



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

Sciences de la Matière  
Physique  
Physique énergétique et énergie renouvelable

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Belaiche Noumidia**

**Abibsi ferial**

Le : 28-6-2022

## L'effet de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces ZnO : Al élaboré par spray pneumatique

---

**Jury :**

|                    |     |                                 |            |
|--------------------|-----|---------------------------------|------------|
| Mme Saidi Hanane   | Pr  | Université Med Khider de Biskra | Président  |
| Mme Nouadji Malika | MCA | Université Med Khider de Biskra | Rapporteur |
| Mme Marmi Saida    | MCA | Université Med Khider de Biskra | Examineur  |





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

Sciences de la Matière  
Physique  
Physique énergétique et énergie renouvelable

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Belaiche Noumidia**

**Abibsi ferial**

Le : 28-6-2022

## L'effet de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces ZnO : Al élaboré par spray pneumatique

---

**Jury :**

Mme Saidi Hanane

Pr Université Med Khider de Biskra Président

Mme Nouadji Malika

MCA Université Med Khider de Biskra Rapporteur

Mme Marmi Saida

MCA Université Med Khider de Biskra Examineur

## DEDICACE

*Je dédie le présent mémoire : À mon soutien dans la vie ma mère Aïcha que Dieu la sauve et à celui qui a passé sa vie à nous élever mon père Ali que Dieu lui fasse miséricorde pour leurs affections et amours, À ma sœur Inasse et Fatima pour leurs encouragements et leurs soutiens, À Toute ma famille Belaïche et Guergueb sans aucune exception.*

*À tous ceux avec qui j'ai goûté les plus beaux moments, À mon binôme dans ce travail feryale, À mes amis proches yousra, oumaïma et Rania, À mes compagnes dans mon parcours universitaire, chacune en son nom que Dieu garde l'amour entre nous. À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*



## الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

وصلى الله على صاحب الشفاعة سيدنا محمد نبينا الكريم وعلى آله وصحبه أجمعين، ومن  
تبعهم بإحسان إلى يوم الدين وبعد:

إلى من ساندتني في صلاتها ودعائها، إلى من سهرت الليالي تنير دروبي، إلى أجمل وأعظم  
امرأة في الوجود أُمي الحنون مِيزَاب نصيرة.

إلى من تشقت يدها في سبيل رعايتي إلى من علمني أن الدنيا كفاح أبي الغالي عبيسي احمد.  
إلى الذين ظفرت بهم هدية من الأقدار إخوة فعرفوا معنى الأخوة سندي في هذه الحياة أخوتي  
الأحباء: موسى عبد المجيب، اسامة، نزار، باديس، رسيم وغيث.

إلى رفيقة الدرب والحياة، إلى أختي التي لم تلدها أُمي ومن كانت معي في كل خطوة  
أخطيها، إلى صاحبة العيون الجميلة يمى مدغول.

إلى كل من أوصلني إلى هذه المرحلة، إلى جميع أساتذتي خلال مشواري الدراسي.

إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد.

إلى كل من يسعهم قلبي ولم يذكرهم قلبي أهدي هذا العمل.

عبيسي فريال

## REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à exprimer nos reconnaissances à Madame Nouadji Malika pour avoir accepté de nous encadrer dans cette étude. Nous la remercions pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Merci aux jurys de soutenance : « Mme Saïdi Hanane et Mme Marmî Saïda » d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Nous adressons des remerciements particuliers à Madame Hamani Nadjette et Madame Bennaceur kheïra, pour leur aide de réaliser ce travail.*

*Nous voudrions également remercier Monsieur SaadRahmane et à tous les membres du laboratoire LPCMA pour l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation d'une partie de ce travail et pour les aides.*

---



---

## SOMMAIRE

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| List of Figures.....        | IV  |
| List of Tables .....        | VI  |
| Liste des abréviations..... | VII |
| Introduction générale.....  | 1   |

### **CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes conducteurs transparents et les techniques de dépôt**

|  |    |
|--|----|
| I.1.Introduction.....  | 3  |
| I.2.Oxydes Conducteurs Transparents (OCT).....                         | 3  |
| I.2.1.Définition.....  | 3  |
| I.2.2.Structure des oxydes conducteurs transparents (OCT).....         | 3  |
| I.2.3. Propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents..... | 4  |
| I.2.3.1.Largeur de l'intervalle énergétique E.....                     | 4  |
| I-2-4. Propriétés optiques des oxydes conducteurs transparents.....    | 5  |
| I.3.Oxyde de zinc (ZnO).....   | 7  |
| I.3.1.Définition.....  | 7  |
| I.3.2.Structure cristalline.....                                       | 7  |
| I.3.3.Caractéristiques électriques.....                                | 8  |
| I.3.4.Caractéristiques optiques.....                                   | 8  |
| I.3.5.Applications des Couches minces(ZnO).....                        | 10 |
| I.4.Couches minces.....  | 11 |
| I.4.1. Définition.....   | 11 |
| I.4.2 . Mécanismes de croissance des couches minces.....               | 12 |
| a - Nucléation.....  | 13 |
| b - Coalescence.....   | 14 |
| c- Croissance.....   | 15 |
| I.4.3. Techniques de dépôts des couches minces.....                    | 15 |
| I.4.3.1.Méthodes physiques.....  | 15 |
| a. Dépôt par pulvérisation cathodique.....                             | 15 |
| b.Dépôt par ablation laser (PLD:Pulsed Laser Déposition).....          | 16 |
| I.4.3 2. Méthodes chimiques.....                                       | 17 |

---

|  |    |
|--|----|
| a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)..... | 17 |
| b. Dépôt spray pyrolyse.....   | 18 |
| I.4.4. Propriétés des couches minces de ZnO.....                         | 19 |
| I.4.4.1. Propriétés structurales.....                                    | 20 |
| I.4.4.2. Propriétés optiques.....  | 21 |
| I.4.4.3. Propriétés électriques.....                                     | 22 |

## **CHAPITRE II : Elaboration et méthodes de caractérisations des couches minces**

|   |    |
|---|----|
| II.1. Introduction.....                                     | 24 |
| II.2. Travail expérimental.....                             | 24 |
| II.2.1. Sélection du substrat de sédimentation.....         | 24 |
| II.2.2. Nettoyage du substrat .....                         | 25 |
| II.2.3. Préparation de la solution .....                    | 25 |
| II.2.3.1. Définition.....                                   | 25 |
| II.2.3.2. Préparation de la solution d'acétate de zinc..... | 26 |
| II.2.3.3. Préparation de la solution d'imprégnation.....    | 26 |
| II.2.4. Spray pneumatique.....                              | 27 |
| II.3. Techniques de Caractérisation des couches minces..... | 28 |
| II.3.1. Mesure structurale.....                             | 28 |
| II.3.1.1. Diffractomètre des rayons X (DRX) .....           | 28 |
| II.3.1.2. Taille des grains.....                            | 29 |
| II.3.1.3. Détermination des contraintes.....                | 30 |
| II.3.2. Caractérisation optique.....                        | 32 |
| II.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Vis-PIR.....                 | 32 |

---

|  |    |
|--|----|
| II.3.2.2. Principe spectroscopie (UV-VISIBLE)..... | 33 |
| II.3.3.Mesure des propriétés électriques.....      | 34 |
| II.3.3.1. La technique des quatre pointes.....     | 34 |
| II.3.3.2. Mesure de la conductivité.....           | 35 |

### **CHAPITRE III :Résultats et Discussions**

|   |           |
|---|-----------|
| III.1.Introduction.....                   | 37        |
| III.2.Analyses par diffraction de RX..... | 37        |
| III.2.1 Propriétés structurales.....      | 37        |
| III.2.2 Taille des cristallites.....      | 40        |
| III.2.3.Etude des contraintes.....        | 42        |
| III.3. Propriétés optiques.....           | 43        |
| III.3.1. Spectres de Transmittance.....   | 43        |
| III.3.2. Énergie de gap ( $E_g$ ).....    | 44        |
| III.4. Conductivité électrique.....       | 46        |
| <b>Conclusion générale.....</b>           | <b>47</b> |
| <b>Références.....</b>                    | <b>48</b> |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure (I-1)</b> : Diagramme schématique des faisceaux d'énergie dans (a) un conducteur, (b) un semi-conducteur, (c) un isolant .....         | 04 |
| <b>Figure (I-2)</b> : Diagramme schématique montrant le spectre TCO (transmittance, absorption, réflexion) .....                                 | 06 |
| <b>Figure (I-3)</b> : Structure cristalline de (Zno) .....   | 07 |
| <b>Figure (I-4)</b> : Spectre de perméabilité d'une membrane (Zno) à différentes vitesses de dépôt .....   | 09 |
| <b>Figure (I-5)</b> : Spectre d'absorption de l'oxyde de zinc (a) par la méthode du bain chimique (b) par la méthode des couches ionique .....   | 10 |
| <b>Figure (I-6)</b> : Applications des films (ZnO).....  | 11 |
| <b>Figure (I-7)</b> : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....   | 12 |
| <b>Figure (I-8)</b> : Etape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : Morphologie du substrat ..... | 13 |
| <b>Figure (I-9)</b> : Etape de la coalescence .....  | 14 |
| <b>Figure (I-10)</b> : Etape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b) : la croissance .....                       | 15 |
| <b>Figure (I-11)</b> : Principe de la pulvérisation cathodique .....   | 16 |
| <b>Figure (I-12)</b> : Principe d'ablation laser .....   | 17 |
| <b>Figure (I-13)</b> : Schéma de principe de CVD.....  | 18 |
| <b>Figure (I-14)</b> : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse .....  | 19 |
| <b>Figure (I-15)</b> : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....   | 20 |
| <b>Figure (I-16)</b> : Structure de bande du ZnO (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) .....                | 23 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure (II-1) :</b> Découper des substrats de verre avec un stylo pointu.....  | 24 |
| <b>Figure (II-2) :</b> Photographie des solutions préparées (pesée + mélange).....  | 26 |
| <b>Figure (II-3) :</b> Schéma général d'un procédé de dépôt par spray pneumatique.....  | 28 |
| <b>Figure (II-4) :</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....  | 29 |
| <b>Figure(II-5) :</b> Définition de $\beta$ à partir de la courbe De diffraction des rayons X.....  | 30 |
| <b>Figure (II-6) :</b> Spectrophotomètre UV-Vis-PIR.....  | 33 |
| <b>Figure (II-7) :</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [12].....   | 34 |
| <b>Figure (II-8) :</b> Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées.....  | 35 |
| <b>Figure (II-9) :</b> Caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.....  | 36 |
| <b>Figure (III-1) :</b> Spectres de diffraction de rayons X des couches d'oxyde de zinc dopé Al (1%) pour différentes temps (1min, 2min ,3min, 4min) obtenues par spray pneumatique sur substraten verre..... | 38 |
| <b>Figure (III-2) :</b> Fiche ASTM d'oxyde de Zinc.....   | 39 |
| <b>Figure(III-3):</b> Variation de la densité de dislocation $\delta$ en fonction de temps de dépôt et Taille moyenne des grains.....   | 41 |
| <b>Figure (III-4) :</b> Variation de la déformation en fonction du temps de dépôts .....  | 42 |
| <b>Figure(III-5):</b> Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différentes temps de dépôt (1min, 2min, 3min, 4min).....                                       | 43 |
| <b>Figure (III-6) :</b> Détermination du gap d'énergie.....   | 44 |
| <b>Figure (III-7) :</b> Variation de l'énergie de gap en fonction du temps de dépôt.....  | 45 |
| <b>Figure (III-8) :</b> Variation de la résistance carrée en fonction du temps de dépôt.....  | 46 |

---

**Listedestableaux**

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau (I-1) :</b> Résume la largeur du séparateur d'énergie pour certains oxydes conducteurs transparents.....         | 05 |
| <b>Tableau (I-2) :</b> Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc.....  | 08 |
| <b>Tableau (I-3) :</b> Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....                           | 21 |
| <b>Tableau (III-1) :</b> Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les couches AZO à différents temps de dépôt..... | 40 |
| <b>Tableau(III.2) :</b> Valeur du gap d'énergie.....  | 45 |



**Liste des abréviations**

| <b>symbole</b> | <b>Signification</b>                 |
|----------------|--------------------------------------|
| OTC            | Oxyde Transparent et Conducteur.     |
| UV             | ultraviolet.                         |
| ZnO            | L'oxyde de zinc.                     |
| AZO            | L'oxyde de zinc dopé d'Aluminium.    |
| DRX            | Diffraction de rayons X.             |
| E <sub>g</sub> | gap optique.                         |
| hν             | l'énergie d'un photon.               |
| R <sub>s</sub> | résistance surfacique.               |
| σ              | le rapport Conductivité électrique.  |
| T              | transmission totale dans le visible. |

# *Introduction générale*

---

## Introduction générale

Durant les vingt dernières décennies, les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier l'oxyde de Zinc ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. La mise en valeur de ces matériaux est en rapport avec leurs propriétés physiques intéressantes. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présentant des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV), et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV), fait de lui un bon candidat pour des applications dans différents secteurs technologiques, notamment, en optoélectronique [1-2]. Comme la réalisation d'électrodes transparentes, détection de gaz, photo catalyse, et en tant que détecteurs ultraviolets ou diodes laser émettant en bleu ou ultraviolet. En photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles [3-4], en piézo-électriques pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique, en électroniques tels que les redresseurs et les filtres....etc.

Le dopage permet généralement d'améliorer les propriétés des couches minces ZnO. Parmi les différents dopants, l'aluminium (Al) améliore la conductivité et la transparence dans le visible des couches minces [5] afin d'obtenir des oxydes transparents conducteurs (OTC) qui sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces [6-7]. On peut noter les méthodes chimiques, ainsi que les méthodes physiques, dont les propriétés physiques du matériau sont étroitement liées aux méthodes de préparation. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode spray.

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé Aluminium (Al) par voie spray pneumatique, sur des substrats en verre et la caractérisation structurale, optique et électrique des échantillons obtenus, tel que l'analyse par diffraction de RX, UV-visible et quatre points respectivement. Notre mémoire comporte trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Nous présentons dans le premier chapitre quelques notions sur les oxydes conducteurs transparents (OCT), les couches minces et quelque généralité sur les propriétés d'oxyde de zinc (ZnO).

Nous abordons dans le second chapitre le protocole d'élaboration du ZnO dopé Al sous forme de couches minces par la technique spray pneumatique, ainsi la détermination des différents paramètres de déposition. Différentes techniques de caractérisation, structurales et

optiques sont employées, comme : la diffractométrie de rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, et les quatre pointes.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces AZO en vue d'utiliser ces couches dans différents domaines d'application.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les oxydes conducteurs transparents et les techniques de dépôt*

---

## **I.1.Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés structurales et électriques des oxydes conducteurs transparents (OCT : Oxydes Conducteurs Transparents), notamment l'oxyde de Zinc (ZnO) qui est l'objectif de notre travail. La dernière partie sera consacrée à la présentation des différentes méthodes de dépôt utilisées pour élaborer le film à base de ZnO.

## **I.2.Oxydes Conducteurs Transparents (OCT)**

### **I.2.1.Définition**

Les oxydes porteurs transparents sont connus comme des composés de métal avec de l'oxygène, ou deux des caractéristiques les plus importantes des appareils électroniques sont combinées dans ces matériaux, leur conductivité élevée et leur transmission optique (transparente), de sorte que le spectre de transmission s'étend entre (1500-400) nm [8]. Les oxydes porteurs transparents ont été découverts au début du XXe siècle par le scientifique (Baedeker) en l'an (1907) lorsqu'il a formé une fine couche d'oxyde de cadmium (CdO) [9]. Cette couche est caractérisée comme un conducteur transparent, et le développement de la recherche a conduit à la découverte de nombreux matériaux (OCT), notamment :  $\text{InO}_3 : \text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2 : \text{Cl}$ ,  $\text{SnO} : \text{Sn}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd} : \text{SnO}$ .

