



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Licence

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME :

Les oxydes transparents conducteurs :
Propriétés et Applications

Préparé par :
Kettafa Khaoula
Douibi Hayat
Soutenu le : 17/06/2014

Devant le jury :

Président : S. Boudjemaa
Rapporteur : M.R. Khelladi
Examineur : H. Faïd
Examineur :

M.A.A Université de Bordj Bou Arreridj
M.C.B Université de Bordj Bou Arreridj
M.A.A Université de Bordj Bou Arreridj

Remerciement

*Nous tenons à remercier en premier et dernier temps **DIEU** le tout puissant qui nous à donner la force et la patience pour réaliser ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier **Mr Khelladi Mohamed Redha** pour sa patience durant notre travail, pour son aide et ses conseils.*

*Nous tenons à remercier Monsieur : **Boudjema Soufiane**,*

*Nous adressons un remerciement particulier à madame : **faid Hayat***

Nos remerciements vont aussi à :

Tous les professeurs qui ont contribué à notre formation.

Et tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Merci

Dédicaces

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

Je dédie ce travail :

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

*À mes chères frères et sœurs, Nadir, Abdenour, Raouia et Kenza.
A tous ceux et celles que j'aime de près ou de loin.*

HAYAT

Dédicaces

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

Je dédie ce travail :

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

À mes chers frères, À ma sœur.

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

Khaoula

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I .1 . Largeurs des bandes interdites (E_g) de quelques TCO.

Tableau II. 1. Illustre la différence entre ces deux structures.

Tableau II.2. Tableau récapitulatif des Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

Tableau III.1. Les propriétés électriques des films de TiO_2 obtenues par quelques méthodes d'élaboration.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008.

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

Figure I.3. Bandes d'énergie.

Figure I.4. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂.

Figure I.5. Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant.

Figure I.6. Quelques Applications des TCO.

Figure II.1. Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.

Figure II.2. Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.

Figure II.3. Vue en coupe d'une photopile solaire.

Figure III.1. Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du TiO₂.

Figure III.2. Résistivité en fonction de 1000/T, (A1) anatase (R1) rutile à différents état de réduction sous H₂ (1) après dépôt; (2) réduit à 400 % pendant 2 h; (3) réduit à 450 °C pendant 2h.

Figure III.3. Evolution de l'indice de réfraction et de porosité des couches minces de TiO₂ en fonction de la température.

Sommaire

Introduction	1
CHAPITRE I : Généralité sur les oxydes transparents conducteurs	3
I.1 Oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I.2 Propriétés des TCO	4
I.2.1 Propriétés optiques	4
I.2.2 Propriétés électriques	6
I.2.2.1 Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	7
I.3 Applications des oxydes transparents conducteurs	9
I.3.1 Capteurs à gaz	9
I.3.2 Cellules solaires	10
I.3.3 Couches protectrices ou intelligentes	11
I.3.4 Systèmes optoélectroniques	12
Référence bibliographiques	14
CHAPITRE II : L'oxyde de zinc	15
II.1 Propriétés de ZnO	15
II.1.1 Propriétés cristallographiques de ZnO	15
II.1.2 Propriétés électriques du ZnO	19
II.1.3 Propriétés optiques de ZnO	20
II.2 Applications des couches minces ZnO	20
II.2.1 Application aux photopiles solaires	20
II.2.2 Applications optoélectroniques	22
II.2.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO	22
Référence bibliographiques	24
CHAPITRE III : Le dioxyde de titane	25
III.1 Propriétés de TiO₂	25
III.1.1 Propriétés cristallographiques de TiO₂	25
III.1.2 Propriétés électriques de TiO₂	26
III.1.3 Propriétés optiques de TiO₂	28
III.2 Applications des couches minces TiO₂	29

Sommaire

<i>III.2.1 Cellules solaires</i>	29
<i>III.2.2 Systèmes photocatalytiques</i>	30
<i>III.2.3 Systèmes électrochromes</i>	31
Référence bibliographiques	33
Conclusion	34

Introduction

Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des matériaux idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1].

L'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde de titane TiO₂ sont des matériaux semi-conducteurs faisant partie de cette famille de TCO, ils présentent des propriétés cristallines, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et 3.0 à 3.2 eV pour le ZnO et le TiO₂, respectivement [2,3]. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz conducteurs, les diodes électroluminescentes, télécommunication optique et dans les cellules solaires. Les films de ZnO et de TiO₂ peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, sol-gel, précipitation, spray pyrolyse et la déposition électrochimique.

Le mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré au contexte bibliographique sur les propriétés et les applications des oxydes transparents conducteurs (TCO) en générale.

Dans le deuxième chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser aux différentes propriétés du matériau ZnO, que ce soit ses propriétés cristallines, électriques ou bien encore optiques. Après, une attention particulièrement réservée à son application en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO).

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons aux études des propriétés cristallographiques, optiques et électriques de l'oxyde de titane (TiO₂). Nous exposons ensuite ces applications telles que : cellules solaire, photocatalyse et les électrochromes.

Références bibliographiques

- [1] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie ». N° 06/Janvier 2012. Pages 25 à 27.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.
- [3] P. Suppan, "*Chemistry and light*, Royal Society of Chemistry", Cambridge, 5, (1994).

Chapitre I

Généralité sur les oxydes
transparents conducteurs

I.1 Oxydes transparents conducteurs (TCO)

La découverte des oxydes transparents conducteurs (TCO) remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc [2].

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des matériaux idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques [3].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La **figure I.1** montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment.

