d'oxydes ZnO et Al_2O_3 [53].

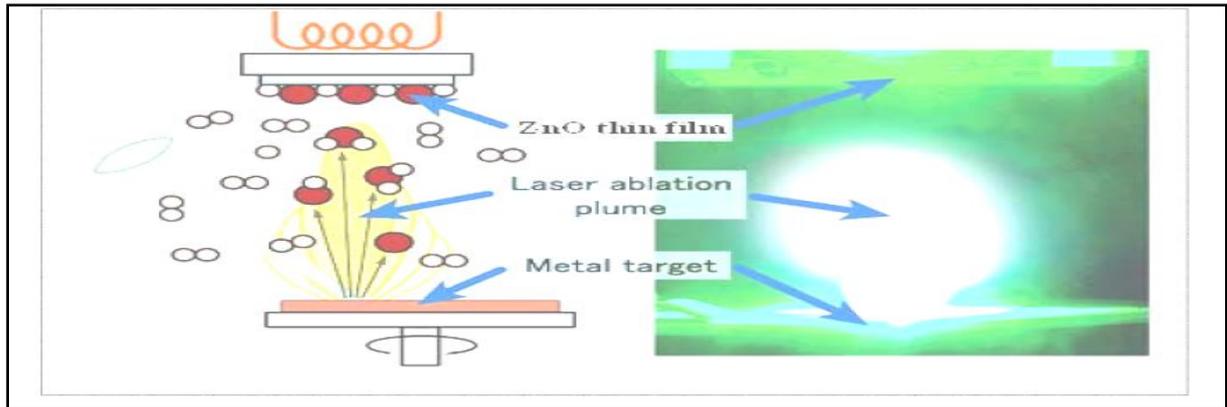


Figure III.14 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [53].

▪ Principe

Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné par un faisceau laser pulsé focalisé. Au-dessus du seuil d'ablation, des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voir des centaines de mégawatts. Le plasma, qu'on appelle en général le panache (en anglais plume), est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau. La température de cristallisation d'une couche mince peut être considérablement réduite par rapport à celle du matériau massif. Le principe de fonctionnement de la technique PLD est représenté sur la figure III.15.

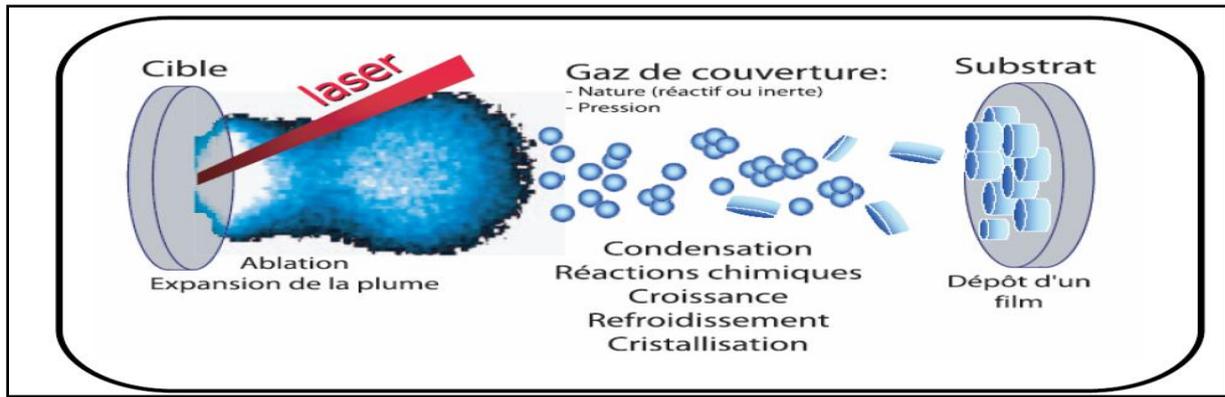


Figure III.15 : Schéma de principe de la technique PLD [50].

▪ **Avantages et inconvénients de la technique PLD.**

a. Avantages

- Réduction des risques de contamination des échantillons,
- Confinement de l'ablation sur une très petite surface.

b. Inconvénients

- Fractionnement: enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatiles.
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre [50].

III.3.2.4 Epitaxie par jet moléculaire [50]

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ 1nm par minute (voir la figure III.16).

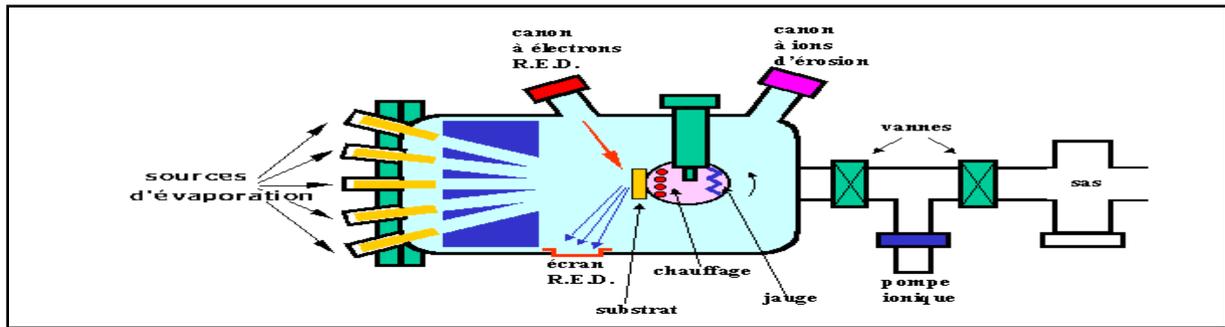


Figure III.16 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE [50].

Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage (Figure III.17). Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

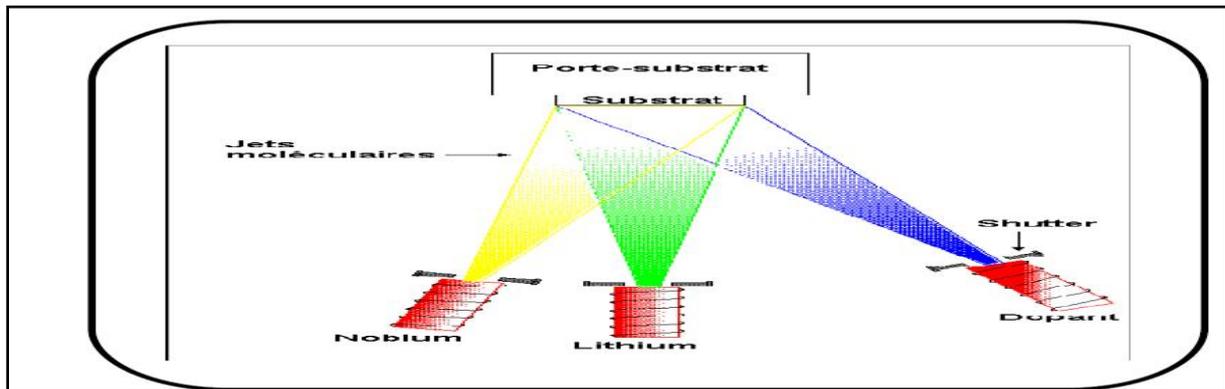


Figure III.17 : Schéma de la méthode de dépôt par EJT [50].

III.3 Les techniques de dopage

III.3.1 Dopage par implantation ionique

Le dopage par implantation ionique consiste à accélérer des impuretés ionisées avec un champ électrique, afin de leur conférer l'énergie nécessaire pour rentrer dans le matériau à doper. Cette méthode permet d'utiliser une grande variété d'éléments dopants. Le faisceau mono-énergétique et la chambre sous vide rendent possible une grande reproductibilité et des dopages localisés, les atomes dopants sont en général : B, P, In, etc.

Les énergies des atomes conises peuvent être dans la gamme 3 keV à 500 eV. En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

l'énergie d'accélération la profondeur moyenne de pénétration peut aller de 100°Å a 1mm [54].

L'implanteur est en pratique un accélérateur d'ions. Il est composé des parties suivantes visibles sur la figure III.18.

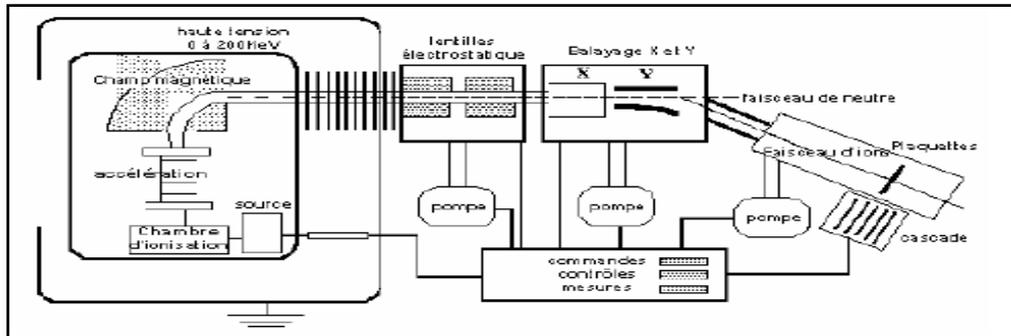


Figure III.18: Schéma simplifié d'un implantateur ionique d'énergie d'accélération maximale de 200keV [54].

