

REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed kheider-Biskra



Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Filière de Physique

N° d'ordre :

## Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Magister en Physique**

Option :

**Physique des Matériaux**

Par

**Lamri Sabah**

*Thème :*

**Elaboration et Caractérisation des Couches  
Minces de ZnO Dopées par l'Indium**

Soutenue le : ... /... /2012

**Devant le Jury :**

|                   |                   |                                     |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|
| <b>A. Zerarka</b> | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b> | <b>Président</b>  |
| <b>A. Attaf</b>   | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b> | <b>Rapporteur</b> |
| <b>A.Chala</b>    | <b>Professeur</b> | <b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b> | <b>Examineur</b>  |
| <b>M.S. Aida</b>  | <b>Professeur</b> | <b>Univ.Mentouri Constantine</b>    | <b>Examineur</b>  |
| <b>S. Rahmane</b> | <b>M.C.A</b>      | <b>Univ. Mohamed Khider- Biskra</b> | <b>Examineur</b>  |

# Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance de pouvoir préparer cette mémoire au laboratoire des Matériaux Semiconducteurs et Métalliques(LMSM) à l'université de Biskra.

Premièrement je remercie DIEU le tout puissant de m'avoir accordé son infinie bonté, le courage, la force et la patience pour réaliser mon travail.

Après cela, J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, Monsieur **Attaf. Abdallah**, professeur au département des sciences de la matière de l'université de Mohamed Khider- Biskra, ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils, pour le temps qu'ils ont consacré pour ce travail de mémoire; grâce à qui mes efforts ont pu aboutir et avec qui j'ai beaucoup appris.

J'exprime ma gratitude profonde a professeur **Zerarka.Abdelouheb**, professeur au département des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie dans l'université de Mohamed Khider pour l'honneur qui me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à messieurs **Chala Abdelouahed**, professeur au département des sciences de la matière de l'université de Mohamed Khider- Biskra, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **Mohamed Salah Aida**, professeur au département des sciences de la matière de l'université Mentouri-Constantine. qui a accepté d'appartenir au jury et d'examiner mon travail.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **Saad Rahmane**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour sa contribution aux mesures de diffractions des rayons X et pour son aide technique très précieuse et très bénéfiques, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail

Je remercier aussi Monsieur **N.Attaf**, Professeur au département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine. Pour toutes les mesures électriques effectuées sur mes échantillons.

J'exprime mes remerciements les plus sincères mes camarades H.Belkasmi, D.Ammar et A.Djedai pour l'aide précieuse et leurs encouragements et leur présence très motivante.

Encore, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe des Couches minces, surtout Lehraki Nadia, Mohamed, Sohir, Aicha.

Enfin, Je n'oublie pas de remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que mon mari et mes frères et mes sœurs pour leurs soutiens financiers tout au long de ce travail.

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes pères (said et hadje)*

*A mes mères (aicha et barcou)*

*qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon coeur.*

*A mon mari*

*A mon chère raïd*

*A mes frères et sœurs*

*A toute ma famille*

# Sommaire

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Remerciement.....          | i   |
| Dédicace .....             | iii |
| Sommaire.....              | vii |
| Introduction générale..... | 1   |

## *Chapitre I : Propriétés Physiques d'oxyde de Zinc et leurs Applications*

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. Introduction.....</b>                               | <b>4</b>  |
| <b>I. 1. L'oxyde de zinc : propriétés et applications</b> | <b>4</b>  |
| I.1.1. Le choix du ZnO.....                               | 4         |
| <b>.1.2. Les principaux avantages de ZnO.....</b>         | <b>4</b>  |
| <b>I.1.3. Intérêt technologique de ZnO.....</b>           | <b>5</b>  |
| <b>I.1.4. Propriétés générales de ZnO.....</b>            | <b>5</b>  |
| .1.4.1. Propriétés cristallographiques.....               | 5         |
| I.1.4.2. Structure électrique de bandes.....              | 9         |
| I.1.4.3 .Propriétés électriques.....                      | 10        |
| I.1. 4.4. Propriétés optiques du ZnO.....                 | 11        |
| I.1.4 .5. Propriétés chimiques et catalytiques.....       | 12        |
| I.1.4. 6. Différents types de défauts dans le ZnO.....    | 12        |
| <b>I.1 .5. Applications de l'oxyde de zinc.....</b>       | <b>12</b> |
| I.1.5 .1.Utilisation de poudres de ZnO.....               | 13        |
| I.1.5 .2. Utilisation de ZnO en couche mince.....         | 13        |
| I.1.5.2.1. Application aux photopiles solaires.....       | 14        |
| 1.1.5.2.2. Applications optoélectroniques.....            | 15        |

## *Chapitre II: Techniques d'Elaboration des Couches Minces*

|  |    |
|--|----|
| <b>II. Définition d'une couche mince</b> .....                       | 17 |
| <b>II.1. Principe de dépôt de couches minces</b> .....               | 17 |
| II.1. 1. La source.....  | 18 |
| II.1. 2. Le transport.....   | 18 |
| II.1.3. Le dépôt.....  | 19 |
| II.1. 4. L'analyse.....  | 19 |
| <b>II.2. Les techniques de déposition des couches minces</b> .....   | 20 |
| <b>II.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur</b> .....                | 20 |
| II.2.1.1. Sol-gel.....   | 21 |
| II.2.1.2. procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD)..... | 22 |
| <b>II.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur</b> .....                | 22 |
| II. 2.2.1. L'évaporation sous vide.....                              | 23 |
| II. 2.2.2. Pulvérisation cathodique.....                             | 24 |
| II.2.2.3. magnétron DC.....  | 25 |
| II.2.2.4 pulvérisation Radio Fréquence : Sputtering.....             | 25 |
| II.2.2.5. Pulvérisation réactive.....                                | 27 |
| II.2.2.6. Ablation laser.....  | 28 |
| II.2.2.7 : L'Épitaxie par Jets Moléculaires.....                     | 29 |

*Chapitre III: Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO*

|   |    |
|---|----|
| <b>III. La technique de spray ultrasonique</b> .....      | 32 |
| III.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides.....       | 32 |
| III.1.1. Montages expérimental utilisé.....               | 32 |
| III.1.2. Description du rôle des éléments du montage..... | 33 |
| <b>III.3. Préparation des substrats</b> .....             | 34 |
| III.3.1 Choix du substrat de dépôt.....                   | 34 |
| III.3.2 Nettoyage des substrats.....                      | 34 |
| III.3.3. Préparation des solutions.....                   | 35 |
| <b>III.4. Déposition des couches</b> .....                | 36 |

|   |    |
|---|----|
| <b>III.5. Les paramètres modulables</b> .....                               | 37 |
| <b>III.6. Dopage en semi conducteur</b> .....                               | 38 |
| III.6.1 dopage de type N.....   | 39 |
| III.6.2 dopage de type P.....   | 39 |
| III.6.3. Atomes donneurs et accepteurs .....                                | 40 |
| III.6.4. Modification de la structure en bande d'énergie.....               | 41 |
| III.6.5. Les dopants du ZnO.....  | 41 |
| <b>III.7. Méthodes de caractérisation</b> .....                             | 43 |
| <b>III.7.1. Caractérisations structurales</b> .....                         | 43 |
| III.7.1.1. Diffraction des rayons X.....                                    | 43 |
| III.7.1.2 Détermination de la taille des grains et les contraintes.....     | 45 |
| III.7.1.2.1. Taille des grains.....   | 45 |
| III.7.1.2.2. Détermination des contraintes.....                             | 46 |
| <b>III.7.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)</b> .....        | 47 |
| III.7.1.3.1.Principe.....   | 47 |
| III.7.1.3.2. Détermination de l'épaisseur par Photos MEB.....               | 49 |
| <b>III.7.1.4. L'analyse EDS</b> .....                                       | 49 |
| <b>III. 7.2.Caractérisations optiques</b> .....                             | 49 |
| III.7.2.1. La spectroscopie UV-visible.....                                 | 50 |
| III.7.2.2. Détermination de l'épaisseur par les franges d'interférence..... | 52 |
| III.7.2.3. Détermination des coefficients d'absorption.....                 | 54 |
| III.7.2.4. Détermination de la largeur de la bande interdite.....           | 54 |
| III.7.2.5. Détermination de l'énergie d'Urbach.....                         | 55 |
| <b>III.7.3. Mesure des propriétés électriques</b> .....                     | 57 |
| III.7.3.1. La technique de deux pointes.....                                | 57 |
| III.7.3.2 Mesure de la conductivité.....                                    | 58 |

**Chapitre IV: L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés  
d'oxyde de zinc**

|  |    |
|--|----|
| <b>IV. Introduction</b> .....                                | 61 |
| <b>IV.1. Cinétique de croissance des films</b> .....         | 61 |
| <b>IV.2. Caractérisation EDS</b> .....                       | 62 |
| <b>IV.3. Propriétés structurales et morphologiques</b> ..... | 63 |
| IV.3.1. Structures et orientations .....                     | 63 |
| IV.3.2: Caractérisation morphologique .....                  | 64 |
| IV. 3.3. Taille des grains .....                             | 65 |
| IV.3.4. Etude des contraintes .....                          | 66 |
| <b>IV.4. Propriétés Optiques</b> .....                       | 67 |
| IV.4.1. Transmission dans l'UV-Visible-NIR .....             | 67 |
| IV.4.2. Gap optique .....                                    | 69 |
| IV.4.3. Désordre (Energie d'urbach) .....                    | 69 |
| IV.4.4 Indice de réfraction .....                            | 70 |
| <b>IV.5. Les propriétés électriques</b> .....                | 71 |
| IV.5.1. La Conductivité électrique .....                     | 71 |
| <b>Conclusion générale</b> .....                             | 73 |



# Introduction générale

Les études sur les applications des semi-conducteurs manifestent une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Parmi les matériaux *II - VI* qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, des oxydes transparents conducteurs (OTC). Un bon OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge. Les OTC les plus connus sont les oxydes de zinc, de cadmium, d'étain, d'indium et de gallium.

De tous les matériaux OTC étudiés ces dernières années l'oxyde de zinc a émergé comme l'un des matériaux binaires le plus intéressant. Ceci est dû à ses propriétés piézoélectriques et optiques très prometteuses :

C'est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent, non toxique et très abondant; possède une grande stabilité thermique, mécanique, chimique et stabilité dans l'atmosphère en plasma d'hydrogène [1]. L'ensemble de ses caractéristiques avantageuses a fait de lui un matériau à prix réduit comparant à d'autres matériaux.

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie optoélectronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression [2], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [3]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment réalisées pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface, grâce à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent également servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [2].

Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent être réalisées par différentes techniques comprenant l'évaporation, la déposition en phase vapeur, le spray pyrolyse, la pulvérisation, ...etc.

L'objectif de ce mémoire est de développer des couches minces d'Oxyde de Zinc dopées par l'indium obtenues par la technique de Spray Ultrasonique. Pour ce travail nous avons étudiés l'effet de l'indium sur les propriétés des couches minces de ZnO, c'est pour cela, nous avons caractérisé leur propriétés structurales, optiques et électriques.

Ce rapport de mémoire est organisé de la façon suivante :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous avons présenté les propriétés générales optiques, structurales et électriques de l'oxyde de zinc, enfin nous avons résumé les principales applications technologiques de ZnO.
- ❖ Le deuxième chapitre expose, quelques différents procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous avons exposé notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces de oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray ultrasonique ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches: la diffraction des rayons X pour l'étude structurale, la taille des grains et les contraintes, la micrographie MEB pour mettre en évidence la surface du nos couche et mesurer leurs épaisseurs, la transmittance optique dans l'UV-Visible-NIR pour la détermination des propriétés optiques fondamentales :le gap optique ,désordres et l'indice de réfraction. La technique de deux pointes pour déterminer la conductivité électrique
- ❖ Le chapitre quatre, regroupe les résultats de caractérisation, que nous avons obtenue dans nos couches et les discussions portant sur les résultats obtenue lors de cette étude.
- ❖ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

## *Chapitre I:*

# *Propriétés Physiques d'oxyde de zinc et leurs applications*

## **I. Introduction**

Parmi Les oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO) qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, les oxydes de zinc. Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple (des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique).

Dans ce chapitre. Nous avons parlé de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes et ces propriétés optiques, et nous présentons les principales applications technologiques en couches minces de ZnO.

### **I. 1. L'oxyde de zinc : propriétés et applications**

#### **I.1.1. 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 [4]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

#### **I.1.2. Les principaux avantages de ZnO :**

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium [2].

