



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Energétique et Energies Renouvelables

---

Présenté et soutenu par :

*Hanane BELHADJ*

Le : jeudi 27 juin 2019

## Etude de l'effet de l'aluminium sur le substrat de ZnO ainsi que sur la qualité des nanofils déposés

---

Jury :

Abdelghani LAKAL	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Président
Farid LATRECHE	M.A.A	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Zahia BENCHAREF	M.A.A	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019



## *Dédicaces*

*Tout d'abord je remercie le tout-puissant Allah, dont la Grace m'a permis de continuer ce travail et de surmonter toutes les difficultés et notre prophète Mohamed (paix et bénédictions d'Allah soient sur lui) qui nous invite a la science et a la connaissance. Je dédie ce modeste travail particulièrement a ceux qui m'ont appris le sens de vie, m'ont encouragé, m'ont soutenu durant mes études, mon très chère père et ma très chère mère.*

*A ma chère :Ma grand-mère*

*A mes frères :TARIK- RAMZI -MOHAMED<sup>2</sup>*

*A mes sœurs :AMAL-FATMA- KHEIRA-SARA*

*A Toute ma famille,*

*A mes amies : DJIHAD<sup>♥♥</sup>-LATIFA-IMANE-IKRAM-  
KHAWOLA-MALIKA - HOUDA-SAMAH -BAYA-AICHA-  
NOUR-LILIA*

*A mes collègues des études et à mes amis.*

*En fin à tous ceux qui m'ont aidé pour réaliser se travail.*

*A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

*Hanane BELHADJ*

## Remerciements

Premièrement, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique. Et merci à tous les enseignants qui m'ont informé de ses connaissances, depuis les premières étapes de l'étude jusqu'à ce stade. La grand merci à mon encadreur Dr. Farid LATRECHE pour avoir d'abord proposé ce thème.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr BENCHAREF Zahiapour l'honneur qui me revient en acceptant la présidence de ce jury. Je suis reconnaissant au LAKAL Abdelghani, qui a accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Il m'est aussi très agréable de remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement : Z.BENCHAREF, S. RAHMANE ,A.CHALLA ,T.TIBEMACINE à l'Université de Biskra.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à GACEM Yamina et DENDOUGA Maroua mon collègue et amie qui ont beaucoup apporté à ce travail.

Je tiens enfin à remercier tous ceux qui nous ont aidées de près ou de loin pour réaliser ce travail.

## *Table des matières*

Dédicace.....	<b>I</b>
Remerciement.....	<b>II</b>
Sommaire.....	<b>III</b>
Introduction générale.....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Etude bibliographique sur Les Oxyde Transparents Conducteurs (TCO), (ZnO)</b>	
I.1. PROPRIETES GENERALES .....	<b>4</b>
I.2. PROPRIETES ELECTRIQUES.....	<b>5</b>
I.2.1. La largeur de la bande interdite des TCO .....	<b>5</b>
I.2.2. La conductivité électrique.....	<b>5</b>
I.2.3. La résistance surfacique .....	<b>6</b>
I.2.4. Mobilité .....	<b>6</b>
I.3. Les propriétés optiques.....	<b>8</b>
I.3.1. Absorption fondamentale.....	<b>8</b>
I.3.2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude).....	<b>8</b>
I.4 Oxyde de Zinc.....	<b>10</b>
I.4.1 Le choix du ZnO.....	<b>10</b>
I.4.2 Structure cristallographique du ZnO.....	<b>10</b>
I.4.3 Propriétés optiques et luminescence .....	<b>12</b>
I.4.4 Propriétés électriques et dopage .....	<b>13</b>
I.4.5. Applications de l'oxyde de zinc .....	<b>14</b>
a) Utilisation de poudres de ZnO .....	<b>14</b>
b) Utilisation en couche mince .....	<b>15</b>
I.4.6. Les dopants du ZnO	<b>16</b>
I.4.6.1 Dopage n du ZnO .....	<b>16</b>
I.4.6.2 Dopage p du ZnO .....	<b>16</b>

Références du chapitre I	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II : Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces</b>	
II.1. Les couches minces .....	<b>20</b>
II.2. Les modes de croissance .....	<b>20</b>
II.2.1. Modèle de Volmer-Weber .....	<b>20</b>
II.2.2. Modèle de Frank Van der Merwe 2D .....	<b>20</b>
II.2.3. Modèle de Stranski-Krastanov .....	<b>20</b>
II.3. Techniques de dépôt .....	<b>22</b>
II.3.1. Processus physique.....	<b>23</b>
II.3.1.1. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) .....	<b>23</b>
II.3.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering) .....	<b>24</b>
II.3.2. Processus chimique.....	<b>25</b>
II.3.2.1.Sol gel.....	<b>26</b>
II.3.2.2. spray pyrolyse .....	<b>27</b>
II.3.2.2.1. Principe de la technique .....	<b>27</b>
II.3.2.2.2. Equipement de la technique .....	<b>28</b>
II.4. Propriétés structurales et morphologiques.....	<b>30</b>
II.4. 1. Diffraction de rayons X.....	<b>30</b>
II.4. 1.1. Détermination de la taille des grains .....	<b>31</b>
II.4.1.2. Les contraintes .....	<b>32</b>
II.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	<b>33</b>

a. Principe de fonctionnement .....	<b>33</b>
II.5. Propriétés optique .....	<b>35</b>
II.5.1. Spectromètre UV-Vis-NIR.....	<b>35</b>
II.5.1.1. Gap optique .....	<b>37</b>
II.5.1.2. Désordre (l'énergie d'Urbach) .....	<b>38</b>
II.5.1.3. L'indice de réfraction .....	<b>39</b>
II.6. Propriétés électriques.....	<b>39</b>
II.6.1) Mesures de résistivité 4 pointes .....	<b>39</b>
Références du chapitre II .....	<b>41</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1. Procédure expérimentale .....	<b>44</b>
III.1.1. Montage expérimental utilisé .....	<b>44</b>
III.1.2. Préparation des couches minces de ZnO et ZnAlO <sub>2</sub> .....	<b>45</b>
III.1.2.a. Préparation des substrats de verre .....	<b>45</b>
III.1.2.b. Préparation des solutions .....	<b>46</b>
III.1.3. Conditions expérimentales .....	<b>48</b>
III.1.4. Etapes d'élaboration des films de ZnO et ZnAlO <sub>2</sub> .....	<b>48</b>
III.2. Résultats expérimentaux .....	<b>51</b>
III.2.1. Caractérisation des films.....	<b>51</b>
III.2.1. a. L'épaisseurs des films et la vitesse de croissance .....	<b>51</b>
III.2.2. Propriétés optiques .....	<b>52</b>
III.2.2.1. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach .....	<b>53</b>
III.2.3. Propriétés électriques .....	<b>56</b>

III.3. Synthèse de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale .....	<b>59</b>
III.3.1. Caractérisation optique des nanostructures de ZnO .....	<b>60</b>
III.3.2. Propriétés structurales et morphologiques.....	<b>64</b>
III.3.2.1. Propriétés structurales .....	<b>64</b>
III .3.2.2.Caractérisation microstructurale.....	<b>66</b>
Références du chapitre III.....	<b>68</b>
Conclusion générale .....	<b>69</b>



### *Introduction générale*

Les progrès spectaculaires réalisés dans les nanosciences ont permis le développement de plusieurs applications de nanomatériaux dans divers domaines. En particulier, les nanoparticules de semi conducteurs représentent des systèmes d'une grande importance dans les domaines des nanotechnologies et de la biologie. Ces nanoparticules semi-conductrices possèdent en effet des propriétés remarquables, différentes de celles du matériau à l'état massif. A cause de la réduction extrême des dimensions, les niveaux d'énergie présentent de fait un spectre discret qui est intermédiaire entre celui de l'atome et la structure de bande. Cet effet quantique de taille change également les propriétés d'absorption et d'émission des nanoparticules. Grâce à un contrôle minutieux de leur taille à l'échelle nanométrique, nous pouvons donc explorer la modification de leurs propriétés électroniques et optiques, par exemple en solution colloïdale. L'avantage des nanoparticules en suspension est qu'elles sont faciles à manipuler, leur concentration est ajustable et leur surface peut être fonctionnalisée en vue d'une interaction spécifique avec d'autres molécules. Ce sont donc des nanomatériaux de choix en vue d'applications potentielles dans les domaines de la biologie et de l'optoélectronique.

Parmi les films minces, les oxydes transparents et conducteurs (TCO = Transparent Conducting Oxides) reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses. Malgré une économie mondiale fluctuante, le marché des conducteurs transparents est grandissant. Ceci est dû principalement à la popularité des écrans plats et / ou tactiles, au développement des cellules photovoltaïques et des verres fonctionnels, qui requièrent tous des T C O en tant qu'électrode.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par diverses procédés de déposition tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur) [1,2]. Quelque soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse.

Cette méthode présente l'avantage de produire des matériaux oxydes avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important comparé aux méthodes de dépôt sous vide. Tous cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

## *Introduction générale*

La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales de ZnO non dopé et dopées par aluminium en couches minces déposées sur un substrat de verre par la technique d'élaboration « spray pyrolyse »[3,4], on utilise une solution de chlorure de zinc comme source de zinc et chlorure d'aluminium comme source de dopage en tant que précurseur dissous dans l'eau distillée.

Ces considérations nous ont conduits à étudier le mécanisme de croissance des réseaux des nanofils de ZnO par une synthèse chimique simple à partir d'une solution aqueuse contenant différents précurseurs de Zn et du HMTA à température contrôlée et sans production de déchets de pollution. Dont le but d'améliorer la conductivité électrique de nos films, nous avons étudié l'influence de la concentration de dopage sur les propriétés optique, structurale et électrique des couches minces d'oxyde de zinc.

Après avoir élaboré les échantillons, nous passons à les caractériser optiquement par la technique de spectroscopie UV-Visible, structurellement par la diffraction des rayons X et électriquement par la méthode quatre pointes ainsi que la morphologie de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB).

En plus d'une introduction générale sur le sujet, le manuscrit est divisé en trois chapitres distincts :

Le premier chapitre comprendra une revue générale sur les oxydes métalliques, les propriétés électriques et optiques pour les films de TCO principalement répandus. Ensuite, nous allons nous concentrer sur les propriétés de ZnO et de la fosfite AZO et de ses applications.

Dans le deuxième chapitre, les techniques de formation et de dépôt de couches minces et les techniques de caractérisations (structurelles, électriques et optiques) et différentes méthodes de calcul des caractéristiques des dépôts (taille des grains, gap optique et désordre, conductivité électrique ...) vont être discutés.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons nos conditions et étapes de dépôt, ainsi que les discussions relatives aux résultats trouvés lors de cette étude.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

## *Références de l'introduction générale*

## *Introduction générale*

- [1] **Shashidhara Bhat, Shrisha B. V, K. Gopalakrishna Naik** , "Properties of Al doped ZnO thin films grown by spray pyrolysis" ,Archives of Physics Research, 2013, 4 (4):20-27
- [2] **A. El Manouni, F.J.Manjónb,M.Mollar,B.Mari,R. Gómez,M.C.López**, J.R. Ramos-Barrado ,Superlattices and Microstructures 39 (2006) 185–192
- [3] **M. A. Mahadik, Y. M. Hunge, S. S. Shinde, K. Y. Rajpure, and C. H. Bhosale** ,Electrochemical Materials Laboratory, Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur 416 004, Vol. 36, No. 3,2015
- [4] **G. Sivasankar and J. Ramajothi**, Vol.8, No.11 pp 497-501, 2015

*CHAPITRE I Etude bibliographique sur  
Les Oxydes Transparents  
Conducteurs(TCO), (ZnO)*

## I.1. PROPRIETES GENERALES :

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ  $10^3$  ( $\Omega\text{cm}$ ), voire plus) n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique.

Des films métalliques (Cu, Ag, Au,...) très fins, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais moins conducteurs; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents.

Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs et de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite ( $>3$  eV), et ce, par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes). Les conditions, faisant du matériau un semi-conducteur dégénéré, sont obtenues dans des couches minces d'oxydes de cadmium (CdO), d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), de zinc (ZnO) et avec des oxydes mixtes ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) préparées par différentes techniques de dépôt [1].

De tels oxydes, pour lesquels la bande de conduction est constituée essentiellement par les orbitales s du cation métallique, remplissent, lorsqu'ils sont dopés, les conditions leur permettant d'atteindre des performances satisfaisantes. Nous pouvons citer en particulier l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) [1].

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker 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[2].

Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important, d'où les nombreux travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées. Les résultats performants récents sont le fruit des travaux effectués pendant des années par un nombre important de chercheurs. de plus, l'interprétations physique des données à ce comportement original quant aux propriétés électriques et optiques de ces matériaux a permis d'orienter, avec succès les travaux expérimentaux. Selon les résultats obtenus de nos jours, on peut classer les oxydes transparents conducteurs parmi les semi-métaux [1].

## I.2.PROPRIETES ELECTRIQUES:

Les études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n. Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [3].

### I. 2.1. La largeur de la bande interdite des TCO :

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

Tableau I.1 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.

Le TCO	Le gap (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3,6-4,2)
ZnO	(3,28-3,30)
In-Sn-O (ITO)	4,2
Zn-Sn-O (ZTO)	> 3
TiO <sub>2</sub>	(3-3,2)

### I. 2.2. La conductivité électrique : $\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ou  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n$  en  $\text{cm}^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (formule I.1). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$ . [5]

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

### I. 2.3. La résistance surfacique $R_s$ ( $\Omega$ ) :

Comme 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  $R_s$  (formule I.2), connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde [6]:

$$R_s = \rho/d \quad (\text{I.2})$$

### I. 2.4. Mobilité :

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée  $n_c$ . En dessous de  $n_c$ , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir  $n_c$ , est appelé critère de Mott défini selon la relation suivante [7] :

$$n_c^{1/3} = a_0^* \cong 0.25 \quad (\text{I.3})$$

Où :  $a_0^*$ : rayon de Bohr effectif du matériau.

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{m^* q^2 \pi} \quad (\text{I.4})$$

Où :  $h$  : la constante de Planck.

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide.

$\epsilon_r$  : la permittivité relative du matériau.

$q$  : la charge électrique élémentaire de l'électron.

$m^*$  : la charge effective de l'électron dans le matériau.

Le calcul pour l'ITO donne  $n_c = 6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  avec  $\epsilon_r = 8.9$  et  $m^* = 0,35 \times m_0$  ( $m_0$  : la masse de l'électron au repos) et  $a_0^*$  valant 1,35 nm. En général, les TCO dopés ont une concentration de porteurs entre  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Au-dessus de la valeur critique du critère de Mott, les électrons peuvent être considérés comme des électrons libres. Les états

donneurs de dopants sont confondus avec la bande de conduction et le semi-conducteur est dit dégénéré. Dans ce cas, l'énergie de Fermi déterminant l'état le plus haut occupé, peut être déterminé selon la relation [4] :

$$E_f = \hbar^2 k^2 / 2m^* = \hbar^2 / 2m^* (3\pi n_v)^{2/3} \quad (I.5)$$

Où :

$\hbar$  : la constante réduite de Planck.

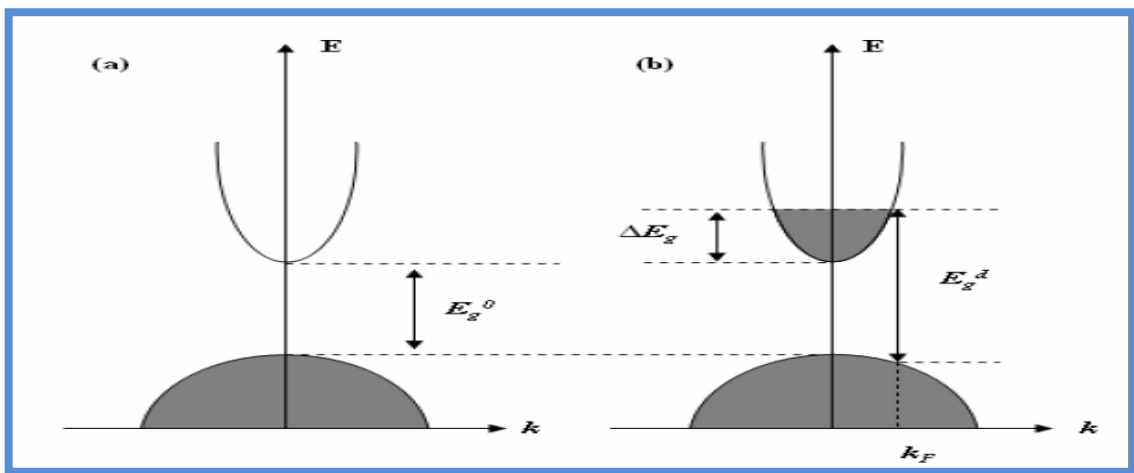
$k$  : le module du vecteur d'onde de l'électron.

$n_v$  : la concentration de porteurs.

L'état occupé le plus haut en énergie dépend de la concentration de porteurs  $n_v$ . La structure de bande des TCO peut être approximée par une structure de bande parabolique comme le montre la figure I.1. Quand le maximum de  $BV$  et le minimum de  $BC$  sont localisés à la même valeur de  $k$  ici  $k=0$  le semi-conducteur est qualifié de semi-conducteur des valeurs différentes, le semi-conducteur est à gap indirect. La mobilité est essentielle Pour une bonne conductivité des TCO. La mobilité peut également être définie selon la [4]

$$\mu = q \tau / m^* = ql / m^* V_f \quad (I.6)$$

Où :  $\tau$  : le temps de relaxation entre deux collisions ;  $l$  : le libre parcours moyen ;  $V_f$  : la vitesse de l'électron.



**Figure I.1 :** Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.

Où :

$E_g^0$  : La valeur du gap du matériau intrinsèque,

$E_g^d$  : La valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.



### **I.3. Les propriétés optiques :**

Les propriétés optiques dépendent de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau.

Lorsqu'on applique la théorie de dispersion au traitement d'un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution prédomine, le matériau est un diélectrique. A l'opposé dans le second cas, le matériau est un métal.

Pour les semiconducteurs, 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 deuxième repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction [1].

#### **I.3.1. Absorption fondamentale:**

L'ultraviolet étant le domaine le plus énergétique de la gamme visible, c'est là que se produisent les transitions interbandes des électrons, transitions dites fondamentales. En utilisant la théorie de perturbations, on peut montrer que:

$$\alpha = Cr (h\nu - \Delta E_0)^r \quad (\text{I. 7}) [8]$$

Où Cr est une constante

est égal à  $\frac{1}{2}$  pour les transitions électroniques directes ( $\Delta E_0 = E_g$  appelé bande interdite optique), et est égal à 2 pour les transitions indirectes permises ( $\Delta E_0 = E_g \pm E_{ph}$ , où  $E_{ph}$  est l'énergie des phonons) [8].