Intérêt de cette technique

- Elle permet un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant.
- L'implantation se réalise à basse température.
- Notons que ce procédé s'effectue sous vide et donc en atmosphère sèche.

Inconvénients

- Le bombardement d'un monocristal par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée.
- Il y a donc nécessité de restituer la cristallinité du matériau ; ceci est réalisé par un recuit thermique.
- Notons que ce recuit peut aussi permettre l'activation du dopant implanté (passage en site substitutionnel).

III.3.2 Dopage par Diffusion thermique

La technique de diffusion thermique a longtemps été la seule méthode utilisée des dopages localisée elle consiste à faire diffuser à partir de la surface un dopant amené dans une phase vapeur, la distribution en impureté obtenue est différente de celle obtenue par implantation ionique, la concentration en impuretés diminue régulièrement à partir de la surface.

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

A température ambiante le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, il faudra chauffer le matériau à des températures voisines de 1000°C [54].

Le dopant peut être obtenu à partir :

- d'une source solide : l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime. Exemple : P_2O_5 (dopage N du Silicium).
- d'une source liquide : le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide. Exemple : $POCl_3$ (dopage N du Silicium).
- d'une source gazeuse : le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four. Exemples : PH_3 (dopage N du Silicium), B_2H_6 (dopage P du Silicium), AsH_3 (dopage N du Silicium).

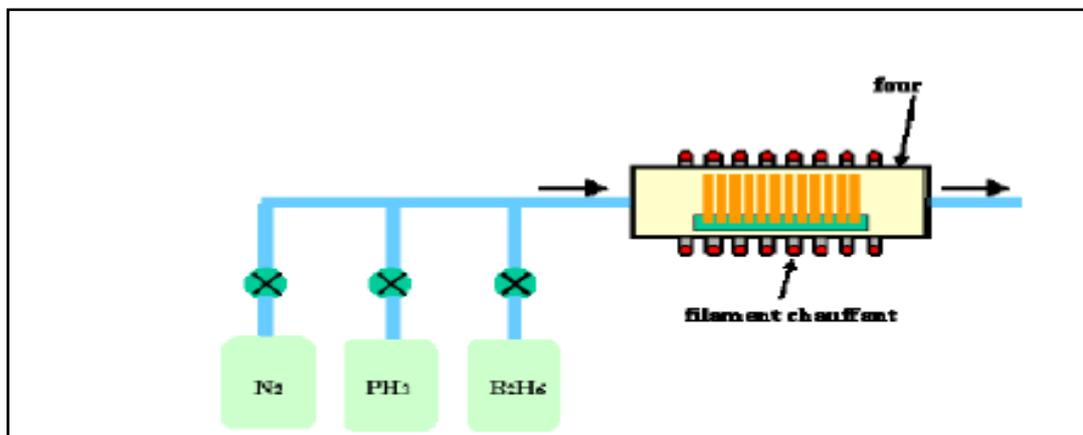


Figure III.19 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote [54].

III.3.3 Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à excimère induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de 10^{-8} s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques.

III.3.4 Dopage par L'épitaxie

L'épitaxie est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal. La technique va donc consister à utiliser le substrat comme germe cristallin de croissance et à faire croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche. La couche épitaxiée peut être dopée ou non dopée. Il existe plusieurs techniques d'épitaxie

- l'épitaxie par jet moléculaire.
- l'épitaxie en phase liquide.
- l'épitaxie en phase vapeur .

III.4 Les dopants du ZnO

III.4.1 Dopage n du ZnO

1. **Groupe III:** Al, Ga , In
 - En substitution sur les sites Zn.
 - Conductivité élevée.
2. **Groupe VII:** Cl, I.
 - En substitution sur les sites O.

III.4.2 Dopage p du ZnO

1. **Groupe I:** Li, Na, K, Cu, Ag.
 - Lacunes des sites Zn.
2. **Groupe V:** N, P, As.

Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).

L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

- N_2 , N_2O , NO , NH_3 , Zn_3N_2 .

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semi conducteur de type n.

Type ZnO :

- Zn en site O.
- Lacune O.
- Présence de H.

III.5 Etude des différentes couches minces de ZnO dopé

III.5.1 Couches minces de ZnO dopé au Magnésium (Mg)

Le dopage de ZnO par l'élément Mg pour l'obtention de l'alliage ternaire Zn MgO. Ce nouveau matériau qui présente une plus large bande interdite que ZnO a reçu une grande attention en raison de ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques en ultraviolet. Ces nouvelles couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont émergé comme l'un des composés importants des semi-conducteurs en raison de la forte énergie de liaison.

Les films minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ de diverses compositions ont été déposés sur substrats de verre par la technique de pulvérisation ultrasonique (USP).

Les films ont été préparés à partir d'une solution contenant 2.2g de Zn $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (pureté 99.9%); différentes quantités d'acétate de Magnésium dihydraté $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; 50ml H_2O (désionisée); 40ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%), et 60 ml d'éthanol (C_2H_5OH) (pureté 99.5%). Quelques gouttes d'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées à la solution de départ pour empêcher la formation d'hydroxydes.

Les substrats ont été d'abord dégraissés dans un bain de trichloréthylène; rincer à l'eau distillée ; puis à l'acétone pendant 10 min; rinçage à l'eau distillée; lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason et enfin le séchage [55].

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Les divers paramètres tels que la distance entre le bec de pulvérisation et le substrat, la vitesse de dépôt, la température de dépôt ont été optimisées pour obtenir des films de bonne qualité.

Les dépôts ont été obtenus à l'air libre et réalisés sur des substrats en verre sodocalcique (couvre-objets pour microscope) de dimensions :

Longueur \times largeur \times épaisseur : $30 \times 12 \times 1.2\text{mm}^3$ à une température de 410°C et un temps de dépôt de 30 minutes.

Les résultats ont montré que l'augmentation de la fraction molaire MgO permet de réduire la constante du réseau et, par conséquent, la structure des films [55].

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ s'écarte progressivement de la structure wurtzite. Les images AFM des films ont montré clairement la formation de nanoparticules $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ de différentes tailles.

La bande interdite de ces couches minces a pu être contrôlée de 3.26 eV à 3.93 eV en faisant varier la teneur en Mg (de $x = 0$ à $x = 0.30$) [55].

III.5.2 Couches minces de ZnO dopé au Gallium(Ga)

Les couches minces de ZnO dopées Ga ont été élaborée par pulvérisation cathodique rf magnétron.

On a dissous 16g du $[\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: 98% dans 112 ml de méthanol (CH_3OH), sous agitation magnétique pendant 30 minute, puis on a ajouté une quantité du précurseur de gallium (GaN_3O_9), qui correspondant à chaque concentration de dopage, sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale des précurseurs. Le rapport molaire du dopant (nitrate de gallium) dans la solution $[\text{Ga}/\text{Zn}]$ est varié de 1 à 5 %. Ensuite l'ensemble est introduit dans un autoclave qui permet d'attendre les conditions supercritiques de l'éthanol, l'évacuation du solvant est très rapide et sans laisser du temps pour la stabilisation [56].

La poudre obtenue est un aérogel de ZnO dopée. Puis, dans la deuxième étape, ces nanoparticules sont utilisées comme une cible pour élaborer de couches minces par pulvérisation cathodique rf-magnétron. Les conditions de dépôts de couches minces sont regroupées dans le tableau III.2 [56].

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Composition de la cible	ZnO : Ga (1 à 5%)
Diamètre de la cible	50mm
Épaisseur de la cible	4mm
Température de substrat	Ambiante, 100 et 200°C
Fréquence	13.56MHz
Puissance	60Watt

Tableau III.2 : Principaux paramètres de dépôt de la technique [56].

Les films déposés de ZnO dopés Ga ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat. Une résistivité minimale d'environ de $2,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a été également obtenue pour les films dopés Ga de 3% déposés à 200°C. Et une augmentation du gap optique avec l'augmentation de concentration en Ga et avec la température du substrat [56].

III.5.3 Couches minces de ZnO dopé au néodyme (Nd)

Les couches minces de ZnO dopé Nd ($\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$) sont déposées sur les substrats de verre par le technique spray à 350°C. Une solution homogène est préparée en dissolvant le chlorure de zinc (ZnCl_2) d'une concentration de 0.05 mol/l et chlorure de néodyme hexahydrate $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9%) dans un volume de 200 ml d'eau distillée. Différentes synthèses sont effectuées avec différentes concentrations de Nd ($x= 0, 1, 3$ et 5%).

Dans le cas de ZnO dopé Nd, la rugosité de la surface a augmenté avec la concentration de Nd [57].