L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

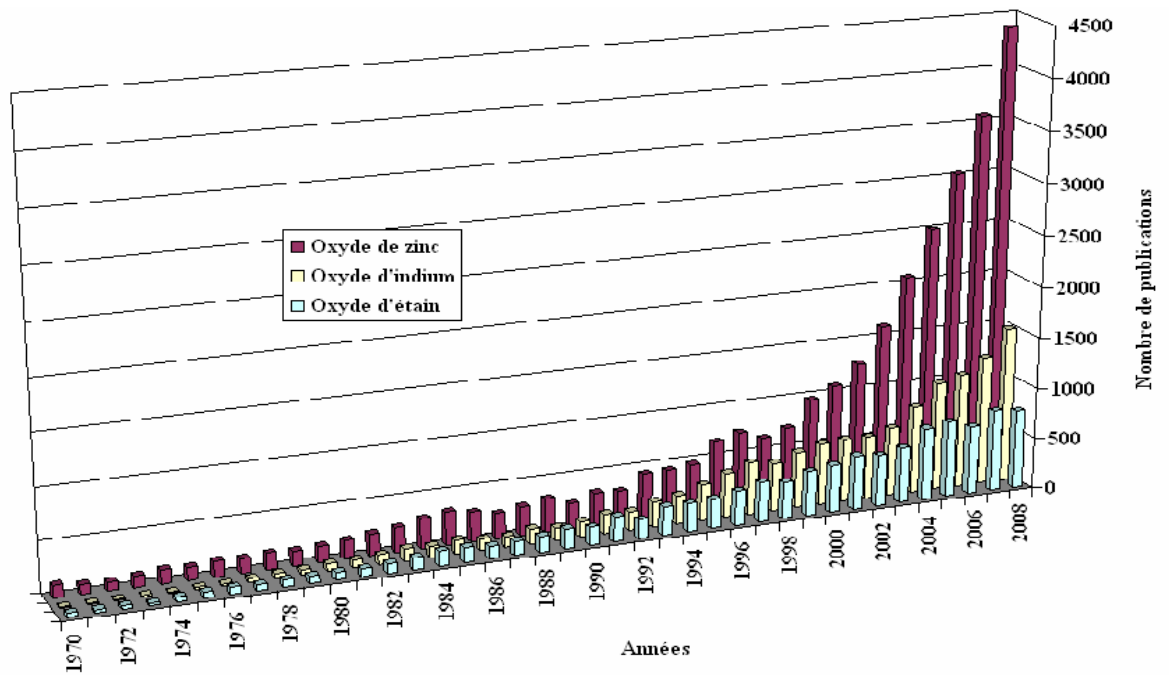


Figure I.1. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 depuis 1970 à 2008 [4].

I.2 Propriétés des TCO

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [5]. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al [6] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

I.2.1 Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $SnO_2:F$, est représenté à la **figure I.2** par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al [7]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne

sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres.

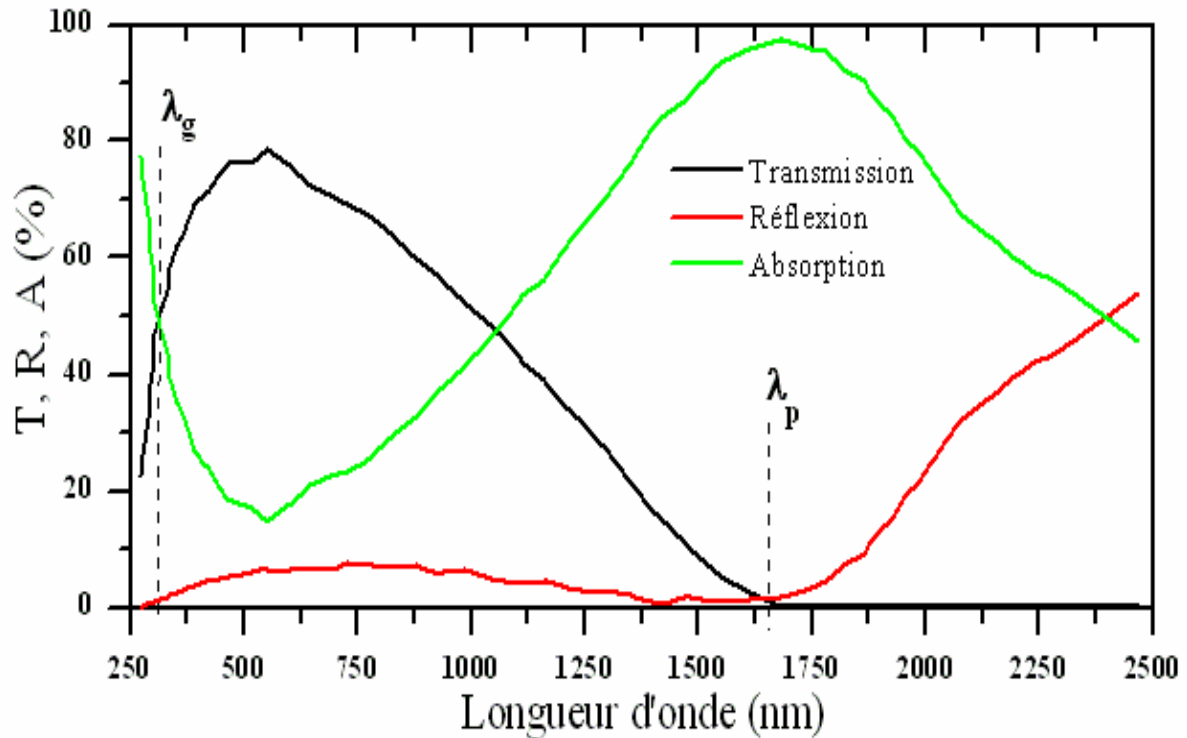


Figure I.2. Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [7].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma :

$$\omega_p = 2\pi \cdot c / \lambda_p \quad (\text{I.1})$$

Où : ω_p : la fréquence de plasma

c : la célérité de la lumière

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [8].

I.2.2 Propriétés électriques

➤ **La conductivité électrique**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges nV en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (**formule I.2**). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $(\Omega \text{ cm})$.

$$\sigma = q \cdot nV \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{I.2})$$

➤ **La largeur de la bande interdite des TCO**

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap (E_g) qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (**tableau I -1**). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Le TCO	Le gap (eV)
SnO ₂	(3,6 - 4,2)
ZnO	(3,2 - 3,3)
ITO	4,2
ZTO	> 3
TiO ₂	(3-3,2)

Tableau I .1 : Largeurs des bandes interdites (E_g) de quelques TCO [9].

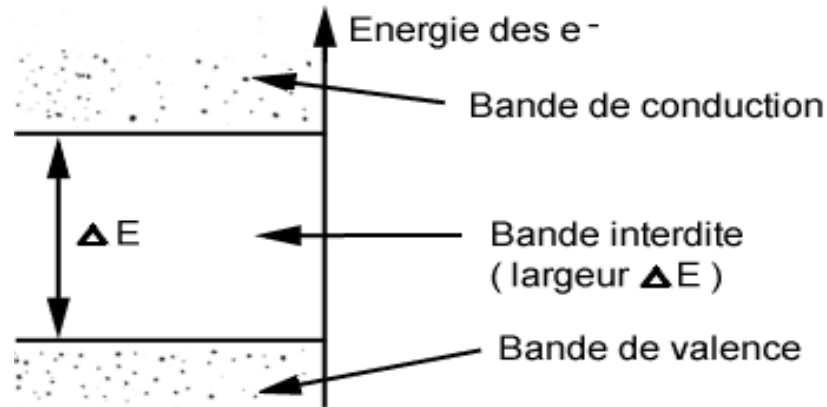


Figure I.3. Bandes d'énergie

➤ **La résistance surfacique**

Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique R_s (équation I .3), connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde:

$$R_s = \rho/d \quad (I.3)$$

➤ **La mobilité**

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau.