### **I.2.2.Structure des oxydes conducteurs transparents (OCT)**

Les matériaux dans la nature sont classés en trois types en fonction de l'importance de la bande interdite : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs [10]. Dans les conducteurs, la bande de conduction [BC] et la bande de valence [BV] se chevauchent, ce qui permet la libre circulation des électrons, tandis que dans les semi-conducteurs, il existe une bande qui se fait entendre sur les électrons séparant la bande de conduction de la bande de valence appelée la bande interdite ou la bande de type E, dans le cas où l'écart d'énergie dépasse 5 eV alors nous serons en parler d'isolants, et la Figure (I-1) montre les faisceaux d'énergie.

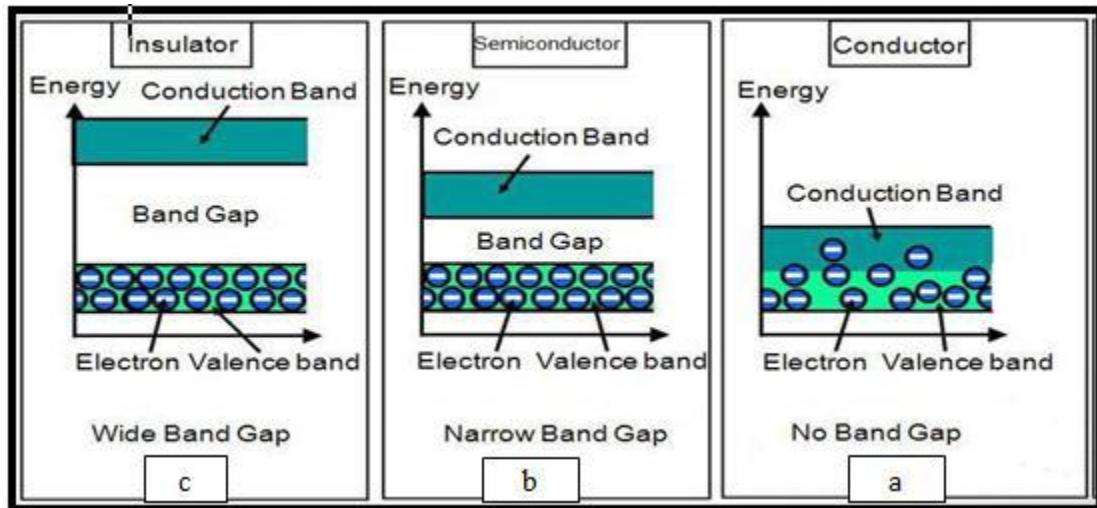


Figure (I-1) : Diagramme schématique des faisceaux d'énergie dans (a) un conducteur, (b) un semi-conducteur, (c) un isolant [11].

Les oxydes conducteurs transparents sont des semi-conducteurs avec un large intervalle énergétique  $E > 3.1\text{eV}$  et tous les semi-conducteurs peuvent être classés en type n et type p [12].

### I.2.3. Propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents

Les propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents ont été étudiées dans les années (1970), et elles sont décrites par vecteurs [13].

#### I.2.3.1. Largeur de l'intervalle énergétique E

Qu'est-ce qu'une bande interdite caractérisée par des oxydes porteurs transparents, et elle change selon les mécanismes de son dépôt, et sa valeur est comprise entre 3,01 eV et 4,6 eV, comme indiquée dans le Tableau (I-1) :

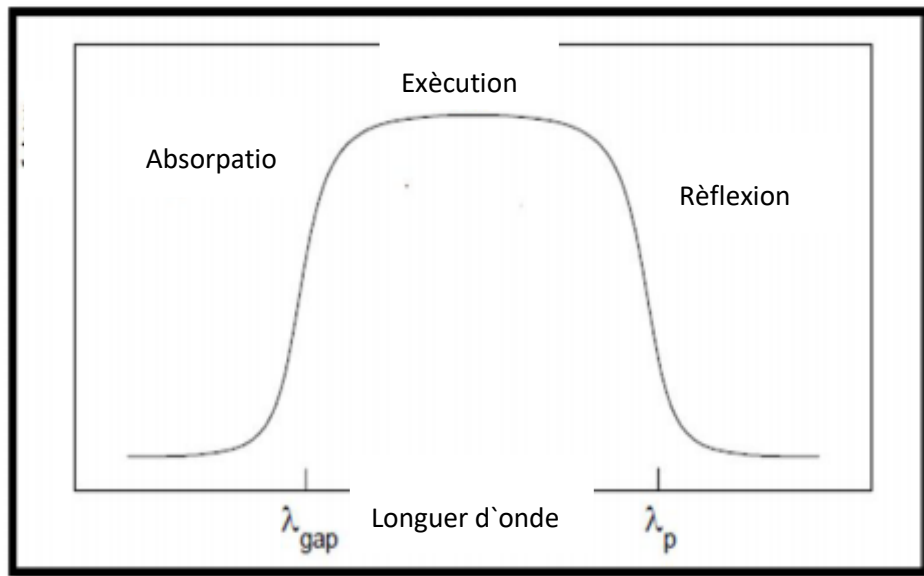
*Tableau (I-1) : Largeur du séparateur d'énergie pour certains oxydes conducteurs transparents.*

| <i>(OCT) oxidesconductortransparent</i> | <i>Separator d'énergie(ev)</i> |
|---|--------------------------------|
| SnO <sub>2</sub>                        | 4.2-3.6[14]                    |
| ZnO                                     | 3.3-3.2[15]                    |
| TiO <sub>2</sub>                        | 3.2-3[16]                      |
| NiO                                     | 4-3.6[17]                      |

#### **I.2.4. Propriétés optiques des oxydes conducteurs transparents**

L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs est d'une grande importance car elle nous apporte beaucoup d'informations sur la qualité des transitions électroniques qui se produisent dans le matériau et la valeur de l'écart d'énergie optique et les valeurs des autres constantes optiques. Les propriétés optiques sont étudiées sur une large gamme de longueurs d'onde (UV-IR) pour observer la dépendance de ses propriétés en fonction de la fréquence. La forme typique de la transmission des couchesOCT est illustrée à la Figure (I-2), qui montre 3 régions distinctes : absorption, réflexion et transmission avertissement [18].





*Figure (1-2) : Diagramme schématisant le spectre OCT (transmittance, absorption, réflexion) [18]*

*Champ spectral  $\lambda < \lambda_g$*  : qui représente le domaine ultraviolet. L'énergie du photon est supérieure ou égale à l'intervalle d'énergie où les électrons de la bande de valence absorbent cette énergie pour la transférer dans la bande de transport [19].

L'intervalle d'énergie des oxydes porteurs transparents passe de 3 eV à 4,2 eV, et cet intervalle d'énergie correspond aux longueurs d'onde des photons comprises entre 300 et 400 nm (bande UV), où l'énergie générée par ces photons est exploitée pour transférer des électrons de la bande de valence à la bande de transport que possible dans cette bande d'onde estimation de l'intervalle d'énergie et d'E à l'aide du graphe d'Equation(I-3) [20].

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad \text{(I-1)}$$

$\alpha$ : Coefficient d'absorption.

$h$ : Constante de Planck.

$\nu$  : Fréquence de l'onde lumineuse.

$E_g$  : l'intervalle d'énergie.

**Domaine spectral  $\lambda_p < \lambda < \lambda_g$**  : l'oxyde porteur est transparent dans tout ce domaine, qui comprend les longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge, où l'oxyde porteur transparent agit dans ce cas comme une couche conductrice antireflet.

**Champ spectral  $\lambda < \lambda_p$**  : dans ce champ l'oxyde porteur transparent n'est plus perméable à la lumière, en plus de cela dans ce champ l'oxyde a une forte propriété d'absorption [21].

### I.3.Oxyde de zinc (ZnO)

#### I.3.1.Définition

L'oxyde de zinc est l'un des oxydes conducteurs transparents les plus largement utilisés. C'est un non toxique, légèrement soluble dans l'eau, avec une transmission élevée à la lumière visible et une réflectivité dans la région infrarouge il a une bonne conductivité électrique de type n-négatif, ainsi qu'il est disponible dans la nature et à une stabilité chimique élevée [22].

#### I.3.2.Structure cristalline

L'oxyde de zinc peut se trouver dans la nature sous forme de poudre ou de cristal solide, et la structure cristalline de l'oxyde de zinc peut se présenter sur trois types de structures, selon les conditions de localisation, qui sont : a- Structure cubique, qui est instable et apparaît sous haute pression. b- Structure hexagonale est stable, dans des conditions normales.

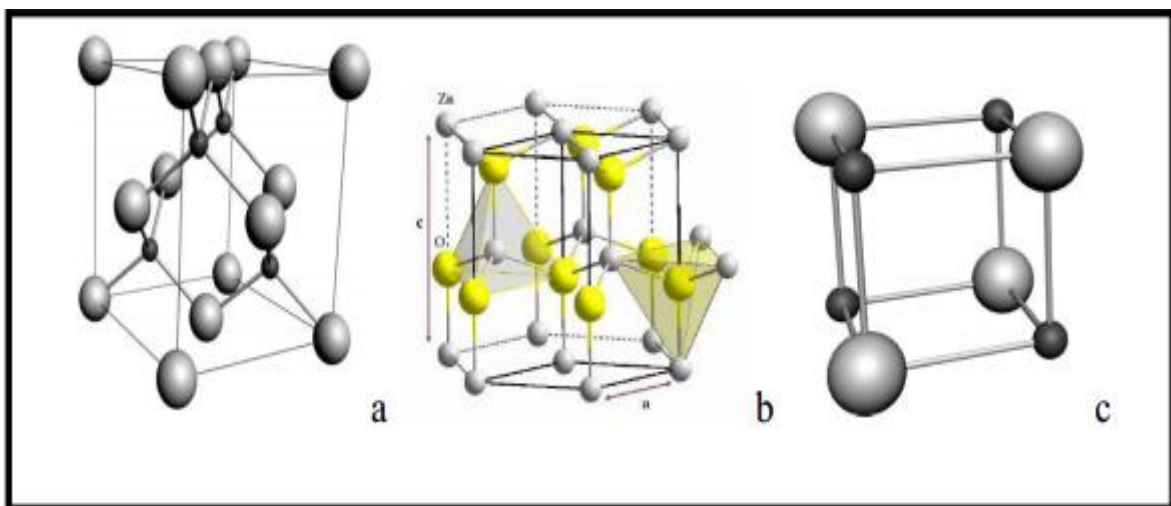


Figure (I-3) : Structure cristalline de (Zno) [22].

L'oxyde de zinc a une structure cristalline hexagonale et une cellule unitaire avec des constantes  $a = 3,24$  et  $C = 5,20$ .

Le tableau montre les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc [22].

*Tableau (I-2) : Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc [22].*

| <i>La couleur</i> | <i>Diamètre de ionique(A°)</i> | <i>Point de fusion(C°)</i> | <i>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Structure en cristal</i> | <i>Poids atomique (g/mole)</i> |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| <i>Blanche</i>    | <i>0.74</i>                    | <i>1975</i>                | <i>5.60</i>                       | <i>Hexagonal</i>            | <i>81.38</i>                   |

### **I.3.3.Caractéristiques électriques**

L'oxyde de zinc a des transitions électroniques directes et a une grande énergie de liaison estimée à 60meV [18], et il a une conductivité et une résistance variables et ce changement est dû au type et au pourcentage de vaccination sur 45.07 ( $\Omega.cm$ ) à mesure qu'il diminue à 0.10 ( $\Omega.cm$ ) lorsqu'il est dopé avec (1%) d'indium [23].

### **I.3.4.Caractéristiques optiques**

Les films de ZnO ont une transmission élevée dans la région visible et proche infrarouge, mais cette transmission diminue dans la région ultraviolette car elle a un grand écart d'énergie qui permet à la plupart de la lumière visible de passer à travers [24], et elle change cette perméabilité dépend de plusieurs conditions. Des études expérimentales ont montré qu'il y a un effet de la vitesse de rotation sur le spectre de perméabilité, lorsque des films (ZnO) sont déposés par la méthode de spin capping pour différentes vitesses, où une transmittance élevée de 80% apparaît à la fois à 2000rpm et 3000rpm, et cela indique que les films peuvent être utilisés comme électrode conductrice transparente pour connecter les cellules solaires. Mais dans les échantillons de 5000 tr/min, 4000 tr/min et 6000 tr/min, la transmittance a diminué à 60 % en raison de la présence de motifs d'interférence dans les spectres de perméabilité à l'épaisseur des films, comme le montre la Figure (I-4) [25].

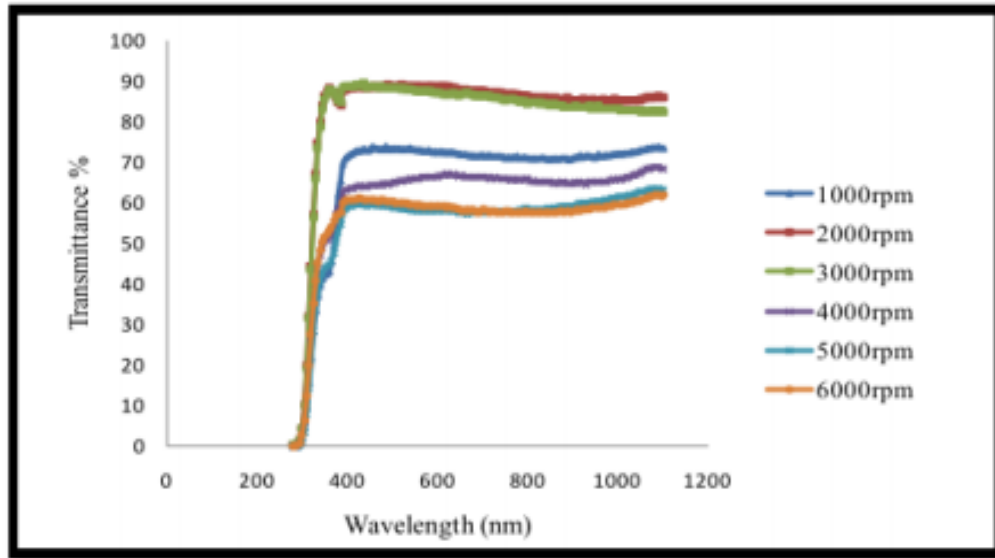


Figure (I-4) : Spectre de perméabilité d'une membrane (Zno) à différentes vitesses de dépôt [25].

Dans une étude menée par les chercheurs (K.Balasubramanian) (S.Sivapriya), sur les films de (ZnO) déposés par la méthode du bain chimique, et la technique des couches ioniques (Silar). Il a été remarqué que les spectres d'absorption des films de (ZnO) montrent une absorbance élevée sous 330 nm, ce qui indique que la lame contient une large transparence dans toute la région visible. Et lorsqu'ils ont étudié la courbe de séparation d'énergie  $(\alpha h\nu)^2$  en termes d'énergie photonique (h), ils ont trouvé une séparation d'énergie de 2,90 eV pour le bain chimique déposé diapositives, et 3,44 eV pour la méthode de la couche ionique et cela est dû à l'augmentation de la taille des particules avec la diminution de la surface de la méthode du bain chimique [26].

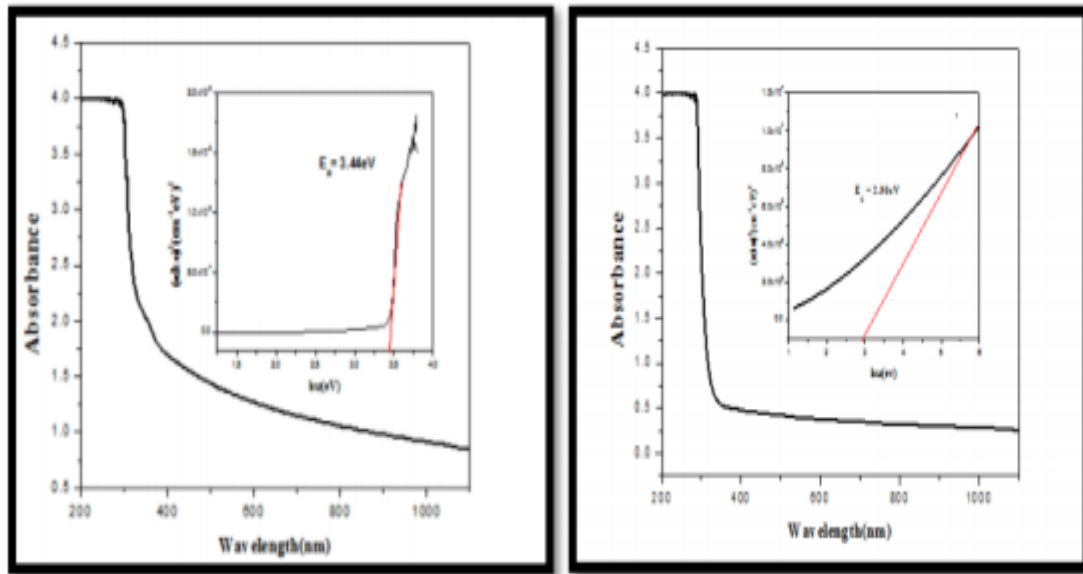


Figure (I-5) : Spectre d'absorption de l'oxyde de zinc (a) par la méthode du bain chimique (b) par la méthode des couches ionique [26].