III.5.5 Couches minces de ZnO dopé par Aluminium (Al)

ZnO dopé Aluminium par le procédé sol-gel, en utilisant la technique dip-coating (trempage-tirage).

- Procédure d'élaboration du ZnO: Al

Pour fabriquer l'oxyde de zinc et le ZnO dopé Aluminium par le procédé sol-gel, les produits chimiques utilisés sont [58]:

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

- 1) Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn_2H_2O$). Le choix du précurseur se fait en fonction de sa résistivité et du type d'échantillon que l'on veut élaborer.
- 2) Un produit utilisé généralement pour la synthèse, qui est le DEA (diéthanolamine : $(CH_2CH_2OH)_2NH$). Il joue le rôle de stabilisateur, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations.
- 3) Le solvant: le méthanol (CH_4O), il occupe le plus grand volume. Les précurseurs sont peut ou pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs avec le solvant. Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final).
- 4) La source des éléments de dopage qui est le nitrate d'aluminium $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$.

Les produits chimiques su-cités sont mélangés dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour en obtenir des solutions avec différents degrés de dopage. Les masses de l'acétate de zinc et de nitrate d'aluminium sont pesées à l'aide d'une balance très sensible, couverte avec du verre pour éviter les grains de poussière. Le tableau suivant indique les valeurs utilisées :

Les solutions	Le volume de DEA (ml)	Volume de méthanol (ml)	Masse d'acétate de zinc (g)	Masse de nitrate d'aluminium (g)
ZnO pur	0.573	20	2.634	0
ZnO : Al (1%)	0.579	20.2	2.634	0.045
ZnO : Al (2%)	0.584	20.4	2.634	0.091
ZnO : Al (3%)	0.590	20.6	2.634	0.139
ZnO : Al (4%)	0.596	20.8	2.634	0.187
ZnO : Al (5%)	0.602	21	2.634	0.236

Tableau III.3 : masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des sols [58].

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

On verse d'abord, dans un bécher de 25 ml ; nettoyé avec de l'eau distillée et séché dans l'étuve à 50 °C, le solvant, l'acétate de zinc ; le mélange est posé sur une plaque chauffante réglée à 40°C et une vitesse d'agitation de 1200 tr/min pendant 10 minutes, on ajoute après le produit de la synthèse (DEA)[58].

Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, pour le dopage, on ajoute au mélange précédent la source des éléments de dopage qui est le nitrate d'Al. Le nouveau mélange est alors laissé sous agitation magnétique continue pendant une heure ou jusqu'à l'obtention d'une solution stable et homogène (pour le dopage 1%, 2% et 3%, la solution devient transparente). Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation de méthanol.

Le dopage avec une concentration inférieure à 3% améliore la cristallinité et le dopage avec les concentrations supérieures détruit la cristallinité. De même, l'augmentation de la température améliore la cristallinité et fait apparaître les pics d'Aluminium dont l'intensité croît avec l'augmentation de la concentration. Cependant pour une concentration de 5%, on ne détecte pas ces pics à cause de la destruction de la cristallinité [58].

III.5.6 Couches minces de ZnO dopé à l'Indium (In)

L'élaboration des couches minces de ZnO non dopé et dopé à l'indium par le procédé pyrosol a été décrite précédemment [59]. On a utilisé une solution de zinc dihydraté dilué dans du méthanol (concentration molaire $C = 0.2 \text{ mol.l}^{-1}$) pour l'élaboration des couches de ZnO non dopé pour le dopage à l'indium on a utilisé un mélange de solutions, l'une étant l'acétate de zinc dilué dans du méthanol, et l'autre une solution saturée ($C = 0.3 \text{ mol.l}^{-1}$) d'acétylacétonate d'indium dilue dans de l'acétylacétone. Tous les dépôts ont été faits sur des substrats en verre sodocalcique, dont la température pendant le dépôt est fixée à une valeur comprise entre 400°C et 575°C. L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide d'un palpeur mécanique de type talystep (mesure d'une marche gravée par voie chimique, à l'aide d'un appareil comportant un stylet comme élément sensible). Toutes les caractérisations ont été faites sur des couches ayant des épaisseurs de $500 \pm 50 \text{ nm}$. Il est important de rappeler ici que nos études de l'état cristallin ont

montré que la taille des grains dans nos couches évolue linéairement avec la température de dépôt pour des films de ZnO non dopé ; par contre, pour les couches de ZnO dopée l'indium la taille des grains n'évolue pas linéairement avec la température de dépôt [46].

La résistivité des couches de ZnO obtenues par le procédé Pyrosol est très dépendante de la température de dépôt et du dopage à l'indium. Elle atteint dans tous les cas une valeur minimale pour une seule température du substrat. Le dopage à l'indium fait diminuer la résistivité des couches de plusieurs ordres de grandeur. Cette diminution, rapide au départ (dopages très faibles), montre ensuite une tendance à la saturation à mesure que le dopage augmente [46].

III.5.7 Couches minces de ZnO dopé par du Cobalt (Co)

Des couches minces de ZnO dopés cobalt ont été déposées par la technique de spray ultrasonique, à partir d'une solution d'acétate de Zinc avec une concentration de 0.1 mol/l, sur des substrats en verre chauffés à un temps de deux minutes [41].

L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet du taux du dopage par le cobalt et l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO: Co.

Les films déposés de ZnO dopés Co ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La caractérisation optique a montré que les couches ont une forte transmission de l'ordre de 62 à 90% [41]. De plus, il a été constaté une augmentation du pourcentage de dopage avec une conductivité électrique maximale, obtenue pour les films dopés 2 % Co qui est égale à $7,63(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. En fin, les résultats de la spectroscopie UV-VIS montrent un déplacement du gap vers le bleu (de 3.25 à 3.62eV). Ce dernier résultat, superposé à celui de la transmission, peut être considéré comme condition optimale de dopage des couches ZnO par le précurseur étudié [41].

III.5.8 Couches minces de ZnO dopé par du Antimoine (Sb)

La méthode Sol-Gel en utilisant la technique Spin-Coating est utilisée pour l'obtention de couches minces de ZnO dopé par Antimoine (Sb).

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

Pour élaborer les couches minces de ZnO pures, une solution de molarité 0.17mol/l a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans le 2-methoxyethanol. Après agitation magnétique pendant quelques minutes à température ambiante, la solution est devenue blanche. L'ajout goutte à goutte du monoethanolamine (MEA), avec une proportion molaire $n \text{ MEA} / n \text{ acétate}=1$, augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique à 60°C pendant 2h. La solution finale est transparente et homogène. Elle est laissée au repos à l'air libre pendant 24h [60].

La solution dopée Sb a été élaborée par la dissolution du dioxyde d'antimoine (SbO_2) dans l'acide sulfurique (H_2SO_4). Après agitation pendant quelques minutes, une solution de couleur orange est obtenue. Cette solution est directement mélangée avec la solution pure.

Pour les couches dopées, une vitesse de rotation de 3200 tr/min pour un temps de rotation de 45 s.

Une fois déposées, les couches sont séchées à 250°C pendant 15 min suivit d'un recuit à 500°C pendant 1h.

Après élaboration des couches minces de ZnO dopées Sb par voie sol-gel et déposées par spin-coating, Ils ont présentons dans ce qui suit les résultats de leur caractérisations structurales et optiques.

L'estimation du gap optique par la méthode de la dérivée seconde permet de suivre son comportement en fonction du type et du taux de dopage. Ils ont trouvé que le gap optique augmente lors d'un dopage par Sb de 3.419 eV pour un taux de dopage de 2% à 3.510 eV pour un taux de 7% [60]. Il est également possible que le dopage par Sb a affecté la cristallinité de la couche et a donné lieu à de faible tailles des cristallites et de ce fait induit un effet de confinement quantique se traduisant par le bleu shift du gap optique [60].

Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons traité Les techniques de dépôt de couches minces de ZnO. Les méthodes physiques PVD qui sont en général utilisées dans la recherche et les méthodes chimiques qui sont utilisées dans

Chapitre III : Dopage du matériau ZnO

l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité. Puis nous avons étudié les techniques de dopage ainsi que les couches minces de ZnO dopé (Mg, Al, In, Sb....).

Chapitre IV

*Simulation par SCAPS pour
une structure ZnO/CdS/CdTe
avec ZnO de type n*

Dans ce quatrième et dernier chapitre nous allons faire une simulation par le logiciel SCAPS, nous avons choisi une structure pour étudier l'effet de la concentration du dopage d'une couche mince ZnO de type n.

IV.1 Logiciel de simulation SCAPS

IV.1.1 Présentation SCAPS

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électroniques et informatiques.

Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV) (Instituts et établissements de recherche). Il fonctionne sur PC sous les systèmes d'exploitation Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7, Windows 8 et occupe à peu près 50 MB d'espace sur le disque.