#### **I.3.2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude):**

Du côté de l'infrarouge, les propriétés optiques vont être pratiquement celles des électrons quasi-libres décrites par le modèle classique connu de Drude. Les électrons de cœur n'interviennent que sous la forme d'une polarisabilité prise en compte par une constante diélectrique statique  $\epsilon_s$  relative aux très basses fréquences. Le modèle de Drude est fondé sur l'approximation de l'électron libre, dans un métal, suivant un mécanisme de relaxation quand il est soumis au champ ( $eE e^{-i\omega t}$ ) et dont l'équation du mouvement s'écrit:

$$m (d^2r/dt^2) = - (m/\tau)(dr/dt) - eE e^{-i\omega t} \quad (\text{I. 8})$$

Où  $m$  est la masse de l'électron et  $\tau$  est son temps de relaxation (la durée moyenne entre deux collisions consécutives). À partir de cette équation on peut calculer la variation en fréquence de la conductivité:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 (1 + j\omega\tau) / (1 + (\omega\tau)^2) \quad \text{(I.9)}$$

Avec  $\sigma_0 = Ne^2\tau / m_e$ , ( $N$  et  $m_e$  sont respectivement la concentration et la masse effective des électrons).

Les oscillations des électrons de la bande de conduction avec le champ ( $eE^{-i\omega t}$ ) de la radiation électromagnétique vont se traduire sur l'indice optique du matériau par la relation:

$$\varepsilon(\omega) = [n_c(\omega)]^2 = \varepsilon_\infty + j\sigma(\omega) / \varepsilon_0\omega \quad \text{(I.10)}$$

Où  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$  est la constante diélectrique complexe et  $n_c(\omega) = n(\omega) - jk(\omega)$  l'indice optique complexe du matériau. Le comportement optique du matériau sera dès lors caractérisé par les variations en fréquence des parties réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de  $\varepsilon$ , telles que:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty [1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2)]$$

$$\varepsilon_2 = -2nk = \varepsilon_\infty \omega p^2 / [\omega\tau (\omega^2 + 1/\tau^2)]$$

$$\text{Où } \omega p^2 = Ne^2 / \varepsilon_0\varepsilon_\infty m_e \quad \text{(I.11)}$$

Le comportement du plasma est caractérisé par le fait que la partie réelle de la constante diélectrique complexe s'annule et devient négative aux grandes longueurs d'onde lorsque:

$$\omega^2 < \omega_p^2 - 1/\tau^2 \cong \omega_p^2 \quad (\text{car } 1/\tau^2 \ll \omega_p^2) \quad \text{(I.12)}$$

La pulsation  $\omega_p$  est appelée pulsation (fréquence) plasma. Elle caractérise la limite au-delà de laquelle les électrons ne sont plus capables d'écranter le champ électrique associé à la radiation, et le matériau devient transparent pour  $\omega > \omega_p$ . Au dessous de cette valeur ( $\omega < \omega_p$ ), l'écrantage du champ interdit la propagation de l'onde et donc le matériau devient réfléchissant [1].

## **I.4-Oxyde de Zinc:**

### **I.4.1 Le choix du ZnO:**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout

indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [9].

#### I.4.2 Structure cristallographique du ZnO:

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure (I.2).

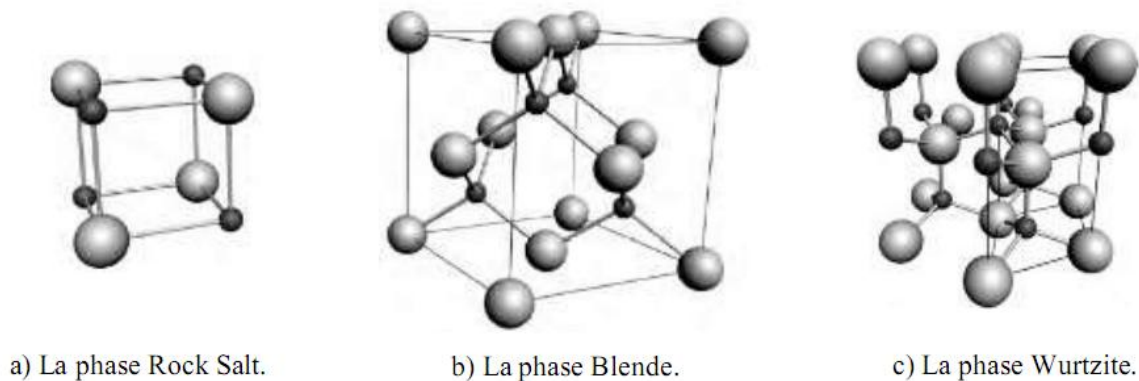


Figure I.2: Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires [10].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (~10-15 GPa) est appliquée sur la structure [11].

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelée également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont  $a = 0.32496$  nm,  $c = 0.52042$  nm et  $\beta = 120^\circ$ , avec un rapport de  $c/a = 1.601$  qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ( $c/a = 1.633$ ) (Figure I.3). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$  [12].

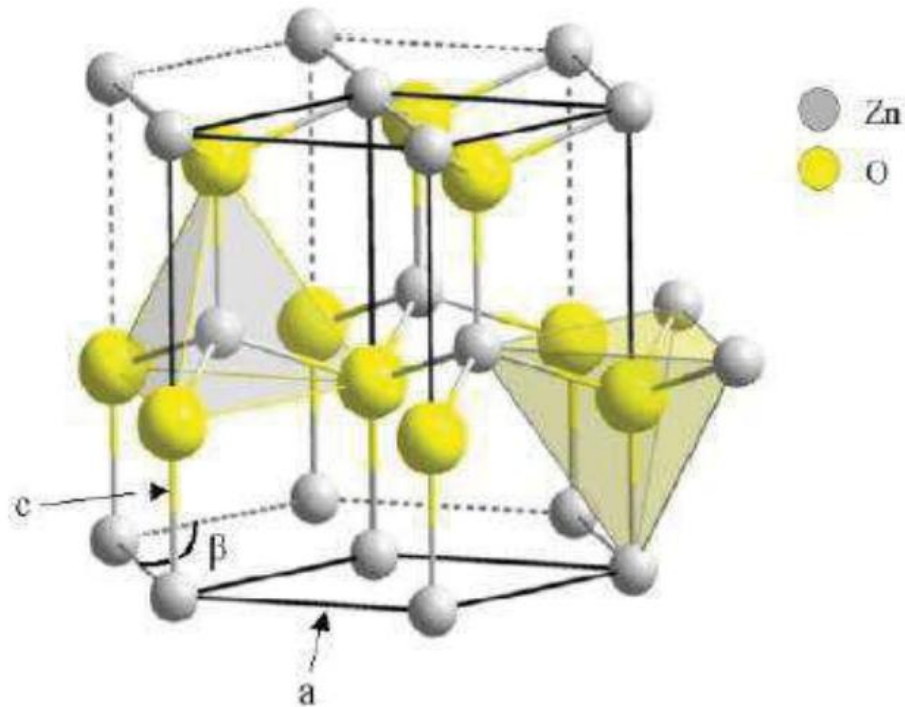


Figure I.3 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

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 [13] :

$$U = 1/3 + c^2/3a^2 \quad (\text{I.13})$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h, k, l)$  est donnée par la relation [14] :

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3a^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2 \quad (\text{I.14})$$

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

$$0.225 \leq R_a/R_c \leq 0.414 \quad (\text{I.15})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement. L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

- Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = 3/8c, \quad c/a = 2\sqrt{2/3} \quad (\text{I.16})$$

$$2R_a < a \quad (\text{I.17})$$

- comme la structure H.C dérive de la structure (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$R_a/R_c \leq 0.414 \quad (\text{I.18})$$

### I.4.3 Propriétés optiques et luminescence:

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. 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. 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. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparent conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3, 4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à de la luminescence [15]. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées: elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques du ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [16]. Fons et al. Ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau [17].

Le tableau I.2: Quelques propriétés optiques de ZnO [18].

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

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) [19]. Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux [17].

### I.4.4- Propriétés électriques et dopage :

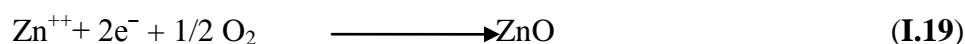
L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII BVI qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage:

- soit en s'écartant de la stoechiométrie 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).
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)[20].

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$ Ω.cm) [21]

Une conductivité élevée ( $>5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [2]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup>/V.S. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200$  cm<sup>2</sup>/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 [13].

### I.4.5-Applications de l'oxyde de zinc :

Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau. On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui [22].

#### a) Utilisation de poudres de ZnO :

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements [23].

Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme),

L'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [24]

#### b) Utilisation en couche mince :

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques.

En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent

être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière, [1].

Les propriétés piézo électriques du ZnO permettent d'utiliser les films de ce matériau comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images .comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW) [1].

Des films de ZnO peuvent servir également de pièges et capteurs chimiques sensibles dans des détecteurs de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour nombreuses réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [1].

Pour protéger les polymères contre la photo dégradation et augmenter leur durabilité, Mostaghfir et al. Ont déposés des films de ZnO par pulvérisation cathodique sur des polymères.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques Physico- chimiques de ZnO [1].

Nom Chimique	Formule Chimique	Couleur	Structure cristallographique	Masse moléculaire (g/mol.)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion (°C)	énergie de liaison excitonique (meV)
Oxyde de zinc(zincite)	ZnO	blanc	Hexagonale Wurtzite	81,389	5,642	1975	60

Tableau I.3: Caractéristiques physico-chimiques de ZnO

## I.4.6 Les dopants du ZnO :

### I.4.6.1 Dopage n du ZnO :

Il y a deux groupes des dopants de type n:

Groupe III: Al, Ga, In

➤ En substitution sur les sites Zn.

Groupe VII: Cl, I

➤ En substitution sur les sites O.



#### **I.4.6.2 Dopage p du ZnO :**

Groupe I: Li, Na, K, Cu, Ag.

➤ Lacunes des sites Zn

Groupe V: N, P, As

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

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

➤  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $Zn_3N_2$ .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO. Non intentionnellement dopé le ZnO, est un semi-conducteur de Type n:

✚ Zn en site O.

✚  $Zn_i$  en site interstitiel.

✚ Lacune O,  $V_o$ .

✚ Présence de H

En général les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p. (sauf pour ZnTe) [3].

**Références du chapitre I**

- [1] **S.RAHMANE**, "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», Thèse de doctorat, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, (2008).
- [2] **K. Benchiha**, "Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray", Mémoire de Magister, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2013.
- [3] **A.Allag**, "L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO élaboré par spray», Mémoire de Master, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2012.
- [4] **Y.Gacem**, "L'Influence de la concentration de l'aluminium sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique", Mémoire de Master, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2018.
- [5] **Y.LARBAH**, "Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS ", Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algeria, 2011.
- [6] **A. RAHAL**, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaires", Mémoire de Magister, Université D'El Oued, Algeria, 2013.
- [7] **Jérôme Garnier**, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur. Arts et MetiersParisTech ,2009 ENAM-0030. Français.
- [8] **H. Attouche**, "Influence de la température de substrat sur les propriétés de SnO<sub>2</sub> déposé par spray pneumatique à partir de SnCl<sub>4</sub> ", Mémoire de Master, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2015.
- [9] **A. DJADAI**, " L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2012.
- [10] **M. Amara Saâd**, "Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques", Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algeria, 2015.
- [11] **L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist**, Chem. Mater. 13 (2001) 4395.

- [12] **A.Nakrela**, "Elaboration et caractérisation des fenêtres transparentes et conductrices (ZnO dopé Aluminium)", Thèse de doctorat, Université DJ ILLALI LIABES de Sidi Bel Abbes, Algeria, 2017.
- [13] **F. YNINEB**, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algeria, 2010.
- [14] **Z. Sofiani**, " Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules encouche minces à base de ZnO". Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université d'Angers, 2007. Français.
- [15] **S. HAFRI**, "Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ", Mémoire de Magister, Université Mohamed BOUDIAF d'Oran, Algeria, 2015.
- [16] **A. BEDIA**, "Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales", Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, Algeria, 2015.
- [17] **M.Othmane**, "Dépôt et caractère i sat ion des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2010.
- [18] **S. Lamri**, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium ", Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2012.
- [19] **M.Toubane**, "Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) Elaboré par La Méthode Sol-Gel", Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara – Boumerdes, Algeria, 2017.
- [20] **B. LEGHIGHANE**, "Etude des composés n-ZnO et p-ZnO et leur application en Optoélectronique ", Mémoire de Magister, Université d'Ecole Nationale Polytechnique, d'Oran, Algeria, 2015.
- [21] **S. BENRAMACHE**, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2012.
- [22] **L. Baghriche**, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, Algeria, 2015.

[23] **A. DERBALI**, "L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) ", Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2011.

[24] **A. HAFDALLAH**, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique", Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algeria, 2007.

*CHAPITRE I Etude bibliographique sur Les Oxydes Transparents  
Conducteurs (TCO), (ZnO)*

---

Ce chapitre rappelle les modes de croissance et les techniques d'élaboration et Caractérisation des couches minces: ZnO.

### **II.1. Les couches minces :**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions de ce dépôt -à savoir- l'épaisseur a été fortement réduite (varie de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres). C'est cette quasi-bi-dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [1].

### **II.2. Les modes de croissance :**

La formation d'une couche mince, d'un métal sur un semi-conducteur par exemple, dépend de nombreux facteurs comme l'état de la surface (exempte ou non de défauts) de la température du substrat, de la température et de la vitesse d'évaporation. C'est en fonction de ces facteurs que la croissance s'effectue suivant un des trois modes suivants : Le modèle de Volmer-Weber, de Frank Van der Merwe ou de Stranski-Krastanov [1].

#### **II.2.1. Modèle de Volmer-Weber :**

Lorsque l'interaction atome-atome du flux évaporé est très forte par rapport à l'interaction atome (flux)/atome (substrat), la formation des îlots est favorisée. Elle démarre par la formation des îlots à 2D qui augmente en fonction de la quantité déposée. Nous passons de la formation d'îlots bidimensionnels à la formation d'îlots tridimensionnels, c'est le modèle de Volmer-Weber schématisé par le dessin ci-après (figure II.1)[2].

#### **II.2.2. Modèle de Frank Van der Merwe 2D :**

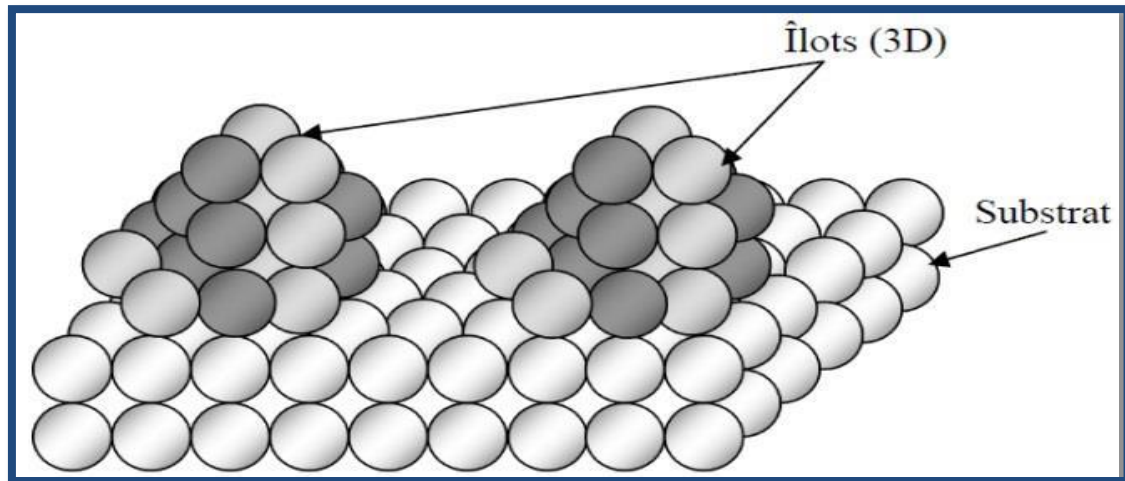
La croissance suivant ce modèle dit de Frank-Van-der Merwe est observée lorsque l'interaction atome (flux)/atome (substrat) est plus forte que l'interaction atome/atome du flux évaporé. Si l'état de la surface le permet (pas de défauts, pas d'impuretés, etc.) la croissance se fait couche par couche. Le film ainsi obtenu suivant ce modèle est bidimensionnel. (La figure II.2) montre la croissance suivant le modèle de Frank van der Merwe[1].

#### **II.2.3. Modèle de Stranski-Krastanov :**

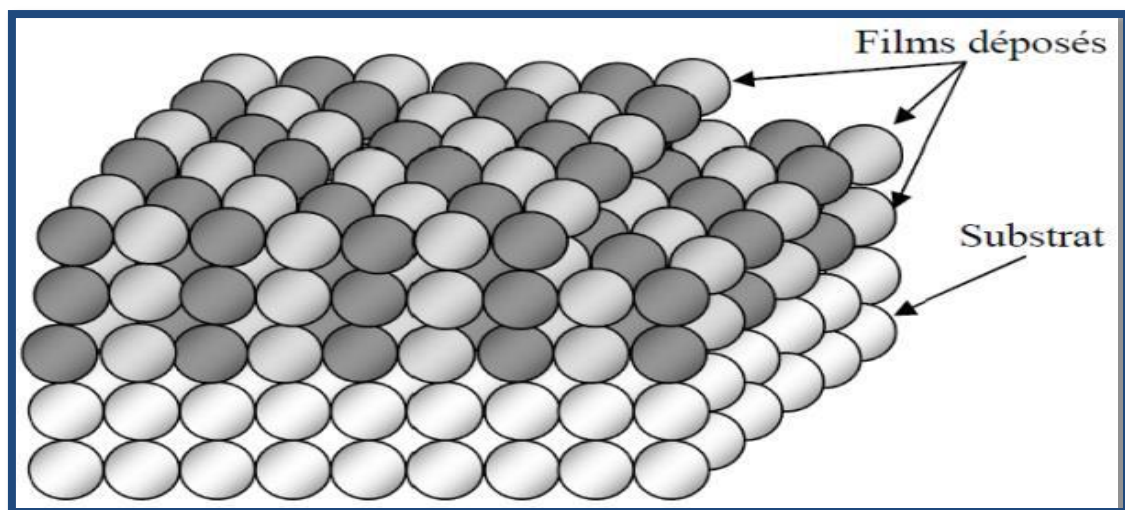
Lorsque la surface contient des défauts — surfaciques (liaisons pendantes, Lacunes...), la croissance ne se fait ni suivant le modèle Volmer Weber ni suivant le

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

modèle de Frank van der Merwe. Nous constatons un modèle intermédiaire, la formation d'une couche commence et sera rapidement interrompue. La couche formée est suivie par la formation d'îlots. Les îlots peuvent également être formés sur la couche interrompue. La formation d'îlots se fait préférentiellement sur les défauts. Ces derniers sont des sites privilégiés de la nucléation. Le dessin de (la figure II.3) illustre ce troisième mode de croissance[1].