### I.3.5.Applications des Couches minces(ZnO)

Étant donné que les films d'oxyde de zinc (ZnO) sont des oxydes porteurs transparents, ils ont suscité un grand intérêt dans les dernières années, il a été utilisé dans un large éventail d'applications, dont les plus importantes sont :

- fabrication de transistors à couches minces sur des sols en verre [27].
- Diode d'émission optique et diode d'émission laser
- dans le domaine de la microélectronique et des dispositifs optoélectroniques.
- Il est utilisé comme pôle dans les cellules solaires à hétérojonction, les revêtements antireflet et les filtres photovoltaïques et dans la fabrication d'écrans plats.
- C'est un capteur de lumière de gaze
- dans la fabrication de dispositifs à ondes sonores et de filtres de bande [28].

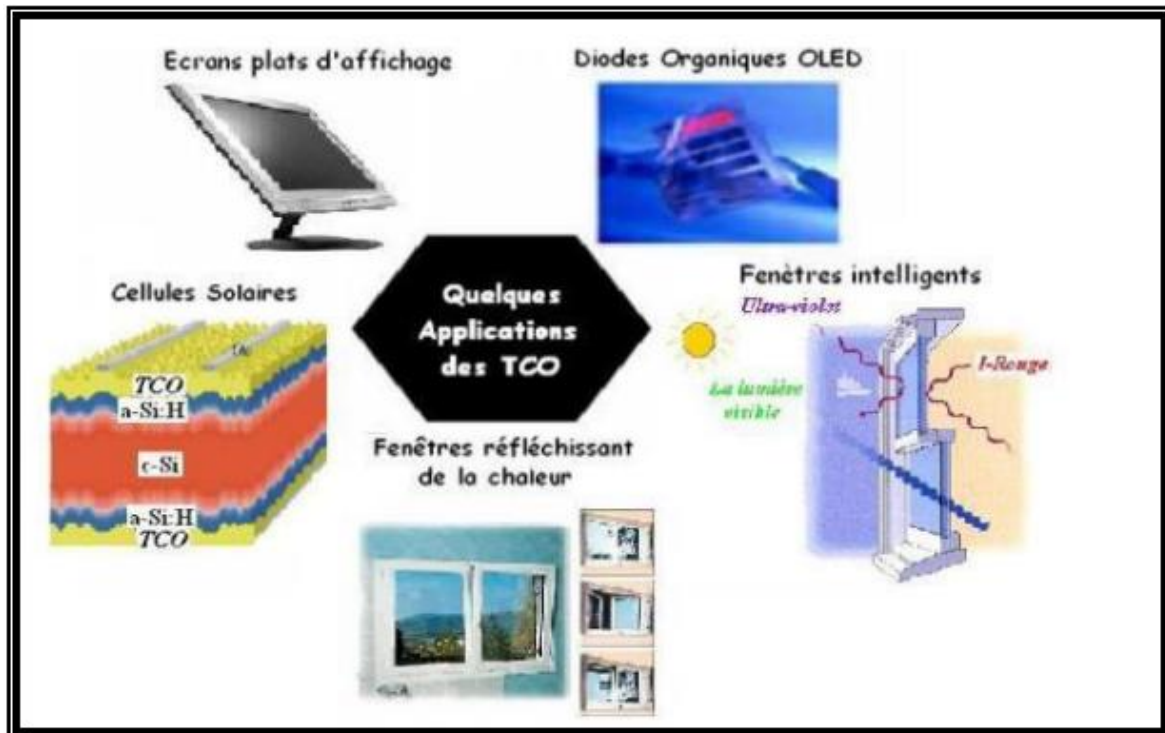


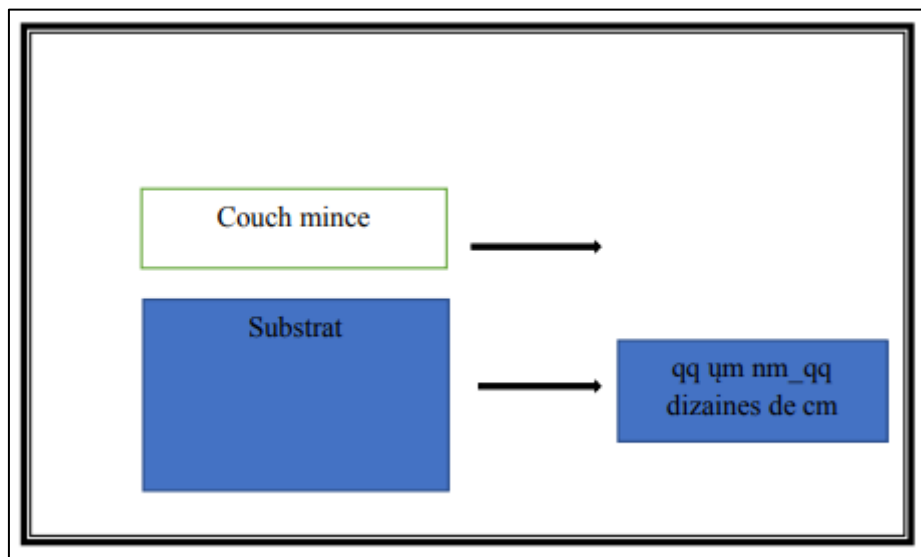
Figure (I-6) : Applications des couches minces(ZnO)

## I.4.Couches minces

### I.4.1. Définition

La couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat auquel l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu\text{m}$  (voir la Figure (I.7)), ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque

l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [29].



*Figure (I-7) : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.*

#### **I.4.2. Mécanismes de croissance des couches minces**

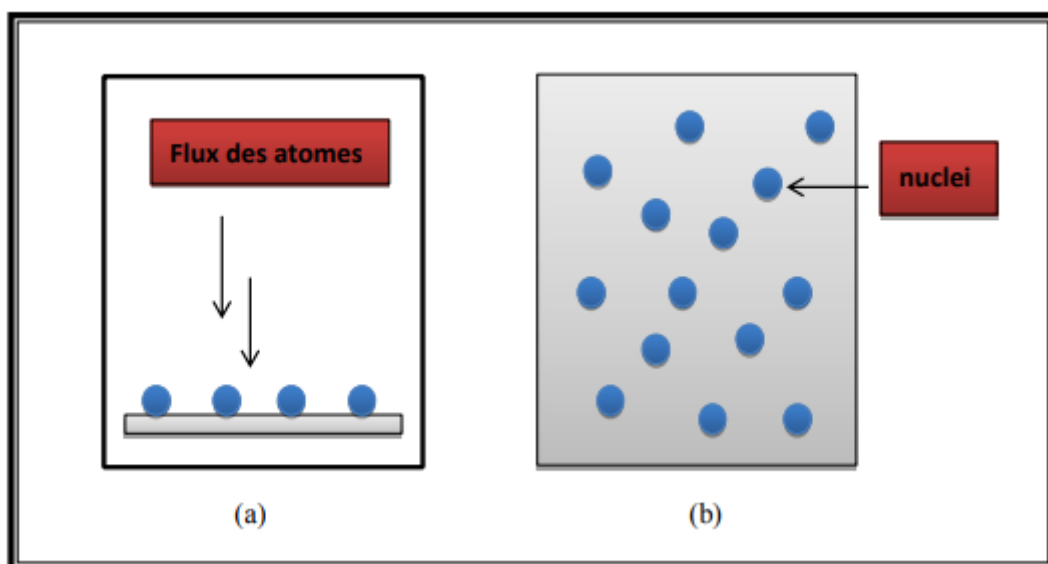
La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'élaboration des films minces sont soumises à trois étapes :

- La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes ... etc) est appropriée.
- Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat.
- Les précipités sont condensés sur le substrat.

Ces précipités sont condensés sur le substrat soit directement ou par réaction chimique pour former des dépôts solides sur ce substrat. La couche mince est formée en fonction des paramètres thermodynamiques pour le placement et de l'état de la surface du verre et dans cette dernière étape, les trois étapes suivantes sont souvent prises : la nucléation, la coalescence et la croissance [29].

### a-Nucléation

A cette étape apparaît sur la façade supérieure du verre de matériau déposé. Ce phénomène correspond à des changements dans l'état de la substance. Ces changements sont le point tournant qui développe l'état du matériau dans une nouvelle structure physique ou chimique. Transformez ce matériau en pulvérisation et pulvérissez sur la surface du substrat et sont physiquement condensées, de sorte que les atomes de ce matériau interagissent avec le substrat et forment ce qu'on appelle groupes ou des noyaux et aussi appelés noyaux établis, comme le montre la Figure (I.8) [29].

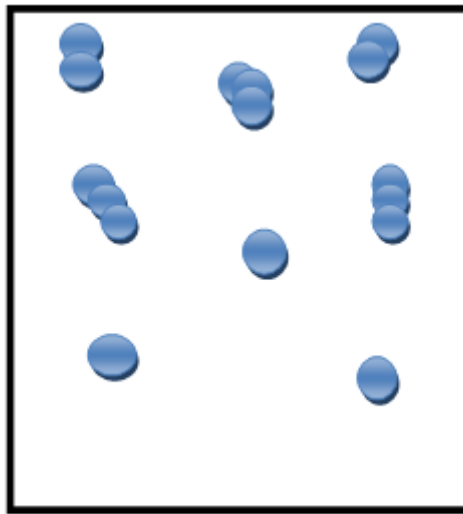


*Figure (I-8) : Etape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat [29].*



**b - Coalescence**

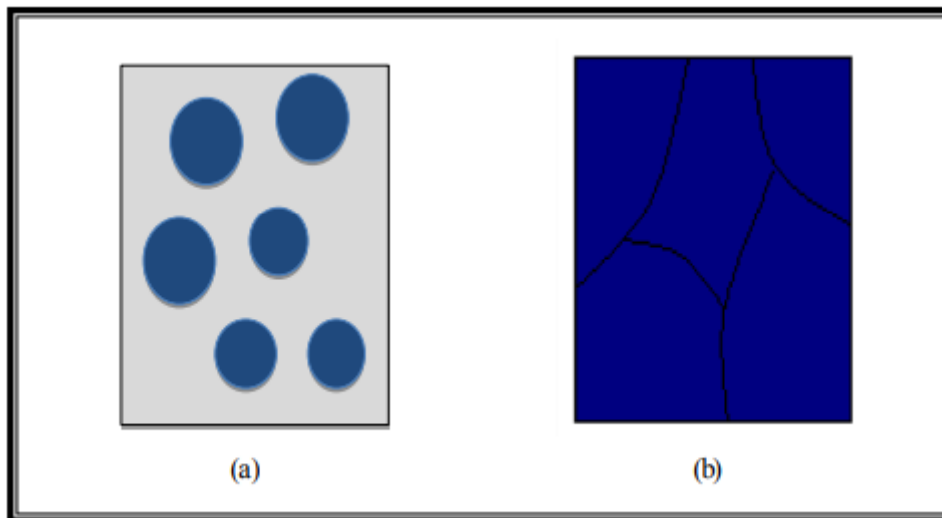
Le substrat comme le montre la Figure(I-9) :



*Figure (I-9) : Etape de la coalescence [29].*

**c- Croissance**

La phase de croissance est la dernière étape dans la formation de la couche où la taille des îles augmente et se rapprochent les uns des autres pour attacher les îles formées une couche mince sur la surface de la diapositive. Les îles sont séparées par ce que l'on appelle les joints de grains [28] (voir la Figure (I-10)) :



*Figure (I-10) : Etape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b) : la croissance [29].*

### **I.4.3. Techniques de dépôt des couches minces**

#### **I.4.3.1. Méthodes physiques**

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères [30].

#### **a. Dépôt par pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer comme indiqué dans la Figure(I-11).

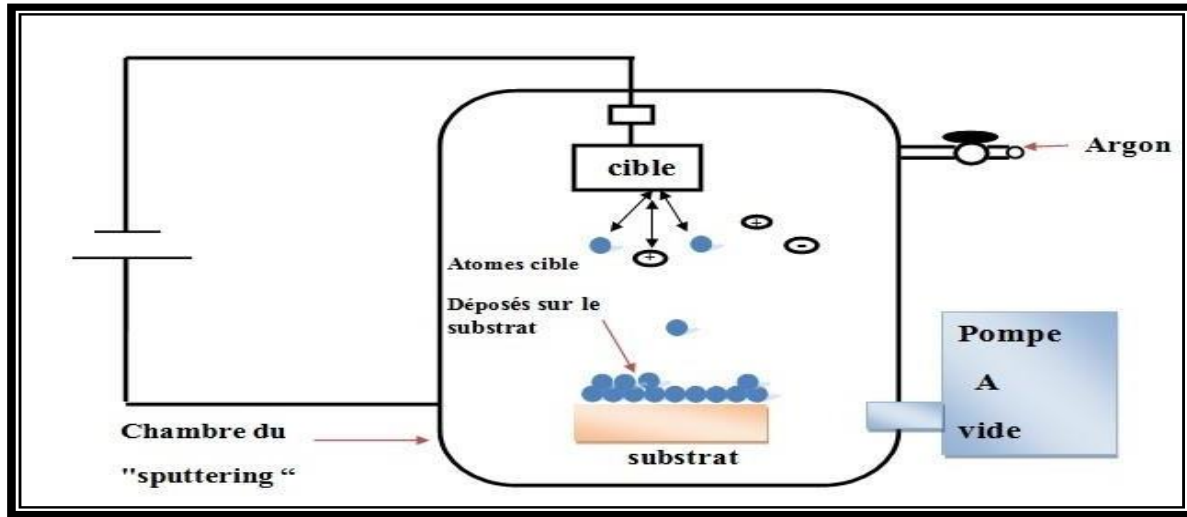


Figure (I-11) : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [32].

Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [31].

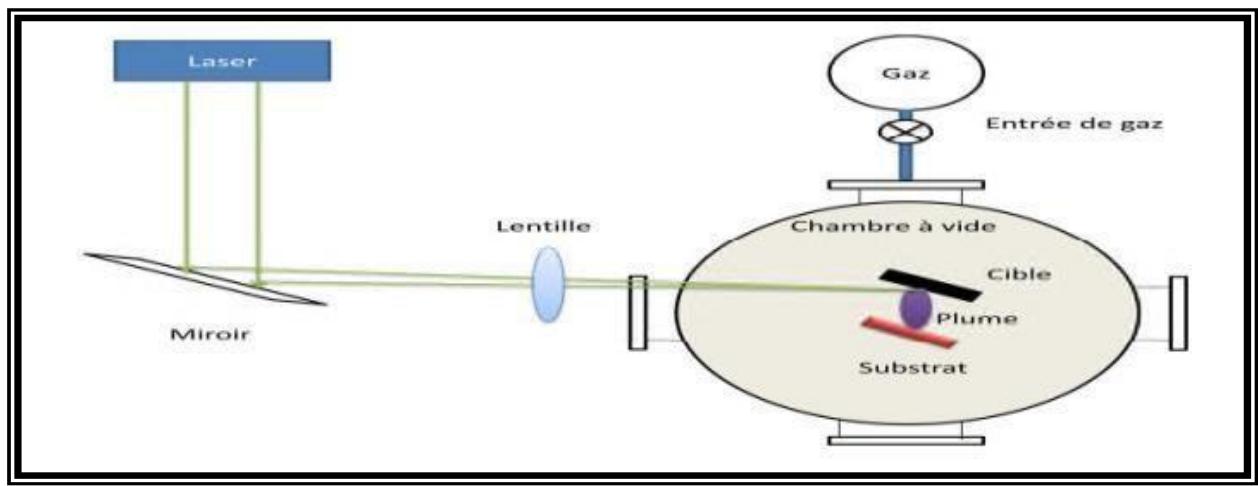
Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat [33].