### I.1.3. Intérêt technologique de ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

### I.1.4. Propriétés générales de ZnO :

#### I.1.4.1. Propriétés cristallographiques :

##### I.1.4.1.2. Structure cristalline :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteurs d' II-VI , connu sous le nom de zincite , et tous les semi-conducteurs II-VI excepté CdO cristallisent soit dans la structure sphalerite (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale) , dans lequel les ions d'oxygènes  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $Zn^{+2}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène ,représentée dans la figure I.1, avec les paramètres de maille suivants [5]:

$$a = 3,25 \text{ \AA}, c = 5,12 \text{ \AA}$$

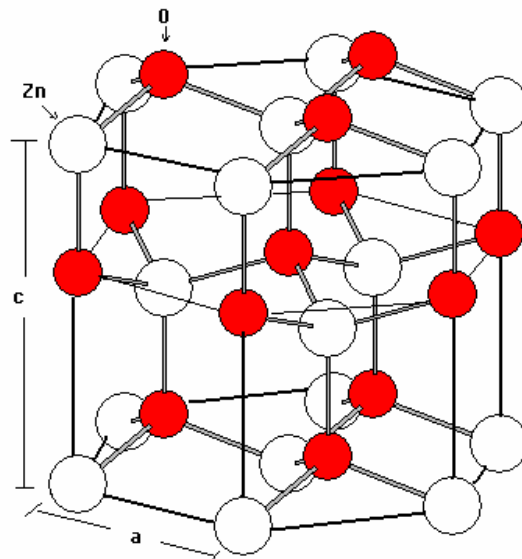


Figure I.1: La structure cristallographique du ZnO [6]

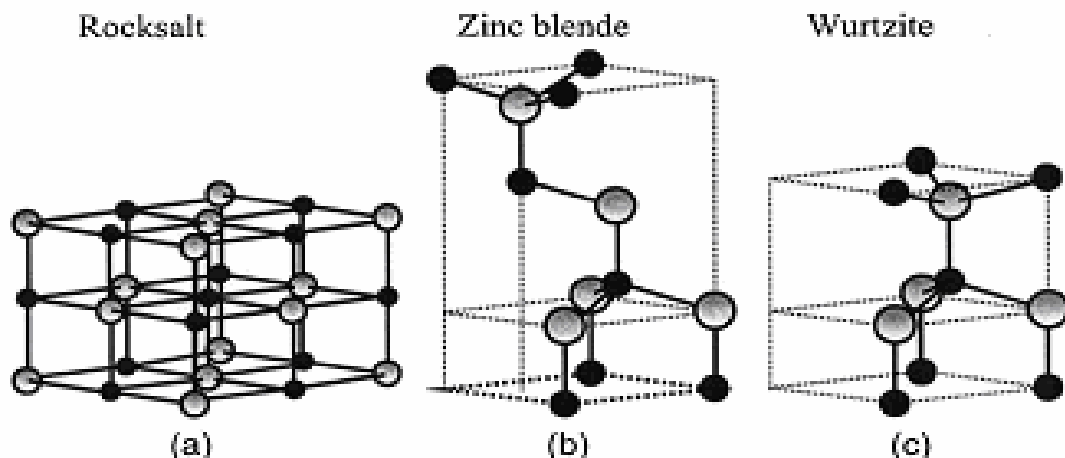
En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [2]. Le tableau (I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

**Tableau I.1:** Quelques propriétés générales de ZnO.

|   |         |
|---|---------|
| Densité ( $\text{g/cm}^3$ )   | 5.6     |
| Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )                                | 1975    |
| Enthalpie de formation (k cal/mole)                                   | 83.17   |
| Solubilité dans $\text{H}_2\text{O}$ à $29^{\circ}\text{C}$ (g/100ml) | 0.00016 |

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [7], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines [4].



**Figure I.2 :** Représentation les structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blendeet (c) hexagonal wurtzite. [8]

La distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour les autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . 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 [9].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau (I.2), 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 [10], laissant des espaces vides de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . 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 [11].

**Tableau I.2:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

|                   |  |  |
|-------------------|--|--|
| Liaison covalente | Zn neutre : $1,31 \text{ \AA}$   | O neutre : $0,66 \text{ \AA}$  |
| Liaison ionique   | $Zn^{2+}$ : $0,70 \text{ \AA}$<br>$Zn^{2+}$ : $0,78 \text{ \AA}$<br>$Zn^{2+}$ : $0,60 \text{ \AA}$ | $O^{2-}$ : $1,32 \text{ \AA}$ [12]<br>$O^{2-}$ : $1,24 \text{ \AA}$ [13]<br>$O^{2-}$ : $1,38 \text{ \AA}$ [14] |

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

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.1)$$

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 :

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

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.3)$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a

$$R_a + R_b = \frac{3}{8}c \quad (I.4)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.5)$$

$$2R_a < a \quad (I.6)$$

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



$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (1.7)$$

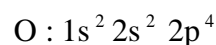
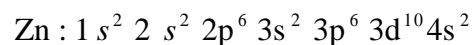
Dans le tableau (1.3), on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

**Tableau I.3:** Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc

| Réseau  | Hexagonal, wurtzite  |
|---|--|
| Hexagonal, wurtzite   | A= 3,2499 Å<br>c/a=1,6019<br>c=5,2060 Å                    |
| Distance entre O <sub>2</sub> - et Zn <sub>+2</sub> , les plus proche voisins | Suivant l'axe c d=1,96 Å<br>Pour les trois autres d=1,98 Å |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.                          | Zn <sub>+2</sub> =0,74 Å<br>O <sub>2</sub> =1,24 Å         |

### I.1.4.2. Structure électrique de bandes :

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. L'observation de la figure(I.3) montre que le ZnO est un semi conducteur à gap directe [9], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point de la zone de brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [15], et lui

permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large ( $=60\text{meV}$ ) qui est la plus large dans la famille II-VI. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

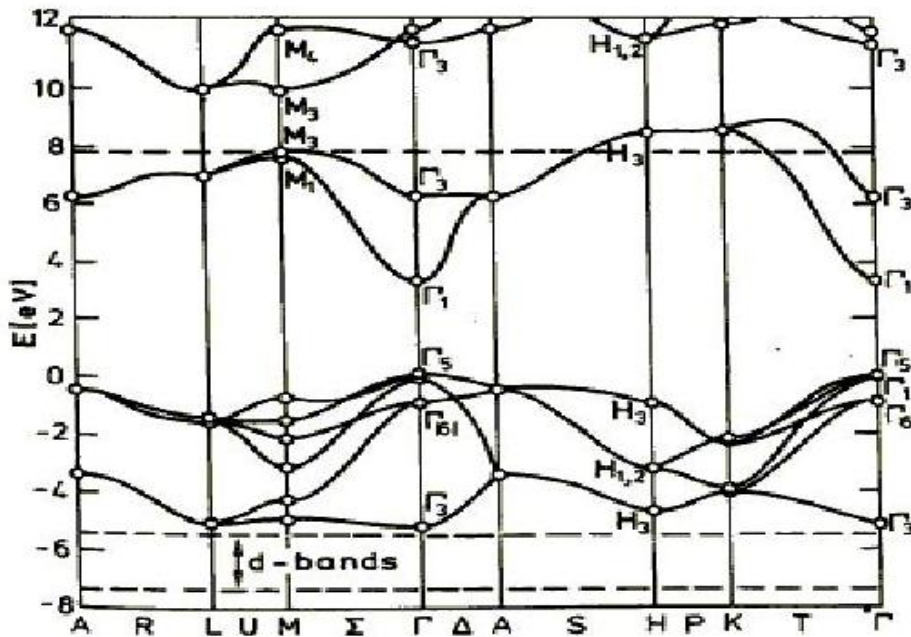


Figure I.3 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [16]

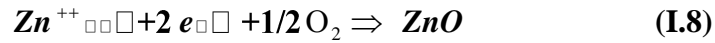
### I.1.4.3 .Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup> B<sup>IV</sup> qui présente une large bande interdite d'environ 3,3 eV à la température ambiante [17,18]. 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 [19,20].

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) [4]. En général, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (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).les mobilité des électrons dans des couche minces de ZnO rapportées, sont

typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup> .V<sup>1</sup> .s<sup>-1</sup> .En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simple de ZnO est de l'ordre de 200cm<sup>2</sup> .V<sup>-1</sup> .S<sup>-1</sup> [1].

La réaction de formation est la suivante:



Dernièrement la conductivité de type p a été obtenue par Wyckoff [8], ce qui était impossible avant.

#### **I.1. 4.4. Propriétés optiques du ZnO:**

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

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [21]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [22]. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [23,24]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de bande interdite.

**Le tableau I.4: Quelques propriétés optiques de ZnO [4].**

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

### **I.1.4 .5. Propriétés chimiques et catalytiques :**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [9].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de 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, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [25,26].

### **I.1.4. 6. Différents types de défauts dans le ZnO :**

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

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

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [4].

## **I.1 .5. Applications de l'oxyde de zinc :**

### **I.1.5 .1. 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. 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 [27]. 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 [28].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### **I.1.5 .2. Utilisation de ZnO en couche mince :**

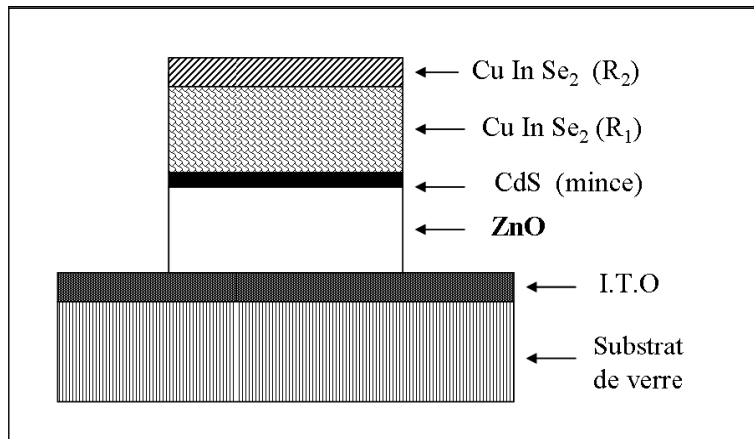
Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [29], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [30], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [4].

#### **I.1.5.2.1. Application aux photopiles solaires :**

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

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure (1.4) :



**Fig. 1.4.** Coupe d'une photopile solaire [2]

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

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

Pour former la jonction, on dépose le  $\text{CuInSe}_2$  en deux étapes :

- Une première couche  $R_1$  de grande résistivité ( $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$  ;  $e = 1$  à  $1,5 \mu\text{m}$ ) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche  $R_2$  de faible résistivité ( $\rho = 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  ;  $e = 0,8$  à  $1 \mu\text{m}$ ) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type  $\text{CdS}=\text{CuInSe}_2$ , l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit.

L'augmentation du photo courant provient du fait que :

- ☒ Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au  $\text{CuInSe}_2$  alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- ☒ Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent la photo courant comme:
  - ✓ les réflexions optiques,
  - ✓ l'absorption optique non désirée dans la couche frontale,

- ✓ l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante,
- ✓ la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma, réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe<sub>2</sub>,
- utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant,
- améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'onde

#### **1.1.5.2.2. Applications optoélectroniques :**

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [2].

## *Chapitre II:*

# *Techniques d'élaboration des couches minces*



Dans ce chapitre ; nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des Couches minces

## **II. Définition d'une couche mince:**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont L'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [31.32].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait 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 et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [32].

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

### **II.1. Principe de dépôt de couches minces:**

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure (II .1).

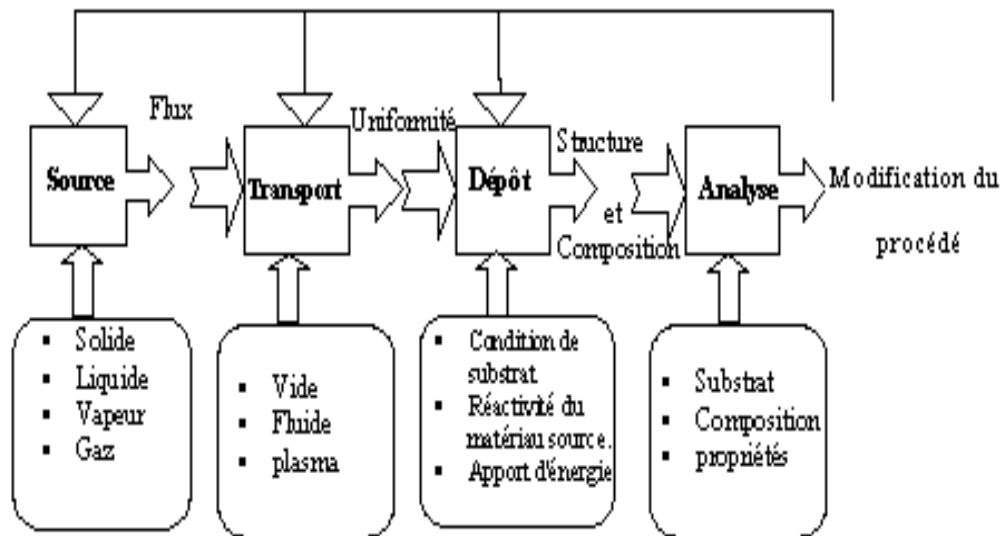


Figure II.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [33].