**Figure II. 1.** Schéma illustratif de la croissance suivant le modèle de Volmer-Weber. La formation d'îlots tridimensionnels est favorisée.



**Figure II. 2.** Croissance couche/couche suivant le modèle de Frank van der Merwe.

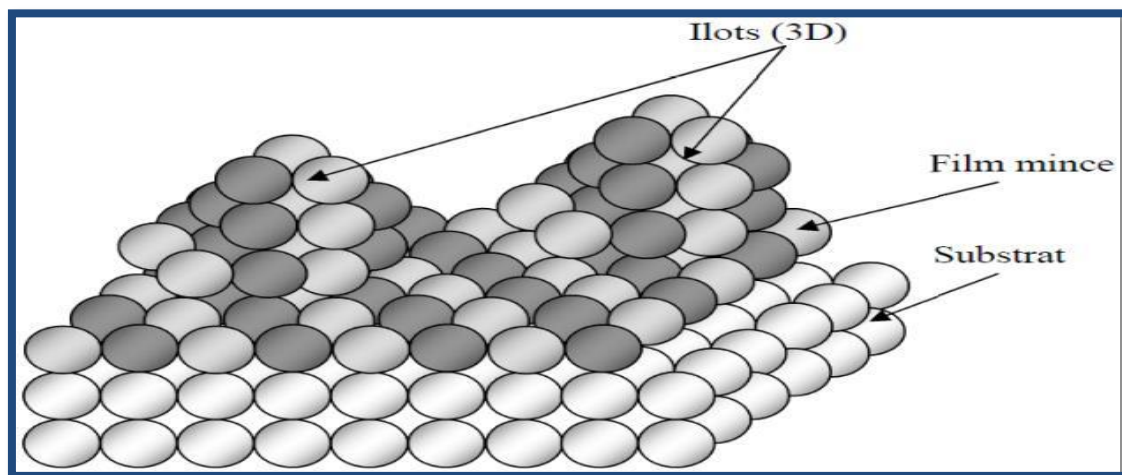


Figure II. 3. Modèle de Stranski-Krastanov.

### II.3. Techniques de dépôt :

Il existe différentes techniques de dépôt des couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou Chimique La classification de ces méthodes de dépôts est présentée sur le schéma de la figure(II.4).

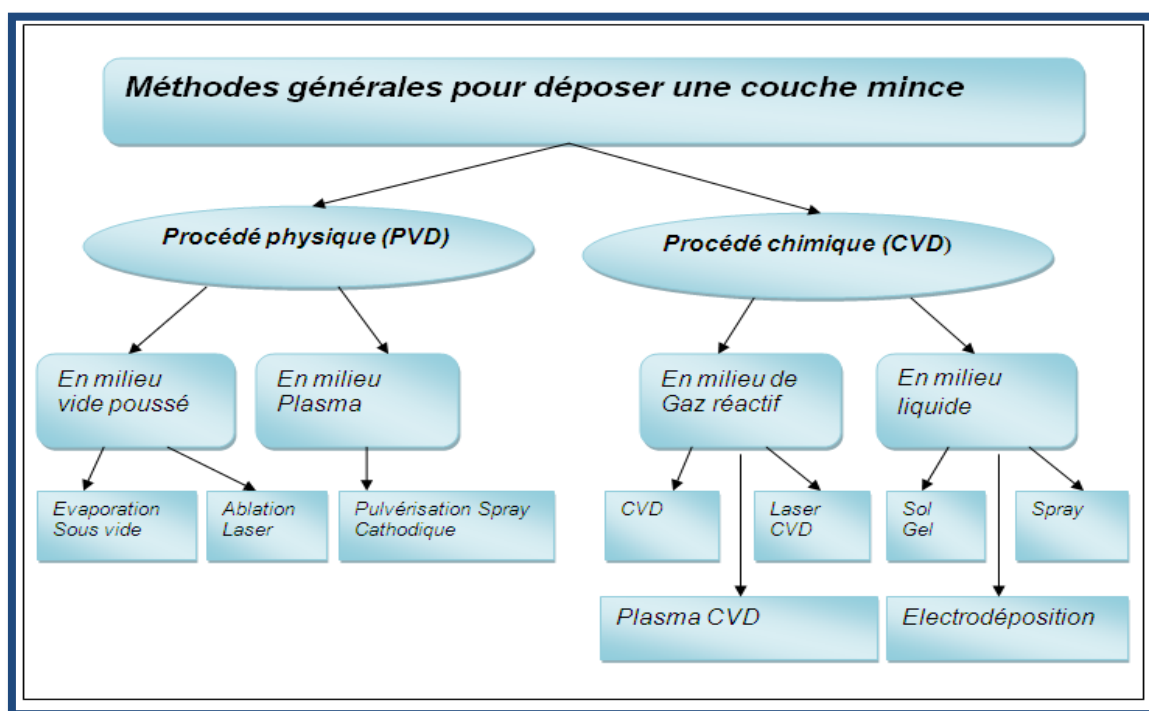


Figure II.4. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces [3].



### II.3.1.Processus physique :

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Ces procédés regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince, 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 déjà parce que les films sont plus denses et le processus est relativement facile à contrôler [4].

#### II.3.1.1.Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) :

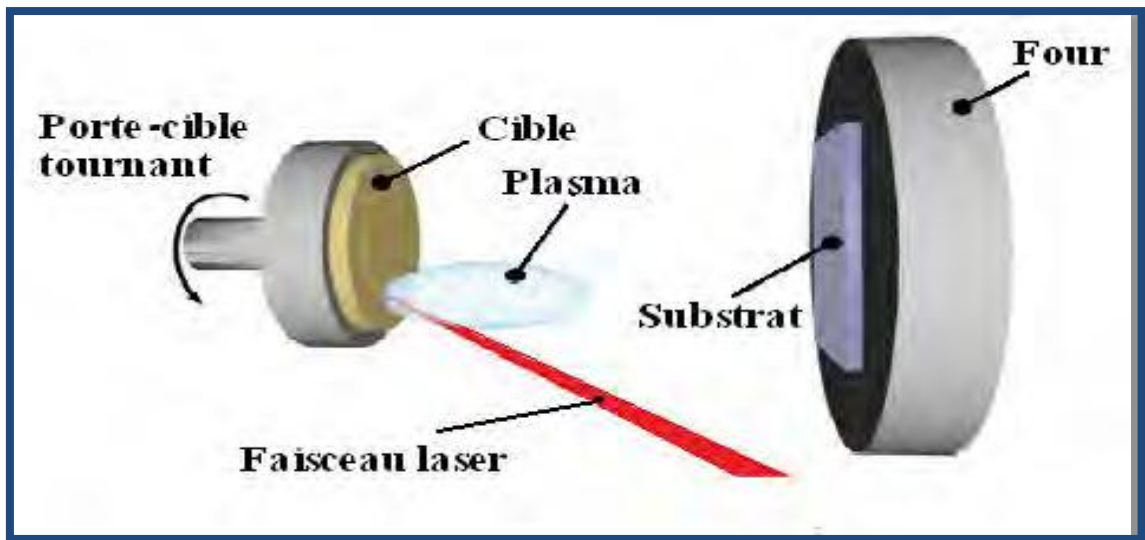


Figure II.5. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [5].

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure (II.5) ci-dessus. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. À partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de

sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm<sup>2</sup> pour les lasers de type UV [6]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [5].

### **II.3.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering) :**

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure II.6) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O<sub>2</sub> ou de l'azote N<sub>2</sub>). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [7].

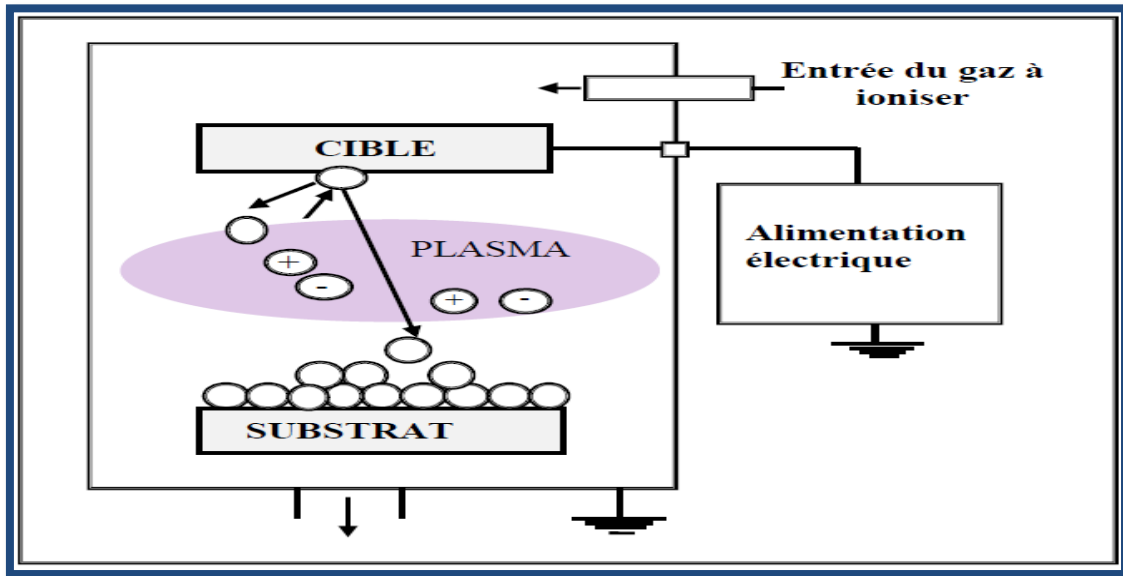


Figure II.6 : Principe d'installation de dépôt par pulvérisation.

### II.3.2. Processus chimique :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- ❖ LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique [8].
- ❖ MOCVD (MO de Metal-Organic précurseur) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs [8].
- ❖ PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement :

Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD [8].

- ❖ ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [8].

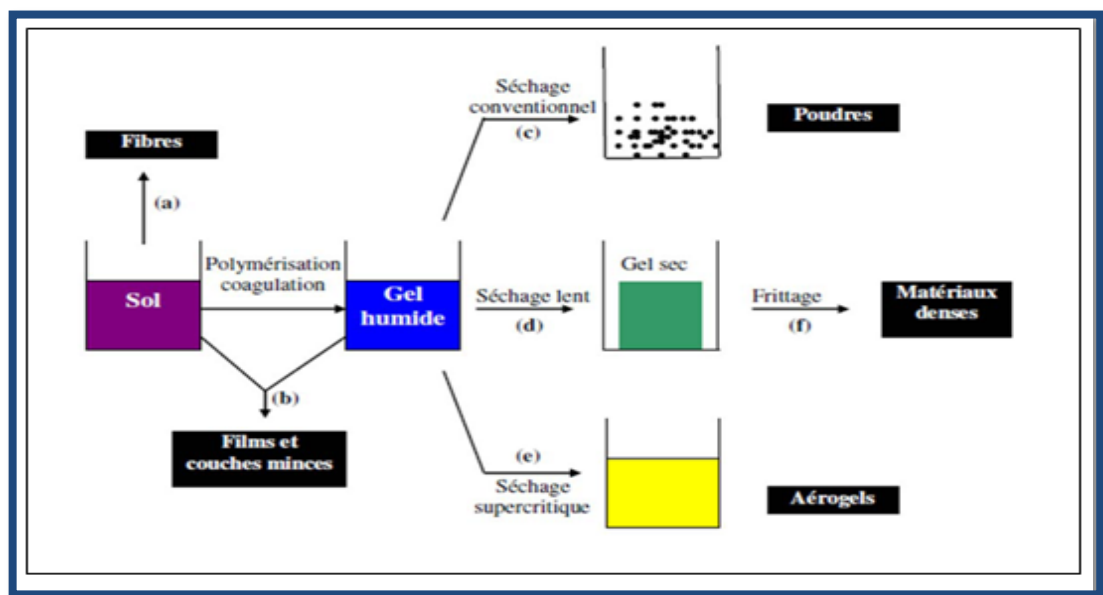
La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [9].

### II.3.2.1. Sol gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL [10]. ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) figure (II.7)

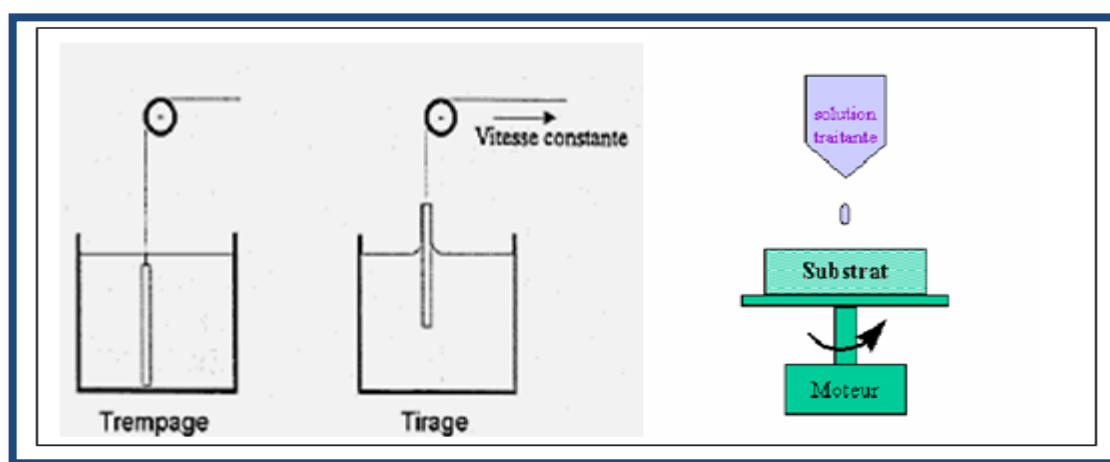


**Figure II.7.** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [11].

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [10].
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [10].



(a) (b)

**Figure II.8.** Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating [12]

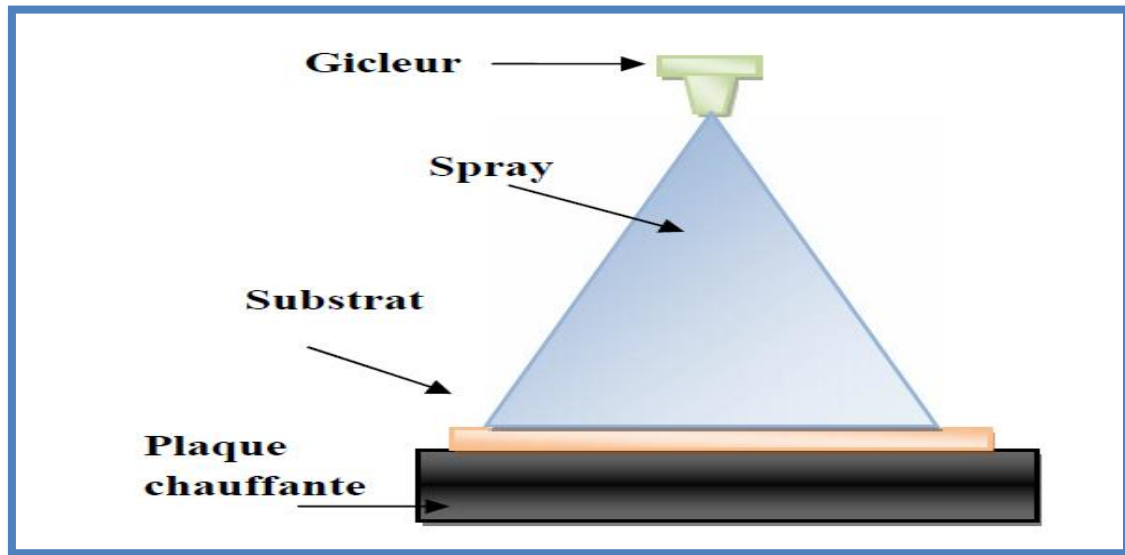
### II.3.2.2. spray pyrolyse :

#### II.3.2.2.1. Principe de la technique :

La figure II.9 représente le principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse ". Il consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un générateur d'aérosol (atomiseur) sous la pression d'un gaz (Air comprimé, azote, argon). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (le ZnO). L'épaisseur de la couche

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt. Par conséquent, cette technique peut être étendue à l'échelle industrielle[13].



**Figure II.9** Principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse ".

### II.3.2.2.2. Equipement de la technique :

L'équipement de la technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur la figure II.10 L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur (ou pulvérisateur ou gicleur), d'un réchauffeur du substrat, d'un contrôleur de la température et d'un générateur de pression. Ce système est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts [13].

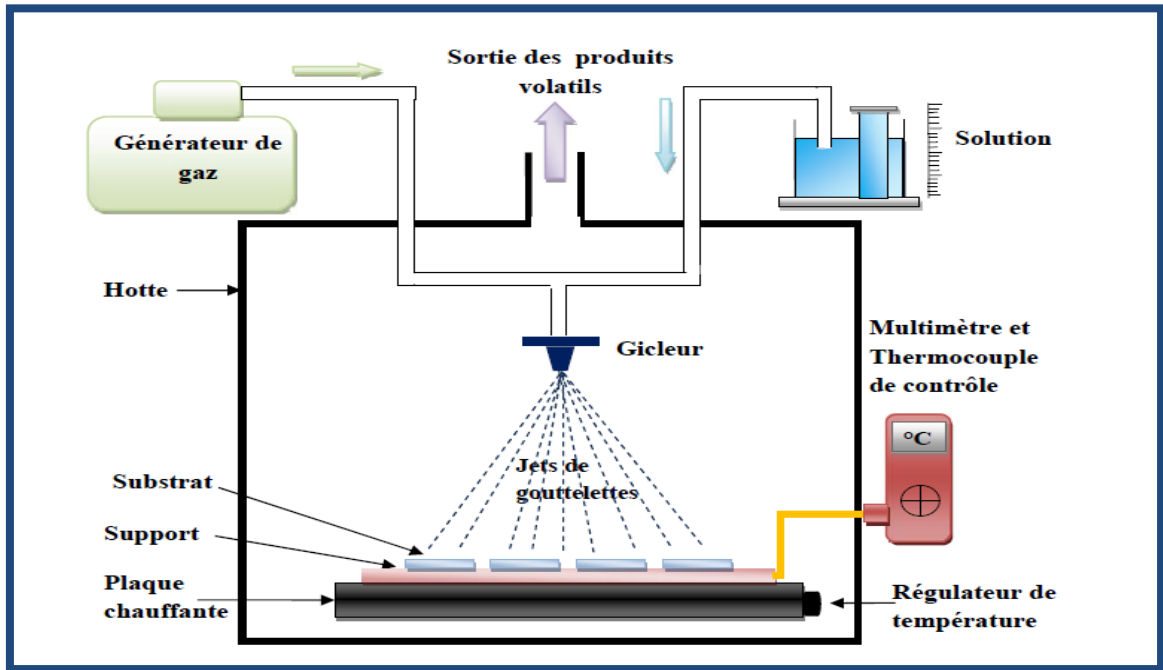


Figure II.10 Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse.