### **b. Dépôt par ablation laser (PLD : Pulse Laser Déposition)**

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (voir la figure I.12) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans un enceinte ultravide.

Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut-être collectée sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de

nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [33-34].



*Figure (I-12) :Principe d'ablation laser [33].*

#### **I.4.3.2 .Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules

##### **a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)**

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différentes natures ; chaleur, photons, impact électronique. Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat chauffé et seront ensuite adsorbées à sa surface [33, 35, 36]. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former le film mince comme indiqué dans la Figure (I-13).

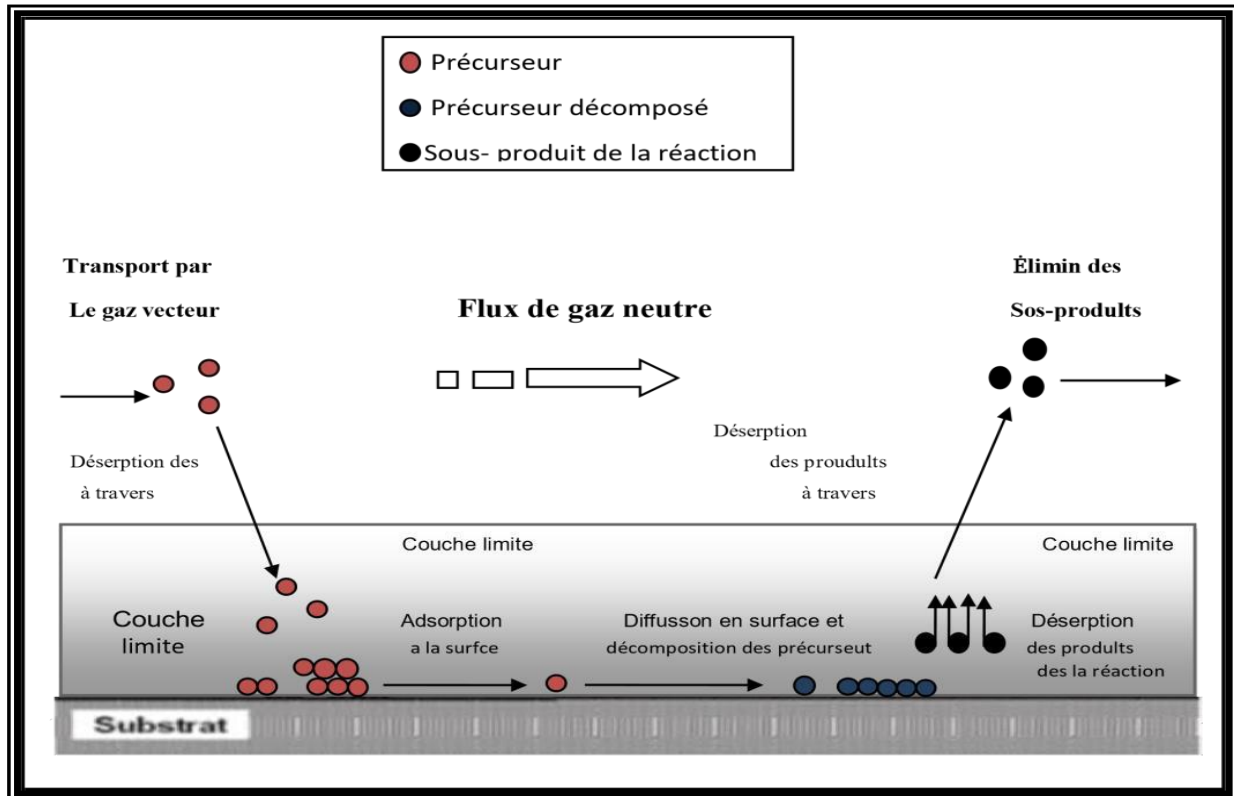


Figure (I-13) : Principe de CVD [34].

### b. Dépôt spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple qui n'exige pas de produits chimiques de haute qualité.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse [35].

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (voir la figure I-14). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

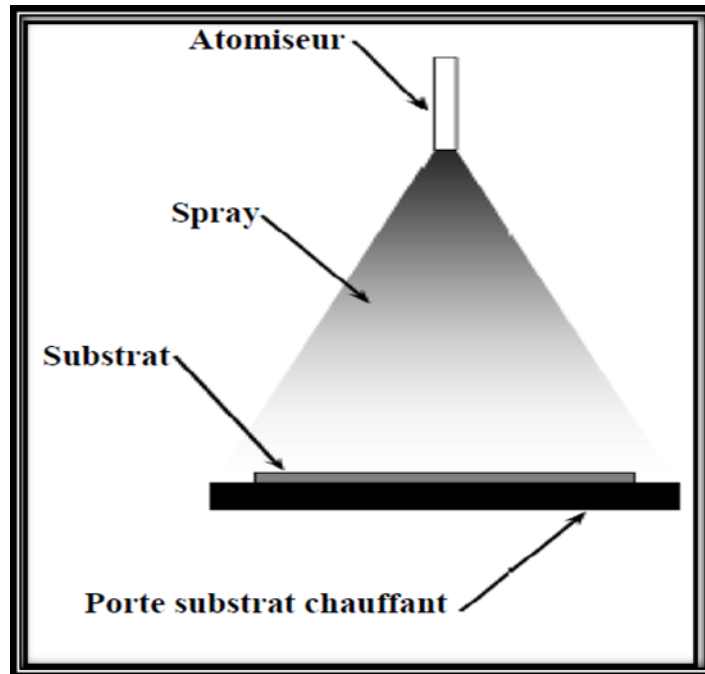


Figure (I-14) : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse [35].

#### I.4.4. Propriétés des couches minces de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines. Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [37]. C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient (sa couleur rouge par exemple, est dû à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent) et en fonction de son écart à la stoechiométrie.

#### I.4.4.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [38-39], représentée dans la figure 1, avec les paramètres de maille suivants :  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,12 \text{ \AA}$ .

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace  $P6_3mc$  [40].

Zn :  $0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$

O :  $0, 0, \mu ; 1/3, 2/3, \mu + 1/2$  avec  $\mu = 0,375$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O [41].

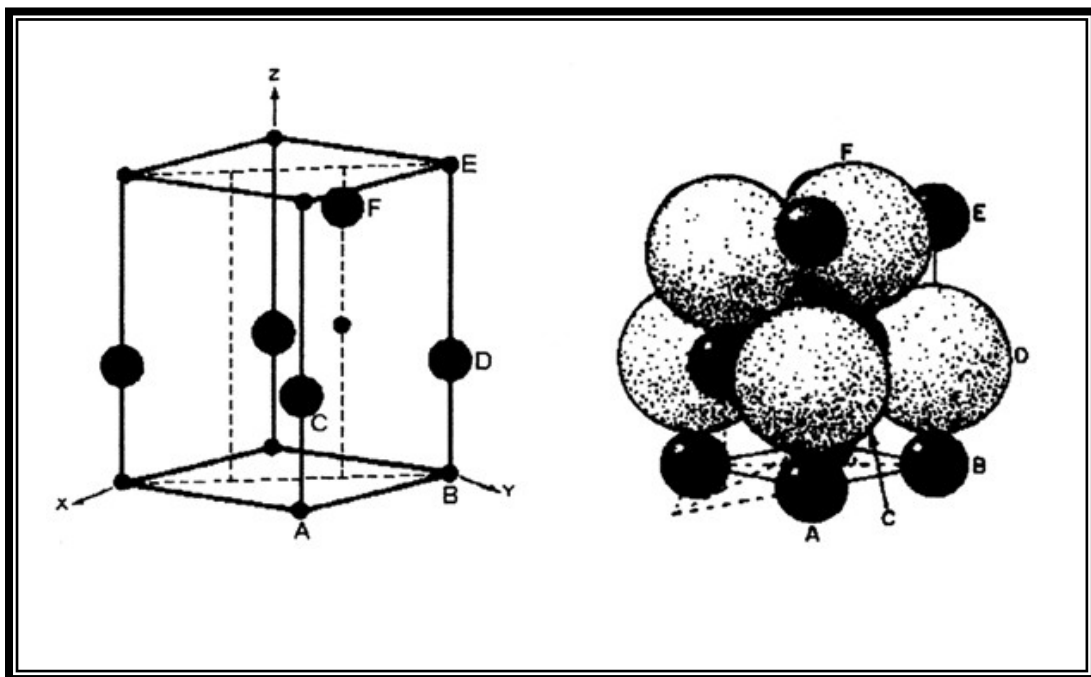


Figure (I-15) : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [41], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [42].

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

**Tableau (I-3) : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.**

| <b>Liaison covalente</b> | <b>Zn neutre : 1,31Å</b> | <b>O neutre : 0,66Å</b>                  |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <b>Liaison ionique</b>   | Zn <sup>2+</sup> :0,70Å  | O <sup>2-</sup> :1,32Å(Pauling) [43]     |
|                          | Zn <sup>2+</sup> :0,78Å  | O <sup>2-</sup> : 1,24Å (Goldsmith) [44] |
|                          | Zn <sup>2+</sup> :0,60Å  | O <sup>2-</sup> :1,38Å(Shannon) [45]     |

#### **I.4.4.2. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violet. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche



mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2 [46].

### I.4.4.3. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [47] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ( $> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [48].

La Figure (II.2) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus basses bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

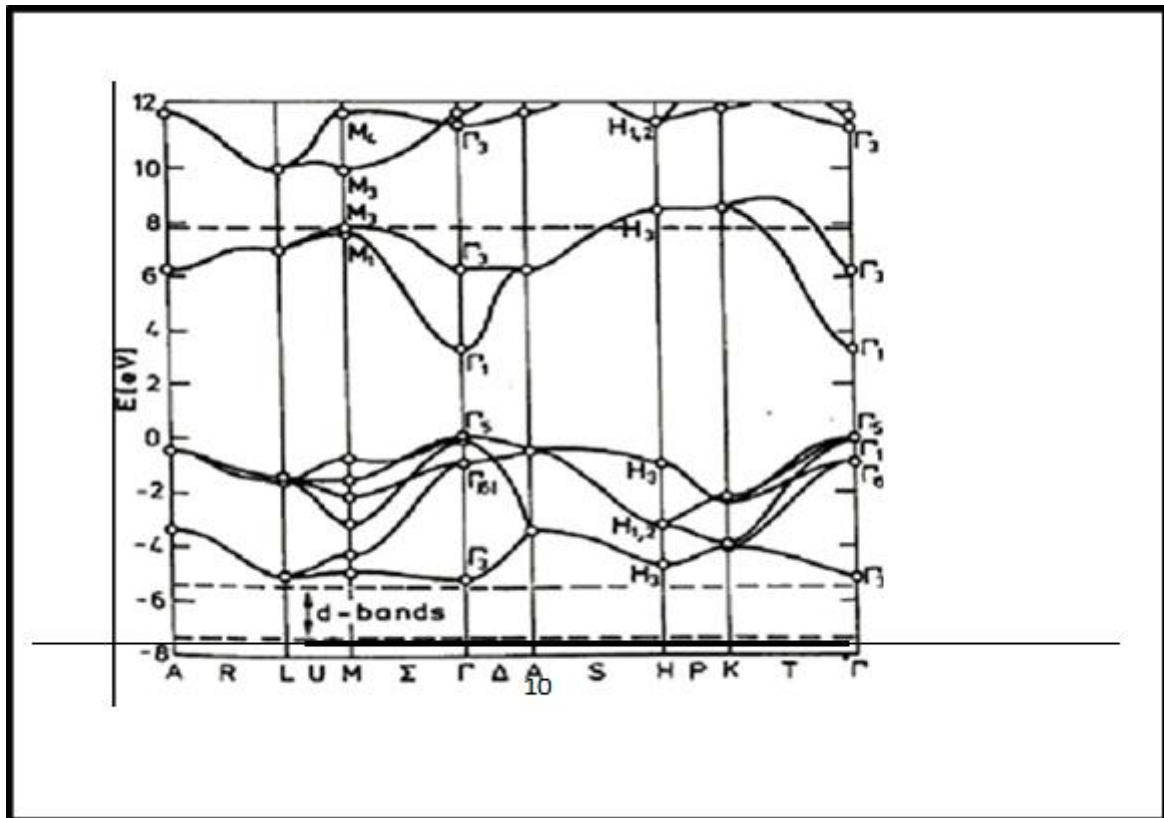


Figure (I-16) : Structure de bande du ZnO (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [49].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ .

Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante de ZnO peut avoir une valeur de 3.37 eV [50].

## **CHAPITRE II :**

# **Elaboration et méthodes de caractérisation des couches minces**

---

## II.1.Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Puis on présente quelques méthodes de dépôt de la couche mince selon la voie physique et chimique et ainsi que quelques méthodes de caractérisation de la couche mince comme : les différentes méthodes de caractérisation, que ce soit structurel (DRX), optiques (la spectroscopie UV-VISIBLE), électriques (technique de quatre pointes).

## II.2.Travail expérimental

### II.2.1.Sélection du substrat de sédimentation

Les propriétés des couches dépendent de l'agréement de la nature du substrat et de la préparation de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre rectangulaires mesurant 2 cm et environ 1 mm d'épaisseur, coupées au ciseau diamanté.



*Figure (II-1) : Découper des substrats de verre avec un stylo pointu.*

- **Raisons de choisir le verre comme substrat**

- Haute transparence pour les propriétés optiques des puces dans le domaine visible.

• Le coefficient de dilatation thermique du verre ( $\alpha_{verre}=8.5 * 10^{-6}$ ) et de l'oxyde de zinc ( $\alpha_{ZnO} = 7.5 * 10^{-6}$ ) est proche pour favoriser une bonne adhérence et réduire les contraintes thermiques à l'interface de la couche substrat.

### II.2.2. Nettoyage du substrat

Le nettoyage du substrat est une étape très importante (pour la qualité des lames), il est donc nécessaire de retirer le substrat. Toutes les traces de graisse et de poussière et vérifie visuellement que la surface du substrat ne présente pas de rayure ou de défauts. Nous polissons le verre avec du papier abrasif et de l'eau distillée pour obtenir une forme régulière, le substrat est nettoyé selon.

- *Prochain tapes*

1. Nettoyez le verre avec du papier optique.
2. Placer le verre dans un bain d'eau distillée pendant 5 minutes.
3. Placer le verre dans un bain d'acétone ( $CH_3COCH_3$ ) pendant 5 minutes.
4. Placer le verre dans un bain d'eau distillée pendant 5 minutes.
5. Placer le verre dans un bain d'éthanol ( $CHO$ ) pendant 5 minutes.
6. Placer le verre dans un bain d'eau distillée pendant 5 minutes.
7. Sécher le verre dans une étuve (étuve) pendant 10 minutes

### II.2.3. Préparation de la solution

#### II.2.3.1. Définition

Afin de déposer de fines couches d'oxyde de zinc sur des substrats en verre à l'aide de méthodes de spray, une solution primaire a été préparée à l'aide d'acétate de zinc  $C_2H_6O_4Zn - 2H_2O$ , en ajoutant des gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) comme catalyseur pour avoir une lotion homogène suer et en mélangeant la solution pendant une heure

#### *Propriétés physiques d'Acétate de zinc*

- Aspect : cristaux solides blanc inodores.
- Formule moléculaire :  $C_2H_6O_4Zn - 2H_2O$
- Masse molaire: 219.5g/mol.

### II.2.3.2. Préparation de la solution d'acétate de zinc

Pour préparer les films d'oxyde de zinc (ZnO), de l'acétate de zinc  $(CH_3COO)_2Zn \cdot H_2O$  a été utilisé, avec un poids molaire de 219,5g/mol, la solution a été préparée à une concentration de 0.15mol/l en en dissolvant dans 60ml d'eau.

$$m = MCV \quad (II-1)$$

m : masse de nitrate de zinc (g).