En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus leur diffusion ne devient importante donc la mobilité diminue [10].

I.2.2.1 Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

- **Les TCO intrinsèques**

Les oxydes transparents conducteurs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

- *Le dopage des TCO*

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par Mochel, qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés p [9].

➤ *Dopage type n*

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

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In, etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni, etc. [11].

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

➤ *Dopage type p*

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n . Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance [12]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages: ZnO:N [13], ZnO:Al-N [14], SnO₂:Sb [15] etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à

une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite [16] comme CuAlO_2 , une découverte de l'équipe d'Hosono [17].

I.3 Applications des oxydes transparents conducteurs

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

I.3.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la **figure I.4** pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

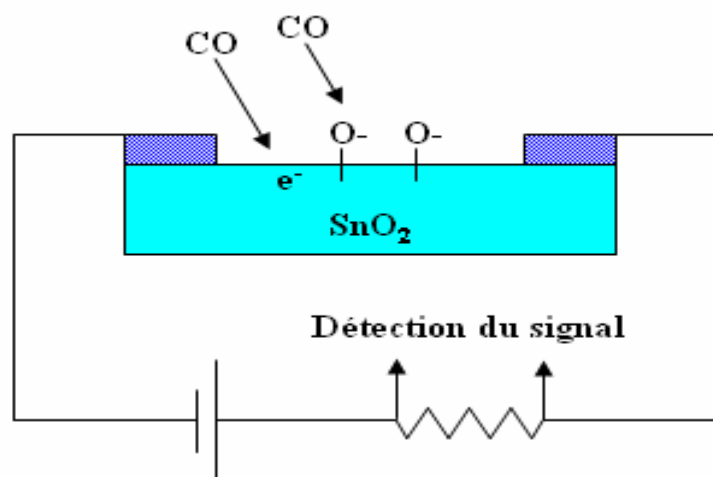


Figure I.4. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [3].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO . Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al. montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO. En associant des TCO à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – MgIn_2O_4 , l'équipe de Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité (7ppm).

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO_2 ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [3].

I.3.2 Cellules solaires

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

Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles qu'a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis.

Fortunado et al. Dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs [11].

I.3.3 Couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [18]. Des multicouches à base de TiO_2 sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [19]. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire. Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le

domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃ [20]. Un exemple d'une fenêtre électrochromique est donné à dans la **figure I.5**.

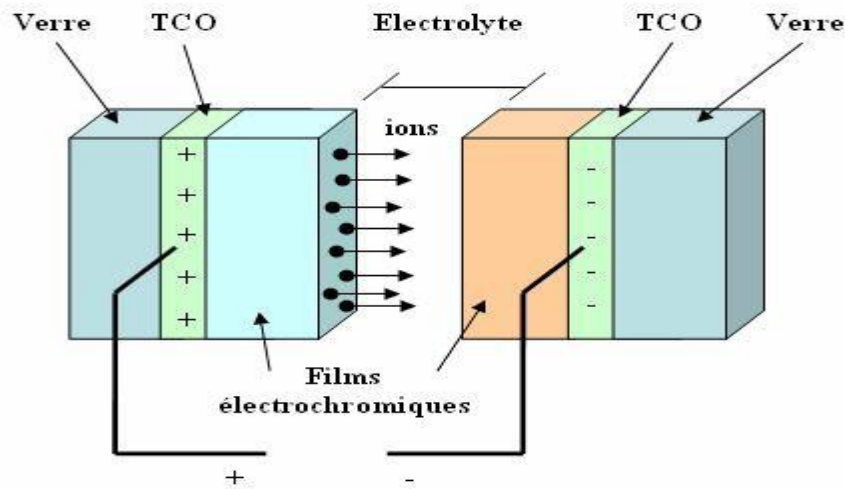


Figure I.5. Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches la composant [21].

I.3.4 Systèmes optoélectroniques

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

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED. L'oxyde de zinc, peut être un semi-conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible. De nombreuses recherches sont menées sur $p\text{-ZnO}$ pour des applications en tant que LED.

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application **figure I.6** [3].