SCAPS contient plusieurs panneaux (fenêtres ou pages). Le principal panneau est « le panneau de l'action ». Il permet de régler le problème, définir la liste d'actions de calculs requis, exécuter les calculs, naviguer vers d'autres panneaux, sauvegarder les résultats de l'intrigue.

IV.2 Utilisation de logiciel

On clique sur l'icône ci-dessus sur le bureau, ou bien double-clique sur le fichier SCAPS3200.EXE. SCAPS s'ouvre avec le panneau d'action présenté sur la figure IV.1.

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n

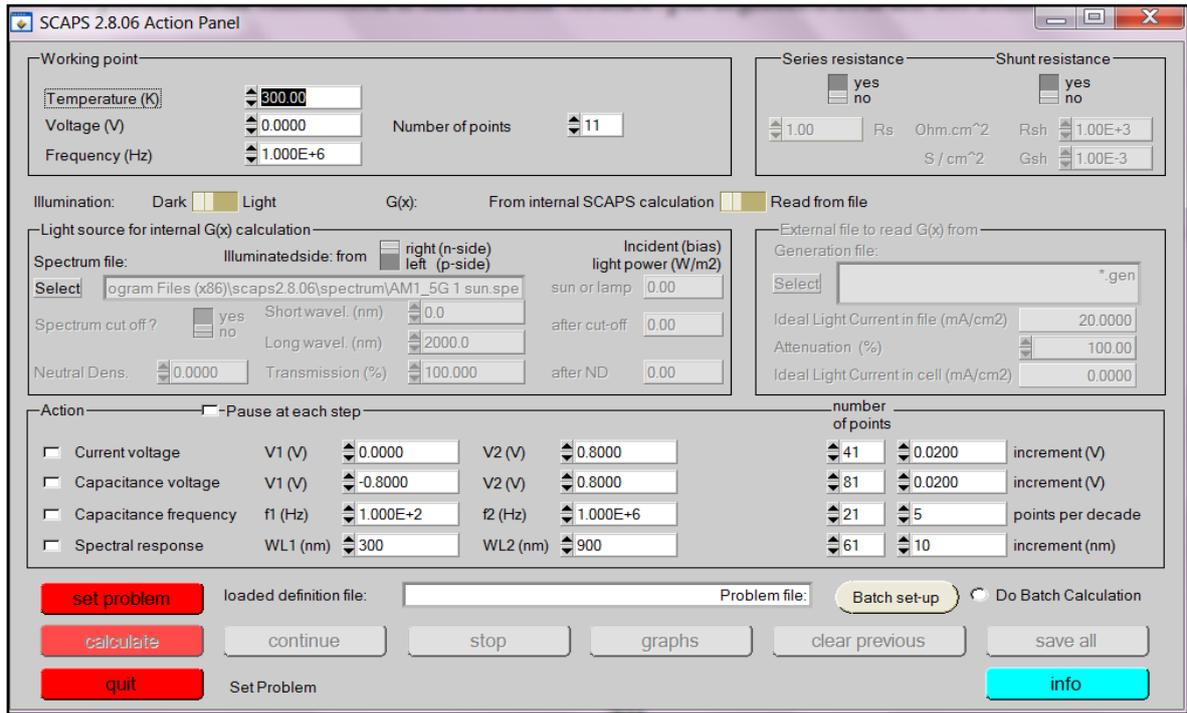


Figure IV.1 : fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.

IV.2.1 Action panel

En premier lieu en lançant l'application, la fenêtre d'exécution qui est le menu principal s'ouvre.

On peut à n'importe quel moment accéder aux deux autres fenêtres, fenêtre de conception de dispositif et fenêtre des résultats comme montre la figure IV.2 ci-dessous.

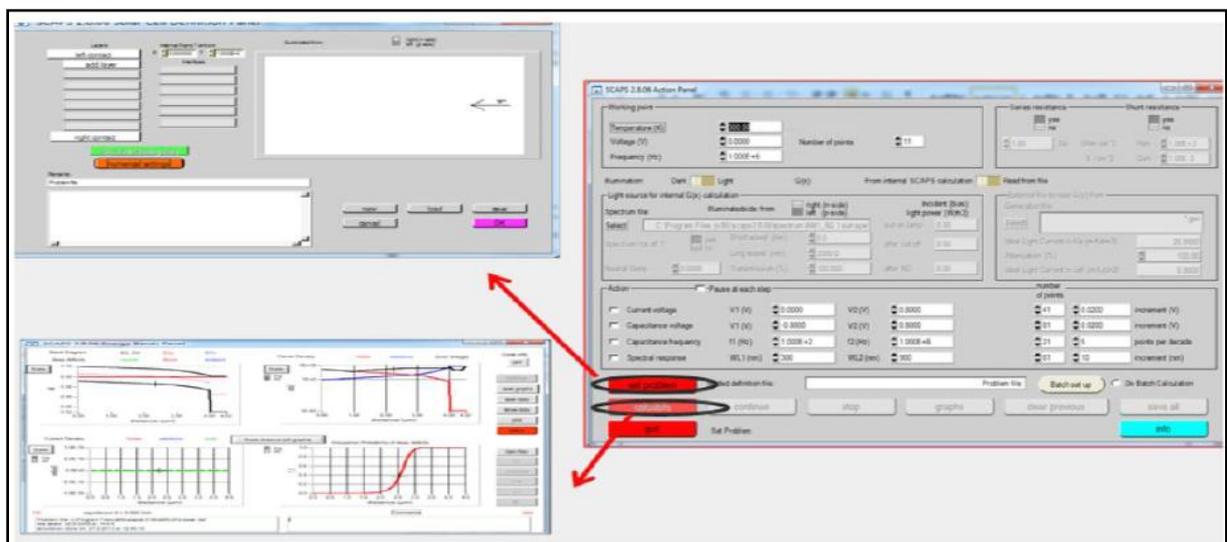


Figure IV.2 : Fenêtre d'exécution, de conception du dispositif et des résultats du logiciel SCAPS.

➤ **Bloc « working point », « illumination » et « series and shunt resistance » :**

La fenêtre d'exécution contient deux blocs : Bloc «working point», «illumination» et «series and shunt resistance», présenté sur la figure IV.3.

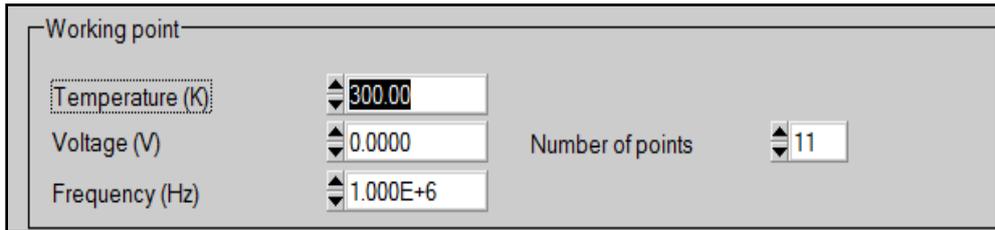


Figure IV.3 : Le point de fonctionnement.

Ils spécifient les conditions de l'expérience et les points de fonctionnement, les champs présentés sont :

- **La température** : la température de la cellule, ou bien le dispositif photovoltaïque, Note: dans SCAPS, seulement $N_c(T)$, $N_v(T)$, les vitesses thermiques, le voltage thermique kT et tous leurs dérivés sont les seuls variables qui ont une dépendance thermique explicite; on doit saisir manuellement, pour chaque valeur T , les paramètres du matériau correspondant.
- **Le voltage V** : il ne concerne pas les simulations I-V et C-V. C'est le voltage de la polarisation DC dans une simulation C-f et $QE(\lambda)$. SCAPS commence toujours à 0V, et s'exécute au voltage du point de fonctionnement par un nombre d'étapes qu'on doit aussi spécifier.
- **La fréquence f** : elle ne concerne pas les simulations I-V, $QE(\lambda)$ et C-f. C'est la fréquence dans laquelle la caractéristique C-V est simulée.
- **Nombre de point**
- **L'illumination** : on peut contrôler les paramètres de l'illumination à travers des champs spécifique à savoir : activation de la source lumineuse, le spectre monochromatique ou polychromatique et les longueurs d'onde y compris solaire etc...

- **Résistance série et shunt (parallèle)** : ces deux paramètres influencent sur la caractéristique I-V, elle représente les pertes ohmiques de la cellule (voir la figure IV.4).

The screenshot shows a dialog box with two main sections: 'Series resistance' and 'Shunt resistance'. Each section has a 'yes' button (selected) and a 'no' button. Below the 'Series resistance' section, there is a text input field containing '1.00' and a label 'Rs' with units 'Ohm.cm^2'. Below the 'Shunt resistance' section, there is a text input field containing '1.00E+3' and a label 'Rsh' with units 'S/cm^2'. There is also a label 'Gsh' with units 'S/cm^2' and a text input field containing '1.00E-3'.

Figure IV.4 : Résistance série et parallèle.