M : la masse molaire d'acétate de zinc (g/mol).

C : concentration de la solution (mol/l).

V : volume de la solution (ml).

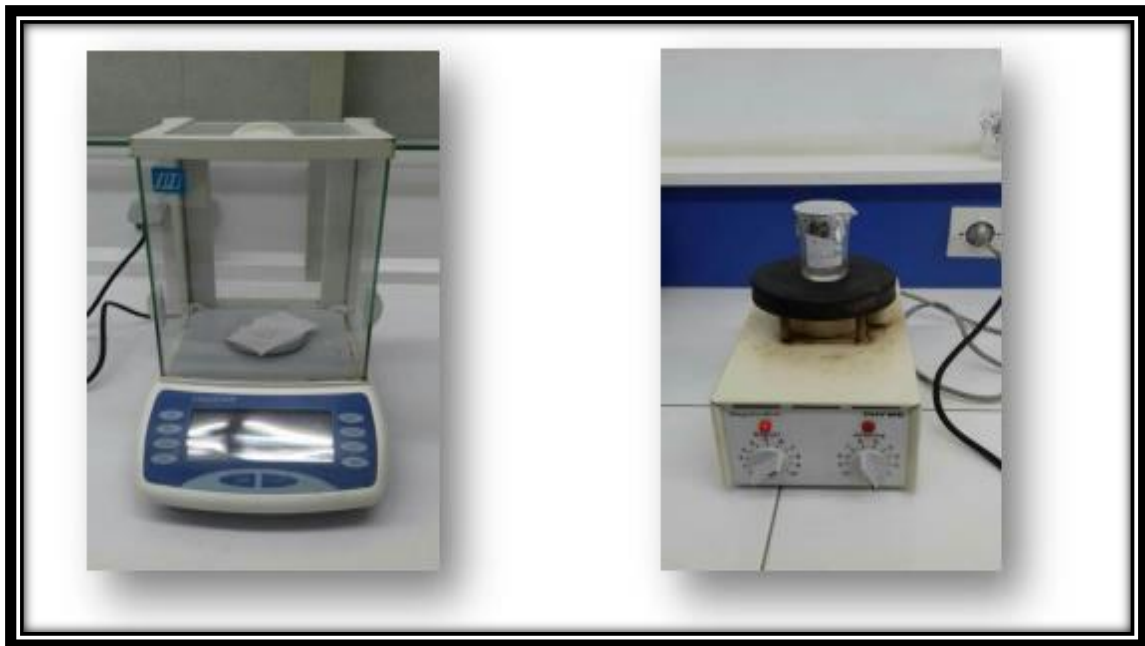


Figure (II-2) : Photographie des solutions préparées (pesée + mélange).

### II.2.3.3. Préparation de la solution d'imprégnation

La solution utilisée pour la torréfaction a été préparée à l'aide de chlorure d'aluminium  $(AlCl_3 \cdot 6H_2O)$ , une substance pulvérulente blanche illustrée, avec un poids molaire de

133.34 g/mol. La solution a été préparée à un dissolvant 0.0087 g dans 10 ml d'eau distillée et mélanger la solution à l'aide d'un mélangeur magnétique.

Propriétés physiques de chlorure d'aluminium :

- Apparence : solide, blanc.
- La formule moléculaire :  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
- Masse moléculaire : 133.34g/mol
- Point de fusion : 192°C.
- Densité : 2.44 g/cm<sup>3</sup>.
- Solubilité dans l'eau : 45.8g/100ml à 20°C.

#### II.2.4.Spray pneumatique

Un flux d'air relativement sous pression transporte la solution qui contient des précurseurs, l'atomisation en gouttelettes se compose au niveau de la sortie du bec. [51]

Le principe général de cette technique est basé sur la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

L'expérience peut être réalisée à l'air.

L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ.



Figure (II-3) : Schéma général d'un procédé de dépôt par spray pneumatique.

## II.3.Méthodes de Caractérisation des couches minces

### II.3.1. Mesure structurale

#### II.3.1.1. Diffractomètre des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X Monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Un pic de diffraction correspondant à la famille des plans considérée obtenu vérifié par la loi de Bragg Figure II.4 [52].

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



Où :  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayon X utilisé,  $\theta$  : l'angle d'incidence (angle de Bragg),  $n$  : est l'ordre de la diffraction et  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å).

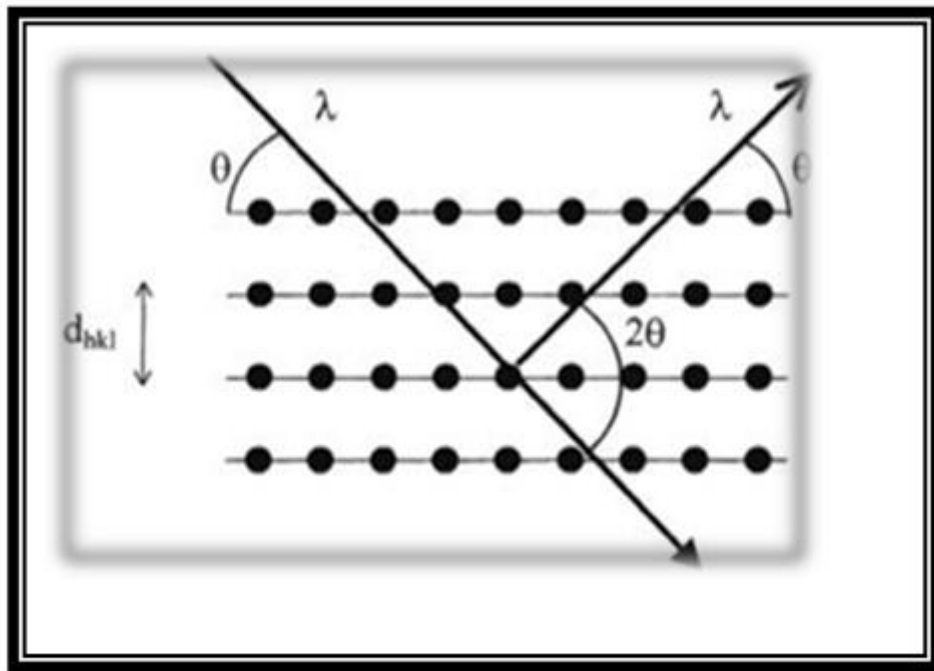


Figure (II-4) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg. [52]

### II.3.1.2. Taille des grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [53,54] donnée par la relation(II.2):

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

Où :

D : est la taille des grains en (nm).

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X (Å).

$\beta$  : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum), la figure II.5.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

$\theta$  : est l'angle de diffraction en degrés

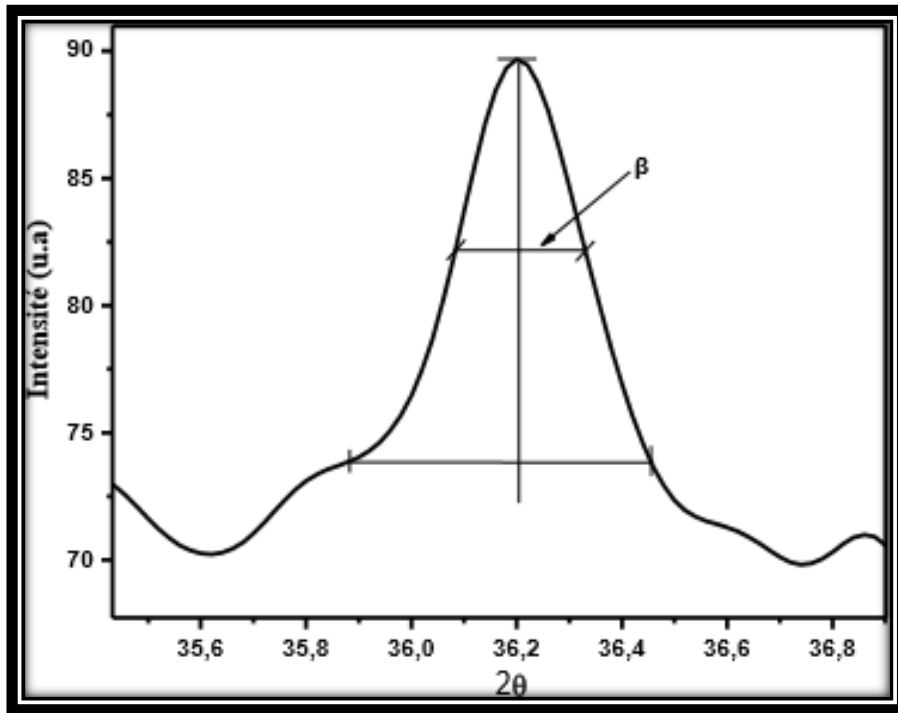


Figure (II-5) : Définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation  $\delta$  en utilisant la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{II.3}$$

### II.3.1.3. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, si ses forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique). [55]

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.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

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

a et c étant les paramètres de maille en (Å°).

De 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  $c_0=5.205$  Å° paramètre de maille de ZnO. [56]

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\delta = \left( 2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11}+c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right) \cdot e_{zz} \quad (\text{II.5})$$

Avec

$$x_{33}^{couche} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}$$

$$e_{zz} = \frac{c_0}{c} - 1$$

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 [57].

### II.3.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettant de caractériser un grand nombre de paramètres [58], Il ne nécessite seulement qu'un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde [59].

#### II.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Vis-NIR

La technique de spectroscopie consiste à mettre en jeu des photons dont leurs longueurs d'onde sont inférieures à 400 nm (le domaine des ultraviolets), du visible, et supérieures à 750nm (proche infrarouge). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde,

les molécules subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident.

Le spectrophotomètre UV-Visible-PIR (figure II.6) mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière ( $I_0$ ) avant ce passage pour donner la transmittance  $T=I/I_0$  habituellement exprimée en (%).

Cette technique spectroscopique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (domaine désigné par UV-Visible-PIR).

Dans ce travail nous avons fait les analyses optiques en utilisant la spectrométrie UV-VIS-NIR afin de déterminer la transmittance de nos couches tout en prenant un échantillon de verre de la même nature de nos substrats comme un échantillon de référence. Le dispositif employé est un spectrophotomètre (OPTI ZEN 3220 UV) dans un intervalle de 280-1200 nm. [60].



*Figure (II-6) : Spectrophotomètre UV-Vis-NIR.*

### **II.3.2.2. Principe spectroscopie (UV-VISIBLE)**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans le quel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II .7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV Visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.

Le principe de mesure cette technique consiste deux étapes principales :

- Placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qu'est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Les spectres obtenus enregistrés comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.

- Placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces. [61]

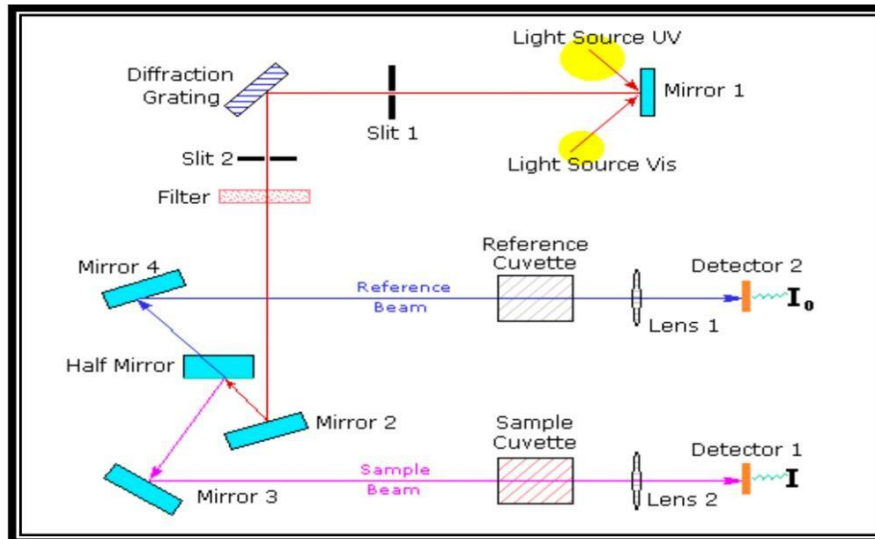


Figure (II-7) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [62]

### II.3.3. Mesure des propriétés électriques

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de deux pointes. Cette méthode est basée sur la loi d'Ohm, on repose sur la mesure d'un courant électrique traversant la couche ZnO générée par l'application d'un différent potentiel.

#### II.3.3.1. Technique des quatre points

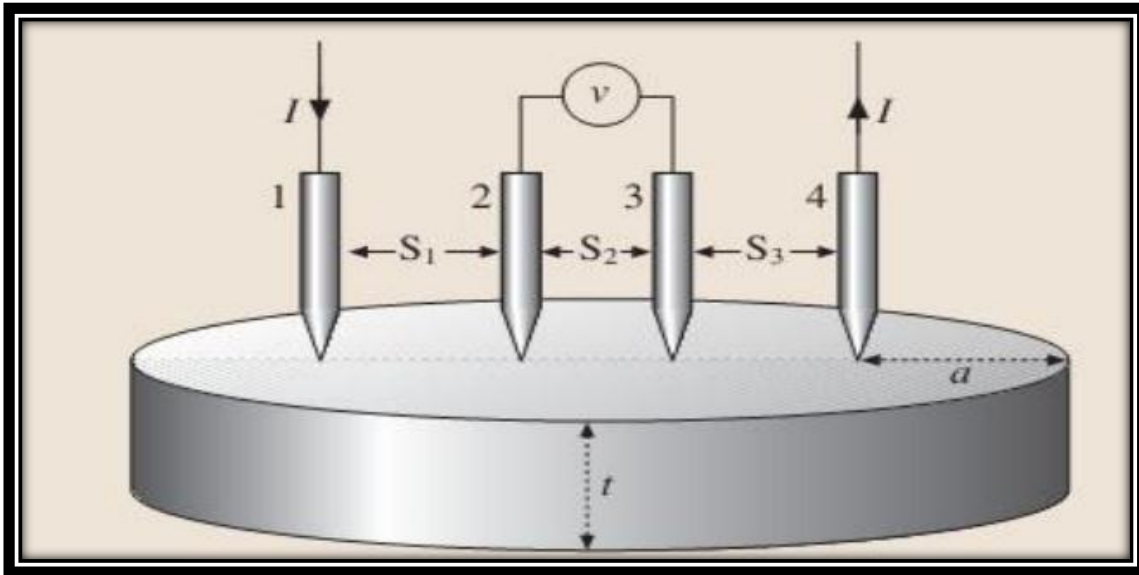
La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, quatre électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée sandwich. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter électrodes valant 2mm (Figure II.8). La différence de potentielle  $V$  entre les de quatre points [62] est :

$$V = R \cdot I \quad (\text{II.6})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I : le courant qui passe entre les points.

R : la résistance de la couche.