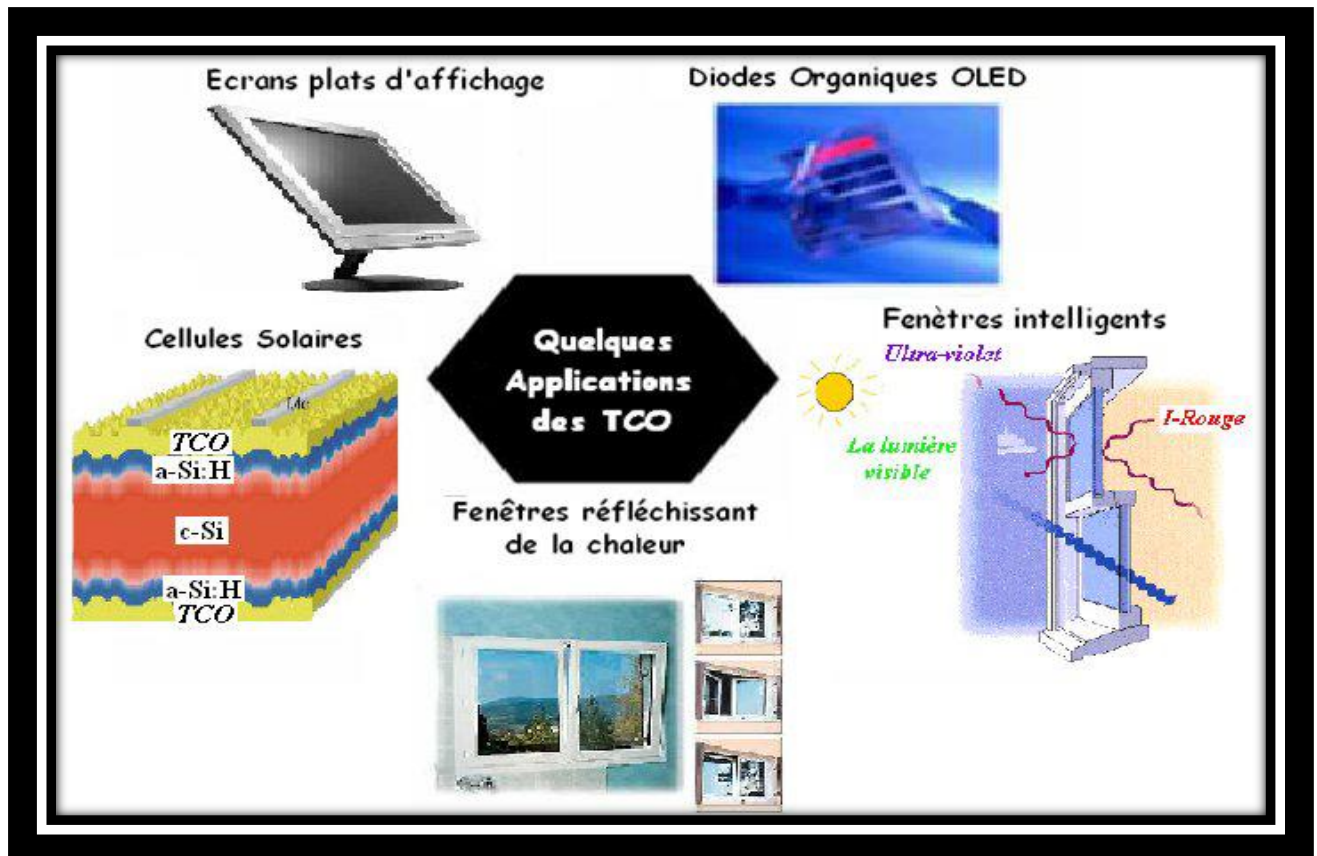


Figure I.6. Quelques Applications des TCO [22].

Références bibliographiques

- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [2] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à L'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers paris, (2009).
- [4] www.scopus.com.
- [5] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2104.
- [6] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, and M. Ishii, Thin Solid Films, 246 (1994) 65.
- [7] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Appl. Surface Science. 249 (2005)183.
- [8] P. Drude, Ann. Phys. 3 (1900) 369.
- [9] K. Lagha menouer « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches Du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD», Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [10] T.K. Subramanyam et al/ Crystal Reserch Technology, 35 (2000) 1193.
- [11] F. Ynineb « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [12] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Phys. Review B - Condensed Matter and Materials Phys. 63 (2001) 0752051.
- [13] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 1.
- [14] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 31.
- [15] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, Acta Materialia. 57 (2009) 278.
- [16] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, Int. J. Inorganic Materials, 3 (2001) 265.
- [17] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature, 389 (1997) 939.
- [18] C. Jie, G. Xin-shi, Solar Energy Materials & Solar Cells, 55 (1998) 323.
- [19] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, J. Alloys and Compounds, 480 (2009) 537.
- [20] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, J. Materials Chemistry, 17 (2007) 127.
- [21] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, MRS Bulletin, 25 (2000) 58.
- [22] I. Saadeddin, « Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).

Chapitre II

L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO son sa largeur directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors [1].

II.1 Propriétés de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap par rapport les autre semi-conducteurs, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique poly cristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodo luminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [2].

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utiliser, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique [3 -5].

II.1.1 Propriétés cristallographiques de ZnO

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{2-} ($A = O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B = Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs. On limitera l'étude aux composés à base de ZnO On connaît actuellement trois phases Cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc **figure II.1** : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée

lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, La structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

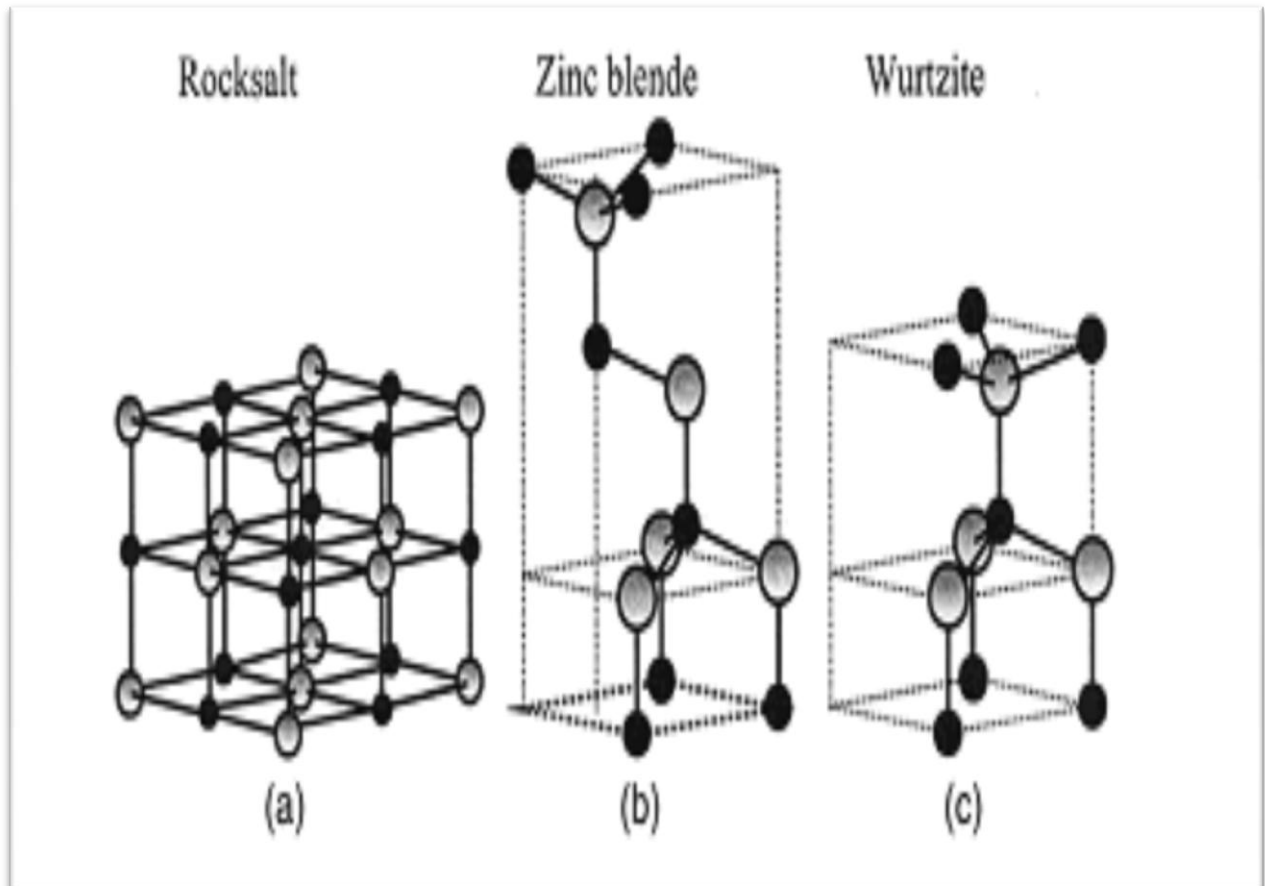


Figure II .1. Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite [2]. ● Oxygène ; ● Zinc

La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon (111) en phase ZB **figure II.1. (c)** et suivant la séquence ABAB selon (0001) en phase WZ **figure II .1. (d)**.