Cette technique a été montée au Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences de Matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran. Les principaux aspects de ce système sont:

**Pulvérisateur (ou Gicleur) :** Le pulvérisateur est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance du bec au substrat.

**Système de chauffage :** constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur ayant le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.

**Thermocouple de contrôle :** Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermomètre (AMPROBE 38XR-A) permettant la lecture directe de la

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

température. Il nous est également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

**Générateur du gaz:** permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat. La conduite du gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer[13].

### II.4. Propriétés structurales et morphologiques :

#### II.4. 1. Diffraction de rayons X :

La diffraction des rayons X ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source de rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement  $K_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ . (La figure II.11) montre le schéma du principe de cet appareil [14].

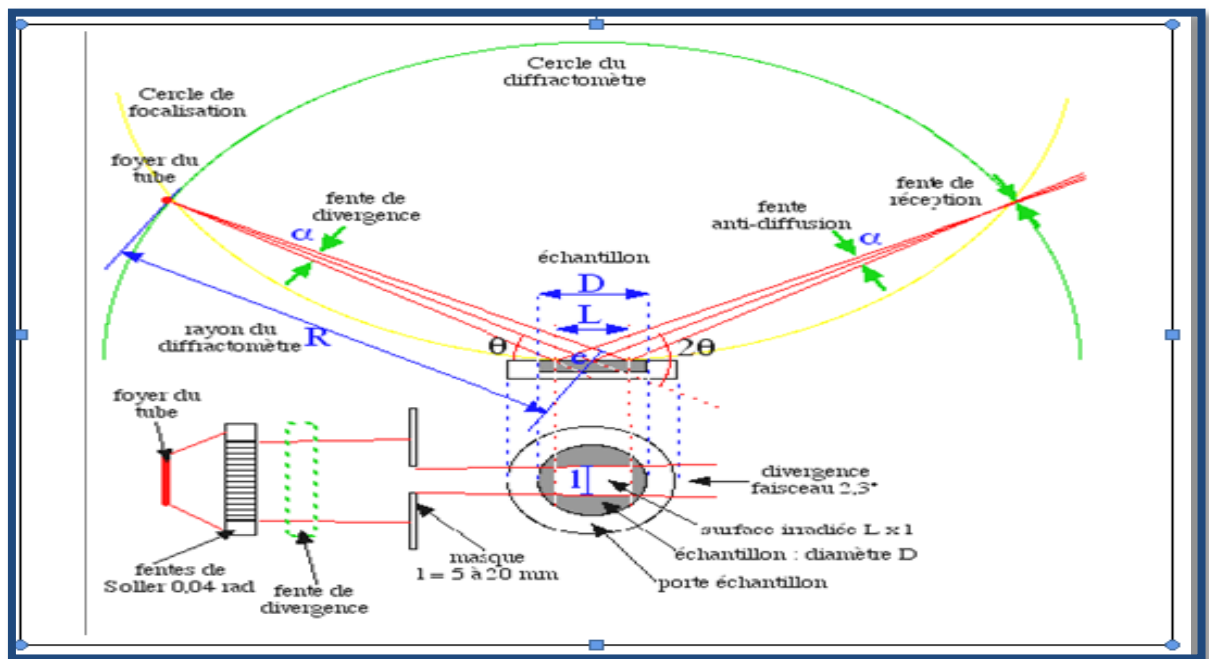


Figure II. 11. Schéma de principe du diffractomètre [15].

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de  $2\theta$



## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [16]

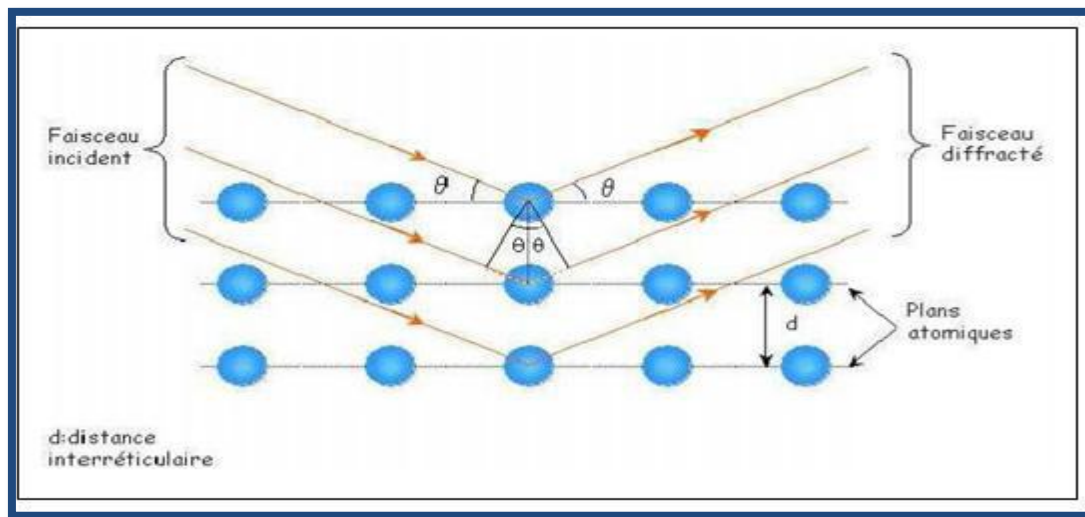
$$2d_{hkl} \sin(\Theta) = n\lambda \quad (II.1)$$

$d_{hkl}$ : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

$\lambda$ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  correspondant à la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre).

$n$ : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

$\Theta$ : L'angle de diffraction.



**Figure II.12.** Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg. [13].

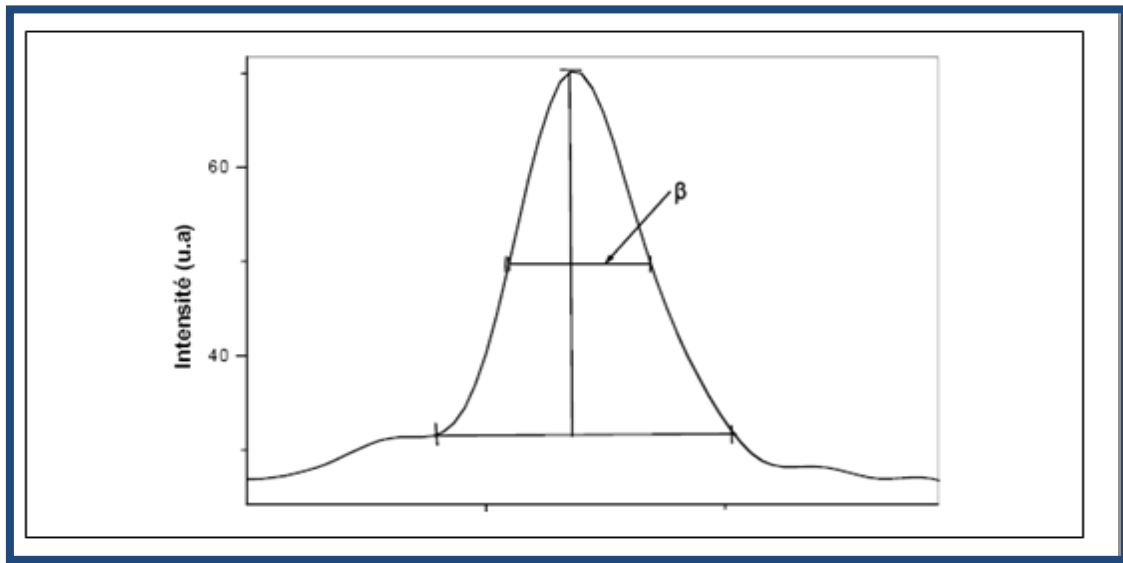
L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifie la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\Theta$ ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées. [14].

### II.4. 1.1. Détermination de la taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer: [14].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

Où :  $D$  est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré,  $\beta$  : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$  (figure II.13), en anglais **FWHM** (Fullwidthhalf maximum).



**Figure II.13.** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [6].

#### II.4.1.2. Les contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [17]. L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire  $(h, k, l)$  et une distance  $d$  par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

(h, k, l) et la distance inter-réticulaires  $d_{hkl}$  intervenir des paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivant :

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

a et c étant les paramètres de maille en (Å). Par cette formule, on peut déterminer le paramètre C en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels h=k=0, l=2. La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques  $C_0=5.206 \text{ Å}$  paramètre de maille de ZnO [10]. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma = \left[ 2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11}+c_{12}) \cdot c_{33}^{\text{couche}}}{c_{13}} \right] \cdot e_{zz} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$$c_{33}^{\text{couche}} = \frac{0.99 c_{33}^{\text{cristal}}}{(1-e_{zz})^4} \quad (\text{II.5})$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{II.6})$$

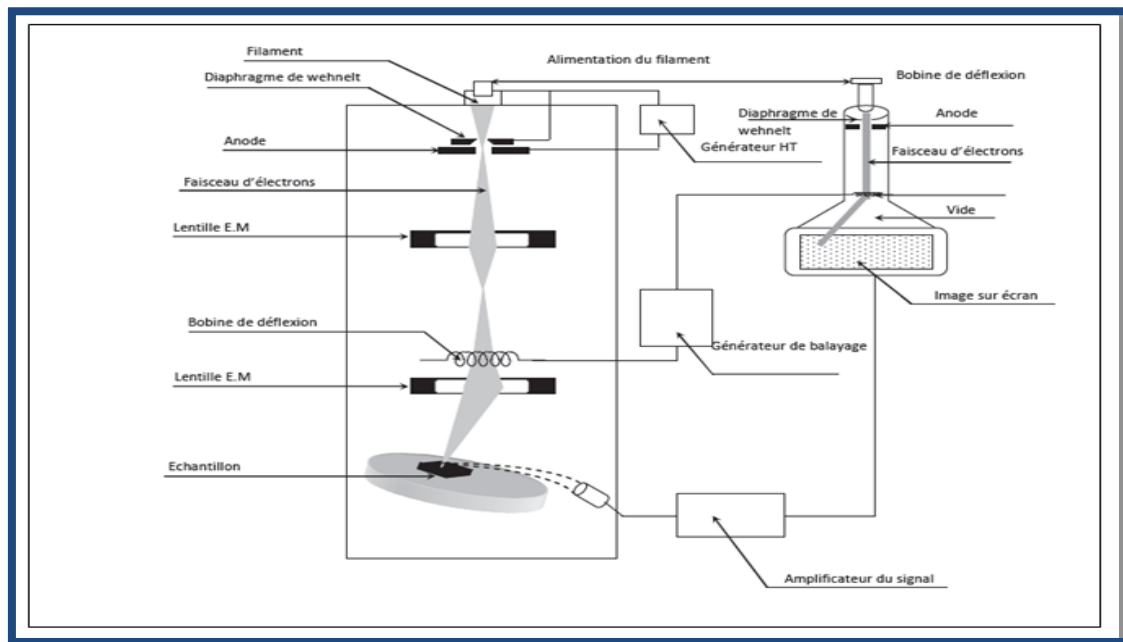
Pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7 ; 121,1 ; 105,1 et 210,9 GPa [18].

### II.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

#### a. Principe de fonctionnement :

Le microscope électronique à balayage permet d'explorer la surface d'un échantillon point par point en utilisant un faisceau d'électrons produits par une cathode. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons accélérés, qui perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, il y'a essentiellement émission d'électrons secondaires provenant de l'ionisation des atomes du matériau, rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons Auger et de rayons X caractérisant les éléments présents dans l'échantillon. Ces particules émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont recueillis sélectivement et de manière synchrone par des détecteurs qui génèrent un signal servant à reconstruire l'image en modulant la brillance d'un tube cathodique. La figure ci-après (Figure. II.14) montre un schéma synoptique d'un

microscope électronique à balayage classique[19].



**Figure. II.14.** Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Le canon à électrons permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques (électrons primaires). Ces derniers passent à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseur pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombent sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés.

Comme nous l'avons expliqué précédemment l'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus, ces rayonnements sont les suivants :

- ❖ Les électrons secondaires
- ❖ Les électrons rétrodiffusés
- ❖ Les électrons Auger
- ❖ Les rayons X

Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon est donnée ci-dessous (Figure. II.15) [19] :

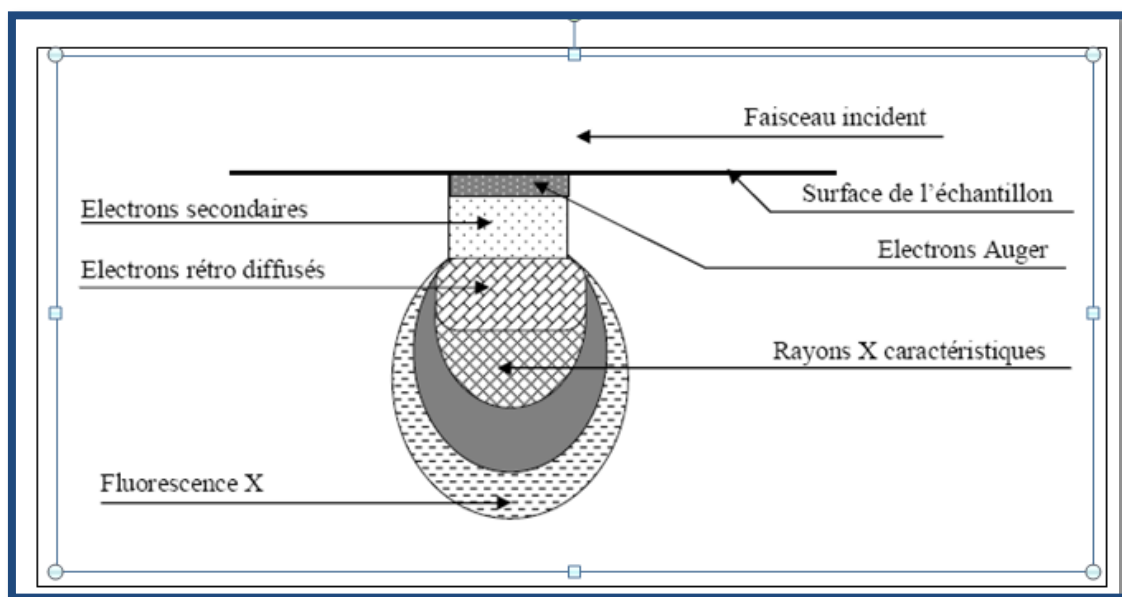


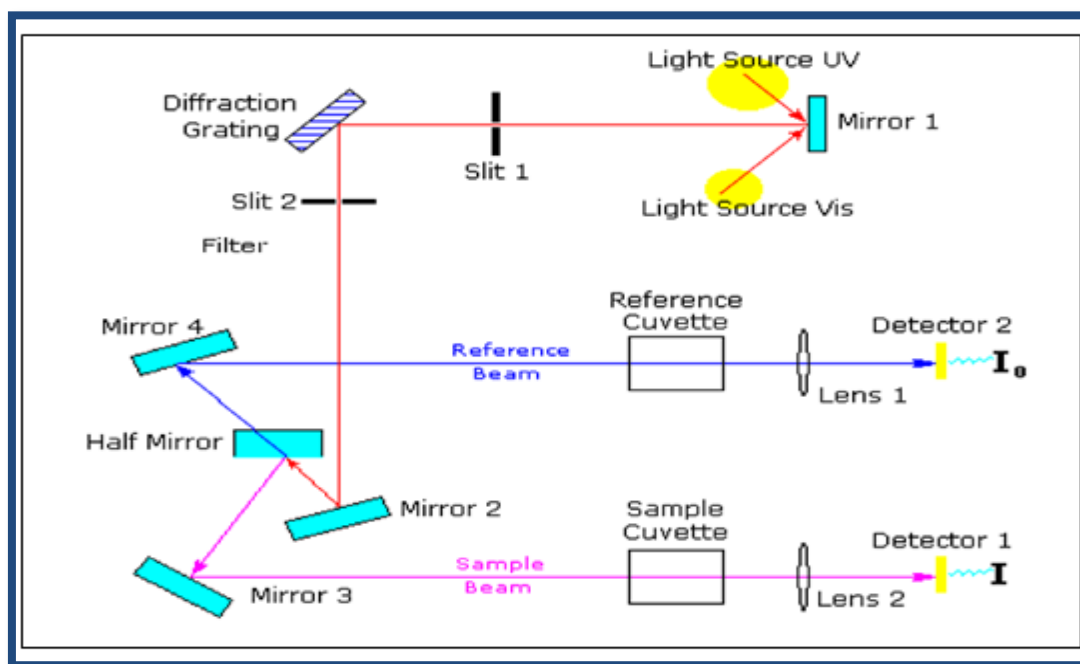
Figure. II.15. Représentation de Poire de diffusion.

### II.5. Propriétés optique :

#### II.5.1. Spectromètre UV-Vis-NIR:

Il existe une grande variété de spectromètres permettant d'effectuer des mesures d'absorption dans la région spectral UV- VIS. Ces appareils peuvent être simples, peu coûteux et fournir tout de même des résultats intéressants. A l'autre extrême, il existe aussi un appareillage beaucoup plus sophistiqué, et, en conséquence, nettement plus onéreux, dont le choix peut s'imposer en fonction des objectifs poursuivis.

L'instrumentation la plus simple à laquelle il est fait appel pour les mesures d'absorption est constituée par des appareils à simple faisceau comportant une source et un filtre ou un monochromateur pour sélectionner un domaine de longueurs d'onde la (ou les) cellule(s) disposée(s) dans le faisceau lumineux et le détecteur. L'instrumentation à double faisceau utilisée pour la spectrométrie UV- VIS est représentée sur (la figure II.16) [20].



**Figure II.16.** Schéma montrant le fonctionnement d'un spectrophotomètre optique à doublefaisceau [1].

A l'aide d'un spectromètre on peut mesurer les propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...), le spectromètre de transmission utilisé dans notre travail est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (jasco V-770) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre – la couche), ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans la domaine spectrale et l'autre pour verre- couche; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 250$  nm à 2500 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (figure II.17).