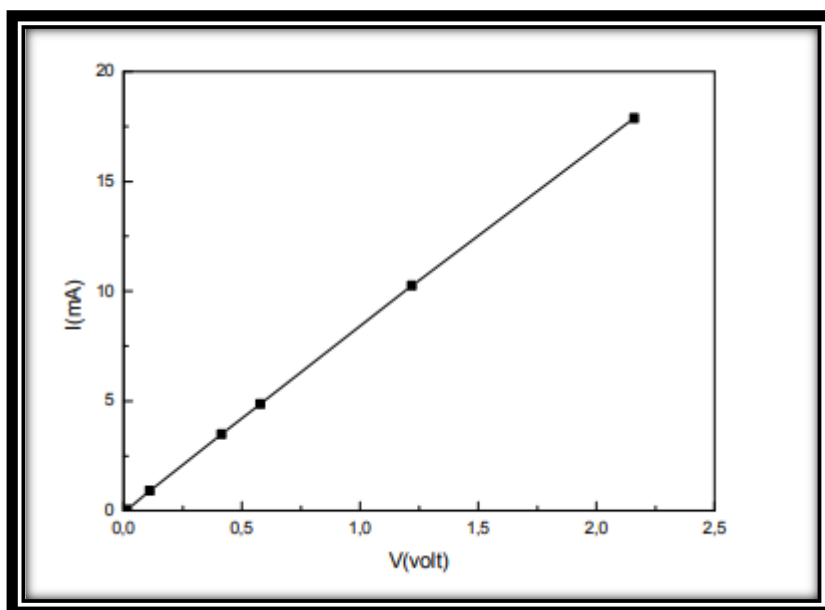


Figure(II-8) : Schéma d'un dispositif quatre pointes alignées

### II.3.3.2. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10<sup>-12</sup> A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) (Fig.II.9). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, et W la section de la couche conductrice .La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{Vt} = \frac{1}{4.532} \frac{I}{Vt} \quad (\text{II.7})$$



*Figure (II-9) :Caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique de la couche mince.*



***CHAPTER III***  
***Résultats et Discussions***

---

### III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopées à l'aluminium (AZO) déposées par la technique de spray plumatique. L'influence du temps de dépôt sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée. Les couches minces obtenues ont été caractérisées par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Visible. Notons que ses différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

### III.2.Analyses par diffraction de RX

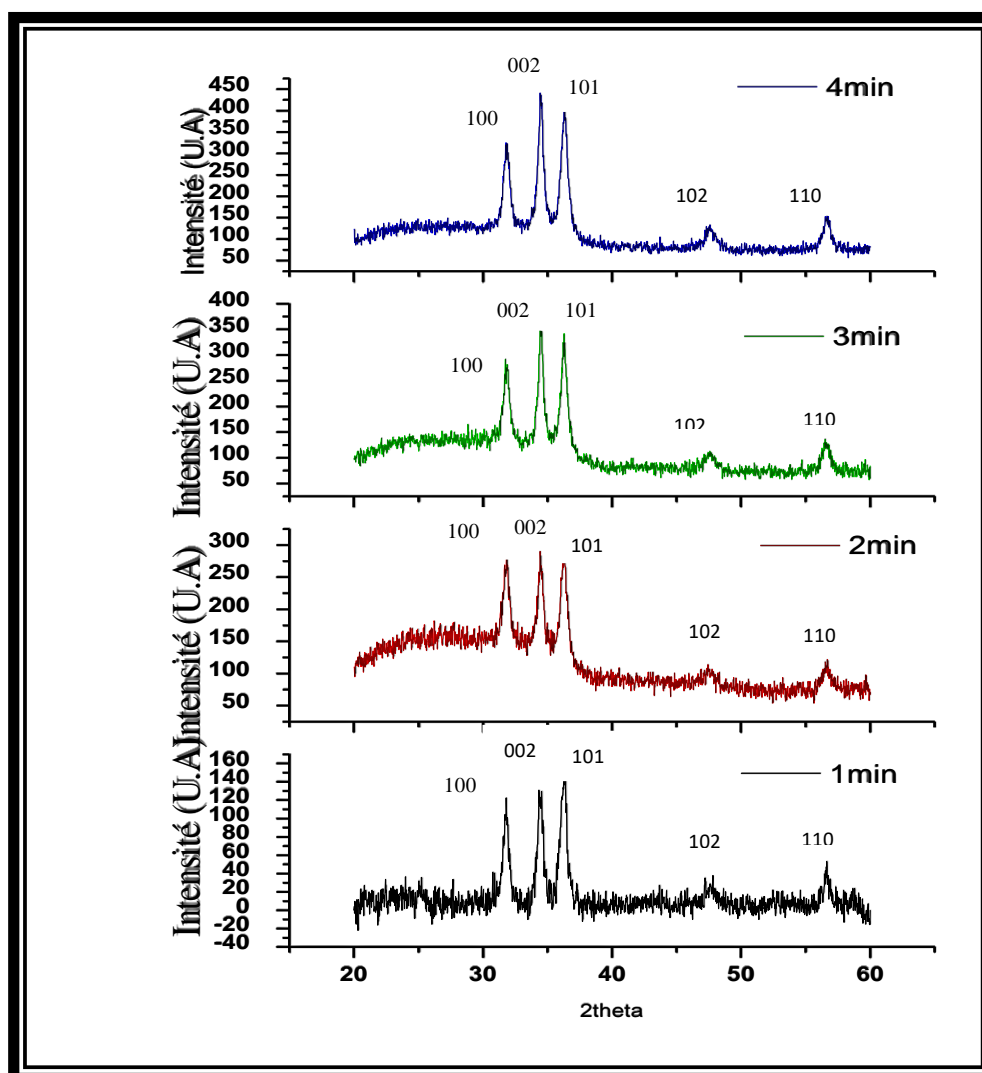
#### III.2.1 Propriétés structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction de RX. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons RX de longueur d'onde de  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . La figure III.1 présente les diagrammes DRX des couches minces ZnO:Al (1% wt) pour différents temps de dépôt (1,2,3 et 4 min). A partir ces diagrammes du rayon X, on peut déterminer l'état des couches d'AZO dopées. Ces dernières, selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, poly cristallines ou bien amorphe [64].

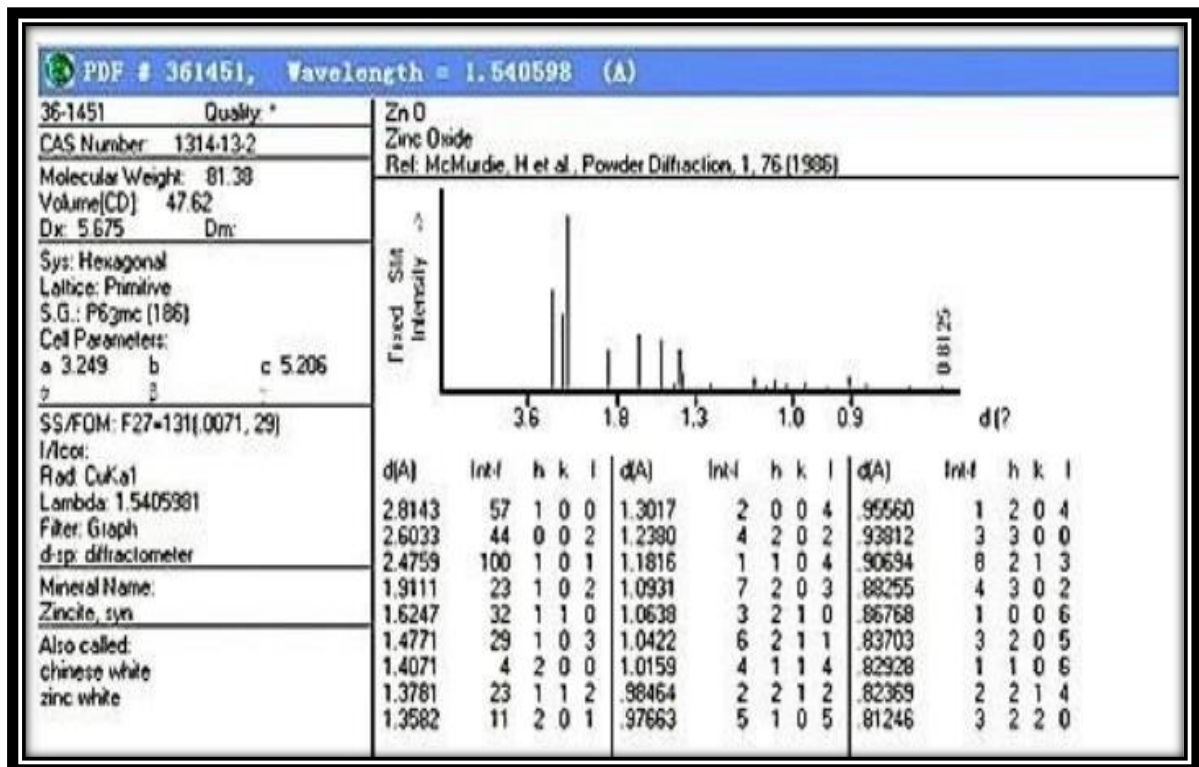
La figure III.1 montre que tous les diffractogrammes présentent de nombreux pics de diffraction à  $2\theta = 31,78^\circ, 34,45^\circ, 36,32^\circ, 47,54^\circ, 56,48^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102) et (110), indiquant que les films sont polycristallins. De la comparaison des résultats obtenus avec les données du fichier de référence JCPDS de ZnO (N°, 36-1451) (Voir figure III.2), on peut déduire que nos films ont une structure hexagonale de type wurtzite.

À partir la figure III.1, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Donc, on peut dire que les films deviennent préférentiellement orientés selon les directions [002], [100] et [101]. On voit également que les intensités de trois pics majoritaires (100), (002) et (101) augmentent avec le temps de dépôt. Cela révèle l'amélioration de la cristallinité due à la quantité de soluté atteignant la surface du substrat augmente pour former un film.

Ce résultat montre que le temps de dépôt influe significativement sur la cinétique de croissance des couches minces AZO.



*Figure(III.1) : Spectres de diffraction de rayons X des couches d'oxyde de zinc dopé Al (1%) pour différentes temps de dépôt (1min, 2min ,3min, 4min) obtenues par spray pneumatique sur substrat en verre.*



Figure(III.2) : Fiche JCPDS numéro 36-1451 d'oxyde de Zinc.

Le tableau III.1 ci-dessous regroupe les différents paramètres structuraux existant dans nos couches d'AZO à différents temps de dépôts (1, 2, 3, 4min).

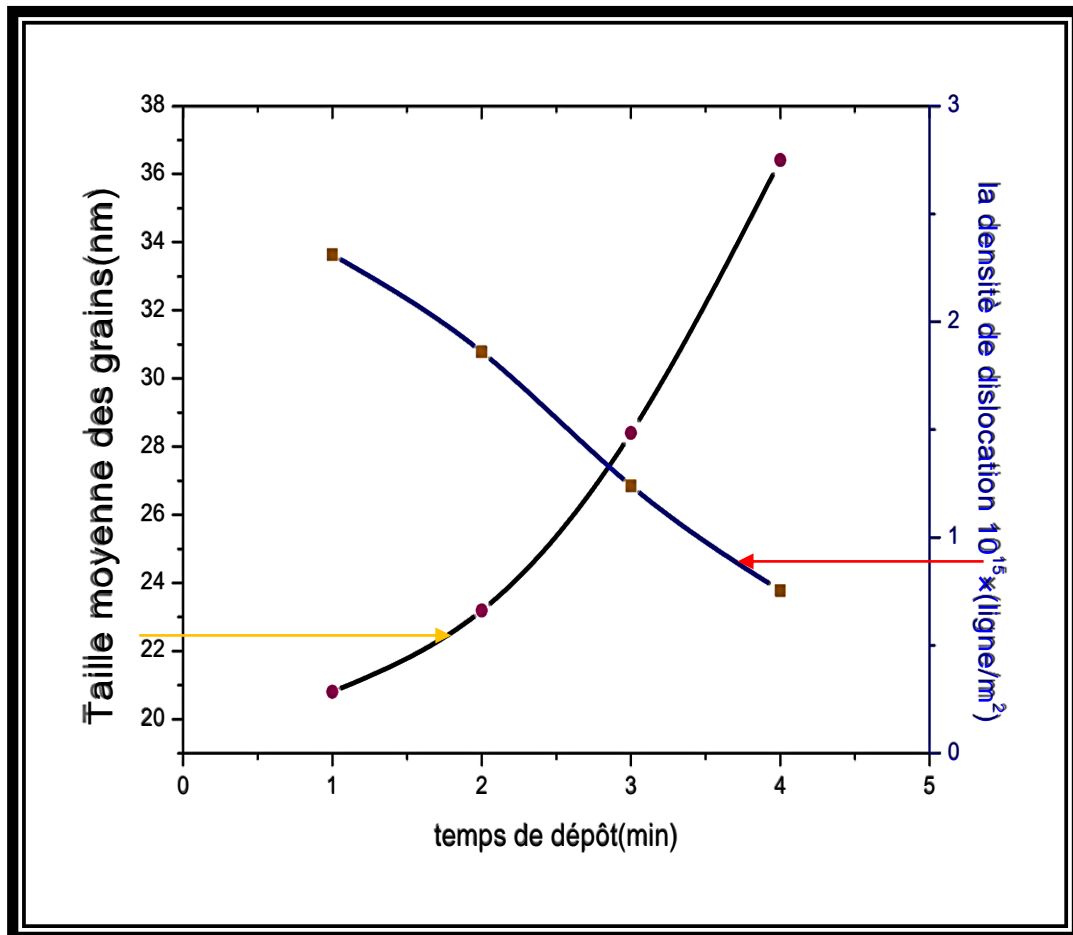
Le tableau III.1 présente les paramètres de maille calculés de ZnO:Al à différents temps de dépôt. En comparant les paramètres de maille standard ( $a_0 = 0.3249$  nm et  $c_0 = 0.5206$  nm) extraites du fichier JCPDS avec les paramètres de maille calculés, on constate que les valeurs calculées ( $a$ ,  $c$ ) sont supérieures aux valeurs standard ( $a_0$ ,  $c_0$ ). Cela indique l'expansion du réseau.

Tableau (III.1) : Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les couches AZO à différents temps de dépôts.

| Temps de dépôt | $2\theta(^{\circ})$ | Plan (h k l) | Paramètres de maille (nm) | Taille moyenne des cristallites (nm) | Contraintes (GPa) | Déformation $\varepsilon(\%)$ | Densité de dislocation $\delta (nm^2)$ |
|----------------|---------------------|--------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|--|
| 1min           | 31.785              | 100          | a=0.3598                  | 20.81                                | -2479.12          | 10.64                         | $2.31 \times 10^{-3}$                  |
|                | 34.456              | 002          |                           |                                      |                   |                               |  |
|                | 36.321              | 101          | c=0.5760                  |                                      |                   |                               |  |
| 2min           | 31.784              | 100          | a=0.3600                  | 23.19                                | -2474.46          | 10.62                         | $1.86 \times 10^{-3}$                  |
|                | 34.467              | 002          |                           |                                      |                   |                               |  |
|                | 36.244              | 101          | c=0.5759                  |                                      |                   |                               |  |
| 3min           | 31.832              | 100          | a=0.3594                  | 28.40                                | -2465.14          | 10.58                         | $1.24 \times 10^{-3}$                  |
|                | 34.475              | 002          |                           |                                      |                   |                               |  |
|                | 36.284              | 101          | c=0.5757                  |                                      |                   |                               |  |
| 4min           | 31.834              | 100          | a=0.3593                  | 36.41                                | -2448.83          | 10.51                         | $7.54 \times 10^{-4}$                  |
|                | 34.501              | 002          |                           |                                      |                   |                               |  |
|                | 36.310              | 101          | c=0.5753                  |                                      |                   |                               |  |

### III.2.2. Taille des cristallites

À partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des cristallites de nos échantillons en utilisant la relation de Scherrer (voir Chapitre II), cette estimation nous permet d'avoir de plus informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films de ZnO dopé par Al.