### II.1. 1. La source :

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition".

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD "Chemical vapor deposition" [31].

## **II.1. 2. Le transport :**

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz".

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide.

De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique "chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [31].

## **II.1.3. Le dépôt :**

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau

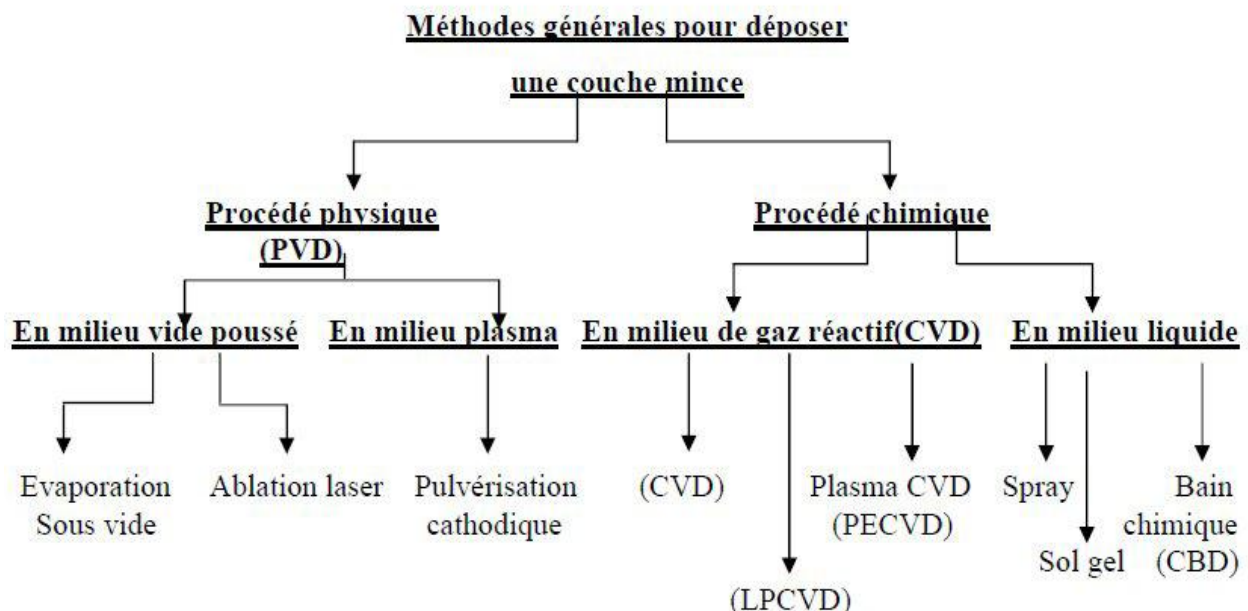
arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

#### II.1. 4. L'analyse :

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [31].

### II.2. Les techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II.2). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD).



**Figure II.2.** Classification des procédés de dépôt de couches minces [34]

### **II.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur:**

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [35] ou à basse pression [36].
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir des solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [37,32].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [38], ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE.
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [39], la photo-CVD [13], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [40].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [9].

#### **II.2.1.1.Sol-gel :**

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. 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. 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). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [41]:

**A.** Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis-en rotation par une tournette.

**B.** Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

### **II.2.1.2. procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD) :**

Le procédé par voie chimique assistée par plasma , plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides a partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types:

Soit des plasmas thermiques, tel que des arcs électriques a la pression atmosphérique,

Soit des plasmas <<froids>>, tels que les décharges entretenues (alternatives) a basses pressions: décharges basse fréquence, radio- fréquence ou micro-onde. le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus a des températures relativement basses (<300C°). En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas du dépôt CVD non assisté est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance. On peut donc déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté.

La limitation principale du procédé PECVD est:

- La difficulté de déposer des matériaux purs.
- La température des substrats étant relativement basse.
- Les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche.

Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire a des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou a des phénomènes de décharges électriques sur des pointes [42].

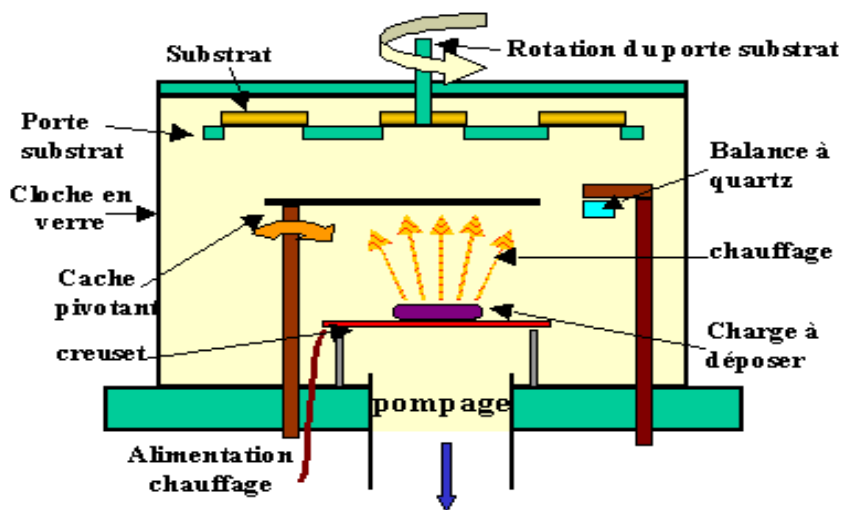
## II.2.2. Dépôts physiques en phase vapeur :

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

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [9].

### II. 2.2.1. L'évaporation sous vide :

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir, la vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [1]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet joule), par induction d'un champ magnétique, par canon à électrons et par faisceau laser ou arc électrique. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La (figure II.2) montre le principe de cette technique.



**Figure II.3 :** Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.

Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tonner en permanence les substrats.

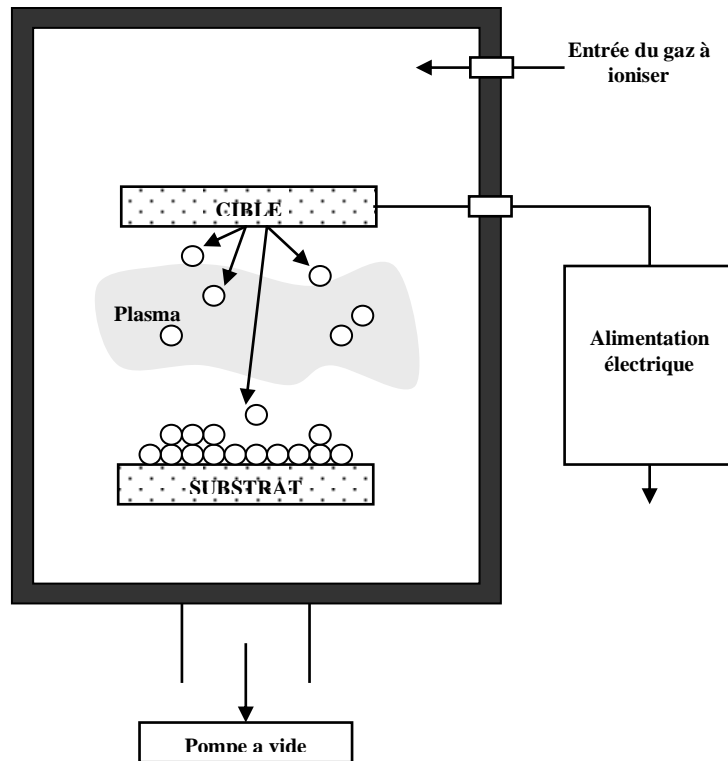
L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes (PVD) ont besoin du plasma comme intermédiaire. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- ✓ Une limitation en épaisseur de la couche.
- ✓ Des taux d'impureté qui restent importants.
- ✓ la dissociation des oxydes.
- ✓ la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- ✓ les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- ✓ La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

### **II. 2.2.2. Pulvérisation cathodique :**

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon), sous une pression de  $10^{-3}$  Torr à  $10^{-1}$  Torr selon les cas. Le plasma est, alors créé, par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible.





**Fig II.4.** Schéma de base de pulvérisation cathodique[43].

Cette tension peut varier entre 500 et 5000 Volts. Les ions positifs viennent alors bombarder la cathode alors que les électrons se déplacent vers l'anode. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé gaine. Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créent des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires (soit par une pression élevée, soit par une distance inter-électrode importante) [44].

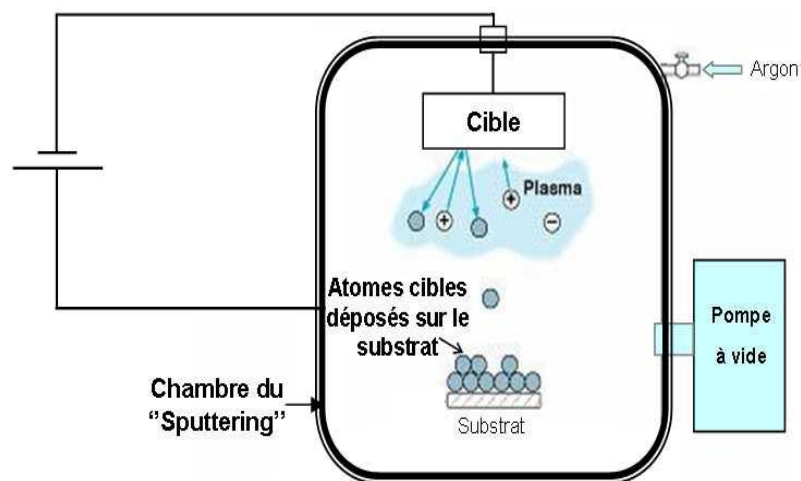
### II.2.2.3. Magnétron DC:

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue  $V$  sur l'électrode qui, crée un champ électrique. L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire,

généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collision avec l'argon et augmente son taux d'ionisation [40].

#### II.2.2.4 Pulvérisation Radio Fréquence : Sputtering

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour en abaisser la pression. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible (ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma). (Voir Figure II.5).



**Fig. II.5:** Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

-La décharge soit continûment maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

-Les électrons perdus par la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

-Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec une énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.

Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

-la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible. Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode constituée de la chambre et du porte substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

-la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt [2].

#### **II.2.2.5. Pulvérisation réactive :**

La pulvérisation réactive est une technique dans laquelle une des espèces destinées à composer la couche entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. Pour pulvériser l'ITO, il est nécessaire d'introduire un flux d'oxygène qui contrôlera la stoechiométrie de la couche. Les avantages de la pulvérisation réactive sont :

- La possibilité de déposer des couches et de nombreux composés complexes à partir de cibles métalliques .

- Le dépôt de des couches de composition variable en faisant varier le pourcentage de gaz réactif .

Le principal inconvénient de la pulvérisation réactive est sa complexité. En effet des réactions peuvent se produire sur la surface de la cible, à la suite de quoi le matériau réagi est pulvérisé. Elles peuvent également se produire en phase gazeuse pendant le transport des atomes

éjectés et sur la surface du substrat. Lorsqu'on pulvérise avec un mélange argon gaz réactif, les caractéristiques de la couche et le pourcentage de gaz réactif injecté sont, en; général, largement non linéaires. La couche en cours déformation peut être considéré comme une pompe supplémentaire. Donc la non linéarité va dépendre d'un ensemble complexe de facteur lié à la vitesse de pompage de la couche : vitesse de croissance, composition, structure et température.

Par exemple, pour l'ITO, lorsqu'on pulvérise dans un mélange argon oxygène, avec un faible pourcentage d'oxygène, pratiquement tout l'oxygène réagit avec la couche. Donc cet oxygène disparaît du gaz de pulvérisation et le processus redevient un processus mécanique de pulvérisation de la cible par les ions d'argons. Les couches déposées ont alors la composition de la cible. Il faut augmenter la quantité de gaz réactif injectée, ce qui va augmenter sa pression partielle, diminuer l'effet de pompage de la couche et modifier considérablement le processus de pulvérisation à la surface de la cible. Les réactions superficielles de cette surface vont produire un flux considérable de particules énergétiques.

Toutes ces particules vont arriver sur le substrat et se déposer pour former une couche proche de la stoechiométrie.

Le rendement de pulvérisation est ralenti principalement par la formation de composé à la surface de la cible.