➤ **Bloc «Action » :**

On peut donc grâce à ce bloc sélectionner les grandeurs voulus afin de les simuler en effet :

- On peut mesurer la caractéristique I-V en replissant les champs associés : le point initial, le point final, le pas et le nombre de point qui s'affiche automatiquement.
- Idem pour la capacitance-voltage, capacitance-fréquence et la réponse spectrale.

The screenshot shows a dialog box titled 'Action' with a 'Pause at each step' checkbox. It contains four rows of settings, each with a checkbox and several input fields. The first row is 'Current voltage' with V1 (V) = 0.0000 and V2 (V) = 0.8000. The second row is 'Capacitance voltage' with V1 (V) = -0.8000 and V2 (V) = 0.8000. The third row is 'Capacitance frequency' with f1 (Hz) = 1.000E+2 and f2 (Hz) = 1.000E+6. The fourth row is 'Spectral response' with WL1 (nm) = 300 and WL2 (nm) = 900. To the right of these rows are four input fields for 'number of points', 'increment (V)', 'points per decade', and 'increment (nm)' with values 41, 0.0200, 5, and 10 respectively.

Figure IV.5 : Action de bloc.

IV.2.2 Définition panel (définition du problème)

Cette fenêtre (voir la figure IV.6) on peut définir le dispositif photovoltaïque via deux méthodes

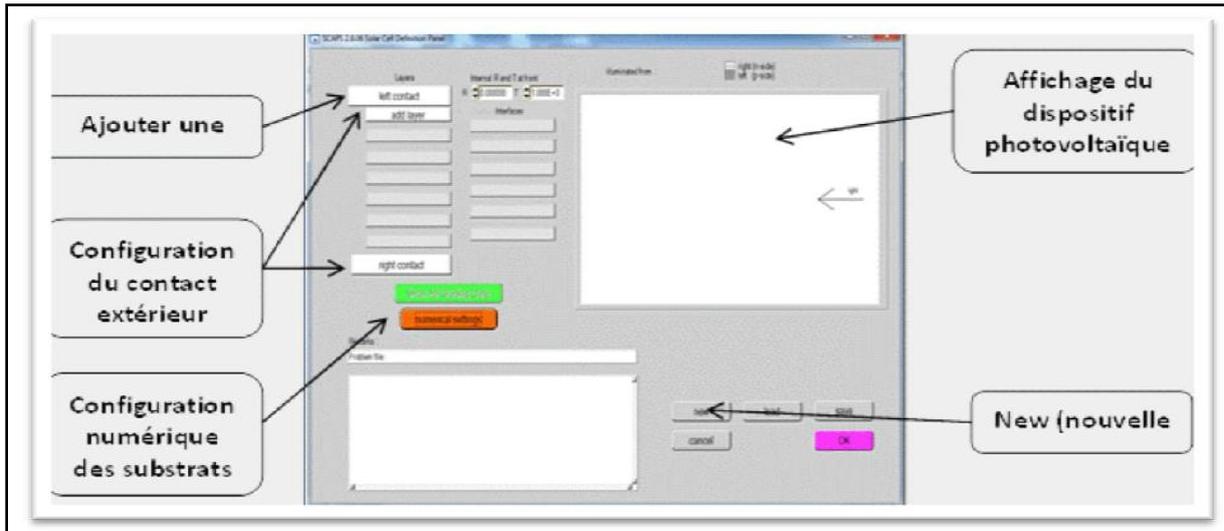


Figure IV.6 : Fenêtre de définition, définition panel.

➤ New

On peut créer de nouveaux dispositifs photovoltaïques à travers des champs spécifiques, à savoir :

- **Add layer** : une fenêtre affiche lorsque l'utilisateur clique sur ce bouton. elle contient plusieurs paramètres comme énergie de gap, permittivité électrique, l'affinité, dopage, type de dopage.

LAYER 3	ZnO(AI)
thickness (µm)	0.200
Layer Composition GradingType	uniform
Semiconductor Property P of the pure material	pure A (y = 0)
bandgap (eV)	3.300
electron affinity (eV)	4.600
dielectric permittivity (relative)	9.000
CB effective density of states (1/cm ³)	2.200E+18
VB effective density of states (1/cm ³)	1.800E+19
electron thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
hole thermal velocity (cm/s)	1.000E+7
electron mobility (cm ² /Vs)	1.000E+2
hole mobility (cm ² /Vs)	2.500E+1
ND grading dependent on composition y: ND (y)	
shallow donor density ND(y) (1/cm ³)	1.000E+18
NA grading dependent on composition y: NA (y)	
shallow acceptor density NA(y) (1/cm ³)	0.000E+0

Figure IV.7 : Propriétés de la couche ajoutée.

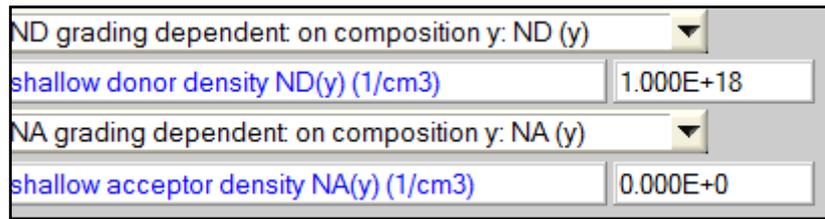


Figure IV.8 : Propriétés des dopages définis.

- **Right and left contact** : modifier les paramètres optiques et électriques des surfaces extérieurs droite et gauche de la cellule.
- **Numerical setting** : modifier les paramètres numériques de l’affichage des graphes, message d’erreurs et de la convergence.

➤ **LOAD**

Dans le coin droit en bas du panneau qui s’ouvre par la suite. On sélectionne et on ouvre (par exemple CdTe SCAPS28.def. Ceci est un fichier exemple d'une cellule solaire à base de CdTe).

IV.2.3 Fenêtre des résultats « Result »

Après les calculs, SCAPS passe au panneau de bande d’énergie, présenté dans la figure IV.9.

Dans ce panneau, on peut voir les diagrammes de bandes, les densités des porteurs libres, la densité du courant ; au dernier point de polarisation. Si on veut afficher les résultats pour des tensions intermédiaires, on utilise le bouton pause dans le panneau d’action. On peut faire apparaître les résultats par les commandes PRINT, SAVE GRAPHS, SHOW, et les valeurs s’affichent par la suite à l’écran. Il est possible de faire du Couper et Coller vers, par ex., Excel, origine ou sauve garder les valeurs dans un fichier de données.

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n



Figure IV.9 : Panneau des bandes d'énergie.

Les grandeurs simulées sont :

- Caractéristique I-V.
- Capacitance en fonction de la tension « C-V ».
- Capacitance en fonction de la fréquence « C-f ».
- Rendement quantique Q-E
- Bande d'énergie « Energy band » et bande d'énergie en régime alternatif «AC Band ».

IV.3 Protocole de simulation

Le protocole de simulation d'une cellule solaire par logiciel SCAPES est comme suit :

- Etape 1 : après le lancement du logiciel et l'ouverture de la fenêtre d'exécution on modifie les paramètres : la température, illumination,...
- Etape 2 : modifier la structure de la cellule à travers la fenêtre « definition panel ».
- Etape 3 : exécuter la simulation « calculate », noter les résultats de simulation (V_{co} , I_{cc} , FF, η) dans la fenêtre « I-V panel », la caractéristique I.V. On peut encore afficher et copier ces résultats sous forme de tableau en appuyant « show ».

IV.4 Présentation de la cellule étudiée

Nous utilisons une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes : ZnO /CdS /CdTe/ verre. Le schéma simplifié de l'hétéro structure est représenté sur la figure IV.10.

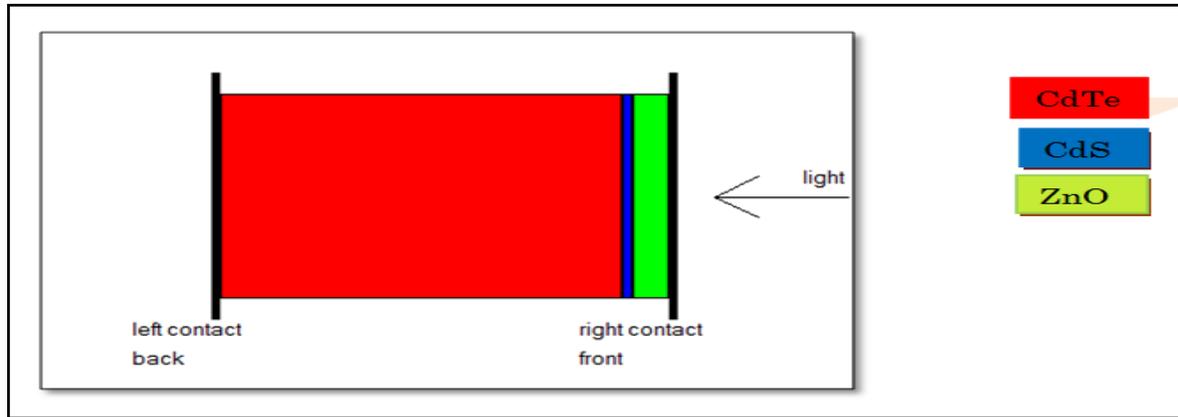


Figure IV.10 : Schéma simplifié d'une cellule utilisée ayant la structure (ZnO/CdS/CdTe).