La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F43m$ (T_d) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à face centrées formées respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube. La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P63mc$ ($C46v$) et correspond à deux sous réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou IIVI) décalés de $3/8c$, c et a étant les paramètres de maille **figure II.1. (b)**. Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe (0001) aussi appelé axe c de la structure wurtzite

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a= 3,24 c=5,20	a= 4,28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g /cm ³)	5,6	6,9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (Kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression P ≥ 100

Tableau II.1. Illustre la différence entre ces deux structures [2].

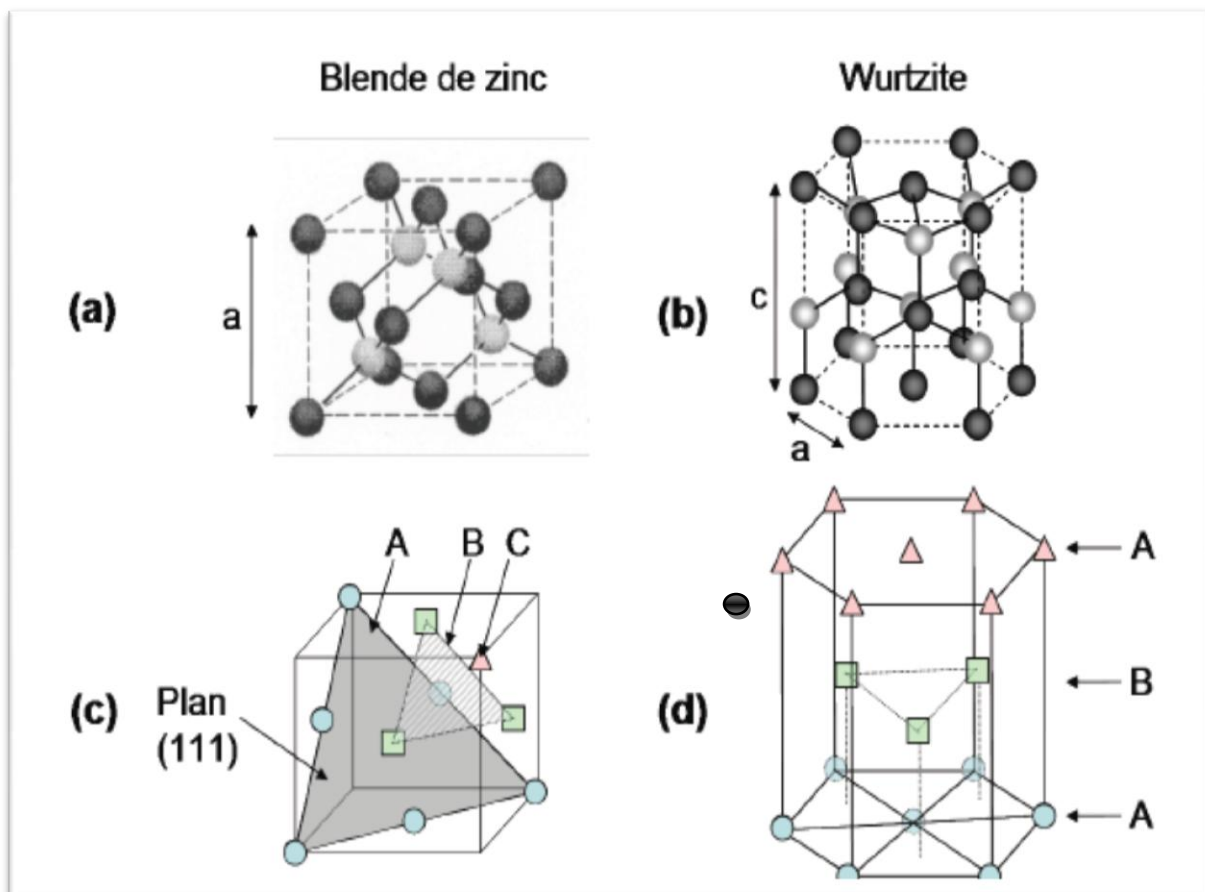


Figure II.2. Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite [6]. ● Oxygène ; ● Zinc

L'oxyde de zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type wurtzite, donnée par la **figure II.2.b**.

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

$$U = \frac{1}{2} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (\text{II.1})$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation :

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3a^2 (h^2 + kn + K^2) + l^2/c^2 \quad (\text{II.2})$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq R_a/R_c \leq 0,414 \quad (\text{II.3})$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = 3/8 c \quad (\text{II.4})$$

Avec
$$\frac{c}{a} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Et
$$2R a < a$$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$R_a/R_c = 0,414 \quad (\text{II.5})$$

Dans le **tableau II.2.**, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [6], laissant des espaces vides de rayon 0,95Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [7].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a= 3,249 c= 5,2060 Å	
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å	Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour Une coordination Tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å Zn ²⁺ = 0,60 Å	O neutre = 0,66 Å O ²⁻ = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1,24 Å	

Tableau II.2. Tableau récapitulatif des Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [7].

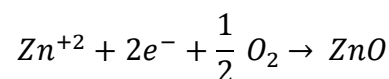
II.1.2 propriétés électriques du ZnO

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

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [8], annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.103 \Omega^{-1}cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [9]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.S$.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [10].

II.1.3 Propriétés optiques de ZnO

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

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique.

Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

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

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [11]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [12,13]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [14,15].

II.2 Applications des couches minces ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, la photovoltaïque et l'optoélectronique.

II.2.1 Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la **figure II. 3**.