Cette contamination de la cathode a deux conséquences :

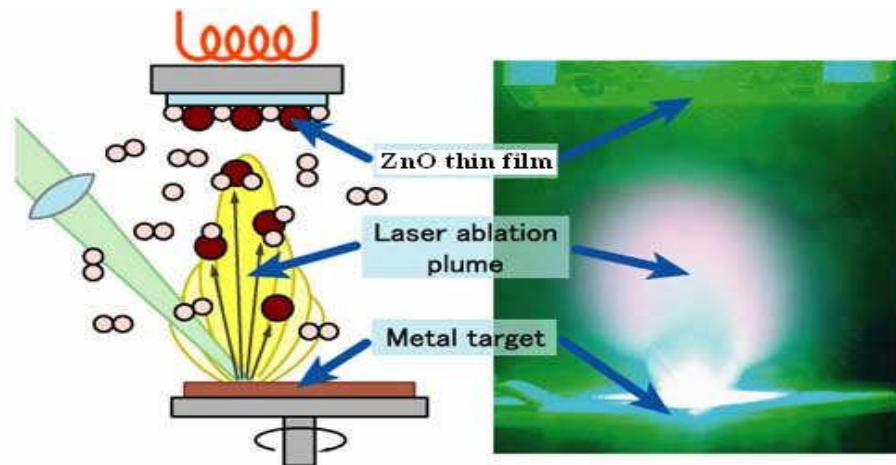
- diminution de la vitesse de dépôt.
- transition abrupte pour laquelle la couche déposée passe de la composition de la cible à un composé presque totalement stoechiométrique Ce phénomène rend difficile l'obtention de matériaux intermédiaires (sous oxydes).

Nous montrerons que l'ITO présente typiquement ce genre de comportement. En effet nous souhaitons déposer une couche mince de résistivité la plus faible possible. Or la conductivité de l'ITO est liée à la proportion de lacunes d'oxygène et donc à la non stoechiométrie de l'ITO. Plus simplement sans (avec)  $O_2$  les couches auront une meilleure (mauvaise) conductivité mais les vitesses de dépôts seront plus (moins) grandes. Cette variation importante du rendement nous permettra de déterminer rapidement la gamme de pression partielle d'oxygène nécessaire au dépôt d'oxyde non stoechiométrique [45].

### II.2.2.6. Ablation laser :

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure. II.5 est relativement simple. Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise a des pulses laser dont la fluence et l'intensité ( $2 \text{ J/cm}^2$ ) permettent l'ablation du matériau la composant. Mais avant le dépôt, le substrat est chauffé a haute température ( $500 < T < 720 \text{ C}^\circ$ ) [1]. Des particules ionisées de haute énergie ( $> \text{ev}$ ) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume.



**Figure. II.6:** Schéma Conventionnel d'un système d'ablation laser [4]

### II.2.7.7 : L'Épitaxie par Jets Moléculaires :

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe, ...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température ( $400\text{-}600^\circ\text{C}$  pour Si) contrairement à la CVD ( $1000^\circ\text{C}$ ). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq.  $\text{Å/s}$ ) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra- High-Vacuum). Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un

atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéroépitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [46].

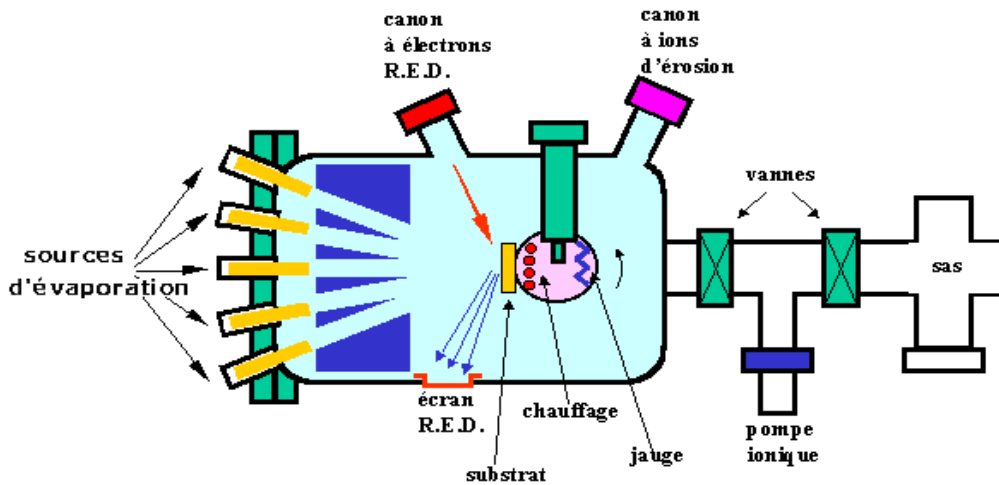


Figure II .7: bâti d'épitaxie par jet moléculaire

## *Chapitre III:*

# *Elaboration et caractérisation des couches de ZnO*

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces du ZnO. Tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces du ZnO.

### III. La technique de spray ultrasonique

#### III.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides:

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des solutions (contenant les différents constituants du composé) liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet.

Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de kHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations.

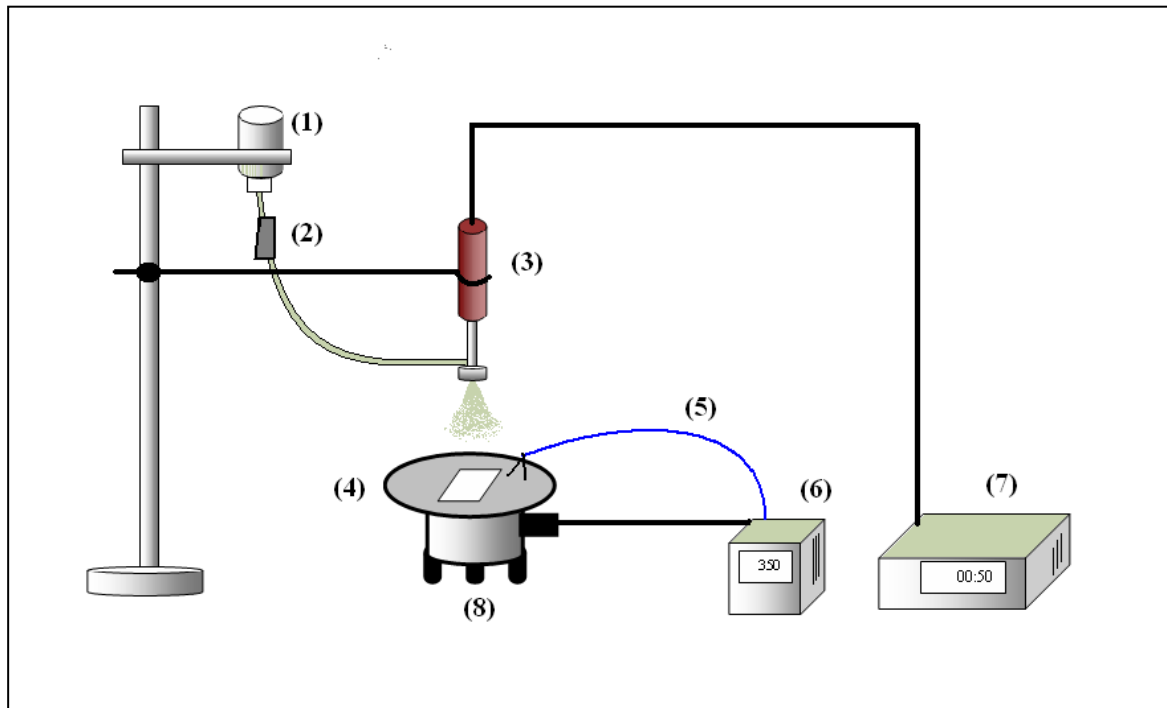
Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- grande facilité de transport des gouttelettes et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- très faible consommation d'énergie.

#### III.1.1. Montages expérimental utilisé:

Il s'agit d'un système de dépôt réalisé au **laboratoire des matériaux semiconducteurs et métalliques (équipe couches minces) à l'université de Biskra** et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façons à réaliser des films homogènes d'Oxyde de Zinc (figure III.1).





**Fig. III.1:** le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique [46]

- 1 - Flacon porte solution
- 2 - Contrôleur de débit
- 3 - Atomiseur
- 4 - Porte substrat
- 5 - Thermocouple
- 6 - Régulateur de température
- 7 - Générateur ultrason
- 8 - Résistance

### III.1.2. Description du rôle des éléments du montage :

Tout d'abord l'objectif de notre travail est la réalisation des couches minces d'Oxyde de zinc sur des substrats de verre par la technique de Spray ultrasonique et l'étude des effets, des paramètres (dopage par l'indium) de dépôt sur la qualité des films pour les applications : cellules solaire, détecteurs à gaz.....

Les principaux éléments du montage sont:

- Un porte substrat: qui est formé par un plateau (de fer), chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K(chromel-allume). Ce porte est recouvert par papier d'Aluminium pour éviter les contaminations.

- Un flacon porte solution: alimente un atomiseur à faible débit.
- Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHz: qui permet de transformer la solution au niveau du atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40µm et placé en position inférieur du cylindre dans un support réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution source: Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ), la solution utilisée a une grande pureté chimique (99,99%).

### III.3. Preparation des substrats :

#### III.3.1 Choix du substrat de dépôt:

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur substrats en verre (solide glass), le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{verre} = 8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{ZnO} = 7.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) [44], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

#### III.3.2 Nettoyage des substrats:

Le nettoyage de substrat est une étape très important (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et ne vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant).

Pour effectuer une étude optoélectronique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres (les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est suivant les étapes suivantes:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe diamant.
- Nettoyement par papiers.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'éthanol (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchages à l'aide d'un séchoir.

**III.3.3. Préparation des solutions:**

Nous avons utilisé, dans notre travail, l'acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) comme matériau source (de ZnO) que nous avons dissous dans le méthanol (le volume utilisé est 35ml) avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince de ZnO dopée, nous avons préparé seul série de couches est dopées en Indium. L'objectif de notre travail est d'étudier les effets d'In, de sa concentration (0-6%) dans la solution de départ (ainsi que son origine (nitrate d'In)) sur les diverses propriétés des couches minces de ZnO. Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont présentées sur le tableau (III 1).

**Tab. III.1:** tableau récapitulatif d'une série de dépôt.

| Solutions  | Dopage (%) | Temps de dépôt (min) | Distance bec-substrat (Cm) | Température de substrat ( $^{\circ}C$ ) |
|--|------------|----------------------|----------------------------|---|
| Acétate de Zinc<br>( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )<br>(0.1M) |            |                      |                            |   |
| Source du dopant   | 1%         | 10                   | 4.5                        | 400                                     |
| In( $NO_3$ ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O              | 2%         | 10                   | 4.5                        | 400                                     |
|  | 3%         | 10                   | 4.5                        | 400                                     |
|  | 4%         | 10                   | 4.5                        | 400                                     |
|  | 6%         | 10                   | 4.5                        | 400                                     |

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

L'acétate:

Apparence: solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

La formule moléculaire:  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$

Etat physique: solide

Masse moléculaire: 209.38 (g/mole)

Densité: 1.735 g/ml à 20°C

Point de fusion: 237°C



Fig. III.2: L'acétate de Zinc

### ✓ Nitrate l'indium:

Nous avons utilisés la source de dopant: **Nitrate l'indium**

Apparence: solide cristallin, blanc.

La formule moléculaire:  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Masse moléculaire: 390.91 (g/mole)

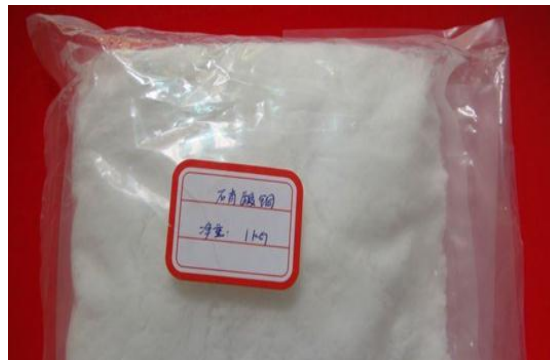


Fig. III.3: Nitrate l'indium

## III.4. Déposition des couches:

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

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts ( $400^{\circ}\text{C}$ ). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution l'amplitude de l'onde sonore le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues).

Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact

directe entre la phase liquide et la surface de substrat, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couches mince.

En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus de porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons. Les films déposés étaient transparent et bon adhérent aux substrats de verre.