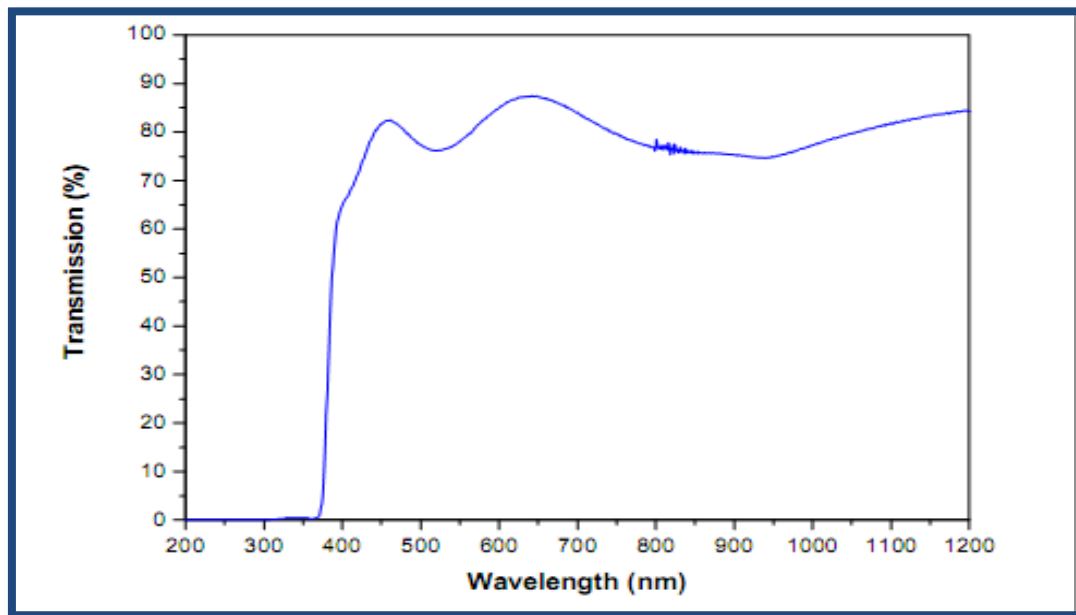


Figure II.17 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc; M: 0.15 mol/l, T=350°C [21].

#### II.5.1.1. Gap optique :

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Où } \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.8})$$

$I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité lumineuse transmise,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.9})$$

Et si l'on exprime  $T$  ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.10})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat. Dans le domaine de fort absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation (II.11) :

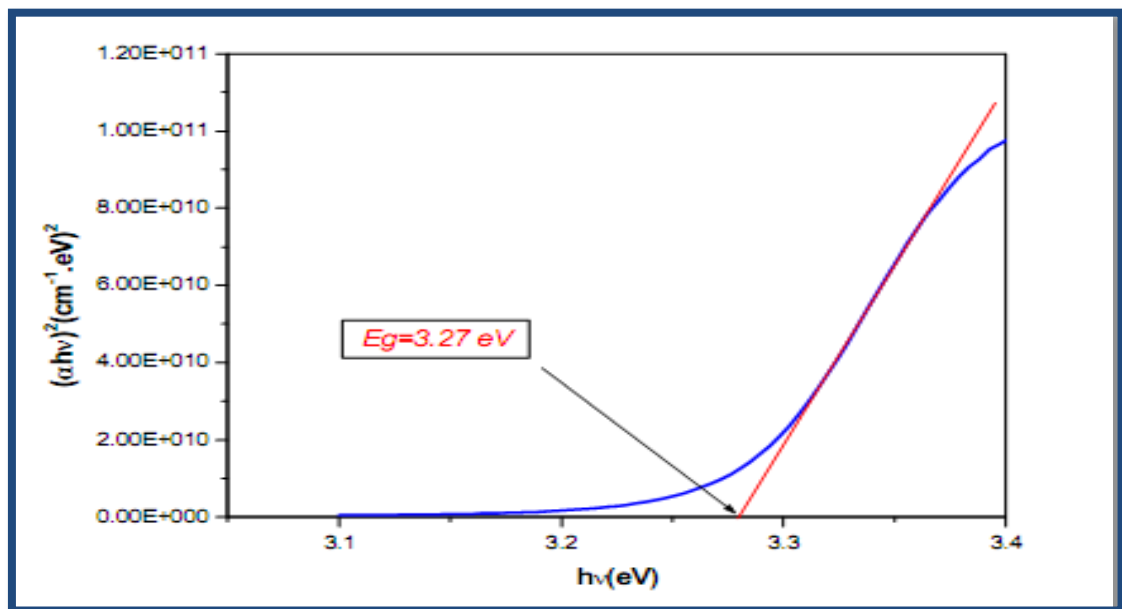
$$(\alpha h\nu) = (\alpha h\nu - E_g)^2 \text{ (II.11)}$$

A: constant.

$E_g$ [eV]: gap optique.

$h\nu$  [eV]: L'énergie d'un photon.

On balayant tout le domaine d'énergie on trace  $(\alpha h\nu)^{2en}$  fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on extrapole la partie linéaire de a jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , (fig II.18) [9]:



**Figure II.18** : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  pour une couche mince de ZnO.

### II.5.1.2. Désordre (l'énergie d'Urbach) :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre matériel est l'énergie d'Urbach, selon la loi d'Urbach de l'expression du coefficient d'absorption est comme suit:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_{00}} \text{ (II.11)}$$

En dessinant le  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer la valeur  $E_{00}$  [22] :



$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left( \frac{h\nu}{E_{00}} \right) \quad (\text{II.12})$$

La figure(II.19) présente comment nous pouvons estimer  $E_{00}$

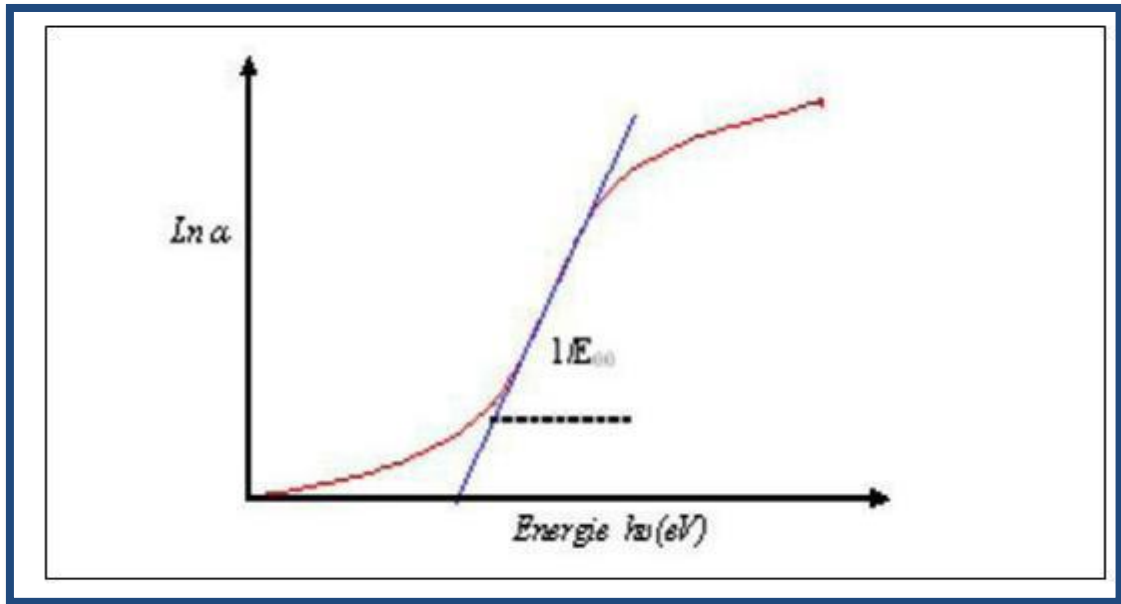


Figure II.19.illustration de la détermination de l'énergie d'Urbach.

### II.5.1.3.L'indice de réfraction :

Ravindra et al ont proposées une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimer selon la relation [23] :

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad (\text{II.14})$$

## II.6. Propriétés électriques :

### II.6.1) Mesures de résistivité 4 pointes :

Les mesures de résistivité 4 pointes permettent d'obtenir la résistance carrée des couchesminces. Elles consistent à utiliser 4 électrodes pour mesurer la résistance d'une faible partie de la couche et à la convertir en résistance carrée. L'équipement utilisé est une sonde Pro-4 de Lucas Lab reliée à un multimètre KEITHLEY, lui-même relié à un ordinateur qui collecte les résultats. Les 4 pointes, aiguisées, sont colinéaires, toujours positionnées de la même façon les unes par rapport aux autres (il est impossible de les déplacer séparément) et régulièrement espacées de 1,016 mm. Aussi cette méthode possède une bonne reproductibilité et rend bien compte de la

## CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces

résistance locale du dépôt .Lors de la mesure, les 4 points sont mises en contact avec la couche. Les deux pointes extérieures font passer un courant  $I$ , connu, et les deux pointes intérieures mesurent la tension .Connaissant  $V$  et  $I$ , il est possible d'obtenir  $R_s$  (sheetresistance) à l'aide de la formule [24]:

$$R_s = F \frac{V}{I} \text{ (II.)}$$

Avec  $F$  un facteur de correction. Ici, les 4 pointes étant colinéaires et régulièrement espacées,  $F$  peut s'écrire :

$$F = \frac{\pi}{\ln(2)} \text{ (II.)}$$

Connaissant la résistance carrée  $R_s$  et l'épaisseur  $e$  de la couche, il est possible d'en déduire la résistivité  $\rho$  de la couche :

$$\rho \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)} = R_s \text{ (}\Omega) \cdot e \text{ (nm)} \cdot 10^{-7} \text{ (II.)}$$

$e$  : l'épaisseur

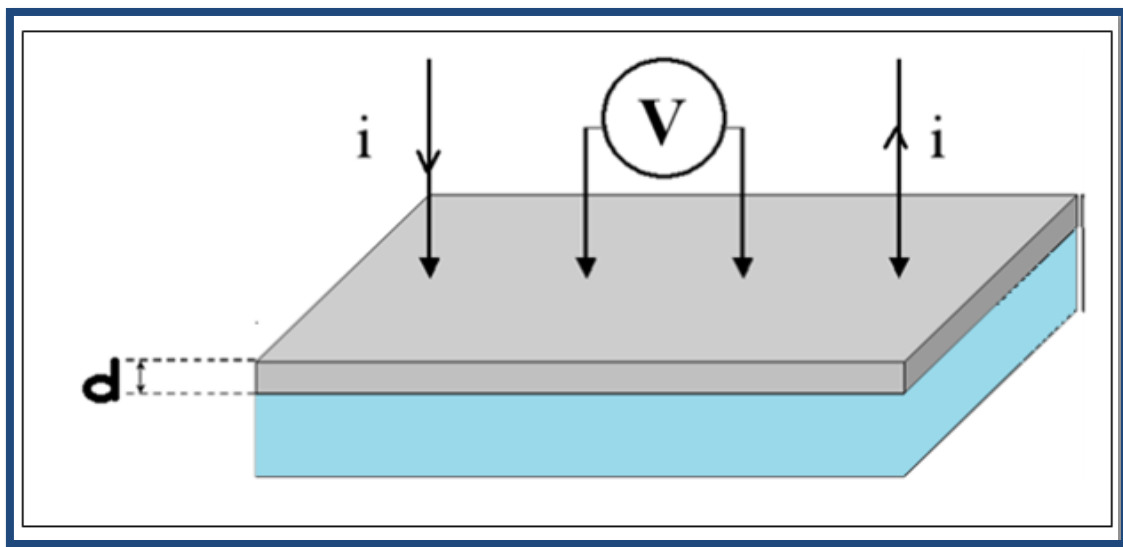


Figure II.20. Schéma d'un dispositif quatre pointes [25].

**Références du chapitre II**

- [1] **A. Djelloul**, "Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS", Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, Oran, Algeria, (2017).
- [2] **J. Villain, A. Pimpinelli**. Éditions Eyrolles, Paris, (1995).
- [3] **Y. Gacem**, "L'Influence de la concentration de l'aluminium sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique", Mémoire de Master, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2018.
- [4] **K. BOUCHOUAREB**, "Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>" "Mémoire de Magister, université de Mohamed Boudiaf, Oran, Algeria, (2015).
- [5] **S. Tricot** « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'Orléans, (2008).
- [6] **F. YNINEB**, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire de Magister, université de Mentouri, Constantine, Algeria, 2010.
- [7] **O. DARANFED**, "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", Thèse de Doctorat, université Mentouri, Constantine1, Algeria, 2013.
- [8] **F. Khenatcha**, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique », Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2011.
- [9] **S. Ghedjemis**, " L'effet du taux de dopage par le titane sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par spray pneumatique", Mémoire de Master, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, 2018.

## *CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces*

[10] **L.Baghriche**, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique" Thèse de Doctorat, Université de Mentouri , Constantine, Algeria, (2015).

[11] **D.Sahnoune**, "Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Mémoire de Magister, université de MohamedKhider, Biskra, Algeria ,(2014/2015).

[12] **S. RAHMANE** , "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron ", Thèse de doctorat, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, (2008).

[13] **A.BEDIA** , "Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales" ,Thèse de doctorat, " ,Thèse de doctorat, université de Abou bakrBelkaid,Tlemcen, Algeria, (2015).

[14] **O. DARANFED**, "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des Cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", Thèse de Doctorat, Université de Mentouri , Constantine, Algeria, (2013).

[15] **A. RAHAL**, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaires", Mémoire de Magister, université D'el oued, Algeria,(2013).

[16] **M. ABAAB, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel**, SolarEnergyMaterials and SolarCells, 59,299, (1999).

[17] **Z. Sofiani**, «Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO», Thèse de Doctorat, Université d'Angers- Université d'Ibn Tofail, 2007.

[18] **V. Srikant, D.R. Clarke**, «On the optical band gap of zinc oxide», J. App. Phys., vol. 83, pp.5447, 1998.

## *CHAPITRE II Techniques de dépôts et de Caractérisation des Couches Minces*

[19].**CHIBANE – BOUDJELLA** , " Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque", Thèse de Doctorat Université Mouloud Mammeri, TIZI-OUZOU, Algeria, (2017)

[20] **Emile Blémont**, "Spectroscopie moléculaire ", 1re édition, Edition de Boeck université, Paris, 305p ,2008.

[21] **Y. Benkhetta**, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2013.

[22] **McCarthy, G. Welton**, J. Powder Diffraction 4 (1989) 156.

[23] **N.M. Ravindra, V.K. Srivastava**, «Variation of refractive index with energy in semiconductors», InfraredPhys, vol.19, pp.603, 1979.

[24] **L. Bergerot**, "Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque", Université Grenoble Alpes, Français, 2015.

[25] **I. Guesmi**, "Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – XI, Paris, (2012).



Dans ce chapitre nous allons étudier l'influence de la concentration de l'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray pneumatique. Les couches obtenues ont été caractérisées par différentes techniques telles que : La microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie des couches minces, la diffraction des rayons X pour l'étude structurale, la transmission optique dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques (le gap optique, l'énergie d'Urbach,...), et quatre points pour les mesures électriques.

### III.1. Procédure expérimentale :

#### III.1.1. Montage expérimental utilisé:

La Figure (III.1) illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.

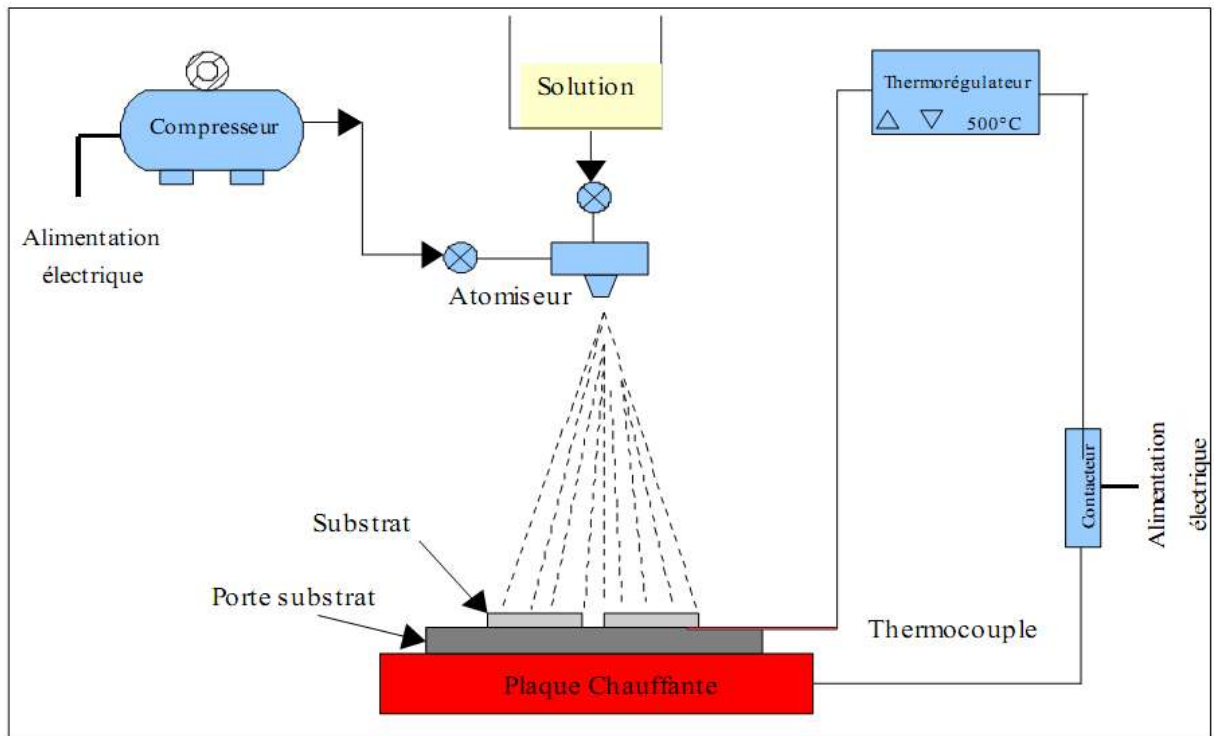


Figure III.1: Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

**Atomiseur:** Ou une buse qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en un jet de très fines gouttelettes.

**Un compresseur:** C'est la partie d'intérêt de notre système de pyrolyse par pulvérisation qui permet de comprimer le gaz porteur (l'air). De manière appropriée, il est relié à la buse pour guider les gouttelettes générées avec une vitesse considérable vers le substrat chauffé. **Porte**

**substrat** : chauffe par une résistance électrique où la température peut être contrôlée et mesurée par un thermocouple.