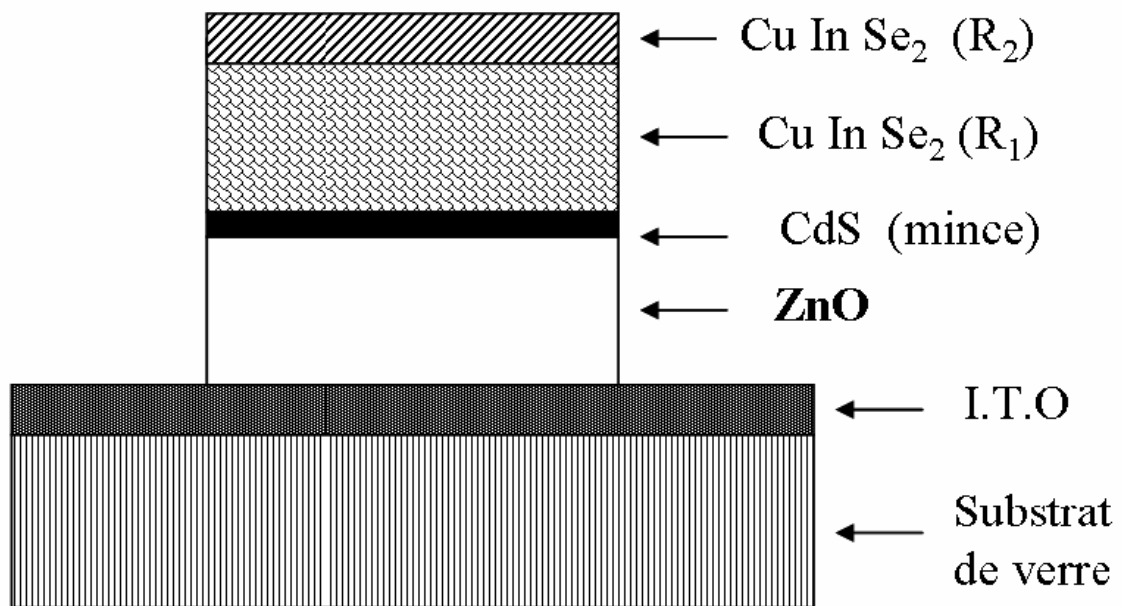


Figure II.3. Vue en coupe d'une photopile solaire [1].

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

- Une électrode transparente et conductrice d'ITO (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'ITO.

Pour former la jonction, on dépose le composé CuInSe₂ en deux étapes :

- Une première couche R₁ de grande résistivité ($\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$); d'épaisseur ($e = 1 \text{ à } 1,5 \mu\text{m}$) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche R₂ de faibles résistivité et épaisseur ($\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$; $e = 0,8 \text{ à } 1 \mu\text{m}$) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit.

L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- ZnO transmet des photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans CdS mince.
- ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le Photocourant comme :
 - 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.

Pour y remédier, il faudrait :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma,
- réduire l'épaisseur de la couche absorbante CuInSe_2 ,
- utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant,
- augmenter la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'onde.

II.2.2 Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les Domaines des applications pratiques des semiconducteurs à large bande interdite tels que ZnO en optoélectronique.

En effet, les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets (UV) 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'autre part, 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.

II.2.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs.

Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin devant conduire à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application. Les prédictions théoriques

les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques à température ambiante, ce qui ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spin polarisés dans des hétéros structures semi-conductrices nonmagnétiques [1].

Références bibliographiques

- [1] A. Taabouche « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [2] I. Saadeddin, « Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [3] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin. Solid. Films.* 99 (2006) 496.
- [4] C. A. Pan, T. P. Ma, *J. Electron. Mater.* 10 (1981) 43.
- [5] W. Siefert, *Thin Solid Films* 121 (1984) 275.
- [6] J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [7] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
- [8] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [9] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films.* 1 (1986) 102.
- [10] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physicstatus solidib*, 229 (2001) 911.
- [11] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [12] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin. Solid. Films.* 348 (1999) 165.
- [13] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [15] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. GU. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71.

Chapitre III

Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un composé semi conducteur transparent de conductivité naturelle de type n. Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses recherches, parce que c'est un matériau bon marché, non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. En plus, il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui en fait un composé fort attractif dans plus d'un domaine d'applications optiques. Mais sur le plan électronique, par contre, c'est d'abord un composé instable. Selon le point de vue, il pourrait être un modeste semi-conducteur ou un médiocre isolant [1].

III.1 Propriétés de TiO_2

Les films minces de l'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, transparence dans le visible,).

Pour mieux exploiter ce matériau nous allons présenter les propriétés physiques des couches minces de TiO_2 . À savoir, les propriétés structurales électriques et optiques.

III.1.1 Propriétés cristallographiques de TiO_2

Le TiO_2 existe sous trois formes de structure cristalline principales: anatase (tétraгонаle), rutile (tétraгонаle) et brookite (orthorhombique). Ces structures peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6). Les trois structures cristallines varient par la distorsion de ces unités et leur modèle d'assemblage, comme le montre la **figure III.1**. Le dioxyde de titane est commercialement disponible selon deux structures cristallines : l'anatase et le rutile. Dans le cas de l'anatase, les mailles cristallographiques sont connectées par les sommets des unités octaédriques, alors qu'elles sont reliées par les arêtes dans le cas de la structure rutile. Il en résulte que la phase rutile est plus compacte que l'anatase. Les densités de ces deux composés sont de 3.9 g/cc pour l'anatase et 4.2 g/cc pour le rutile. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée [1].

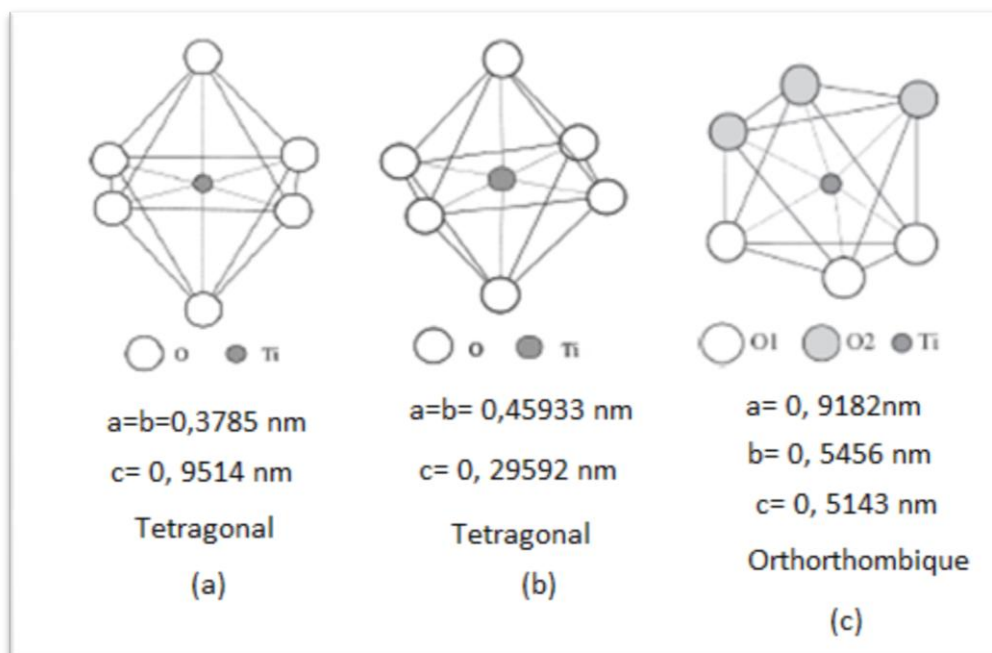


Figure III.1. Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du TiO₂[1].