En peut résumer les étapes l'obtenir un couche mince de ZnO dans la figure suivante:

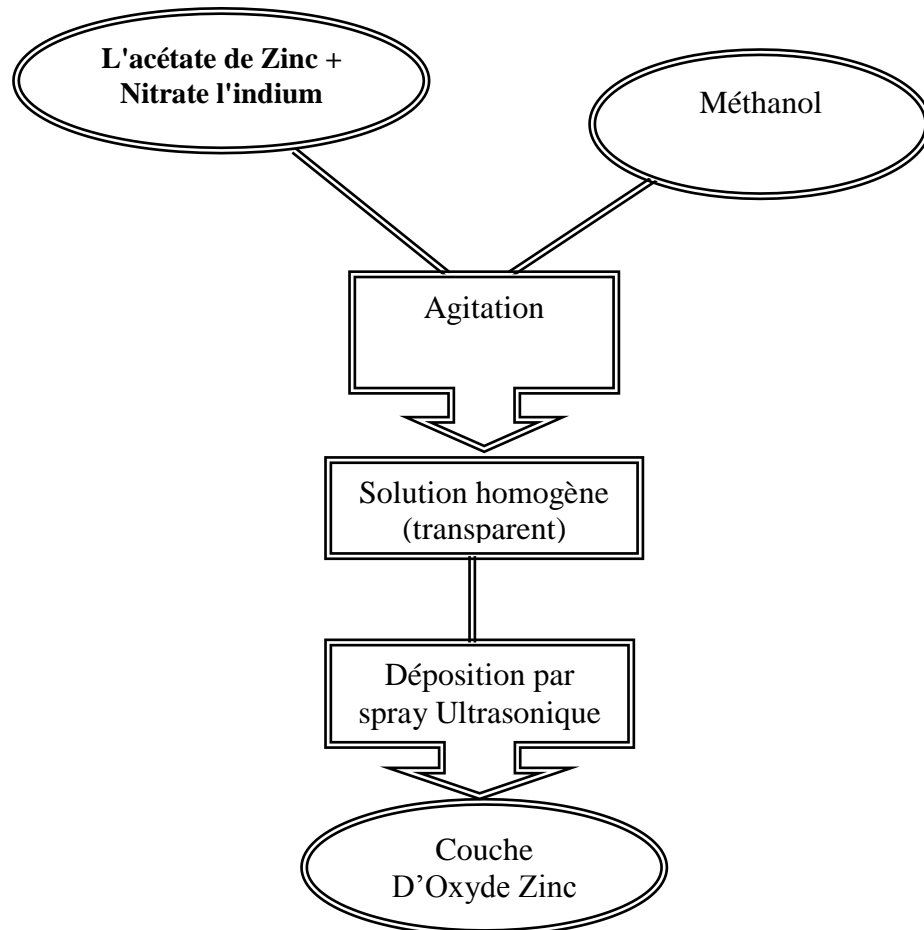


Fig. III.4:les étapes d'obtenir un couche mince de ZnO

### III.5. Les paramètres modulables :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des divers conditions telles que:

- Les propriétés du précurseur
- La concentration de la solution
- La distance entre le bec et le substrat

- Le temps de dépôt et la température du substrat (ces derniers restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche).

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat [33].

Le paramètre du dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type et la source du dopant, sa concentration dans la solution et sur l'origine afin d'obtenir des couches de ZnO suffisamment transparentes et conductrices.

### III.6. Dopage en semi conducteur:

Le semi-conducteur est un matériau solide cristallin utilisé pour la fabrication des composants électroniques.

Les propriétés de conduction électriques sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières :

- la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes.
- la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction de courant.

Le courant électrique dans un semiconducteur pur est constitué :

- d'électrons libres qui se déplacent entre les atomes de semi conducteur ;
- d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge  $+e$  sautant d'atome en atome [47].

Dans un semi conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant (étrangère). Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous :  $n=p=n_i$  ( $n_i$  est la concentration intrinsèque). Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

On a toujours la loi d'action de masse :

$$\bar{n} * \bar{p} = n_i^2 \quad (\text{III.1})$$

### III.6.1. Dopage de type N :

Les semi-conducteurs de type N sont appelés semi-conducteur extrinsèques. Le but d'un dopage *N* est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur.

Dans le cas du silicium, les atomes possèdent quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant 5 électrons périphériques ((par exemple, le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)), 4 électrons forment des liaisons avec des atomes de silicium, le cinquième devient un électron libre. Et parce que Les atomes d'impuretés a cinq électrons ont un électron supplémentaire, ils sont appelés atomes donneurs. Ils deviennent des ions positifs fixes par rapport au cristal. Les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires, alors les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.

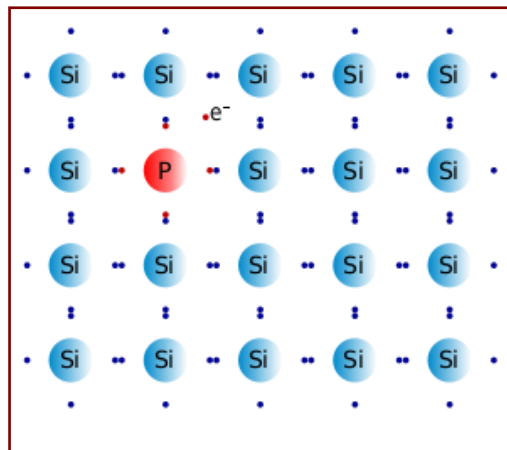


Figure III. 5: Dopage du silicium par du Phosphore (N)

### III.6.2. Dopage de type P :

Les semi-conducteurs de type P sont appelés semi-conducteur extrinsèques. Le but d'un

Dopage *P* est de produire un excès de trous. Dans ce cas, si on ajoute un atome trivalent (bore, gallium, aluminium, indium) à un cristal de semi-conducteur pur (silicium). En conséquence, il manque un électron pour l'un des quatre liaisons covalentes des atomes de silicium, et l'atome peut accepter un électron pour compléter cette quatrième liaisons, formant ainsi un trou. Les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type P parce qu'ils contiennent un excès de trous positivement chargés.

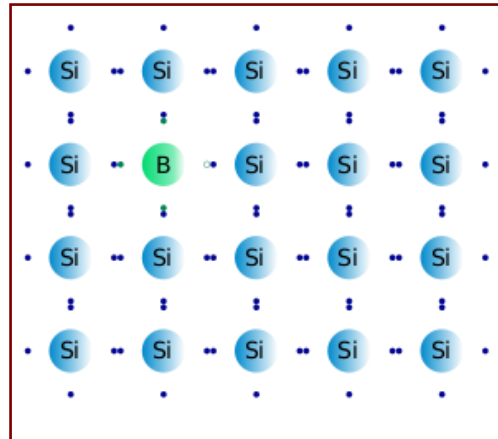


Figure III. 6: Dopage du silicium par du bore (P).

### III.6.3. Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. C'est par exemple le cas du Silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'Arséniure de gallium (AsGa) : si le Si se met en substitution d'un atome de Gallium (colonne



III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'Arsenic (colonne V), il est accepteur.

Si l'énergie d'ionisation  $\Delta E$  est inférieure à l'énergie thermique ambiante  $kT$  (où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante [45].

### III.6.4. Modification de la structure en bande d'énergie :

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

Dans le cas de dopage par des atomes donneurs d'électrons, introductions de ces atomes entraîne l'apparition d'un pseudo niveaux d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi l'énergie nécessaire pour que les électrons passent à la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi conducteur intrinsèque.

Dans le cas de dopage par des atomes accepteurs d'électrons, de manière analogue, introductions de ces atomes entraîne l'apparition d'un pseudo niveaux d'énergie situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [4].

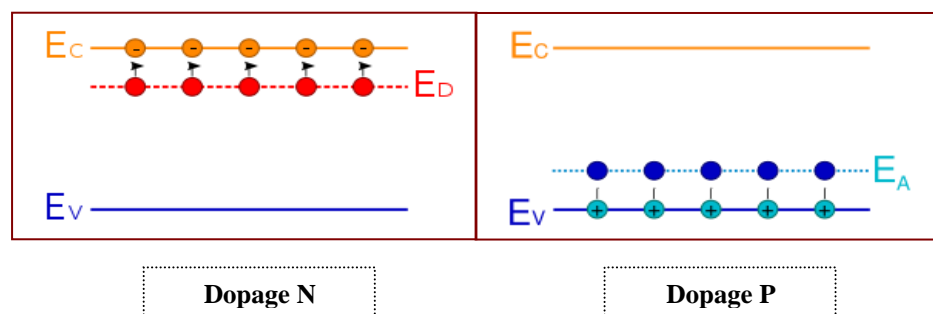


Fig. III.7 : niveaux des donneurs  $E_D$  et accepteurs  $E_A$ .

### III.6.5. Les dopants du ZnO :

#### Dopage n du ZnO:

##### 1. Groupe III: Al, Ga, In

- En substitution sur les sites Zn.

- Conductivité élevée ex:  $6.2 \cdot 10^{-4} \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
- **2. Groupe VII: Cl, I**
- En substitution sur les sites O.

**Dopage p du ZnO:****1. Groupe I: Li, Na, K, Cu, Ag.**

- Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb en interstitiel : donneurs).

**2. Groupe V: N, P, As**

- Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).
- L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.
- $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ .

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.

Type ZnO :

- Zn en site O.
- $\text{Zn}_i$  en site interstitiel.
- Lacunes anioniques d'oxygène ( $\text{Vo}$ ).
- Présence de H.

En général les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p [49].

### III.7. Méthodes de caractérisation :

Dans ce chapitre nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par différentes techniques de caractérisations, parmi ces techniques se trouve:

- la diffraction de rayons X (DRX), pour l'étude structurale, la taille des grains et l'évaluation des contraintes.
- la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation morphologique et déterminé l'épaisseur
- EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ), pour l'étude quantitative
- La spectroscopie UV-visible-NIR, pour l'étude de la transmittance, le gap optique, le désordre, l'épaisseur et l'indice de réfraction du film.
- la technique de deux pointes, pour étudier les propriétés électriques.

#### III.7.1. Caractérisations structurales :

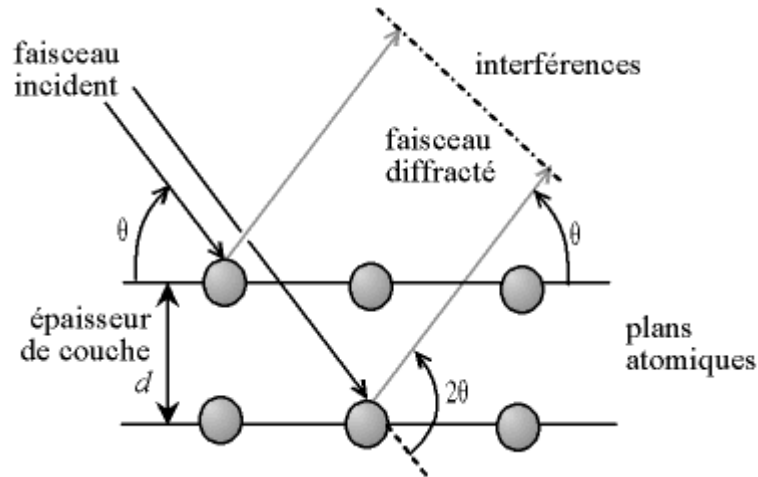
##### III.7.1.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couche de ZnO ; de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains.

Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

##### ❖ Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé sur un matériau cristal, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. L'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle  $\theta$ , des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.



**Figure. III.8.** Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La loi de Bragg est écrite par la relation suivante [50]:

$$2.d.\sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1}) \quad n=1,2,\dots \text{ordre de la diffraction.}$$

$d$ : est la distance interarticulaire séparant les plans

$\theta$  : l'angle d'incidence

$\lambda$ : , la longueur d'onde des rayons X

L'étude du diffractogramme permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales telles que :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites.
- les taux de défauts structuraux.
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).
- la macro et micro- contraintes

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un

diffractionnement expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans notre étude, ont été utilisés : un diffractomètre **BRUKER-D8 ADVANCE** à l'**Université de Biskra** (figure III.9); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ .



**Fig III.9:** Diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE AXS (XRD)

### III.7.1.2 Détermination de la taille des grains et les contraintes:

#### III.7.1.2.1. Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [51.52]:

$$D = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.2})$$

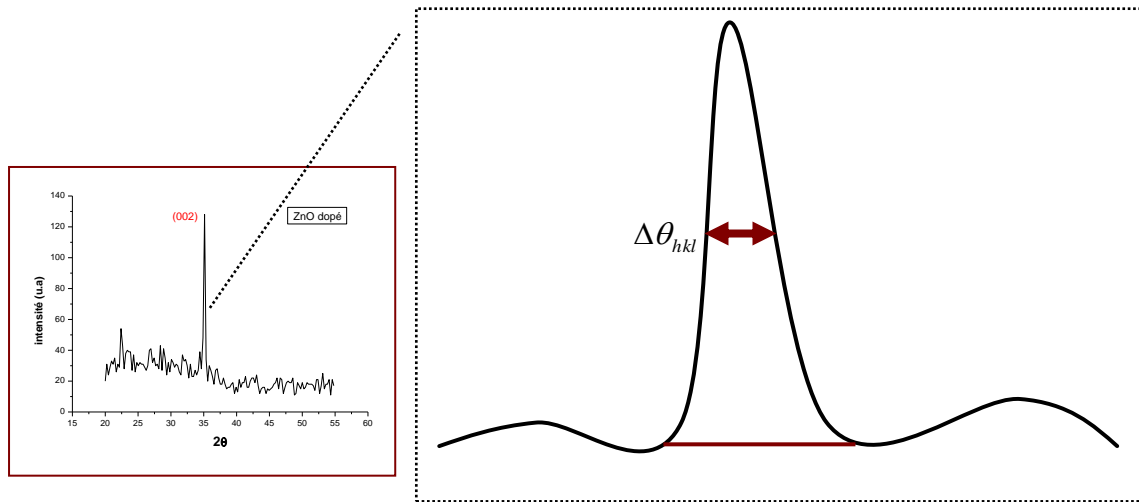
Où

**D:** est la taille des grains D(nm)

**$\lambda$ :** est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

**$\theta$ :** est l'angle de diffraction (la position du pic de diffraction considéré)

**$\Delta\theta_{hkl}$ :** est la largeur à mi-hauteur.



**Fig. III.10.** : Illustration montrant la définition de  $\Delta\theta_{hkl}$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

### III.7.1.2.2. Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. 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 ( $h, k, l$ ) et la distance interréticulaires  $d_{hkl}$  intervenir des paramètres de maille de l'échantillon [4].

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

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

$a$  et  $c$  étant les paramètres de maille.

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  $C_0=5.205 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnO.

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

$$\sigma = \left[ 2c_{13} \cdot \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right] e_{zz},$$

$$avec : c_{33}^{couverte} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c} \quad (\text{III.4})$$

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 [9].

### III.7.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) peut être utilisé pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement et observer la morphologie des films minces. Par rapport au microscope optique il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, d'autre part le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse.

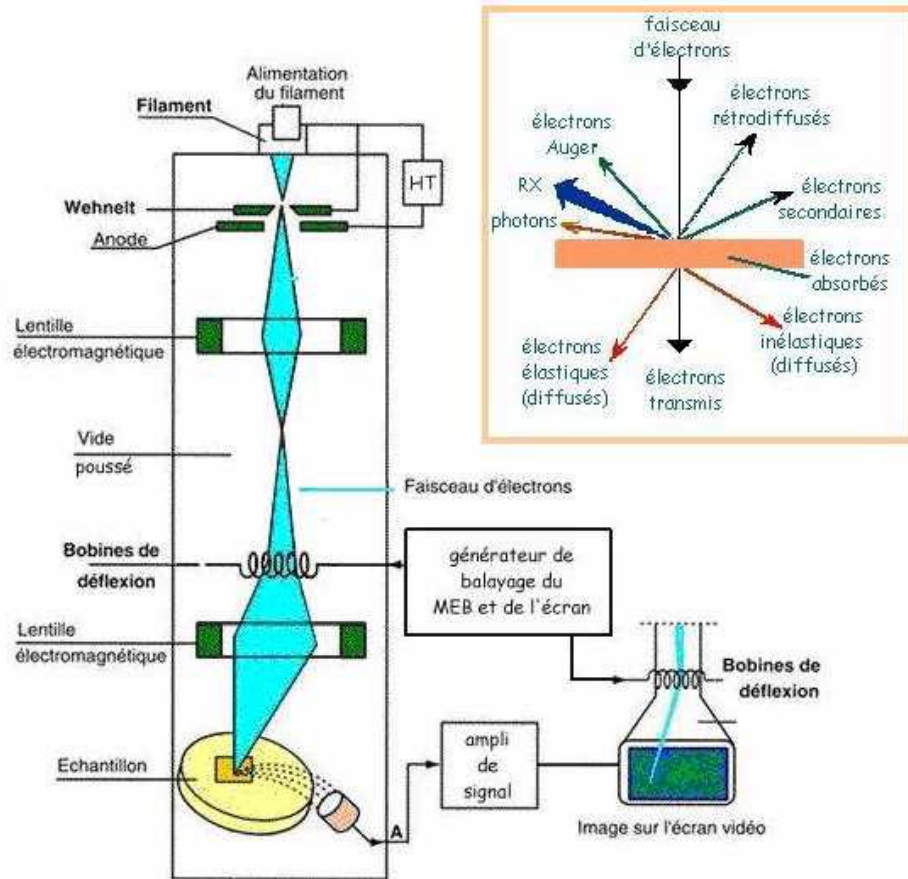
Le grossissement d'un MEB varie généralement de 20 à  $10^5$ , tandis que la résolution est typiquement de 10nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3nm [53]. Cette technique de mesure permet de visualiser la surface des couches de ZnO, et observer les détails.

#### III.7.1.3.1.Principe:

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. Il utilise un faisceau d'électrons très fin est produite par un « canon à électrons » (le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å) qui balayée point par point la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électroniques. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons de X, électrons Auger...). Captée de façon synchrone avec le balayage du

faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

La présentation schématique du principe est illustrée sur la Figure (III.11).



**Fig. III.11** : Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE) [53].

Pour notre études, les images MEB ont été obtenues par un appareil de type « **JEOL, model JSM 6301F microscope électronique à balayage à effet de champ** » de l'université de Rennes1 en France.

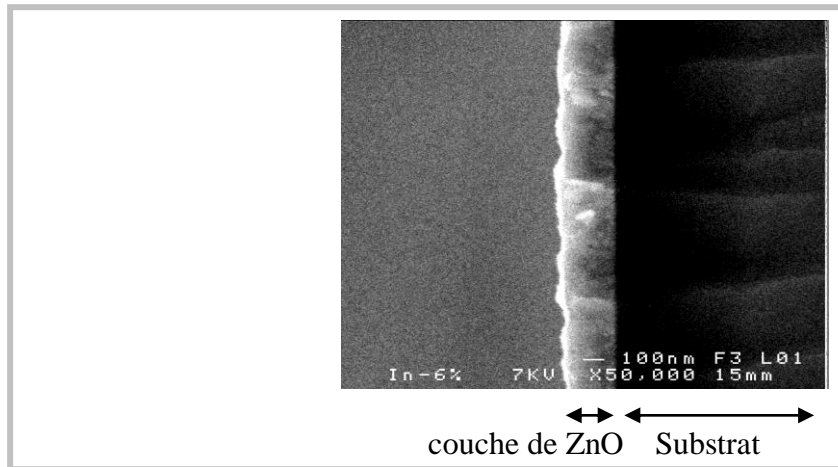


**Fig. III.12:** JEOL, model JSM 6301F microscope électronique à balayage à effet de champ.



### III.7.1.3.2. Détermination de l'épaisseur par Photos MEB:

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir les images obtenus par le MEB), à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre . (Figure III.13).



**Fig. III.13** : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir de l'image obtenue par MEB

### III.7.1.4. L'analyse EDS:

Dans notre travail en utilisant la spectroscopie à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy) pour réaliser une analyse quantitative des éléments chimiques du composé de ZnO. Cette analyse nous a montré que ce composé présente une bonne stoechiométrie. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (SEM). Ces électrons se heurtent les électrons d'échantillon, à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus.

Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée.

## III. 7.2.Caractérisations optiques :

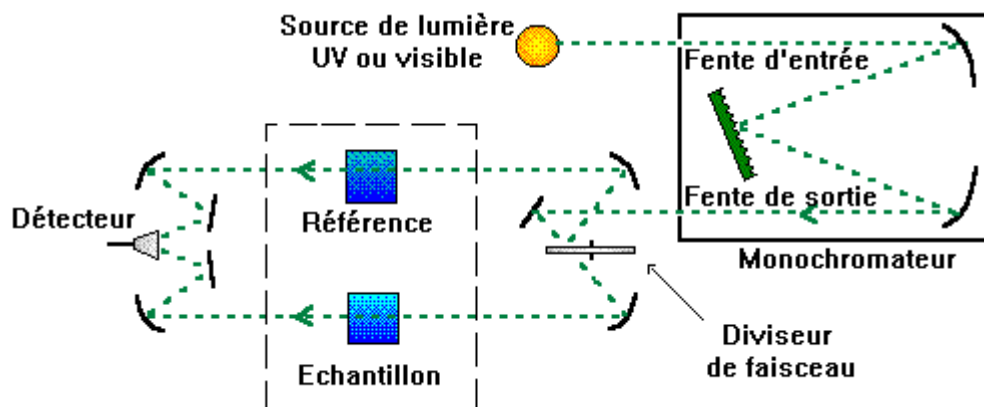
Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance, absorbance, de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

### III.7.2.1. La spectroscopie UV-Visible-NIR:

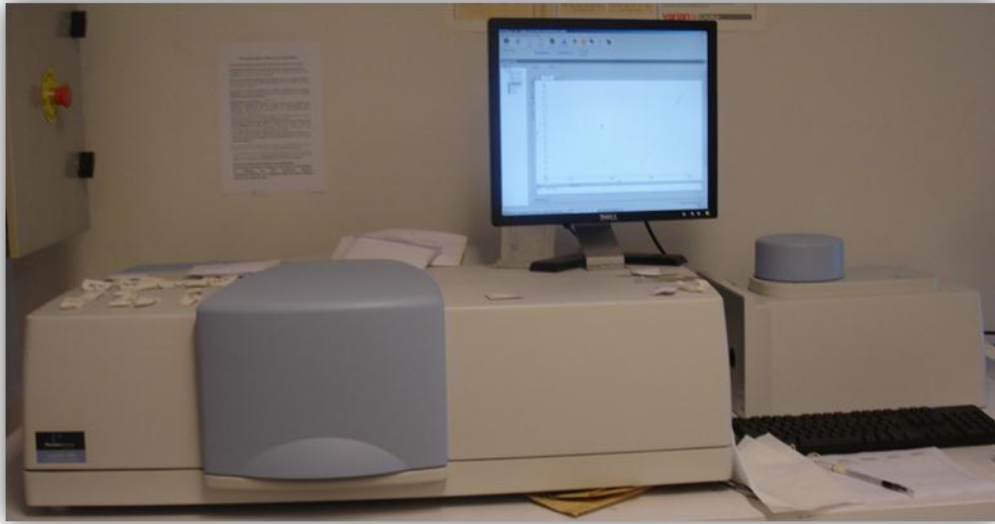
Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (III. 14).a, 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 (200-1500nm). 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.



**Fig. III.14:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible-Nir.

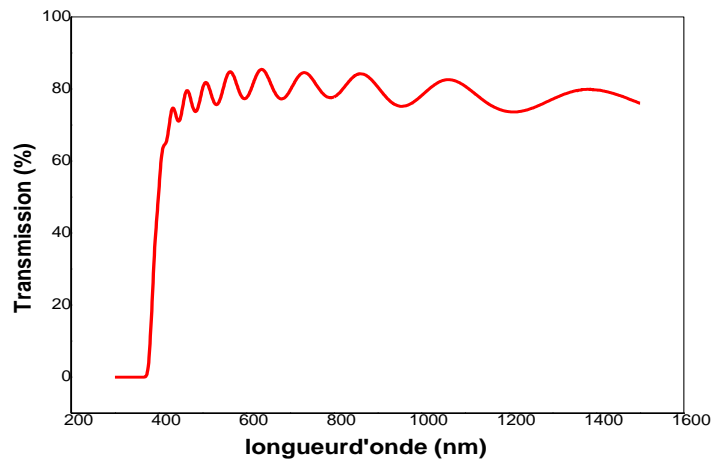
Pour nos études, la transmission des nos couches minces de ZnO a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis d'université Rennes1 à France de type (**PerkinElmer LAMBDA1050 UVVISNIR Spectrometer**) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur

d'onde  $\lambda=300$  à  $1500$  nm . Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).



**Fig.III.15:** le spectrophotomètre UV-VIS-NIR

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). En utilisant ces courbes, on peut mesurer l'épaisseur du film, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie d'Urbach (Voir Figure III.16).