**Résistance**: Pour chauffer le substrat.

**Une porte solution** : c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

**Thermocouple**: le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome- Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

**Autres éléments**: matériaux utilisés: seringue (pour maintenir le niveau de volume dans la réserve de solution constante), pour mesurer le temps de dépôt (chronomètre), autres instruments de laboratoire (tubes, béchers ...) et circuits électroniques et transformateurs.

### III.1.2. Préparation des couches minces de ZnO et AZO:

La préparation des couches minces de **ZnO et AZO** passe par plusieurs étapes : préparation du substrat, préparation de la solution et enfin le dépôt.

#### III.1.2.a. Préparation des substrats de verre :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface  $2,6 \times 1,4 \text{ cm}^2$  et 1-1.2 mm d'épaisseur, qui sont découpées au crayon diamant et nettoyées selon les étapes suivantes:

- 5min dans l'eau distillée.
- 10min dans l'alcool (méthanol).
- 5min dans l'eau distillée.
- 10min dans l'acétone.
- 5min dans l'eau distillée.
- Séchage avec un sèche-linge.

Le nettoyage des substrats est une procédure importante pour éviter toute contamination qui affecte les propriétés électriques et optiques. L'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés des films déposés et en particulier sur l'homogénéité et l'adhésion. Nous choisissons des lames de verre pour les raisons suivantes:

- Elle permet de réaliser une bonne caractérisation optique des films.
- la conductivité électrique des films car le verre est isolant.
- le verre est moins cher que les autres substrats.





**Figure III.2 :** Lames en verre utilisées comme substrats.

#### **III.1.2.b. Préparation des solutions :**

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de Zinc hydraté ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme sel métallique source de ZnO que nous avons dissous dans l'eau désionisée et méthanol et quelques gouttes d'acide acétique (dissolvant) avec une concentration de (0.01M). En plus de la couche mince de ZnO non dopée, nous avons préparé une série de couche de ZnO dopé par Aluminium (la source d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ ).

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet d'Aluminium, dont son dopage varie de 1% à 7% dans la solution de départ, sur les diverses propriétés des couches minces de ZnO.

Ci après, nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés à la préparation de nos échantillons.

❖ chlorure de zinc

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc (II) hydraté.

Nom	Chlorure de zinc
Formule chimique	ZnCl <sub>2</sub>
Masse molaire (g /mol)	136.30
Apparence	Solide hygroscopique et blanc
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2.9



Figure III.3: Chlorure de zinc(II) hydraté

❖ Chlorure d'Aluminium:

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du chlorure d'Aluminium.

Nom	chlorure d'Aluminium
Formule chimique	AlCl <sub>3</sub>
Masse molaire (g /mol)	241,43
Apparence	solide jaune pâle
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2.7



Figure III.4: Chlorure d'aluminium.

### III.1.3. Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO et AZO sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau III.3 : les conditions expérimentales.

Simple	Concentration (Al at. %)	Temps de dépôt (min)	Volume (ml)	Pression d'air (bar)	Température du substrat (°C)	Distance bec-substrat (cm)
A	0	10	50	1	400	18
B	1					
C	3					
D	5					
E	7					

### III.1.4. Etapes d'élaboration des films de ZnO et AZO:

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

- ❖ On place le porte substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le

### *Chapitre III Résultats et discussion*

porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C).

- ❖ On fixe le débit de la solution, la pression de compresseur, Le temps de dépôt, la distance entre bec-substrat...etc et on varie le dopage d'Aluminium de 0% à 7%.
- ❖ Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé.
- ❖ la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique.
- ❖ À la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.

Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous :

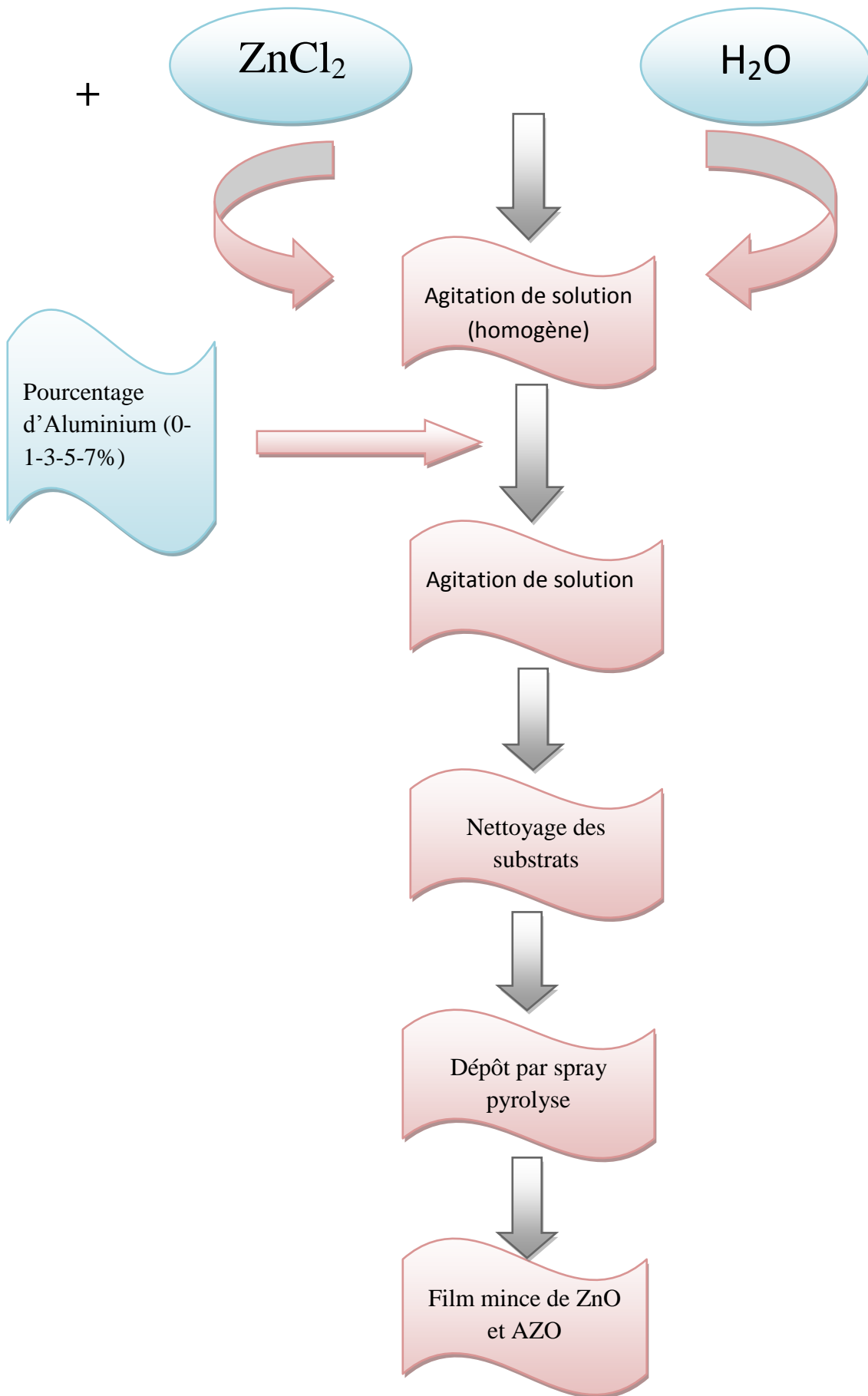


Figure III.5: les étapes de déposition des couches minces de ZnO et AZO.

### III.2. Résultats expérimentaux :

Dans cette section, nous montrons les résultats de caractérisation

#### III.2.1. Caractérisation des films:

Les films obtenus au début (oxyde de zinc simple A) sont de couleur transparent, mais l'ajout de concentrations d'aluminium a graduellement changé de couleur jusqu'à devenir transparent brillant (E .7%Al).

##### III.2.1. a.L'épaisseur des films et la vitesse de croissance :

Nous avons calculé l'épaisseur des couches minces en utilisant la méthode gravimétrique approximative, où la mesure du poids du substrat avant et après le dépôt en utilisant un équilibre très sensible, et avec la connaissance de la densité du matériau (film mince) et la surface de substrat, en utilisant l'équation suivante:

$$d = \frac{\Delta m}{A_0 \times \rho} \text{ (III.1)}$$

**d** : est l'épaisseur de la couche (nm).

**ρ**: La densité du film,

**A<sub>0</sub>**: la surface du substrat,

**Δm** : la différence de masse de la lame après et avant le dépôt.

On a calculé la vitesse de croissance par la relation ci-dessous :

$$V = \frac{d}{t} \text{ (III.2)}$$

Ou :

**d**: est l'épaisseur de la couche (nm).

**t**: est le temps de dépôt (min).

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau III.4 :** Epaisseur et vitesse de dépôt des couches minces de ZnO et AZO déposées à différentes concentration d'aluminium.

Echantillons	Concentration (Al at. %)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/min)
A	0	973.85	97.38
B	1	389.54	38.95
C	3	827.77	82.77
D	5	925.16	92.51
E	7	876.47	87.64

### III.2.2. Propriétés optiques :

La caractérisation optique de nos couches minces de ZnO et AZO a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible dont la gamme spectrale de longueur d'onde est de 200 nm jusqu'à 1000 nm. Les spectres de transmittance de nos échantillons de ZnO et AZO sont illustrés dans la figure (III.1)



Figure III.6: Spectrometre UV –Visible (PerkinElmer-Lambda 25).

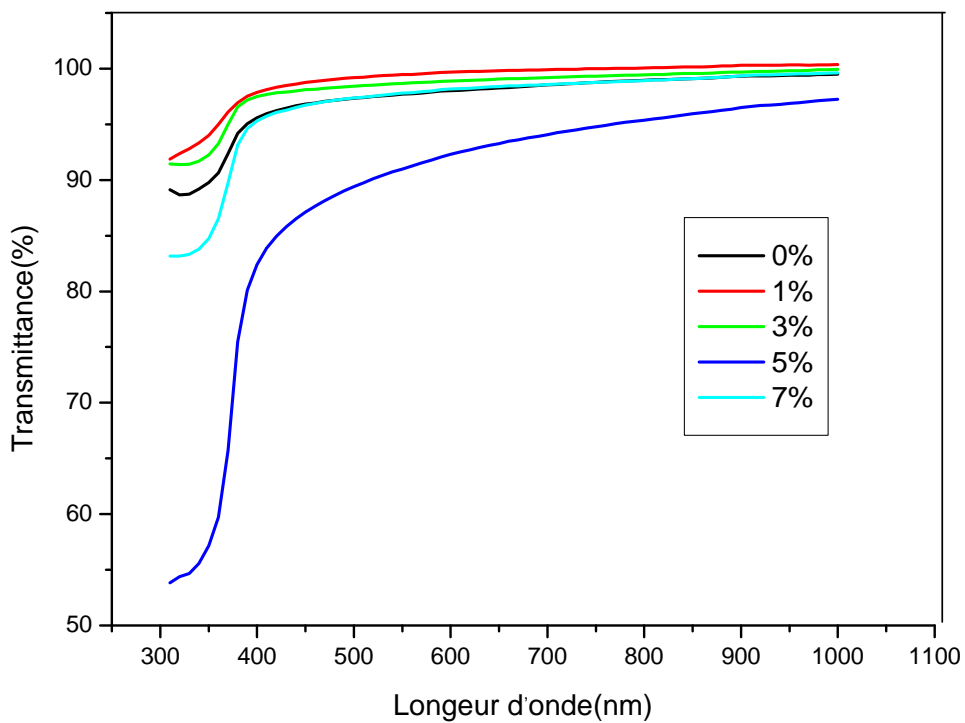


Figure III.7. Présentation de la Variation de la transmittance avec le dopage en Aluminium.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus pour nos échantillons se ressemble. Ils contiennent essentiellement deux régions :



Une région de forte absorption pour tous les films. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm) dans les films ZnO:Al. Cette absorption est due à la transition électronique (l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction).

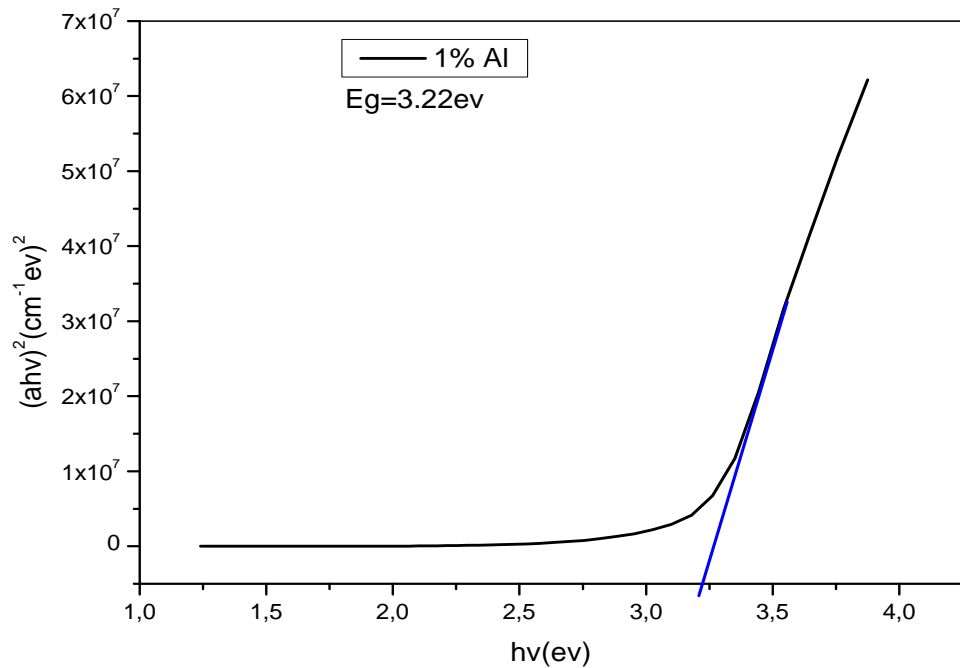
Une région de transparence appréciable située entre 400 et 1000 nm, où la valeur de la transmission varie de 85 à 99 %, confère aux couches minces de AZO (et le caractère de transparence dans le visible) La transmittance a un même spectre dans [1].

### III.2.2.1. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach :

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV-Visible, on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO et AZO, le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap  $E_g$  selon l'équation :

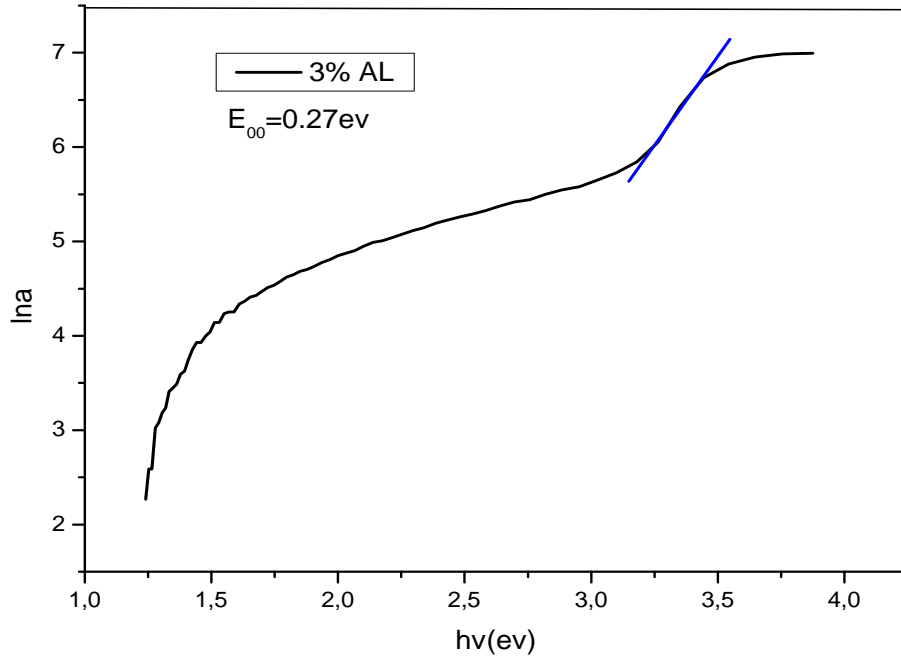
$$(\alpha h\nu) = A [h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on continue la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , par exemple l'échantillon ZnO à concentration d'Aluminium 1% Figure (III.8)



**Figure III.8.** Détermination de l'énergie du gap à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces d'AZO

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau. Nous avons calculé le largeur de queue  $E_{00}$  (figure (III.8)) dans les films ZnO et AZO on utilise la relation (II-11)



**Figure III.9.** Détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces d'AZO.

La variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration d'Aluminium est illustrée dans la figure (III.10).

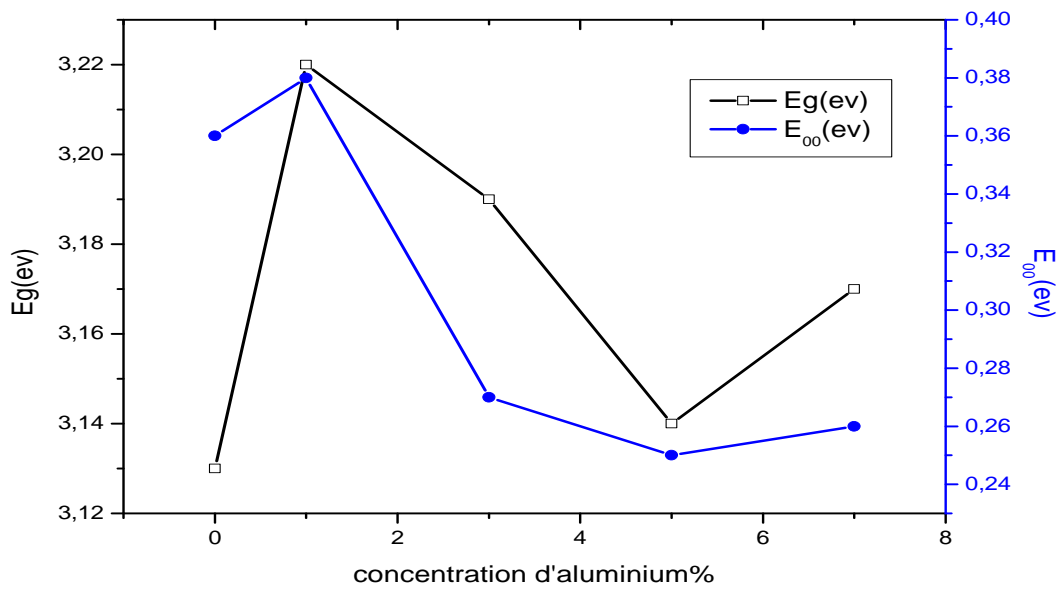


Figure III.10. Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec la concentration d'Aluminium.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO et AZO se situent entre 3.13 et 3.22 eV et 0.25 à 0.38 eV du gap et du désordre. Elles sont proches des valeurs annoncées par [1,2].