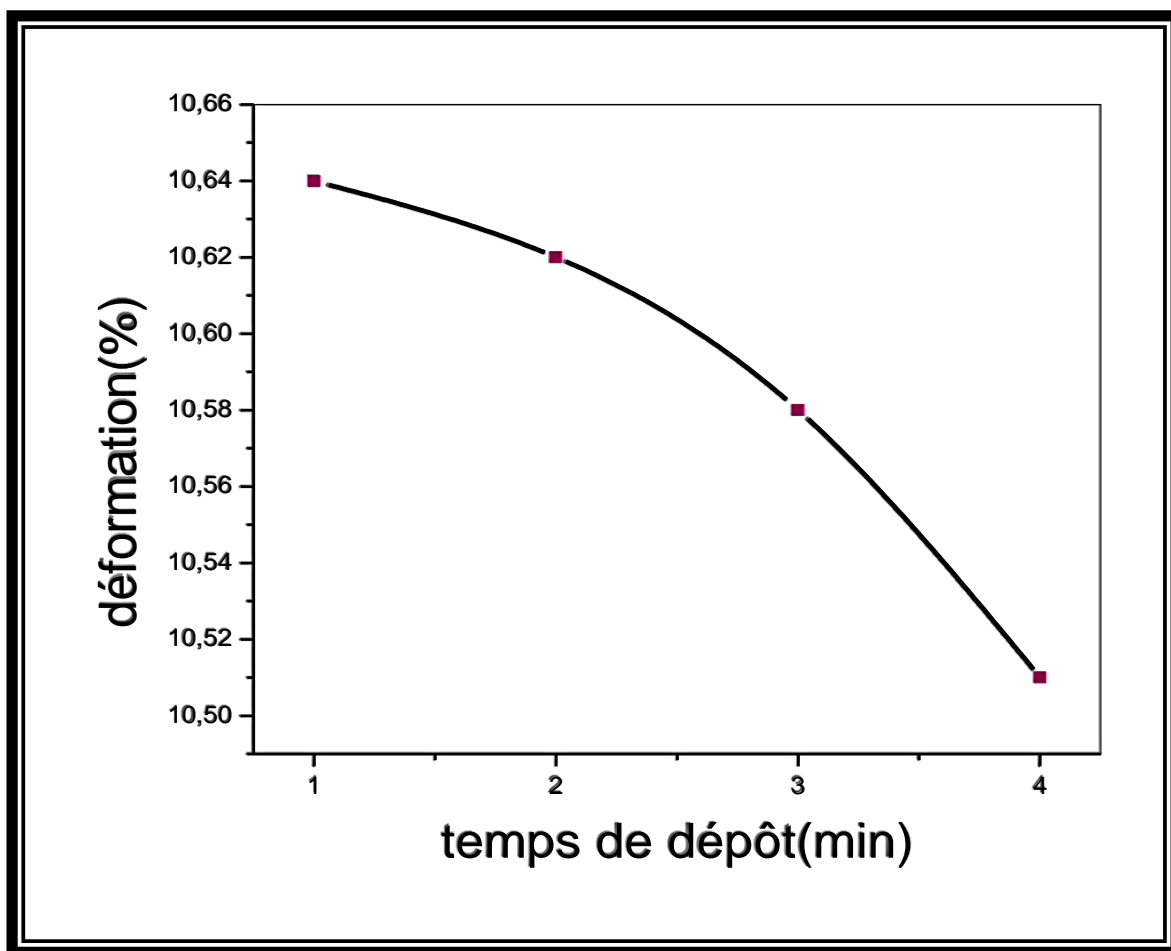
*Figure(III.3) :Variation de la densité de dislocation  $\delta$  et la taille moyenne des cristallites en fonction du temps de dépôt.*

La figure III.3 montre la variation de la taille des cristallites et la densité de dislocation en fonction du temps de dépôt. On remarque que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du temps de dépôt, cette augmentation est interprétée par l'amélioration de cristallinité. D'autre part, au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente, la quantité de soluté qui atteint la surface du substrat augmente pour former un film, de sorte que l'interaction électrostatique entre les atomes de soluté augmente. Cela augmente la probabilité que plus de soluté soit collecté pour former des cristallites [65].

D'après la figure III.3, on observe que la densité de dislocation diminue tandis que la taille des cristallites augmente. Quand la dislocation est faible ; les cristallites peuvent se développer et par conséquent s'élargir[66].

### III.2.3. Etude des contraintes

La figure III.4 présente la variation de la taille de cristallites et la densité des dislocations ( $\delta$ ) avec le temps de dépôt.



Figure(III.4) : Variation de la déformation en fonction du temps de dépôt.

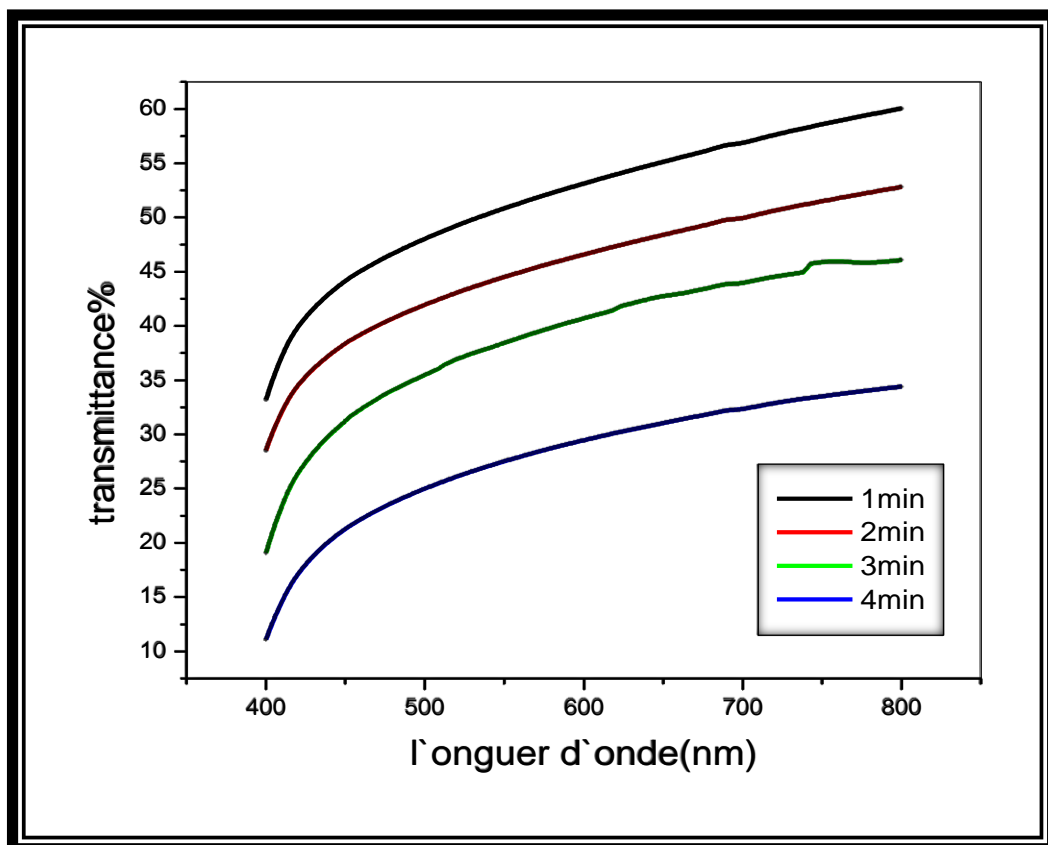
À partir du tableau II.1 et la figure III.4, on peut noter que la déformation diminue avec l'augmentation du temps de dépôts. Cette diminution est cohérente avec l'augmentation de la cristallinité et de la taille des cristallites. Donc l'amélioration de la cristallinité de nos couches

(AZO) est due à la diminution des déformations. Par ailleurs, on remarque que les valeurs positives de la déformation indiquent que les films ont subi la contrainte de traction selon l'axe "c".

### III.3. Propriétés optiques

#### III.3.1. Spectres de Transmittance

Les spectres de la transmission des couches de ZnO: Al en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt (1, 2, 3, 4 min) sont représentés dans la figure suivante :



Figure(III.5) : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt (1min, 2min, 3min, 4min).

À travers les spectres de transmission, on constate qu'avec l'augmentation du temps de dépôt la transmittance diminue. Une transmittance maximale de 60 % est observée pour les films



préparés à 1 min, alors que la transmittance optique minimale de 33 % est observée pour les films préparés à 4 min. En général, l'épaisseur augmente avec le temps de dépôt. En effet, au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente, la quantité de matière qui contribue à la formation du film croît.

D'autre part, il est connu que la transmission dépend de l'épaisseur des échantillons selon la loi de Beer-Lambert (voir Chapitre II). Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne une diminution de la transmission optique et vice-versa.

### III.3.2. Énergie de gap ( $E_g$ )

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer par la méthode de la première dérivée des spectres de transmittance (voir Figure III.6).

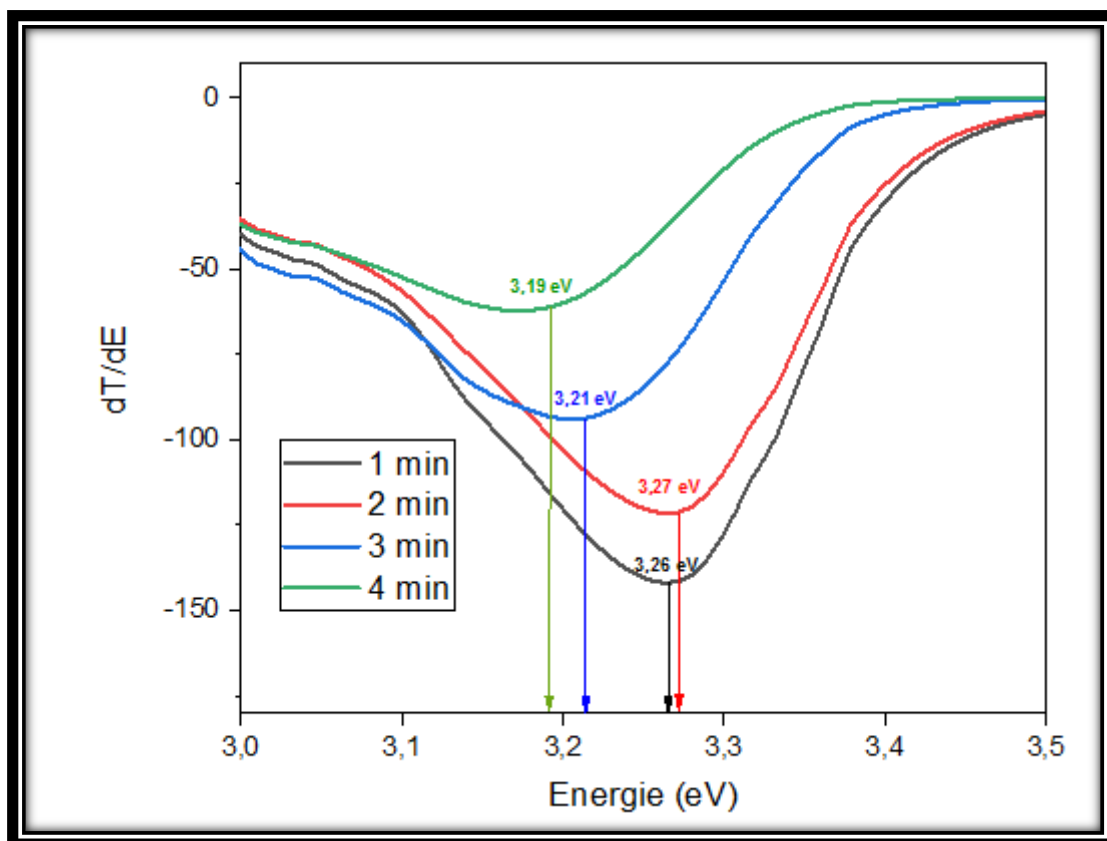


Figure (III.6) : Détermination du gap d'énergie.

Tableau(III.2) : les valeurs du gap d'énergie.

| Temps de dépôt     | 1min | 2min | 3min | 4min |
|--------------------|------|------|------|------|
| Energie de gap(ev) | 3.26 | 3.27 | 3.21 | 3.19 |

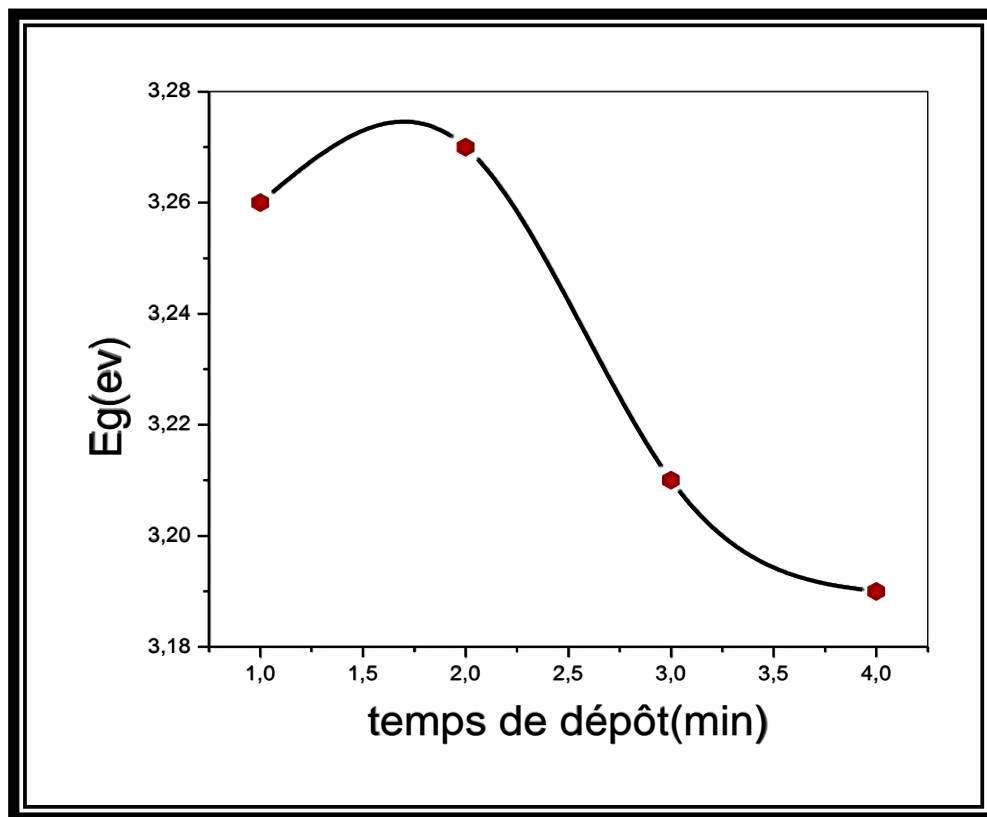


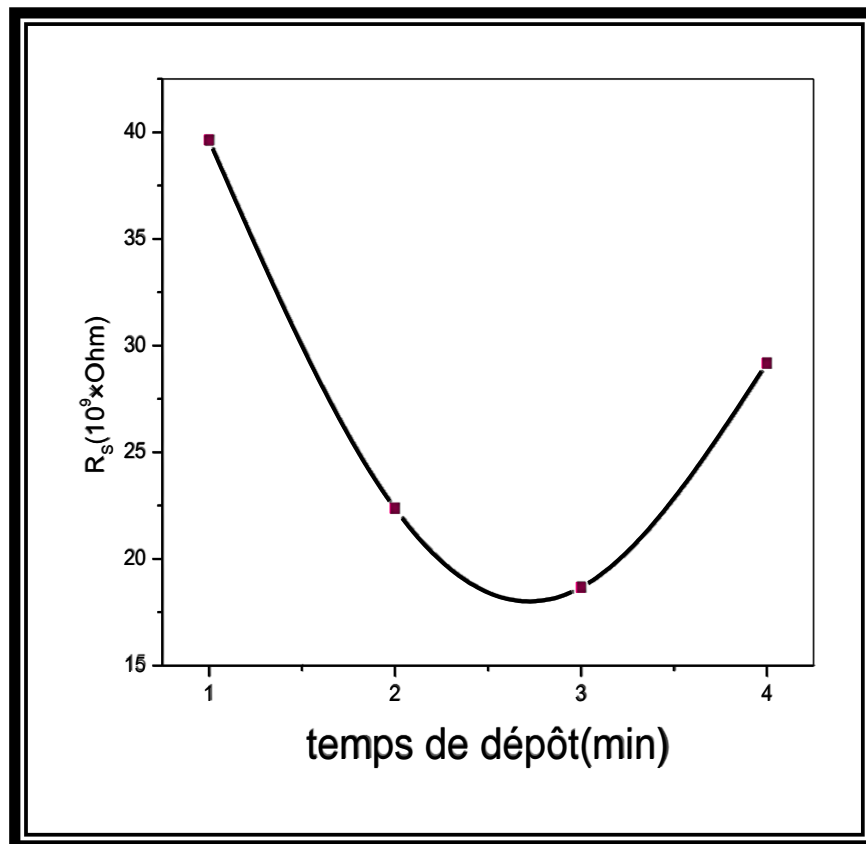
Figure (III.7) :Variation de l'énergie de gap en fonction du temps de dépôt.