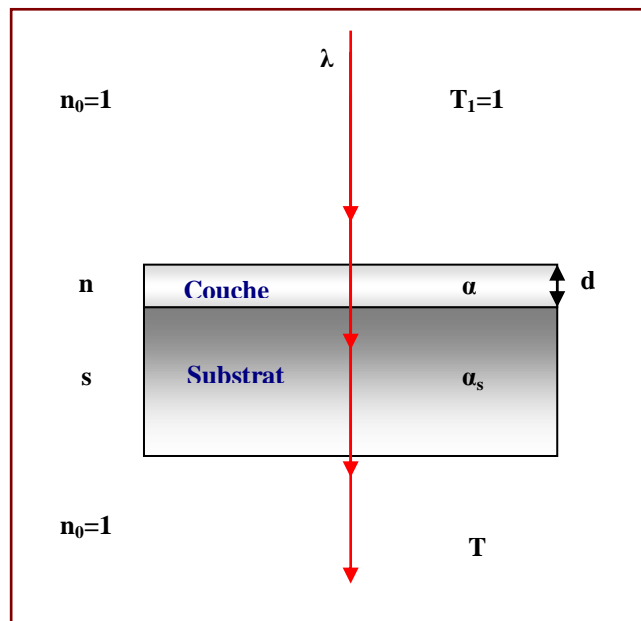
**Fig. III.16:** variation de la transmittance de film de ZnO dopé par l'indium en fonction de la longueur d'onde.

Sur la Figure(III.16) nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l'un de nos films, ou nous distinguons deux domaines :

- Un domaine des grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

### III.7.2.2. Détermination de l'épaisseur par les franges d'interférence:

A partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine UV-visible-NIR où les franges d'interférences dues aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée, on peut déterminer l'épaisseur de la couche déposée. Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (III .17).



**Fig. III. 17 :** Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

T: est le coefficient de transmission

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption du film

$\lambda$  : est la longueur d'onde de la lumière incidente.

**n** et **s**: sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

**d**: représente l'épaisseur du film.

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante:

$$d = \lambda_1 \cdot \lambda_2 / 2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1) \quad (\text{III.6})$$

Les indices de réfractons  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour deux maximums adjacents,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = \left( N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

Où :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{III.8})$$

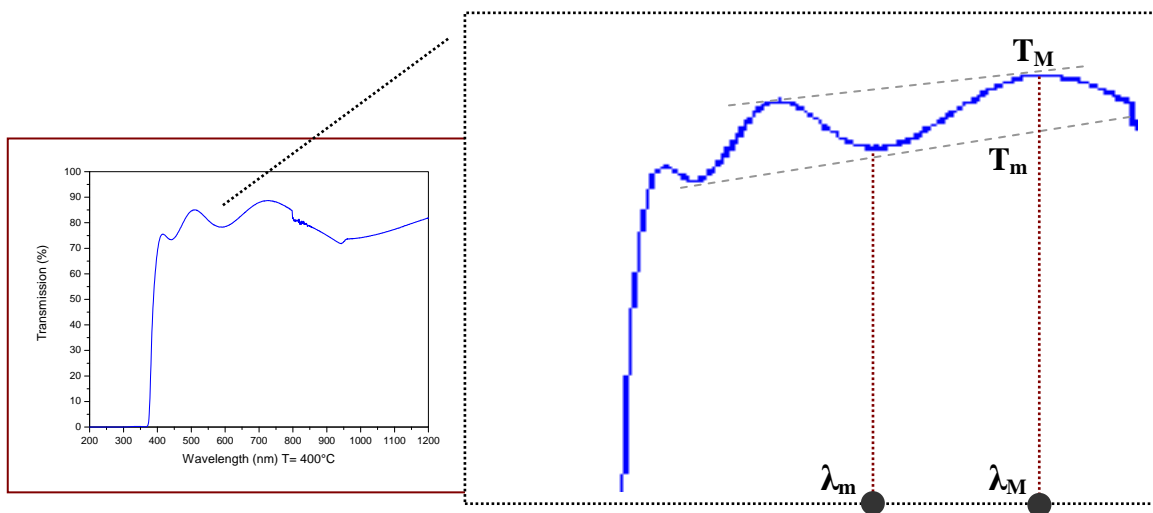
$n$  : l'indice de réfraction de la couche.

$T_M$  : la transmittance maximale.

$T_m$  : la transmittance minimale.

$S$ : l'indice de réfraction du substrat.

Nous avons utilisé, dans notre travail, un substrat en verre qui a un indice de réfraction  $S=1.54$



**Fig III.18:** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

### III.7.2.3. Détermination des coefficients d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer [40] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.9})$$

Ou:

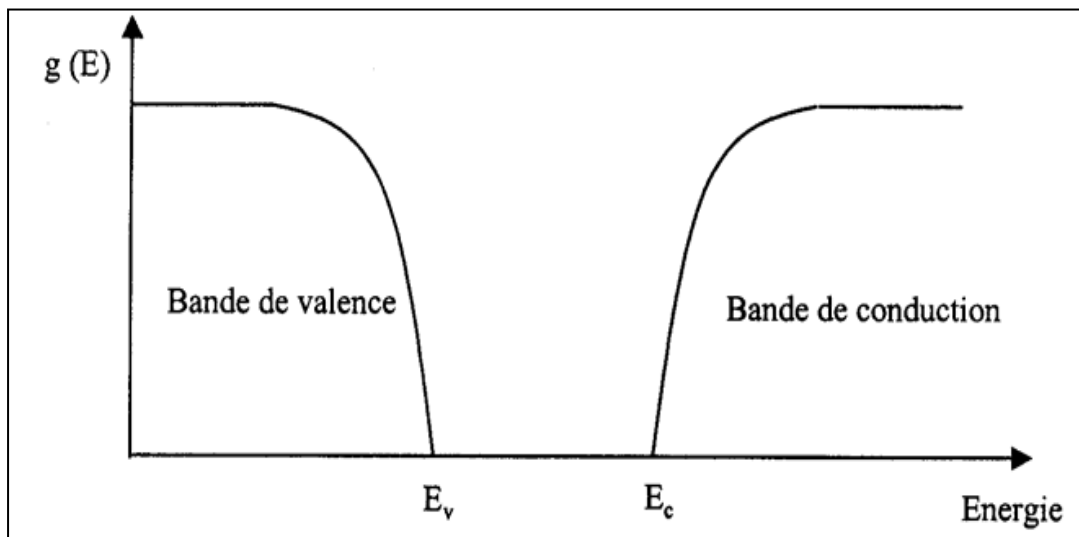
$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{III.10})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée(%).

### III.7.2.4. Détermination de la largeur de la bande interdite:

Dans le cas de matériaux cristallins, l'énergie séparant la bande de la valence de la bande de conduction est parfaitement définie par  $E_v$  et  $E_c$ . L'énergie  $E_c - E_v$  correspond à l'énergie de la bande interdite.



**Fig. III.19:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes pour un Semi-conducteur cristallin.

Le gap optique peut être exprimé par la relation suivante [54.55] :

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

A: est une constante,

$E_g$ : est le gap optique exprimé en (eV),

$h \nu$  : est l'énergie d'un photon en (eV).

La représentation graphique de  $(\alpha h \nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h \nu$  (figure III.20) (sachant que  $h \nu (\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda (\text{eV})}$ ), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique  $E_g$ .

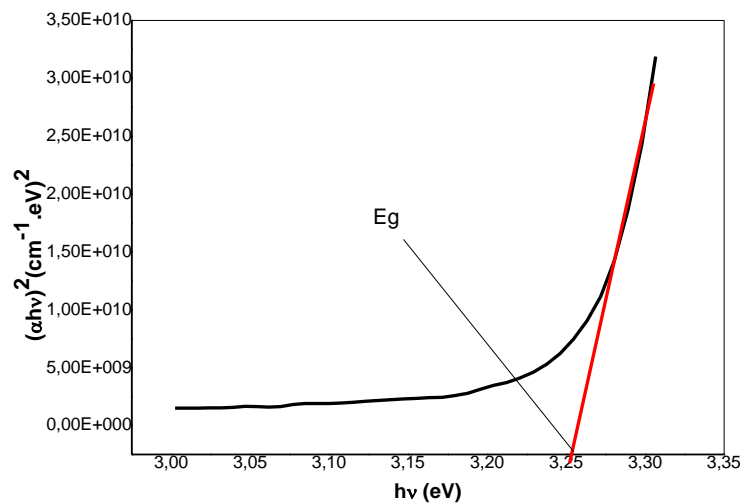
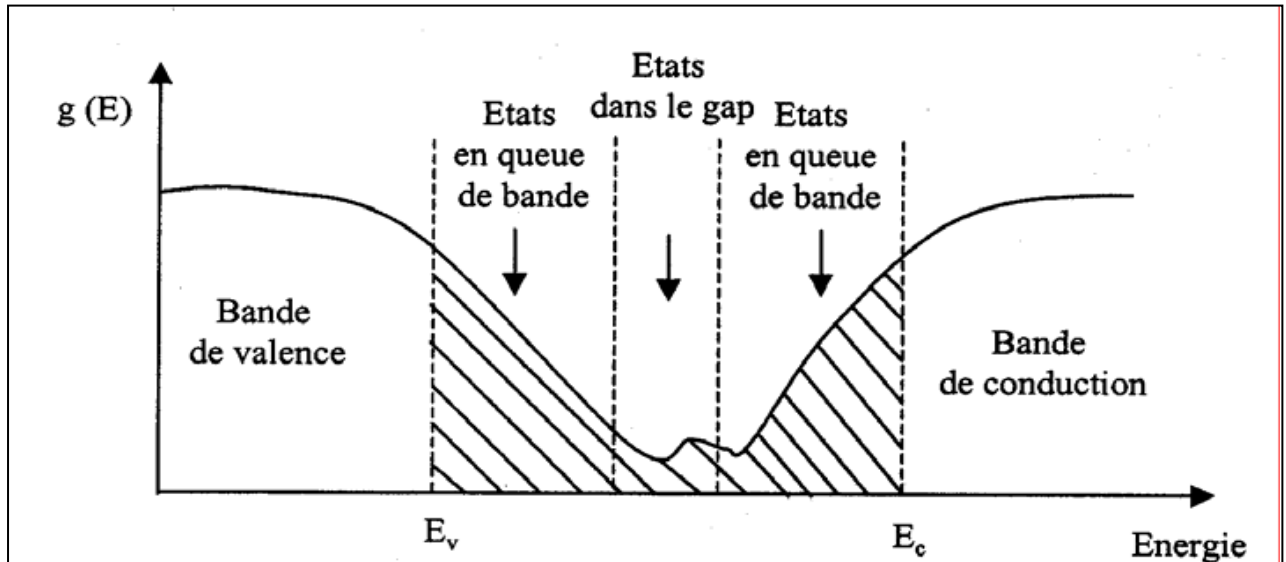


Fig. III.20: détermination du gap d'énergie

### III.7.2.5. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre (région d'Urbach) ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure III.21).



**Fig.III.21:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes Empiétème des queues dans les bandes [56].

Le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante (la loi d'Urbach) [57.46]:

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

En traçant  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut accéder la valeur de  $(E_{00})$ .

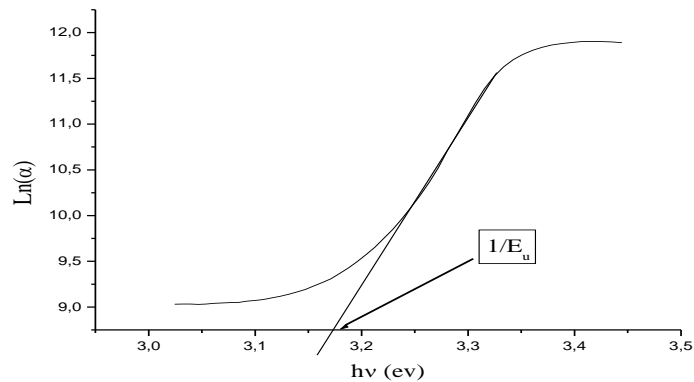
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.13})$$

$\alpha_0$  : est constant

$E_u$  : l'énergie d'urbach

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder la valeur de  $E_u$ .





**Fig.III.22:** Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnO

### III.7.3. Mesure des propriétés électriques:

Pour calculer la résistivité de nos couches nous avons utilisé la méthode de deux pointes, cette méthode est basée sur la loi d'Ohm. On a appliqué des différents potentiels à nos couches de ZnO et puis on a mesuré le courant électrique qui les traverse.

#### III.7.3.1. La technique de deux pointes :

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles 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 DC (**Edwards sputter coater S 150B à l'université de constantine**) deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 2mm (figure III.23). Une tension variable (V) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un **KEITHLEY 617** qui permet de mesurer des faibles courants.