### III.2.3. Propriétés électriques :

A l'aide de la méthode quatre pointes, on a pu mesurer la conductivité électrique de nos couches de ZnO et AZO.

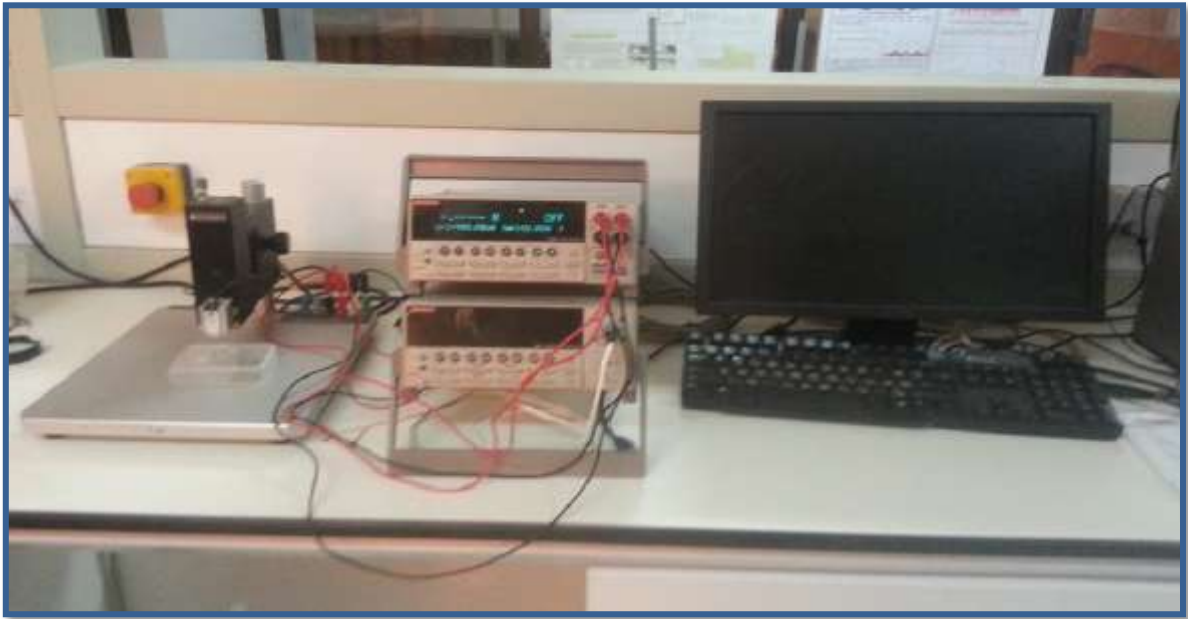


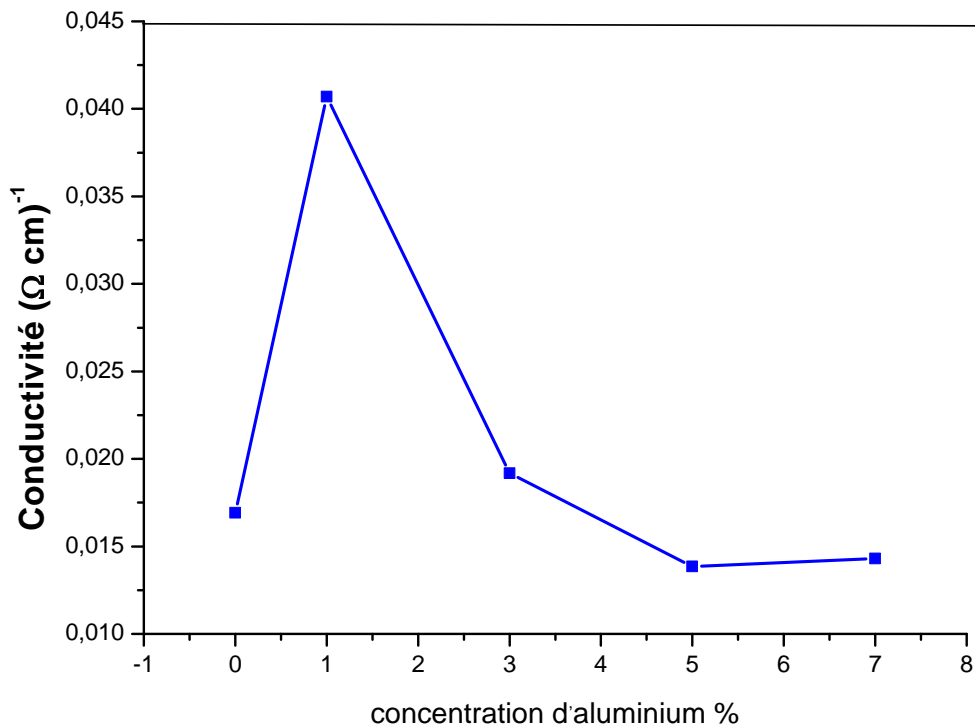
Figure III.11. Image de l'appareil de quatre points (Université Mohammed Khider- Biskra).

Les résultats obtenus sont représentés dans la **Tableau III.5**.

**Tableau III.5:** Valeurs des paramètres électriques des couches minces de ZnO et AZO.

Echantillons	Concentration (%)	d (cm)	Rs ( $\Omega$ )	Résistivité ( $\Omega$ cm)	Conductivité ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>
A	0	$9.738 \cdot 10^{-5}$	$6.070 \cdot 10^5$	59.109	$1.691 \cdot 10^{-2}$
B	1	$3.895 \cdot 10^{-5}$	$6.310 \cdot 10^5$	24.577	$4.068 \cdot 10^{-2}$
C	3	$8.277 \cdot 10^{-5}$	$6.297 \cdot 10^5$	52.120	$1.918 \cdot 10^{-2}$
D	5	$9.251 \cdot 10^{-5}$	$7.805 \cdot 10^5$	72.204	$1.384 \cdot 10^{-2}$
E	7	$8.764 \cdot 10^{-5}$	$7.973 \cdot 10^3$	69.875	$1.431 \cdot 10^{-2}$

Nous avons rapporté dans la figure III.12 la conductivité électrique en fonction du dopage d'Aluminium.



**Figure III.12.**Présentation de la variation de la conductivité en fonction du dopage en Aluminium.

Nous pouvons voir que la conductivité augmente de  $1.691 \cdot 10^{-2}$  à  $4.068 \cdot 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  avec la variation de la concentration d'aluminium de 0% à 1%, Puis diminué à  $1.431 \cdot 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  avec le dopage en Aluminium 7%.

Dans un premier temps l'augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation du nombre des porteurs libres, donc les atomes d'aluminium dans le film sont électriquement actifs. Comme on peut corrélérer cette augmentation de la conductivité à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges. Le facteur possible qui peut contribuer à la diminution de la conductivité électrique au delà de 1% est, d'une part, l'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium qui forme des défauts neutres et ces atomes ne contribuent pas par ses électrons libres à la conductivité. Comme cette diminution peut être dû de la diminution dans la mobilité des porteurs de charge qui est provoquée. Sont comparables à celle données par d'autres auteurs [3,4].

Cette partie est consacrée aux conditions expérimentales de synthèse des nanostructures de ZnO, aux appareillages, aux techniques de caractérisation utilisées pour ce travail de thèse et aux caractérisations chimiques et structurales de ces nanostructures.

#### III.3.Synthèse de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale :

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de Zinc hydraté ( $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) comme matériau source de ZnO que nous avons dissous dans l'eau désionisée avec une concentration de (0.05M) et (0,05 M) d'hexaméthylènetétraamine (HMTA) ont été mélangés ensemble dans l'eau désionisée à l'intérieur du Becker approprié, la solution totale obtenue à la fin a un volume de 100 ml. Ensuite, Le classé des couches minces de ZnO et AZO. Ensemencée a été introduite dans une solution Becker de telle sorte que le côté déposé soit dirigé vers le bas à l'intérieur de la solution. Enfin, la solution de Becker est chauffée à 87 ° C pendant 3 heures. Après un certain temps de dépôt, en fonction de la concentration et de la température de la solution réactionnelle à l'intérieur du contrôleur, le substrat devient blanc, indiquant la formation de nanofils d'oxyde de zinc. Les échantillons obtenus à la fin ont été prélevés et rincés lentement avec de l'eau désionisée 2 à 3 fois pour éliminer toute couche faiblement adsorbée, puis séchés à température ambiante.

#### ❖ hexamethylenetetramine (HMTA)

Tableau III.6: Propriétés physico-chimiques hexamethylenetetramine (HMTA)

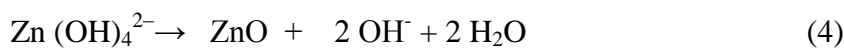
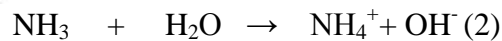
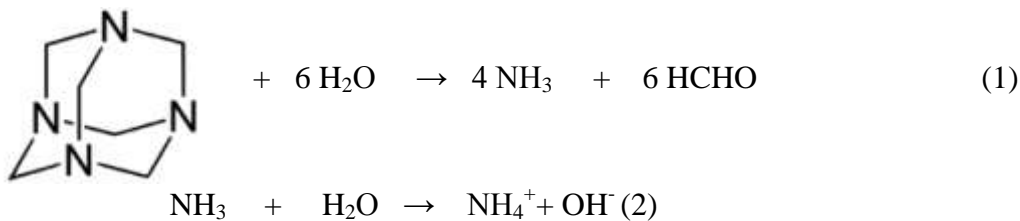
Nom	chlorure de cuivre(II) hydraté
Formule chimique	Hexamethylenetetramine
Masse molaire (g /mol)	140.19
Apparence	White crystalline solid
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1.33



Figure III.13 : Hexaméthylènetétraamine (HMTA)

❖ Le rôle de l'HMTA lors de la croissance des cristaux de ZnO

L'ensemble des réactions les plus souvent citées dans la littérature pour la précipitation de ZnO blanc sont

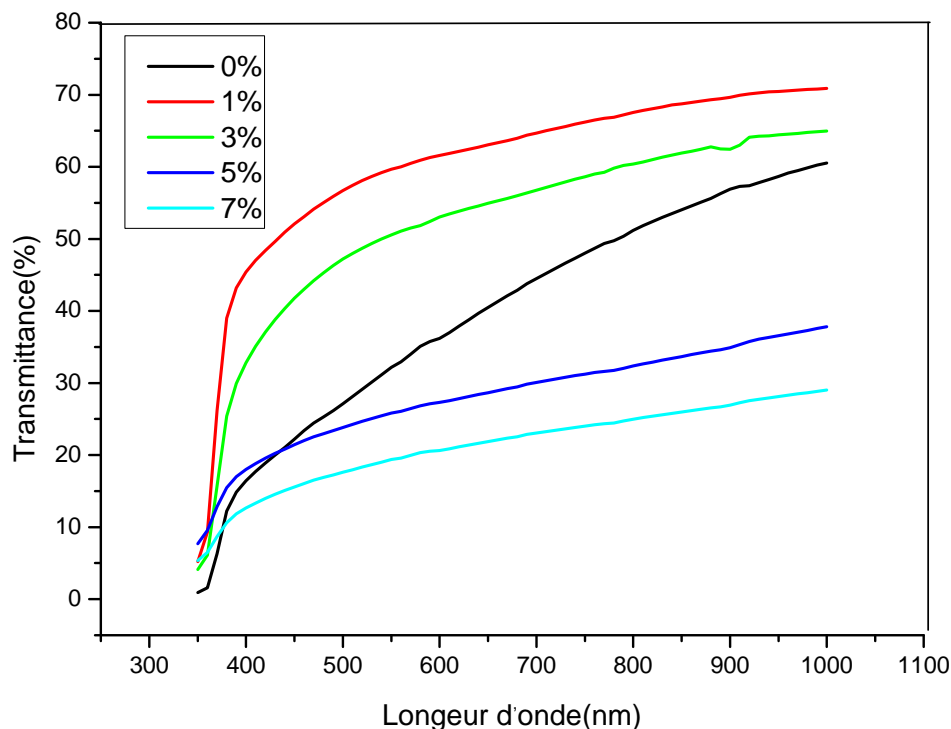


Lorsque la solution chauffe jusqu'à 87 ° C, l'HMTA se décompose en ammoniac et en formaldéhyde[Eq. (1)]. L'ammoniac réagit avec l'eau, produisant OH<sup>-</sup> [Eq. (2)]. Le Zn<sup>2+</sup>les ions des précurseurs réagissent avec OH<sup>-</sup> pour former Zn (OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> complexe [Eq. (3)]. La fonction principale de HTMA est d'agir lentement comme tampon pH libérant OH<sup>-</sup>. Enfin par décomposition thermique du Zn (OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> complexe, le cristal de ZnO blanc la croissance est produite [Eq. (4)]. Un mécanisme similaire a été suggéré par Govender et al [5].

III.3.1.Caractérisation optique des nanostructures de ZnO :

Afin d'étudier l'influence des nanofils,les mesures UV-visible ont été effectuées sur un spectrophotomètre (PerkinElmer-Lambda 25,Université Mohammed Khider- Biskra), dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 300 et 1000 nm. Les spectres

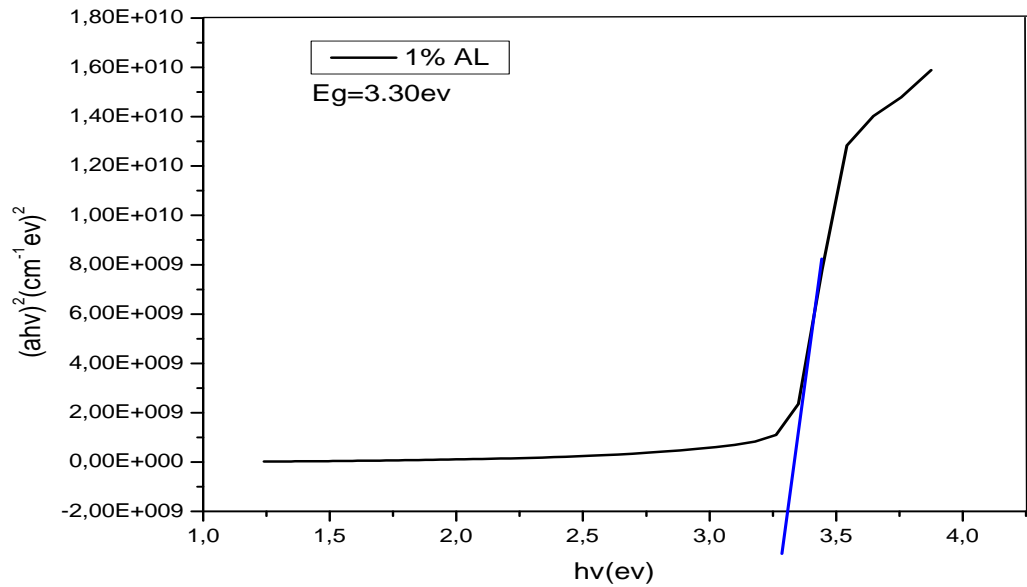
de transmittance de nos échantillons de ZnO et AZO sont illustrés dans la figure (III.14)



**Figure III.14 :** Spectre de transmittance UV-Visible des réseaux de nanofils de ZnO préparés.

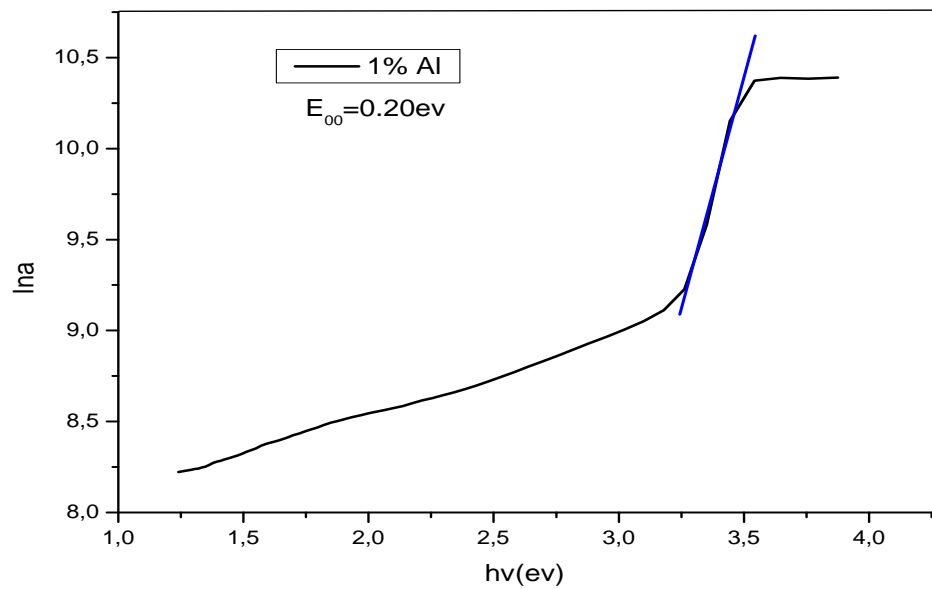
Spectre de transmittance UV-Visible des réseaux de nanofils de ZnO et AZO préparés La figure III.14 montre les spectres de transmittance optique à la température ambiante pour des films de ZnO et AZO non dopés. Tous les films présentent une transmittance supérieure à 30% -75% le long de la plage visible jusqu'à 1000 nm et une forte absorption commence à environ 350 nm. Tandis que les nanofils de ZnO et de ZnO dopé Al ont une transmittance inférieure à celle du verre. A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV Visible, on peut rapidement déterminer le gap optique.