IV.5 Les paramètres du dispositif étudié

Les valeurs que nous avons utilisés pour le calcul avec logiciel SCAPS sont pris de la littérature et sont représentées dans le tableau IV.1 pour la cellule ZnO /CdS /CdTe.

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n

Couche Propriété	ZnO(pure) [61]	n-CdS [61]	p-CdTe [62]
Épaisseur(μm)	0.2	0.05	2.200
Bande de gap(eV)	3.3	2.4	1.45
Affinité électrique(eV)	4.6	4.5	4.28
Constante diélectrique	9	9	9.4
Densité N_c (cm^{-3})	2.2 E+18	2.2 E+18	7.500 E+17
Densité N_v (cm^{-3})	1.8 E+19	1.8 E+19	1.800E+19
μ_e ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)	1.000 E+2	1.000 E+2	5.000 E +2
μ_{hole} ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)	2.500 E+2	2.500 E+1	6.000 E+1
Donneur N_D (cm^{-3})	0	1.00 E+17	0
Accepteur N_A (cm^{-3})	0	0	1.000 E+14

Tableau IV.1 : les paramètres de la cellule ZnO/CdS/CdTe.

IV.6 Résultats de la simulation

Dans le travail qui suit nous allons étudier de couche ZnO de type n et l'effet sur la densité de courant de court circuit (J_{tot}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF), et le rendement de conversion photovoltaïque (η).

VI.6.1 Influence du dopage

Nous prenons la structure précédente, nous traitons la couche de ZnO pur sous une température optimale $T=300^\circ\text{K}$, d'épaisseur $e=0.2\mu\text{m}$ et puis nous varions la concentration du dopage de des couches de ZnO de type n.

Les résultats sont mentionnés dans la figure IV.11.

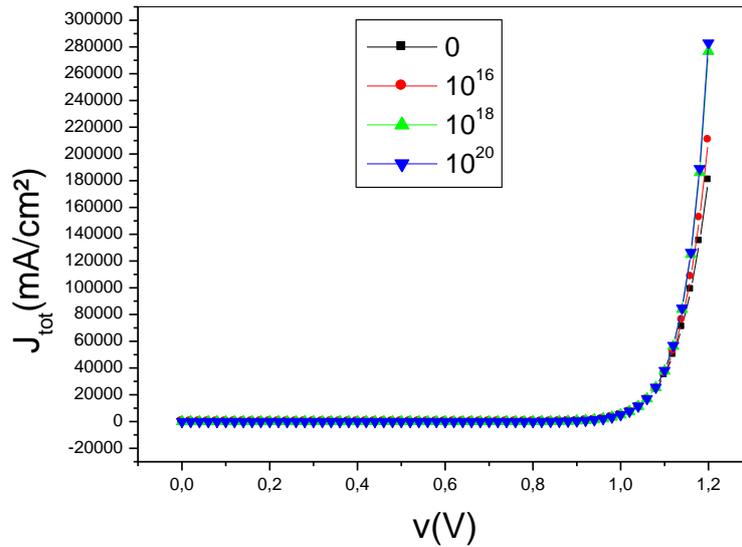


Figure IV.11 : Les simulations I-V pour différentes valeurs de la concentration du dopage.

Après variation du dopage de la couche ZnO, nous n'observons que ces courbes présentent deux zones :

- **La première zone (0-0.9V)** : les courbes I-V sont apparemment identiques (ont la même allure) ; l'élévation du dopage n'a pas une influence significative sur la caractéristique I-V.
- **La deuxième zone (0.9-1.2V)** : les courbes I-V subissent des modifications, ces dernières présentent un changement significatif au point de fonctionnement.

Les valeurs obtenues pour la tension à circuit ouvert, le courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement sont portées sur le tableau IV.2.

➤ **Le courant de court-circuit I_{cc} :**

I_{cc} correspond à l'intensité du courant de court-circuit, c.à.d. $V=0$. Il est directement proportionnel à l'énergie du rayonnement à la température ambiante et à la surface de la cellule.

➤ **La tension à circuit-ouvert V_{co} :**

La valeur V_{co} correspond à la tension en circuit ouvert c.à.d. $I=0$. Elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux. La tension du circuit ouvert par la relation IV.1 suivante :

Chapitre IV : Simulation par SCAPS pour une structure ZnO/CdS/CdTe avec ZnO de type n

$$V_{co} = \frac{K_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{cc}}{I_0} \right) \quad (IV.1)$$

Le courant de saturation. Il est donné par :

$$I_0 = \frac{q D_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{q D_p n_i^2}{L_p N_D} \quad (IV.2)$$

➤ **Le facteur de forme FF :**

Un paramètre important est souvent utilisé à partir de la caractéristique I(V) pour qualifier la qualité d'une cellule: c'est le facteur de remplissage ou fill factor (FF).

C'est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et le produit entre I_{cc} et V_{co} correspondant à la puissance maximale idéale, il est exprimé par:

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{co}} = \frac{P_m}{V_{co} \times I_{co}} \quad (IV.3)$$

➤ **rendement η :**

Le rendement mesure le taux de conversion énergétique, ce rapport de la puissance électrique maximal fournie sur la puissance solaire incidente. Il est donné par :

$$\eta = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{in}} \quad (IV.4)$$

Où P_{in} est la totalité de la puissance incidente.

N_D (cm ⁻³)	V_{co} (V)	J_{tot} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
ZnO : 0	0.8114	35.52	79.83	23.01
ZnO : 1.000E+16	0.8113	35.53	79.84	23.02
ZnO : 1.000E+18	0.8111	35.56	79.91	23.11
ZnO : 1.000E+20	0.8109	35.85	79.99	23.26

Tableau IV.2 : simulations I-V pour différentes valeurs de la concentration du dopage.

Pour voir l'effet du dopage sur les résultats mentionnés dans le tableau IV.2. Nous avons tracé les graphes (η , FF, J_{tot} et V_{co}) en fonction du dopage (N_D).

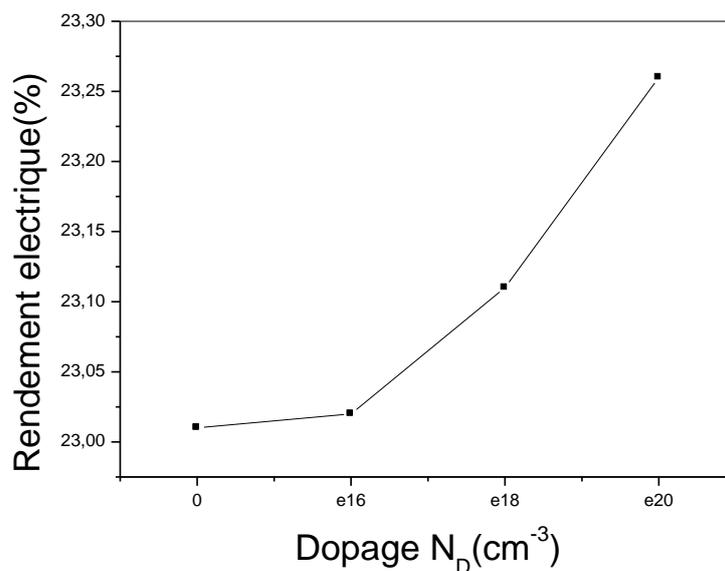


Figure IV.12 : La variation du rendement en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.

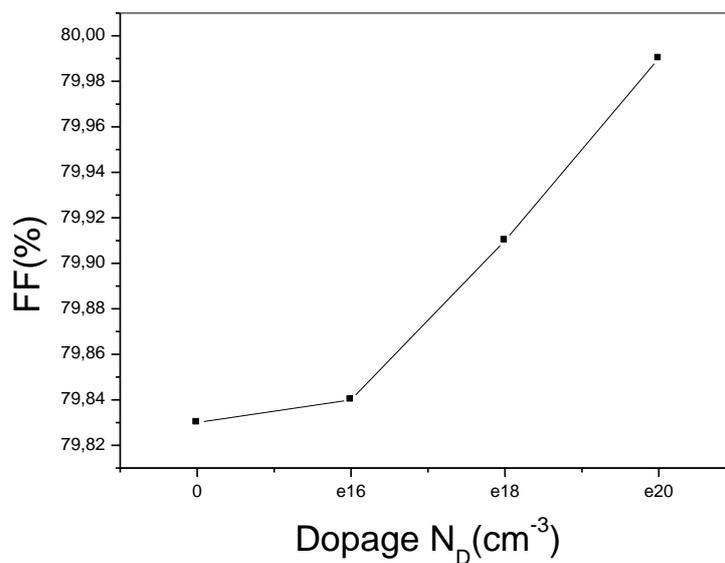


Figure IV.13 : La variation FF en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.