III.1.2 Propriétés électriques de TiO₂

Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ se comporte comme un isolant mais lorsque celui-ci dérive de sa stœchiométrie, il devient semi-conducteur de type n. La conductivité des films de TiO₂ est modifiée pour les films minces sous stœchiométrie déficitaires en oxygène TiO_x (1.75 < x < 2). Elle augmente nettement avec la sous stœchiométrie, passant de 10⁻⁷ et 10⁻³ Scm⁻¹, à une conductivité de 1 et 102 Scm⁻¹[2] pour le rutile et l'anatase. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygène et les ions Ti³⁺, qui créent un excès d'électrons dans les films d'anatase et du rutile, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charges [3].

La **figure III.2.** présente la résistivité en fonction de 1000/T, enregistrée pour des films rutile et d'anatase après dépôt et après un traitement thermique réducteur à 400°C et 450°C sous vide. Après dépôt et sans traitement thermique, les deux films déposés ont une résistivité élevée. Après réduction, la résistivité des films diminue différemment pour le rutile et l'anatase. Pour l'anatase la conduction tend vers celle de type métallique quand la quantité de porteurs excède un certain niveau, tandis que le rutile garde une conduction de type semi-conducteur même lorsque la concentration en porteurs de charges est élevée [2].

La diminution de la résistivité de TiO₂ lorsque la température de dépôt augmente peut être

attribuée à l'amélioration de la cristallinité des couches (taille des grains). Par conséquent, la diffusion des porteurs de charges par les joints de grains diminue, ce qui augmente leur mobilité et fait diminuer la résistivité des couches [2].

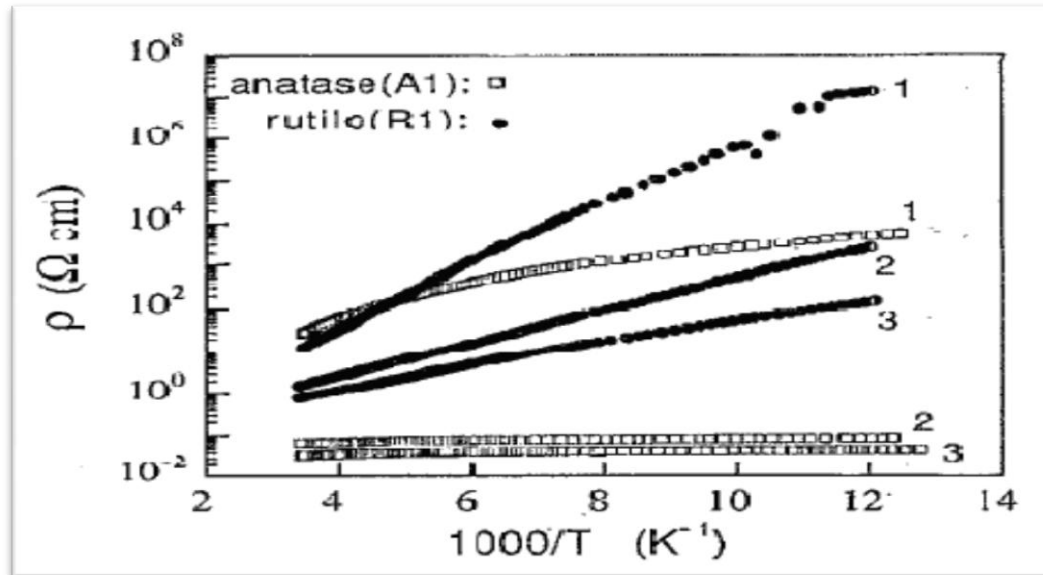


Figure III.2. Résistivité en fonction de $1000/T$, (A1) anatase (R1) rutile à différents états de réduction sous H_2 (1) après dépôt; (2) réduit à 400 % pendant 2 h; (3) réduit à 450 °C pendant 2h [2].

L'une des possibilités de diminuer la résistivité des couches de TiO_2 consiste en l'augmentation de la concentration en porteurs de charges libres par un dopage approprié. À titre d'exemples sur le **tableau III.1** sont données les propriétés électriques des films de TiO_2 dopés et non dopés obtenues par quelques méthodes d'élaboration.

Matériau	Technique de dépôt	Résistivité ρ (Ω cm)	Mobilité μ ($cm^2 V^{-1} S^{-1}$)	Type de porteurs	Concentration en porteurs de charges (cm^{-3})
TiO ₂ : Nb	Sol gel	0.5	1.4	n	10 ¹⁹
TiO ₂ : Nb	pulvérisation	7.0 × 10 ⁻⁴	8	n	1.2 × 10 ²¹
TiO _{2-x}	pulvérisation réactive	0.29	13	n	2 × 10 ¹⁸
TiO ₂ : (Eu, Pd) Eu: 0.9; Pd: 5.8	Pulvérisation magnétron	5 × 10 ⁻³	-	n	-
TiO ₂ : (Tb, Pd) Tb: 0.6; Pd: 9.0		9 × 10 ⁻³		p	

Tableau III.1. Les propriétés électriques des films de TiO₂ obtenues par quelques méthodes d'élaboration [2].

III.1.3 Propriétés optiques de TiO₂

Les bonnes propriétés optiques du dioxyde de titane TiO₂ sont dues d'une part à son indice optique élevé ($n = 2,70$ à $\lambda = 590$ nm pour le rutile) et d'autre part de sa transparence dans le visible. Le TiO₂ en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique.

La diminution de la porosité avec la température de recuit, à été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [4]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont constaté que La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO₂.

WU et al. ont montré que la taille des pores de TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile. Comme la surface du TiO₂ présente des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Cette dernière est très intéressante pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants, purification de l'eau [5].