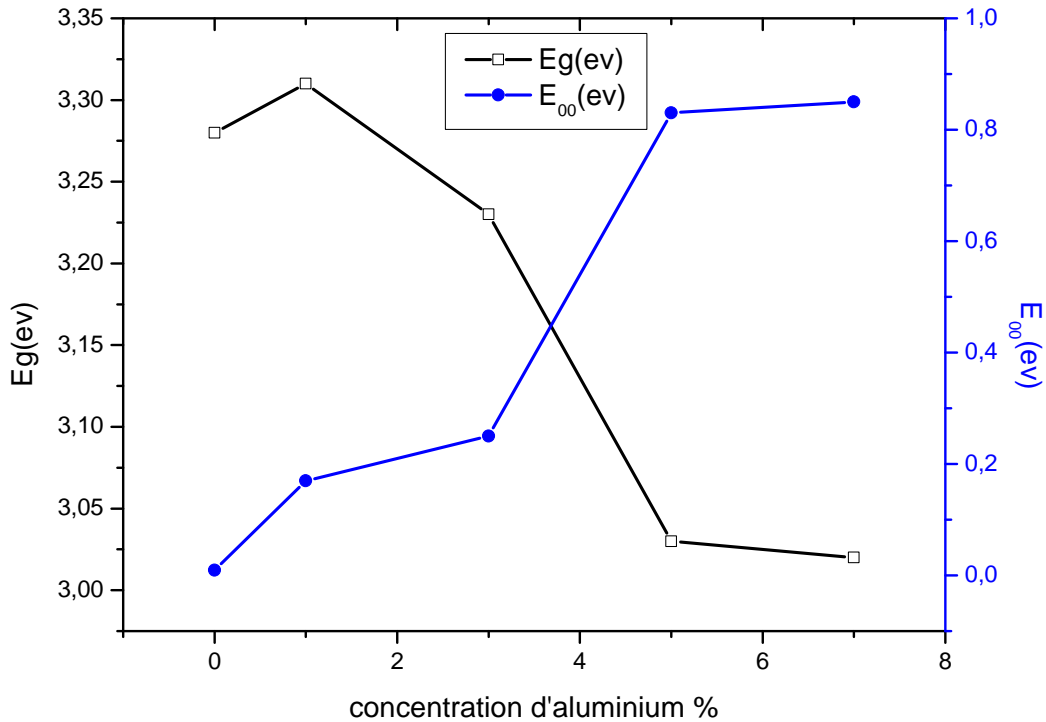
**Figure III.15.** Détermination de l'énergie du gap à partir de la variation de  $(ahv)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces d'AZO

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau. Nous avons calculé le largeur de queue  $E_{00}$  (**Figure III.16**) dans les films ZnO et AZO on utilise la relation (II-11)



**Figure III.16.** Détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces d'AZO.

La variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction du dopage en Aluminium est illustrée dans la figure (III.16).



**Figure III.17.** Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et désordre) avec la concentration d'aluminium.

La figure (III.17) présente la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des couches de ZnO:Al en fonction du pourcentage de dopage. Les valeurs estimées (3.02 à 3.31 eV) et (0.009 à 0.85 eV) du gap et du désordre, sont comparables à celle données par d'autres auteurs [2,6].

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach et cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes étrangers (dopants) augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique.

### III.3.2. Propriétés structurales et morphologiques

#### III.3.2.1 Propriété structurales :

La caractérisation structurale est réalisée par diffraction des rayons X dans notre université. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est Rigaku type MiniFlex 600 avec anode en cuivre ayant un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $K\alpha$  (Cu) = 1.5418 Å avec une tension d'accélération de **40 kV** et un courant de **15 mA**.



**Figure III.18.** Diffractomètre aux rayons X.

Les réseaux de nanofils de ZnO dopées et non dopée ainsi préparés sur le substrat de verre pré-ensemencé avec une couche mince de nanoparticules de ZnO développées en utilisant la méthode hydrothermale à 87 ° C ont été soumis à l'identification structurale avec la technique de DRX.

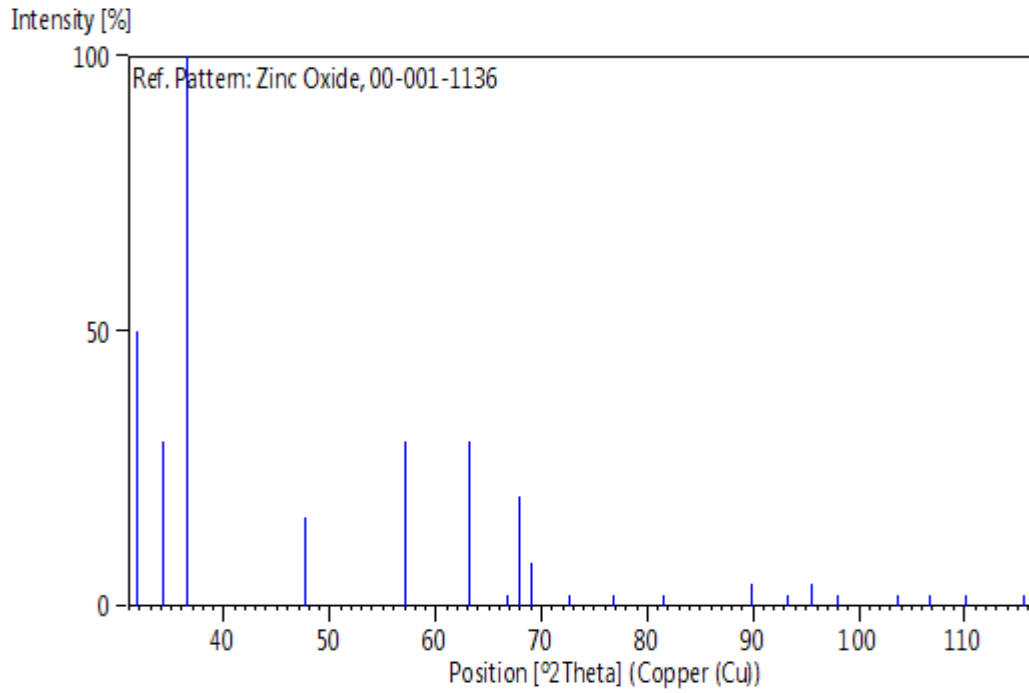


Figure III.19. Fichier ASTM de ZnO.

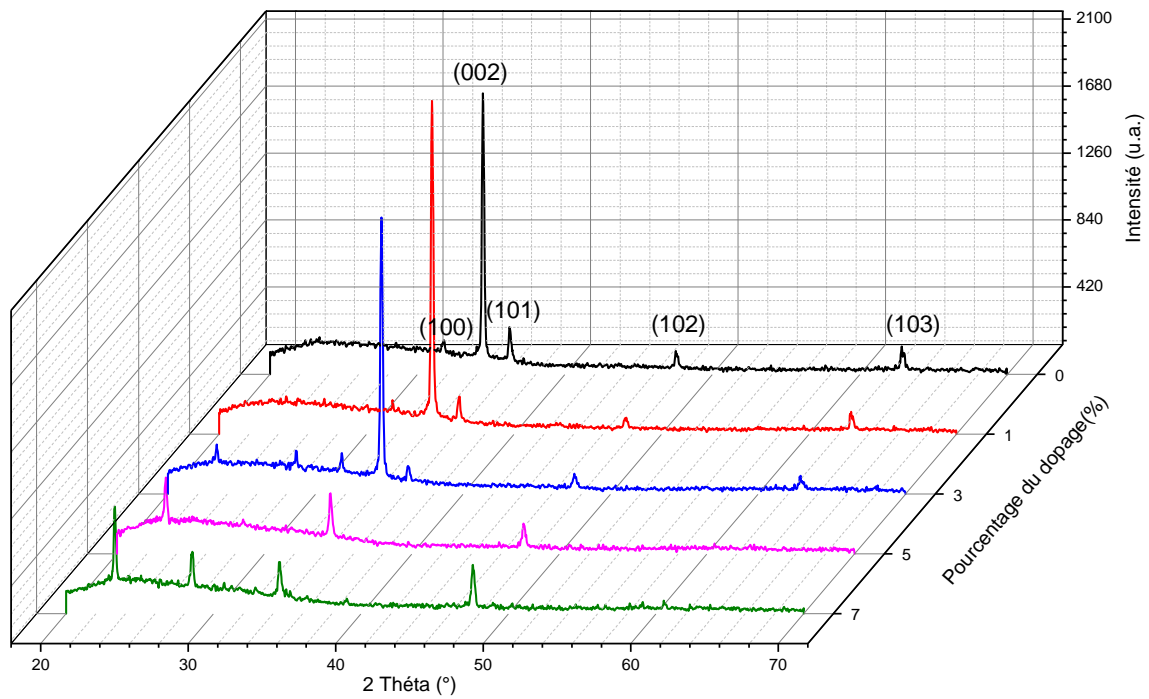


Figure III.20. Diffraction des rayons X des nanofils de ZnO dopés avec différents pourcentage de dopage (0-7%)

Les spectres DRX enregistrés pour différents films sont montrés sur la figure III-20, par comparaison avec le fichier ASTM (Figure III.19. (Carte PDF n° (00-001-1136)),

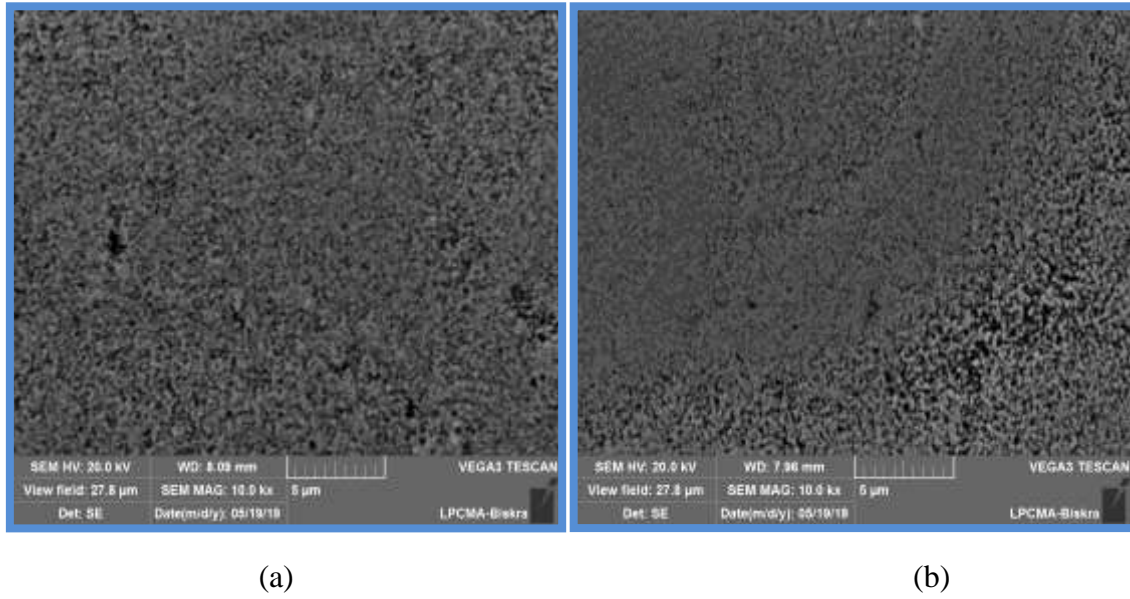
Le diagramme de diffraction des rayons X des nanostructures à base de ZnO représenté sur la figure III.20 montre des pics caractéristiques de la structure cristalline wurtzite (hexagonale) de ZnO. Les principales orientations sont (001) à  $31,8^\circ$ , (002) à  $34,45^\circ$ , (101) à  $36,49^\circ$ , (102) à  $47,56^\circ$ , et (103) à  $63,20^\circ$ . Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans [1,5].

Le pic de diffraction dominant pour le plan (002) à  $2\theta = 34,45^\circ$  agissent comme sites préférentiels de nucléation pour la croissance des nanofils de ZnO le long de l'axe c vertical de la surface [7]. Le pic est très fort et étroit, démontrant un haut degré de cristallinité des nanofils de ZnO dopés et non dopés préparés indiquant que le produit est très pur.

On observe sur le diagramme de diffraction des rayons X, pour les concentrations 5 % et 7 %, que le pic le plus intense à  $35^\circ$  est préférentiel pour la croissance orientée suivant la direction (002), dans le cas des concentrations 0, 1, 3 %, disparaît et en contrepartie l'apparition d'une augmentation d'intensité du pic  $2\theta$  égale à  $25^\circ$ , cela peut s'expliquer par le changement de direction préférentiel de croissance des nanofils suite à l'augmentation du dopage en Aluminium.

#### III.3.2.2. Caractérisation microstructurale:

Nous avons réalisé une étude microstructurale des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement du dopant de ZnO. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans le (figures III.21).



**Figure III.21.** Micrographies MEB de la surface de couche de ZnO (a) non dopé (b) dopé Al 7%

On constate sur les deux figures obtenu par spectroscopie microscopique électronique à balayage (MEB) ci-dessus de 0 % et 7% en Aluminium, la présence des nanofils de ZnO, denses et de bonne homogénéité. De plus il apparaisse de taille d'ordre nanométrique.

### Références du chapitre III

- [1] **A.El Manouni, F.J.Manjónb, M.Mollar, B.Mari, R.Gómez, M.C.López, J.R.Ramos-Barrado**, Superlattices and Microstructures 39 (2006) 185–192.
- [2] **G. Sivasankar and J. Ramajothi**, Vol.8, No.11 pp 497-501, 2015.
- [3] **S.RAHMANE**, "Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron», Thèse de doctorat, université de Mohamed Khider, Biskra, Algeria, (2008).
- [4] **HAFDALLAH Abdelkader, YNINEB Fayssal, DARANFED Warda, ATTAF Nadhir et AIDA Mohamed Salah**, Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de physique, Université de Constantine 25000, Algérie,2011.
- [5] **Patricia María Perillo, Mariel Nahir Atia, Daniel FabianRodriguez**, ISSN 1517-7076 artículo e-12133, 2018.
- [6] **F.Z.Bedia, A.Bedia, M.Aillerie, N.Maloufi, F.Genty, B.Benyoucef**, energy procedia 50(2014)853-861.
- [7] **Romain PARIZE**, "Architectures radiales à base de réseaux de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques" , Université Grenoble Alpes, 2017. Français.

## *Conclusion générale*

Dans ce travail de mémoire nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO dopée par l'Aluminium par la technique spray pyrolyse (pneumatique) sur des substrats de verre et d'élaborer des réseaux des nanofils de ZnO. Ainsi dans un premier temps, nous avons pu A ce propos, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, à partir d'une solution de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), en utilisant la source de dopant le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ). Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration.

La caractérisation optique sur la plage de 300 nm à 1000 nm a montré que nos films sont absorbants (ZnO) dans la région UV-Vis et transparents, avec une bonne transmission pour les couches de AZO par rapport au couches de ZnO. En plus nous avons trouvé que le gap optique, est entre 3.13 et 3.22 eV et les valeurs de désordre se trouvent entre 0.25 à 0.38 eV. La caractérisation électrique de nos films par la méthode des sondes à quatre points montre une conductivité électrique comprise entre  $1.691 \cdot 10^{-2}$  à  $4.068 \cdot 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

Dans le second temps, des nanofils de ZnO ont été synthétisées par une méthode chimique hydrothermale en utilisant le chlorure de Zinc Zn et de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et à une température de 87 ° C. Les propriétés optiques des nanofils de ZnO ainsi obtenus, sur les différents substrats de ZnO dopée et non dopée sont influencées par le pourcentage de dopage d'Aluminium. Ainsi dans la gamme visible la transmission à une moyenne de l'ordre de 60 % pour chaque film. La largeur de la bande interdite déduite est autour de 3,31 eV et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [0.009 à 0.85 eV], la variation des deux paramètres en fonction du pourcentage du dopant.

L'étude structurale des films de nanofils par DRX, montre qu'à partir des pics des spectres que tous les films de ZnO non dopés et dopés obtenus sont poly cristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat à des dopages inférieure à 3%, cette orientation préférentielle change vers la nouvelle direction à 25 ° pour les dopage 5 % et 7%.

Les images de microscopie électronique à balayage MEB obtenus, démontre que la morphologie de la surface des films nanofils est homogène, et d'une densité appréciable.



## *Conclusion générale*

Finalement, on peut dire que nous avons atteint en grande partie le but visé par ce travail des couches minces et des nanofils de ZnO réalisées, révèle une bonne cohérence avec les résultats cités par la majorité des travaux rencontrés.

## ملخص

هذا العمل يهتم بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم وغير المطعمة، حيث استعملنا كلوريد الزنك ( $ZnCl_2$ ) كمصدر لزنك وكلوريد الألمنيوم ( $AlCl_3$ ) كمصدر لتطعيم وتصنيع البنى النانوية. الهدف من هذا العمل هو إمكانية الحصول على عينات رقيقة ذات خصائص ضوئية و بنيوية وكهربائية جيدة .

في الجزء الأول من هذا العمل قمنا بترسيب شرائح رقيقة بتقنية الرش البيروليزي ( Spray Pyrolyse). اخترنا هذه التقنية مبرر ببساطتها وسهولة تحضيرها . حيث قمنا بتغيير تركيز الألمنيوم من 1 % الى 7 % مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة الحرارة (400 درجة مئوية) تركيز المحلول المرسب (0.01M/L) وزمن التوضع (10 دقائق)

في الجزء الثاني تم تصنيع البنى النانوية لأكسيد الزنك ZnO بطريقة الكيمائية باستخدام شرائح كلوريد الزنك و hexamethylenetetramine (HMTA) عند درجة حرارة (87 درجة مئوية) . وتمت دراسة تأثير الكواشف على تطور الأسلاك متناهية الصغر (de nanofils) لأكسيد الزنك ( ZnO ) .

في الأخير قمنا بمعالجة العينات المرسية بالعديد من الأجهزة بنويويا بجهاز الأشعة السينية ( DRX ) أين أظهرت الدراسة اتجاه المفضل (002) للنمو المجهر الالكتروني الماسح (MEB) الذي اظهر تجانسا جيدا , أما ضوئيا بجهاز مطيافية ( UV-vis ) التي بينت أن الشرائح متوسطة الشفافية بعد النمو (75%) وكهربائيا بجهاز الأربع نقاط ( quatre points) أين وجدنا الناقلية  $(\Omega \text{ cm})^{-1} (4.068 \cdot 10^{-2})$ .

## Résumé

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées et non dopées et Les nanostructures de synthétisées. en vue d'obtention des matériaux de bonnes les caractéristiques structurales, optiques et électriques requise.

Dans la première partie de ce travail nous avons tout d'abord réalisé un système de dépôt par la technique Spray Pyrolyse. La motivation pour l'emploi de cette technique est sa simplicité et sa facilité d'élaboration. Où on a varié la concentration du dopant (1-7%) tout en fixons les autres paramètres tel que: la température de substrat à (400 °c), la concentration de la solution (0.01mole/l), et le temps de dépôt (10 min).

Dans la deuxième partie Les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par une méthode chimique en utilisant un chlorure de Zn et de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) à 87 ° C. Les effets des réactifs sur l'évolution morphologique de nanofils de ZnO ont été étudiés.

Enfin, Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux. La caractérisation structurale des films par analyse des spectres de diffraction des RX a montré que les films de ZnO présentent une direction préférentielle suivant le plan (002) par spectroscopie microscopique électronique à balayage (MEB), de bonne densité et d'homogénéité. Le spectrophotomètre UV-Visible a enregistré une moyenne transmittance de l'ordre de 75% dans le visible. La mesure de la conductivité électrique (méthode de quatre points) a montré une conductivité appréciable de l'ordre  $(\Omega.\text{cm})^{-1} (4.068 \cdot 10^{-2})$ .