Cette variation de la bande interdite peut-être attribuée à l'amélioration de la cristallinité, aux changements de distance atomique et à la taille des cristallites (voir Figure III.7). Dans le processus de croissance, des niveaux d'impuretés (tel que lacunes d'oxygène et/ou interstitiels de Zn) apparaissent près de la bande de conduction à mesure que l'épaisseur du film augmente. Les conditions de préparation peuvent provoquer des défauts structuraux dans le film, entraînant une apparence des états autorisés près de la bande de conduction. Ces états autorisés peuvent fusionner avec la bande de conduction à mesure que l'épaisseur du film augmente, rétrécissant la bande interdite [67,68].

### III.4. Conductivité électrique

La figure III.8 représente l'influence du temps de dépôt sur la résistance carrée ( $R_s$ ). On montre que la résistance carrée ( $R_s$ ) diminue avec l'accroissement du temps de dépôt puis augmente. On peut aussi voir qu'une valeur minimale de résistance a été atteinte pour des films préparés à 3min. La diminution de la résistance carrée lors de l'augmentation du temps de dépôt peut être due à l'amélioration de la structure des films. Lorsque la qualité structurale des films augmente, la croissance du grain augmente. On sait que la croissance de la taille des cristallites conduit à une réduction de la diffusion aux limites des cristallites, puis à une diminution de la résistivité électrique [69, 70].

D'autre part, à mesure que l'épaisseur du film augmente, il y a une possibilité de produire plus d'impuretés qui engendrent plus d'électrons libres, donc la résistance du film AZO diminue.



Figure(III.8) : Variation de la résistance carrée en fonction du temps de dépôt

# *Conclusion Générale*

---

### Conclusion générale

Ce travail de mémoire a porté sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc dopée par Al (AZO) par la technique de Spray pneumatique afin d'étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces qui ont été réalisées au niveau du laboratoire des couches minces de département des sciences de la matière faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie à l'université de Biskra. Dans notre étude nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de Zinc dopé à l'aluminium (1%) à une température de substrat fixée à 350 °C. Ainsi que l'étude de l'influence de temps de dépôt (1min, 2min, 3min, et 4min) pendant une heure, sur les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces. Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ Les couches minces d'AZO ont une structure poly-cristalline du type hexagonale (wurtzite).
- ✓ La taille moyenne des grains est variée avec la température de recuit entre 20.81 et 36.41 nm
- ✓ Le paramètre moyen des mailles s'est varié entre 0.5576 et 0.5753 nm proches de ZnO
- ✓ les contraintes sont diminuées sur l'intervalle [-2479.12\_ -2448.83] avec l'augmentation des temps de dépôt.
- ✓ Les valeurs de transmittance des couches minces de ZnO entre 32.5% à 60 % dans le domaine visible.
- ✓ On a également observé l'augmentation du nombre de franges d'interférences avec l'augmentation de le temps de dépôt.
- ✓ La largeur de la bande interdite est variée avec le temps de dépôt entre 3.19 à 3.27 eV.

A partir des résultats obtenus, on peut dire que les couches minces élaborées peuvent être utilisées dans des applications électroniques.

# *Bibliographiques*

---

## *Bibliographies*

- [1] H.S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 202108
- [2] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen. J Cryst Growth. 225 (2001) 110.
- [3] W.T. Yen, Y. C. Lin, J. H. Ke. Appl Surf Sci 257 (2010) 960.
- [4] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 1417.
- [5] X. R. Deng, H. Deng, M. Wei, J. J. Chen., J.Mater Sci. Mater Electron 23 (2012) 413.
- [6] H.S. Alsalman, M.J. Abdullah, Superlattices Microstruct.60 (2013) 349.
- [7] Y. Caglar, J. Alloys Compd. 560 (2013) 181.
- [8] - بن خالد محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، العام 2012
- [9]- Clark I. Bright, Review of transparent conductive oxide (TCO), chapter 7 from 50 years of vacuum coating technology and the Growth of the Society of vacuum coaters edited by Donald M. Mattox and Vivienne Harwood Mattox, Society of vacuum coaters, 2007.
- [10]- S.M. Sze, Semiconductor Devices physics and technology, UMC chair professor National Chiaotung University National Nano Device Laboratories Hsinchu, Taiwan.
- [11]- M. Awwawwam, studying the effect of Annealing on the structural and Optical properties of (Zn Fe O) thin films prepared by chemical spray pyrolysis

## Bibliographiques

method ,A thesis submitted to the council of college of science University ofDiyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014.

[12]- A.Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor , indium , aluminium et néodyme), these de doctorat , Universite Mohammed V-AGDAL, 2013.

[13]- K.LAGHA-MENOUER, Etude et réalisation d'une cellule Si-SiO-SnO ZnO2 solaire multi couches du type par APCVD, these de doctorat, Universite Tizi-ouzou, 2011.

[14]- م.حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور -8904. المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 8904.

[15]- A.Hafdallah et al, Effect of the Nozzle –Substrate Distance on the Structural and optical Properties of ZnO thin films Deposited by spray pyrolysis technique, American journal of Nano Research and Applications, 2017.

[16]- M.Melouki, Réalisation et caractérisation des couches minces SnO2 TiO2 pour cellules Solaires de type Gratzel, diplôme de Magister, 2012.

[17] م.الطاهر، ع. دقة، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) (Fe) المطعم بالحديد

مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[18]- K.Medjnoun, Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, Mémoire De Magister, Universitetizi-ouzou , 2009.

[19]- Mr.M.Mesrouk, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO /Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Mémoire De Magister, Universitétizi –ouzou, 2013.



## Bibliographiques

[20]- N.Boubrik, Comparaison des effets antireflets du et SnO ZnO 2utiliséscommecouches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction , diplôme de Magister, Université tizi-ouzou, 2013.

[21]- آمنة هاني، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير المطعم بالليثيوم مذكرة ماستر.

[22]- ر.ع.منيف، ر.ع.اسماعيل ، ص.ج . محمد، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء أكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، مجلة تكريت للعلوم، 2013,(1),18.

[23]- R.K.I.AL-ageedie, Study the effect of thickness and Annealing on the structural and optical properties of Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films prepared by chemical spray pyrolysis method, the degree of Magister, University of Diyala, 2012.

[24]- P.B.Taunk, R.Das, D.P.Bisen, R.K.Tamrakar, NootanRathor, Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin films, karbala international Journal of Modern Science, (1), 201 5.

[25]- A.Jacquilinereginamary, S.Arunugm, indium doped zinc oxide thin films : effect on structural, optical and electrical characteristics, international research of engineering and technology, 2017.

[26]- ز.ع.داود، ل.أ.نجم، ن.ي.جميل، دراسة تأثير أشعة قاما والنترونات على الخواص الفيزيائية لاغشية أكسيد الزنك.مجلة علوم الرافدين المجلد 84

[27]- D.D.Mulmi, A.Dhakar, B.R.Shah, effect of annealing on optical properties of zinc oxide thin films prepared by homemade spin coater, Nepal Journal of Scienceand technology vol.15, No.(2), 2014.

[28]- S.Sivapriya, K.Balasubramanian. Preparation and characterization of ZnO thin films by using two different techniques, National conference on current advancements in physics, 2017.

[29] A.p.roth, d.f.williams, journal of applied physics, 11 (1981) 6685.

[30] A.MAHROUG , H.CHEBABHI , Etude de l'effet de la température de dépôt sur les propriétés optoélectroniques des couches minées de ZnO co-dopées F, Co et Mg

## Bibliographiques

---

- [31] M. paul, « laser et applications », laboratoire traitement du signal et instrumentation. université  
jean monnet saint- étienne. equipe de recherche (2003)
- [32] O. jean – christophe, « optimisation du depot par ablation laser de films minces d'alumine et de  
carbone tetraedrique amorphe pur et dope ; proprietes des couches et integration dans  
la fabrication  
de composants mems rf », thèse doctorat de l'université de limoges (2003)
- [33] H.lekiket , « elaboration et caracterisation des films zns par bain  
chimique » thèse doctorat en  
science des matériaux université frères mentouri constantine (2016).
- [34] A.f. kohn, g. ceder, d. morgon, c. g. van de walle, phys. rev.b., 61(2000) 15019.
- [35] F. ng-cheng-chin, m. roslin, z.h. gu. t.z. fahidy, j. phys. d: appl. phy 31(1998) 71.
- [36] H.yoshiki, k.hashimoto, a.fujishima, j.elctrochem.soc., 142 ((1995) 428.
- [37] M.Bouchard-Abouchacra, “Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation minéralogique et Physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments ” Thèse de doctorat, Museum National D'hitoire Naturelle laboratoire de Minéralogie.
- [38] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim,  
Solar Energy Materials and Solar Cells.vol. 92, 1366-1372(2008).
- [39] P.K. Weimer, « The TFT A New Thin-Film Transistor », dans Proceedings  
of the IRE, 1462-1469, (1962).
- [40] R. M. White and F. W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. Vol. 7, 314 (1965).
- [41] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. Vol. 25 ,676-677(1954).

## Bibliographiques

---

- [42] Dossier de presse : Nanobiotechnologies- Nanomédecine : quels espoirs, quelles limites ? CEA Saclay (2007).
- [43] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J-L. Gardette, Euro. Polym. J. Vol. 38,1349 (2002).
- [44] A. Fouchet, thèse de doctorat, Université de Caen, novembre 2006.
- [45] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, materials letters. Vol. 61, 3432-3435(2007).
- [46] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, J. Sol-Gel Sci. Tech. Vol. 26,817 (2003).
- [47] Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, Journal of crystal Growth. Vol. 174 ,691-695(2007).
- [48] S. Suwanboon, Naresuan university journal.Vol. 16 (2) ,173-180(2008).
- [49] Y.G. Wang, S.P. Lau,\* , X.H. Zhang, H.H. Hng, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, Journal of Crystal Growth.Vol. 259 ,335–342(2003).
- [50] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers-Université d'Ibn Tofail (2007).
- [51] N.Hamani . Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences en : Physique 23.09.2021
- [52] J. P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, édition DUNOD paris (1997).
- [53] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [54] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.

## Bibliographiques

---

[55] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules

en couches minces à base de ZnO », Thèse doctorat, (2007).

[56] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray

pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010).

[57] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.

[58] S.Laalouche, L ;Bachar, « Élaboration et caractérisation physicochimique des

couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique »,mémoire de master,

Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).

[59]H .Lekikat, « Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS », mémoire de master UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE (2008).

[60]M.TOUHAMI, A .MAHARI « Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique»,

[61] S .Harchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de

cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de master,

UNIVERSITE MENTOURI-Constantine (2009).

[62] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H» Thèse de doctorat.

[63] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.

## Bibliographiques

---

[64] 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 de Biskra, (2013).

[65] S. S. Lin, J.L. Hung, P; Sajgalik; Surf.Coat. Technol. 185 (2004) 254.

[66] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 219-224.

## **L'effet de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces ZnO : Al élaboré par spray pneumatique**

### ***Résumé***

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de Zinc dopé par l'aluminium (taux de dopage 1%), sur des substrats en verre par la technique de spray pneumatique. Ces couches ont été obtenues à partir des solutions de l'acétate de zinc dissous dans mélange l'eau distillée, déchlorure de l'aluminium. Le but de ce travail est l'étude de l'effet de temps de dépôt (1 min -2 min 3 min -4 min) sur les propriétés structurales, optiques et électriques. Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des couches, la spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques et des quatre pointes les propriétés électrique. Les résultats obtenus par la DRX montrés que les films préparés sont de l'oxyde de zinc poly-cristallin avec une structure hexagonale de type (wurtzite).L'orientation préférentielle est (002) et la taille moyenne des grains varie de 20.81nm à 36.41 nm, les spectres d'UV-Visible ont indiqué que la transmittance moyenne des films dans le visible est de l'ordre 60% à 1 min et 32.5% à 4 min, le gap d'énergie varié entre de 3.19eV 3.27ev.

**.Mots clés :** Oxyde de zinc, Couches minces, spray pneumatique, propriétés structurales, propriétés optiques et propriétés électrique.

## تأثير زمن الترسيب على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة بالألمنيوم المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط

### ملخص

في هذا العمل التطبيقي قمنا بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (معدل التطعيم 1%) على مساند من الزجاج باستعمال تقنية الرش بالهواء المضغوط. وقد تم تحضير هذه الشرائح من محاليل أسيتات الزنك المذابة في خليط من الماء المقطر وكلوريد الألمنيوم كمصدر للتطعيم. والغرض من هذا العمل هو دراسة تأثير زمن الترسيب (1 دقيقة-2 دقيقة-3 دقيقة-4 دقيقة) على الخصائص البنيوية والبصرية. تم توصيف العينات بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الطبقة، مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية والمرئية) لتحديد الخصائص البصرية. بينت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بواسطة DRX المحضرة هي لأكسيد الزنك متعدد البلورات ذو بنية سداسية الشكل ((würtzite) الاتجاه المفضل هو (002) ويختلف متوسط حجم الحبيبات من 20.81 إلى 36.41 نانومتر منحنيات مطيافية الأشعة المرئية أظهرت أن متوسط النفاذية في المجال المرئي في حدود 60% عند زمن الترسيب 1 دقيقة وتنخفض مع مرور الزمن حيث تبلغ في زمن الترسيب 4 دقيقة 32.5%، عرض النطاق الممنوع يتغير 3.19 الكترن فولط إلى 3.27 الكترن فولط في زمن الترسيب.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، تقنية طريقة الرش بالهواء المضغوط، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية الخصائص الكهربائية.

## L'effet de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces

### ZnO : Al élaboré par spray pneumatique

#### Résumé

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de Zinc dopé par l'aluminium (taux de dopage 1%), sur des substrats en verre par la technique de spray pneumatique. Ces couches ont été obtenues à partir des solutions de l'acétate de zinc dissous dans mélange l'eau distillée, déchlorure de l'aluminium. Le but de ce travail est l'étude de l'effet de temps de dépôt (1 min -2 min 3 min -4 min) sur les propriétés structurales, optiques et électriques. Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des couches, la spectroscopie UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques et des quatre pointes les propriétés électrique. Les résultats obtenus par la DRX montrés que les films préparés sont de l'oxyde de zinc poly-cristallin avec une structure hexagonale de type (wurtzite).L'orientation préférentielle est (002) et la taille moyenne des grains varie de 20.81nm à 36.41 nm, les spectres d'UV-Visible ont indiqué que la transmittance moyenne des films dans le visible est de l'ordre 60% à 1 min et 32.5% à 4 min, le gap d'énergie varié entre de 3.19eV 3.27ev.

**Mots clés:** Oxyde de zinc, Couches minces, spray pneumatique, propriétés structurales, propriétés optiques et propriétés électrique.

## تأثير زمن الترسيب على خصائص الشرائح الرقيقة ZnO: Al المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط

### ملخص:

في هذا العمل التطبيقيقمنا بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (معدل التطعيم 1%) على مساند من الزجاج باستعمال تقنية الرش بالهواء المضغوط. وقد تم تحضير هذه الشرائح من محاليل أسيتات الزنك المذابة في خليط من الماء المقطر وكلورير الألمنيوم كمصدر للتطعيم. والغرض من هذا العمل هو دراسة تأثير زمن الترسيب (1دقيقة-2دقيقة -3دقيقة-4دقيقة) على الخصائص البنيوية والبصرية. تم توصيف العينات بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الطبقة، مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية والمرئية لتحديد الخصائص البصرية. بينت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بواسطة DRX المحضرة هي لأكسيد الزنك متعدد البلورات ذو بنية سداسية الشكل (wurtzite) الاتجاه المفضل هو (002) ويختلف متوسط حجم الحبيبات من 20.81 الى 36.41 نانومترمنحنياطيافية الأشعة المرئية أظهرت أن متوسط النفاذية في المجال المرئي في حدود 60% عند زمن الترسيب 1دقيقة وتنخفض مع مرور الزمن حيث تبلغ في زمن الترسيب 4دقيقة 32.5% ، عرض النطاق الممنوع يتغير 3.19 الكترون فولط الى 3.27 الكترون فولط في زمن الترسيب.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، تقنية طريقة الرش بالهواء المضغوط، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية الخصائص الكهربائية.