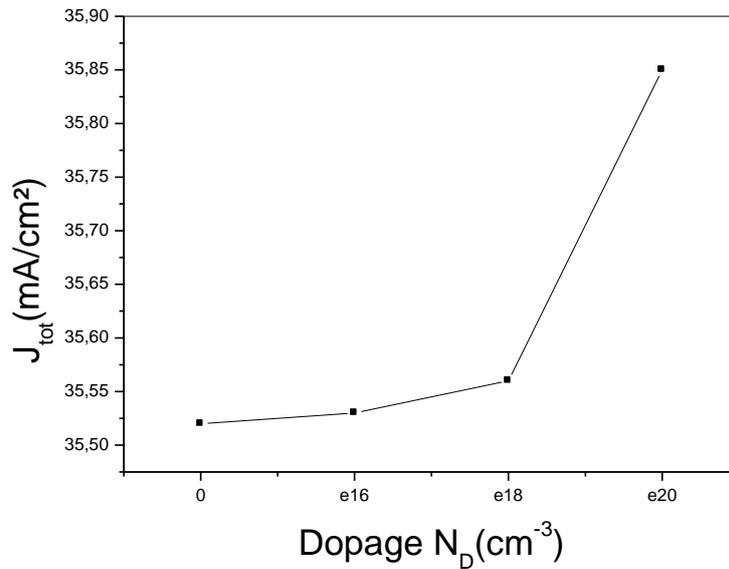


Figure IV.14 : La variation du J_{tot} en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.

Nous constatons d'après les graphes que plus la concentration du dopage augmente, plus nous aurons une augmentation des (FF, η , et J_{tot}). Nous avons pu obtenir un rendement maximal de 23.26%.

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie.

D'un autre côté, lorsque le dopage de la couche ZnO augmente, la barrière de potentiel dans l'hétérojonction ZnO/CdS/CdTe diminue, et permet une augmentation de la zone de charge d'espace, d'où une amélioration de la collecte des porteurs photo générés et donc une augmentation du rendement de conversion, J_{tot} et FF.

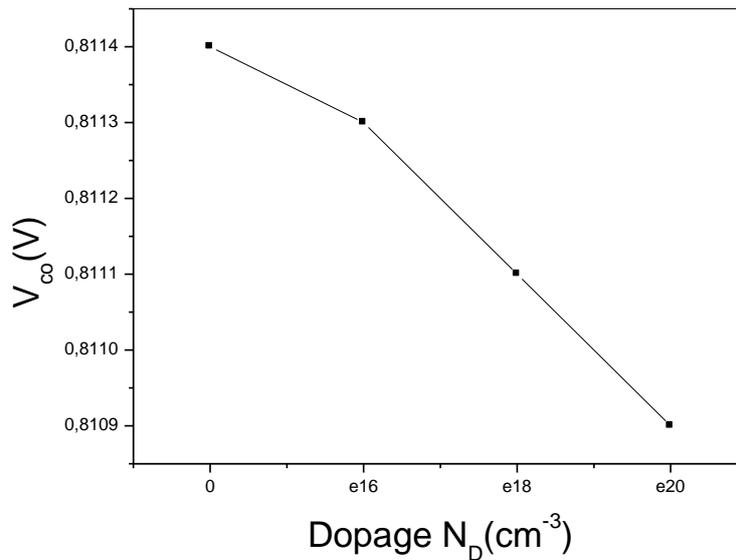


Figure IV.15 : La variation du V_{co} en fonction de la concentration du dopage de la couche ZnO.

La figure IV.15 montre qu'il y a une diminution de la tension de circuit ouvert avec l'augmentation de dopage de la couche ZnO.

Ceci est dû à la diminution du courant de saturation puisque ce dernier est lié à la tension du circuit ouvert par la relation IV.1, et au dopage par la relation IV.2

Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous avons utilisé le SCAPS comme outil informatique pour étudier l'effet de la concentration du dopage de la couche ZnO de type n sur les paramètres d'une cellule solaire (ZnO/CdS/CdTe). L'utilisation de logiciel SCAPS est très pratique et très utilisable par la communauté scientifique depuis sa mise en service.

Par cette simulation, nous avons pu conclure que l'augmentation du dopage dans la couche ZnO de type n conduit à un rendement meilleur pour une cellule solaire à base d'une structure ZnO/CdS/CdTe.

Conclusion
générale

Conclusion générale

L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait mais la majorité de l'oxyde de zinc utilisé est produit industriellement dans des grandes usines. Les propriétés générales d'oxyde de Zinc (la structure cristallographique, la structure électronique des bandes....) font de lui un matériau très important.

ZnO est un matériau largement produit et utilisé dans diverses industries. Il est employé dans la vulcanisation du caoutchouc, les peintures, l'alimentation du bétail, la pharmacutique (propriétés antibactériennes, crèmes bébés et produits cosmétiques), Aussi en électronique comme les varistors, filtres acoustiques de surface dans le photovoltaïque, il est utilisé comme contacts électriques transparents.

Dans ce manuscrit, nous avons d'abord donné un rappel historique sur le matériau oxyde de zinc avec toutes ses propriétés suivi par les méthodes d'élaboration des couches minces en ZnO.

Nous avons distingué deux catégories :

- Les méthodes physiques
- Les méthodes chimiques

Le dopage de ZnO a fait l'objet d'un troisième chapitre dans lequel nous avons traité les différences techniques de dopage, ainsi que dopage de ZnO par (Mg, Ga, Nd, Al, In, Co, Sb).

Notre contribution personnelle figure dans le chapitre quatre, dans lequel nous avons utilisé le logiciel informatique SCAPS à application sur Windows pour étudier l'effet de la concentration du dopage de la couche ZnO sur les paramètres d'une cellule solaire (ZnO/CdS/CdTe).

A noter que le programme SCAPS-1D trouve des solutions pour :

- les structures constituées d'un nombre arbitraire des couches semi-conductrices.
- les profils de dopage quelconques.
- les distributions énergétiques de donneur / d'accepteurs (niveau unique ainsi que uniforme,...).

Conclusion générale

En conclusion et après simulation, nous avons distingué que les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie. Aussi, lorsque le dopage de la couche ZnO est élevé alors les paramètres fondamentaux du fonctionnement de la cellule : rendement de conversion, J_{tot} et FF augmentent en parallèle.

Références

- [1] C.R. GORLA, N.W. EMANETOGLU, S. LIANG, W.E. MAYO, Y. LU, M. WRABACK and H. SHEN, « Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition », *J. App. Phys*, 85, 2595, (1999).
- [2] Kühn H., Zinc White, « A Handbook of Their History and Characteristics », vol.1, National Gallery of Art, Washington, p 169- 186, (1986).
- [3] F. S. HICKERNELL, « Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films », *Proc. IEEE* 64, 631, (1976)
- [4] K.NOMURA, H.Ohta, K.Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* 300, 1269, (2003)
- [5] Z. SOFIANI « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctoral, Université d'Angers, (2007).
- [6] A. TAABOUCHE, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », thèse Magister, l'université Constantine, (2010).
- [7] J. JOUSSOT-DUBIEN, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).
- [8] L. BÉAUR « Propriétés excitoniques De Puits Quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O », Université Montpellier, (2011).
- [9] A.F. KOHN, G. CEDER, D. MORGON, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61, 15019–15024, (2000).
- [10] T. L. CHU, S .S .CHU, *Solid-State Electronics*, 38, 533–536. (1995).
- [11] Y. IGASAKI and H. SAITO, *J. Appl. Phys.*, 69, 2190–2195. (1991).
- [12]V.A. COLEMAN, C. JAGADISH, « Zinc oxide bulk thin films and nanostructures processing. Properties and applications gainesville ». FL, USA, 206, p.1–20, (2006).
- [13] A. BOUHALOUANE, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW», thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran, (2003).
- [14] T. JIU, H. LIU, H. GAN, Y. LI et al. *Synthetic Metals*, 148, 313–319, (2005).