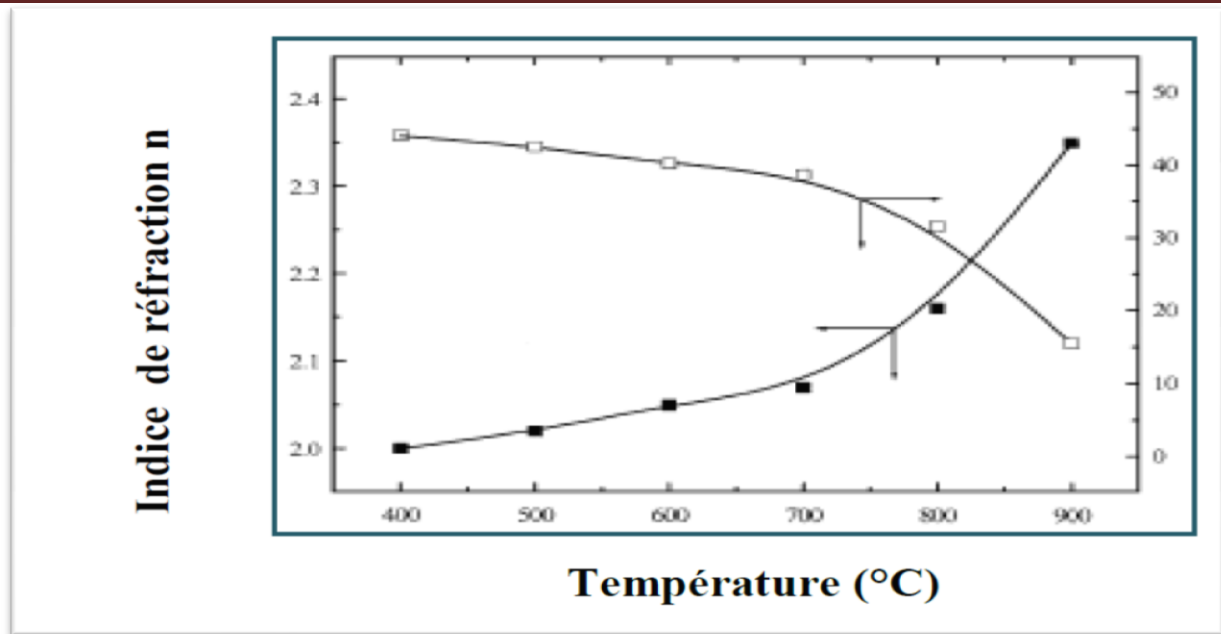


Figure III.3. Evolution de l'indice de réfraction et de porosité des couches minces de TiO_2 en fonction de la température [5].

III.2 Applications des couches minces TiO_2

L'étude des couches minces d'oxyde de titane présente donc un intérêt certain, on peut les utiliser comme :

- Cellules solaires (conversion de l'énergie solaire en énergie électrique).
- Systèmes photocatalytiques (traitements des eaux usées).
- Systèmes électrochromes (modification des propriétés optiques,...).

III.2.1 Cellules solaires

Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction de semi-conducteurs. Ce sont donc des dispositifs proches des transistors ou des circuits intégrés. Le semi-conducteur remplit simultanément les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques résultantes (électrons et "trous"). Le matériau doit être de haute pureté, exempt de défauts, faute de quoi électrons et trous se recombinent avant d'avoir pu être séparés.

La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle.

L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur [6]. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant aux propriétés bien choisies - généralement un complexe de métal de

transition - peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ électrique régnant au sein du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée du colorant au médiateur redox présent dans la solution dont est emplie la cellule (interception) et, par son intermédiaire, acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La tension théorique maximale que peut délivrer le dispositif correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

III.2.2 Systèmes photocatalytiques

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite initiés par Fujishima et Honda [7]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photo induite par des électrodes de TiO₂ rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pour-cent. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO₂ car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V.

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO₂ dans l'eau [8]. Deux formes cristallines du TiO₂ ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [9]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [10]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active.

Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻) [11], les trous h⁺ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH⁻ adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles OH_{ads}⁻ [12] et R[•]. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super oxydes [13]. Cette réaction limite la recombinaison des charges.

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [14]), cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [15]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la

gel permet effectivement à maîtriser ces différents paramètres, donc conférer à l'électrochrome les propriétés désirées.

Références bibliographiques

- [1] F. Ghomrani, « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al /TiO₂» Thèse Doctorat. Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2012).
- [2] H.Tang. Et al, J. Appl. Phys, 75 (1994) 2042.
- [3] E. Boulbar, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons», Thèse Doctorat Université d'Orleans, (2010).
- [4] L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, J. of Membranes Science 173 (2000) 263.
- [5] M.L. Franco Garcia, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1996).
- [6] K. Kalyanasundaram, Cellules solaires basées sur des films nanocristallins colorés (1994).
- [7] Fujishima A., Honda K., Nature, 238 (1972) 37.
- [8] Mills A., LE Hunte S., J. Photochemistry and Photobiology: Chemistry, 108 (1997) 1.
- [9] D. M Blake. P. C. Maness, Z. Huang, W. A., Separation and Purification Methods, 28 (1999) 1.
- [10] Rajeshwar K., Photoelectrochemistry and the environment; J.Appl. Electrochemistry, 25(1995)1067.
- [11] Ameta S. C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., J. India Chemistry Society, 76 (1999) 281.
- [12] Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K, Water Research, 35 (2001) 1022.
- [13] Tanaka K., Capule M., Hisanaga T., Chemical. Phys. Lett, 187 (1991) 73.
- [14] Yuksel I. J. Photochemistry and Photobiology: A Chemistry, 96 (1996) 175.
- [15] Rothenberger G., Moser J., Gratzel M., Serpone N., Sharma D. K., J. American Chemical Society, 107 (1985) 8054.
- [16] J. Cunningham, P. Sedlak, J.Photochemistry and Photobiology: A Chemistry, 77 (1994) 255.
- [17] V. Brezova, A. Blazkova, J. Photochemistry and Photobiology: A Chemistry, 109 (1997) 177.
- [18] Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., Dyes and Pigments, 49 (2001) 117.
- [19] M. A. Aegerter, M. Menning, P. Muller, H. Schmidi. Revêtements. Revue verre. 6 (2000) 6.
- [20] J. Livage, L'Actualité Chimique, 10 (1997) 4.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail de mémoire est d'approfondir les connaissances sur oxydes transparents conducteurs (TCO). Nous commençons par une étude bibliographique générale et une description du matériau étudié dans son aspect fondamental. Aussi, une attention particulière est portée sur les propriétés et les applications des oxydes transparents conducteurs (TCO). Nous avons présenté les propriétés de ZnO et TiO₂ tels que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques et nous avons montré que l'oxyde de zinc, et le dioxyde de titan en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications dans la nanotechnologie.

De plus, ce mémoire nous a appris à utiliser une démarche scientifique, ainsi qu'à travailler en groupe, à confronter nos idées tout cela dans une ambiance agréable.