Références

- [15] T. AOKII, Y. SHIMIZU, A. MIYAKE, A. NAKAMURA, Y. NAKANISHI and Y. HATANAKA, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229, 911-914, (2002).
- [16] Y. JIANG, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [17] C. GUILLEN, J. HERRERO, *Vacuum* 84, 924-929, (2010).
- [18] S. UTHANNA, T.K. SUBRAMANYAM, B. S. NAIDU, G. M. RAO, *Optical Materials* 19, 461-469, (2002).
- [19] S. BENSMAINE « Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Avec Axe C Incliné Par La Pulvérisation Magnétron Et La Réalisation Des Dispositifs A Ondes Acoustiques De Surface SAW », Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, (2008).
- [20] W. DARANFED, M.S. AIDA, A. HAFDALLAH, H. LEKIKET, *Thin Solid Films*, 518, 1082-1084, (2009).
- [21] T.BROURI, « Élaboration Et Etude Des Propriétés Electriques De Couches Minces Et De Nano-Fils De ZnO », Université Paris-Est, (2011).
- [22] J.M. DAVIDSON, C. H. LAWRIE, and K. SOHAIL. *Ind. Eng.Chem. Res*, 34, 2981, (1995).
- [23] G.GORDILLO, and C. CALDERON, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70, 2230, (1997).
- [24] Y.IIDA, *AIST Today*, 3, 14, (2003).
- [25] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in *Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology volume7*, «Towards Functional Nanostructures », Z.M. Wang (Ed.), springer books, à paraître en 2008.
- [26] S. J. CHEN, Y. C. LIU, H. JIANG, Y. M. LU, J. Y. ZHANG, D. Z. SHEN, X. W. FAN. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 285, 30, (2005).
- [27]K. HELALI, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative », Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [28] NICHIPORUK. OLEKSIY « Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière interdigités ». Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [29] T. TAKIEDDINE, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse », Mémoire de fin d'étude en Master, Université Biskra, (2013).

Références

- [30] 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, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », *Thin Solid Films*, pp. 5157-5160, 517, (2009).
- [31] V. KHENOV, M. KLAPPER, M. KOCH, K. MULLEN, *Macromolecular Chemistry Physics*, 95, 206, (2005).
- [32] K. WESTERMARK, H. RENSMO, A.C. LEES, J.G. VOS, H. STIEGBAHN, *J. Phys. Chem. B*, 10, 106-108, (2002).
- [33] C. TROPIS, « Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz », thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).
- [34] J. X. WANG, X. W. SUN, Y. YANG, Y. C. LEE, O. K. TAN, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17.4995, (2006).
- [35] A. LAPLANCHE, « La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence », *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 pp. 20-26, (2005).
- [36] Gérald. FERBLANTIER, Alain. FOUCARAN, « Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques », CEM2-CNRS, (2007).
- [37] [http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_l_isolement/Conce05f.PDF)
[Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_l_isolement/Conce05f.PDF](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_l_isolement/Conce05f.PDF).
- [38] F. PAN, C. SONG, X.J. LIU, Y.C. YANG, F. ZENG, « Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films », *Mater. Sci. Eng. R* 62 pp. 1-35, (2008).
- [39] <file:///D:/memoire/Oxydedezinc.proprieties>
- [40] J.L. SANTAILLER « Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art », Journée thématique INP Grenoble - Minatec, (2007).
- [41] S. BENRAMACHE, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2012).
- [42] S. MENAKH, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Mémoire de Magister, Université Constantine, (2010).

Références

- [43] N. BOUBRIK, «Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction », Thèse de Magister, Université Tizi-Ouzou, (2013).
- [44] F.YNINEB, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Thèse de Magister, Université Constantine, (2010).
- [45] S. ROY and S .BASU; Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, pp. 513–515. © Indian Academy of Sciences, (2002).
- [46] A. TIBURCIO-SILVER, J. C. JOUBERT et M. LABEAU, « Propriétés électriques et optiques de couches minces de ZnO et ZnO dopé à l'indium, obtenues par le procédé Pyrosol », J. Phys. III France 2 ,1287-1303, 1-17, (1992).
- [47] B.J.LOKHANDE, M.D. UPLANE, Applied Surface Science, 167, 243–246, (2000).
- [48] C. MAZON, J. MUCI, A. SA -Neto, A. OETIZ-CONDE and F.J. GARCIA; CH2953-8/91/0000-1156 \$1.00 IEEE, (1991).
- [49] J. NISHINO, Y. NOSAKA, Journal of Cristal growth, 174-177, 268, (2004).
- [50] Mu SHIANG WU, ATSUSHI AZUMA, TADASHI SHIOSAKI and AKIRA KAWABATA; 0885-3010/89/0700-0442\$01 .OO IEEE, (1989).
- [51] J.D.YE, S.L. GU, S.M. ZHU ET ALL, Journal of Cristal growth, 279-285, 283, (2005).
- [52] A. MALDONADO, M. de la LUZ OLVERA, S. TIRADO GUERRA, R. ASOMOZA, Solar Energy Materials & Solar Cells, 75–84, 82, (2004).
- [53] A. BOURAS, « Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires », Thèse de Magister, Université Souk-Ahras, (2012).
- [54] K.DJERIOUAT, « Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaInP/GaAs », Thèse de Magister, Université Tlemcen, (2010).
- [55] K. BOUZID, « Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications », Thèse de Doctoral, Université Ouargla, (2012).
- [56] H.MAHDHI, Z. BEN AYADI, J. L. GAUFFIER, K. DJESSAS and S. ALAYA, « Elaboration et caractérisation de couches mince de ZnO dopée au Gallium pour

Références

une application photovoltaïque », Journées Internationales de Thermique, 2-6, (2013).

[57] A. DOUAYAR « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) », Thèse de Doctorat, Université MOHAMMED V-AGDAL, (2013).

[58] S. CHELOUCHE, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Thèse de Magister, Université Sétif, (2012).

[59] TIBURCIO-SILVER A., JOUBERT J. C. et LABEAU M, « Etudes sur la croissance, la structure et la composition de couches minces de ZnO et ZnO dopé à l'indium, obtenues par procédé Pyrosol (Growing, structural and compositional studies of undoped and iridium-doped ZnO thin films, prepared by the Pyrosol process) », Thin Solid Films, 195-197, (1991).

[60] H. BENELMADJAT, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Thèse Doctorat, Université Constantine, (2011).

[61] P. LIN, L. LIN, J. Yu, S. CHEN, P. LU, and Q. ZHENG, « Numerical Simulation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Based Solar Cells with In_2S_3 Buffer Layers by SCAPS-1D », Science, vol. 17, pp. 383-390, (2014).

[62] M.A. MATIN, N. AMIN, A. ZAHARIM, and K. SOPIAN, « Ultra Thin High Efficiency CdS/CdTe Thin Film Solar Cells from Numerical Analysis Engineering », Education, pp. 338-344, (1982).

Résumé :

Pendant ces dernières années, l'oxyde de zinc ZnO est devenu un sujet de recherche très intéressant. Il est peu cher et abondant sur la Terre. Ces propriétés intéressantes (large et direct gap de 3.3 eV (à 300 K), transparent à la lumière visible, une grande énergie libre de liaison excitonique (60meV).....), ont fait de lui un matériau important pour plusieurs applications, soit dans le domaine du photovoltaïque ou bien l'optoélectronique.

Dans ce travail nous avons étudié les différentes applications actuelles du ZnO, les techniques de dopage de le matériau et les dopants de ZnO tels que Al, In B, Sb, Mg.... Aussi, nous avons étudié l'influence du dopage de ZnO sur les paramètres photovoltaïques (V_{co} , J_{tot} , FF, η) d'une structure ZnO/CdS/CdTe en utilisant de logiciel de simulation (SCAPS).

Mots clés : Matériau ZnO, applications, dopage de ZnO, SCAPS.

Abstract:

In recent years, zinc oxide ZnO has become an interesting research topic. It is cheap and abundant on Earth. These interesting properties (large and direct gap of 3.3eV (300 K), transparent to visible light, a large exciton binding free energy (60meV) ...), have made him an important material for many applications, whether in the field of photovoltaics or optoelectronics.

In this work we studied the current applications of ZnO doping techniques and doping of ZnO such as Al, In B, Sb, and Mg.... Also, we studied the influence of doping of ZnO on the photovoltaic parameters (V_{oc} , J_{tot} , FF, η) of a structure ZnO/CdS/CdTe using simulation software (SCAPS).

Keywords: Material ZnO, applications, doping ZnO, SCAPS.

الملخص:

من خلال هذه السنوات الأخيرة، أصبح أكسيد الزنك (ZnO) موضوع البحث مثيرا للاهتمام. انه أقل تكلفة وأكثر وفرة على سطح الأرض. هذه الميزة المهمة (كبير وفجوة مباشرة من 3.3eV (300 K) وشفافة للضوء المرئي، و كبير الطاقة الحرة (60meV)...) ، وقد جعلت منه مادة هامة للعديد من التطبيقات، سواء كان ذلك في مجال الخلايا الكهروضوئية أو الإلكترونيات الضوئية.

في هذا العمل قمنا بدراسة التطبيقات الحالية لأكسيد الزنك، للتقنيات شوائب والمنشطات لأكسيد الزنك مثلًا Al, In B, Sb, Mg.... أيضا، قمنا بدراسة تأثير المنشطات بأكسيد الزنك على المعلمات الخلايا الشمسية الضوئية، لبنية CdTe /CdS/ ZnO باستخدام برامج المحاكاة (SCAPS).

كلمات البحث : مادة أكسيد الزنك، التطبيقات، والمنشطات أكسيد الزنك، SCAPS.