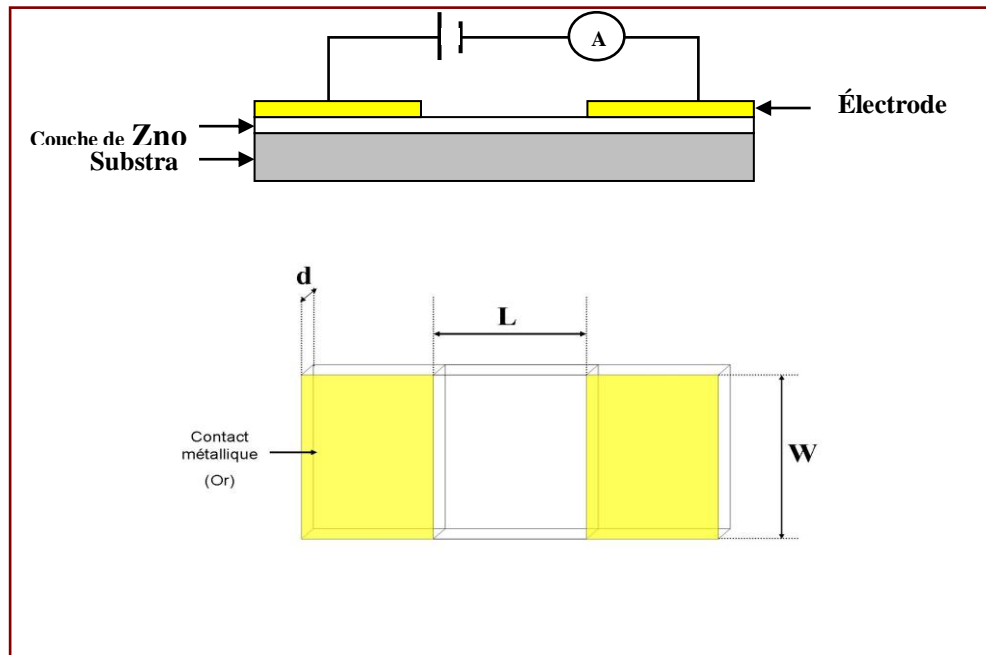
La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$\boxed{V = R.I} \quad (\text{III.14})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I : c'est le courant qui passe entre les points.

R : la résistance de la couche.



**Fig. III.23:** Schéma électrique du système deux points [44].

### III.7.3.2. 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 micro-ampèremètre qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de notre couche à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) (figure III.24). Le calcul de la conductivité électrique [58].

$$\sigma = \left( \frac{L}{S} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.15})$$

Avec:  $S = W.d$ .

$\sigma$  : La conductivité électrique.

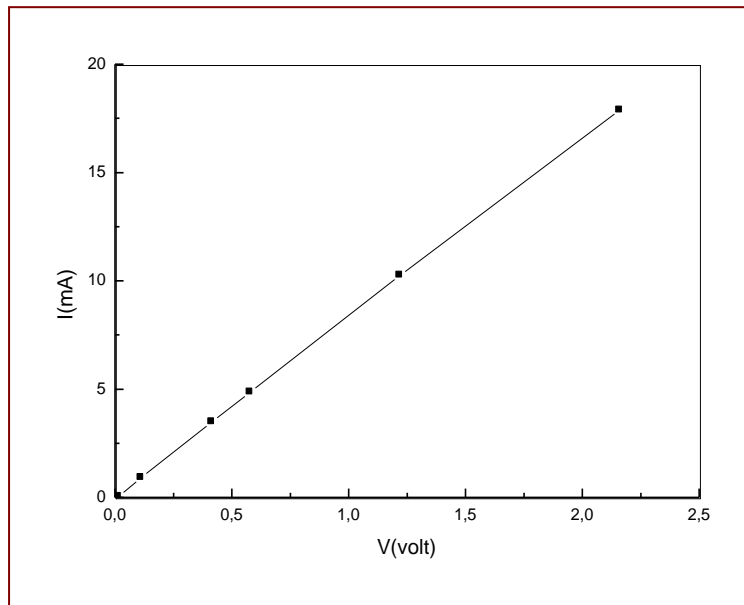
R : la résistance électrique.

W: la hauteur de l'électrode.

d : l'épaisseur du film.

L: distance entre les deux électrodes.

S: la section du conducteur.



**Fig. III.24:** Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

## *Chapitre IV:*

*L'effet de la concentration de  
l'indium sur les propriétés d'oxyde de  
zinc*

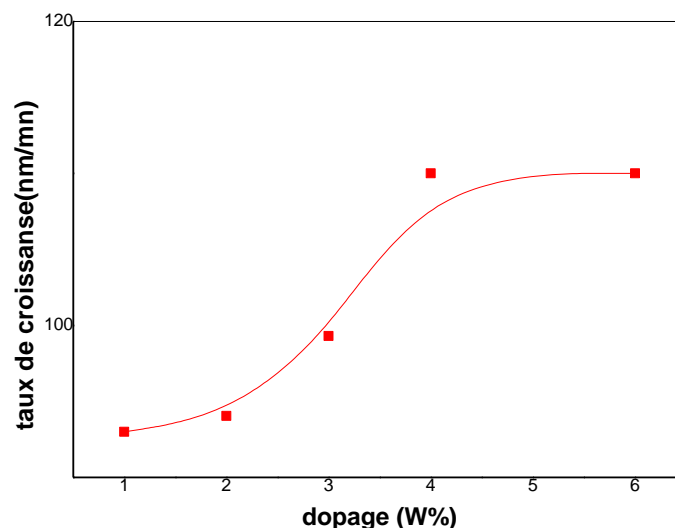
## **Introduction**

Dans ce chapitre, on présente les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de spray ultrasonique sur un substrat de verre. On va discuter, les résultats expérimentaux de l'influence du dopage par l'indium sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes ; Le microscope électronique à balayage (MBE) Pour l'étude de la morphologie, et la microanalyse EDS pour déterminer la composition chimique; La transmission optique dans l'UV-visible-NIR pour la détermination des propriétés optiques fondamentales: le gap optique, l'indice de réfraction et l'énergie d'urbakh ; et Enfin, la technique des deux pointes pour la conductivité électrique.

### **IV.1. vitesse de croissance des films :**

La figure (IV.1) présente, la variation du taux de croissance en fonction du pourcentage de nitrate d'indium.



**Fig. IV .1:** Taux de croissance des films de ZnO dopés par nitrate d'indium

Comme on peut le voir sur cette figure, la vitesse de croissance passe de 93 à 110nm/mn lorsque la concentration du dopant est augmentée dans la gamme (1%–4 %) puis il y a une saturation. On peut expliquer ces résultats par l'augmentation du nombre des atomes d'indium,

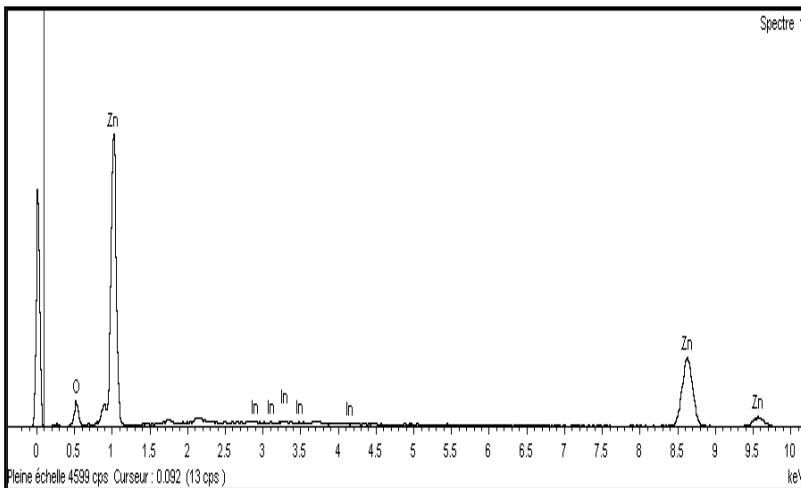
# Chapitre IV *L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés d'oxyde de zinc*

et peut être due à la cinétique des réactions chimiques entre la solution et la surface de substrat (l'activation de la réaction sur la surface des espèces qui contribuent à la formation du film) [4,59].

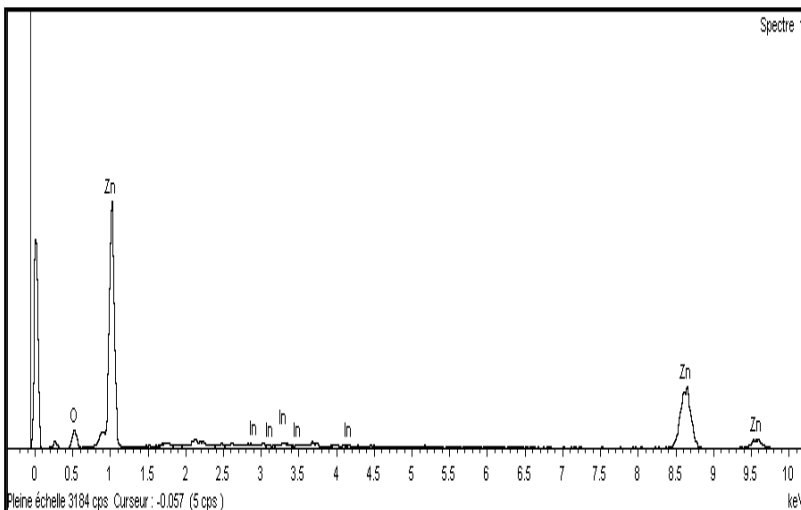
## IV.2. Caractérisation EDS:

L'analyse EDS a été utilisée pour vérifier la composition chimique des couches déposées avec différentes concentrations d'indium et pour mesurer la quantité d'indium présente dans les couches.

Sur la figure Fig. (IV.2) on présente les spectres EDS pour deux films déposés avec 1% et 3% d'indium. On remarque à partir de ces spectres que nos films se composent des pics caractéristiques du Zinc, d'oxygène et d'indium. Les concentrations obtenues pour les deux films présentées par exemple sont: (59.81 at.% de Zn; 39.89 at.% d'O; 0.32 at.% d'In) et (60.09 at.% de Zn; 52.04 at.% d'O; 0.63 at.% d'In).



| 1%      |        |            |
|---------|--------|------------|
| Elément | %Masse | % Atomique |
| O K     | 13.92  | 39.87      |
| Zn K    | 85.29  | 59.81      |
| In L    | 0.79   | 0.32       |



| 3%      |        |            |
|---------|--------|------------|
| Elément | %Masse | % Atomique |
| O K     | 13.57  | 39.28      |
| Zn K    | 84.85  | 60.09      |
| In L    | 1.57   | 0.63       |

**Fig. IV.2:** Spectres EDS des couches de ZnO dopées par nitrate d'indium.

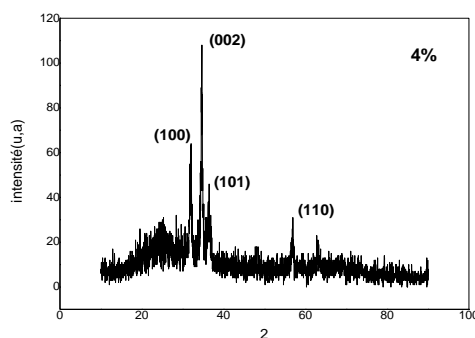
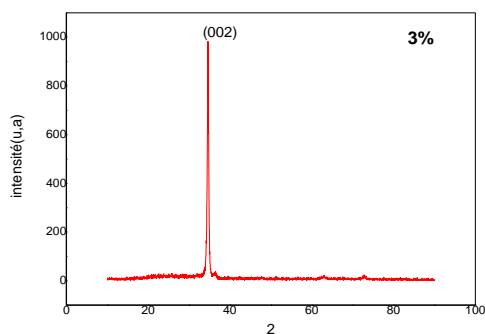
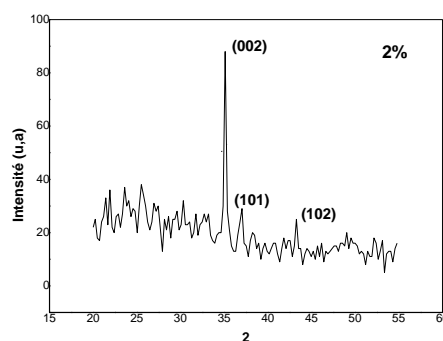
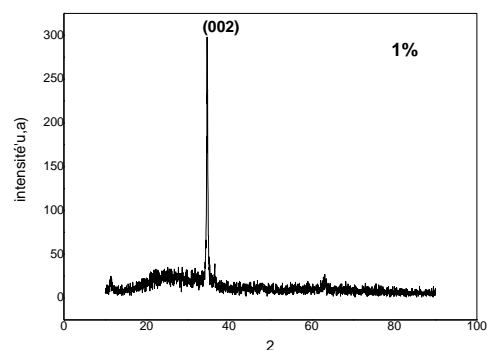
### IV.3. Propriétés structurales et morphologiques

#### IV.3.1. Structures et orientations

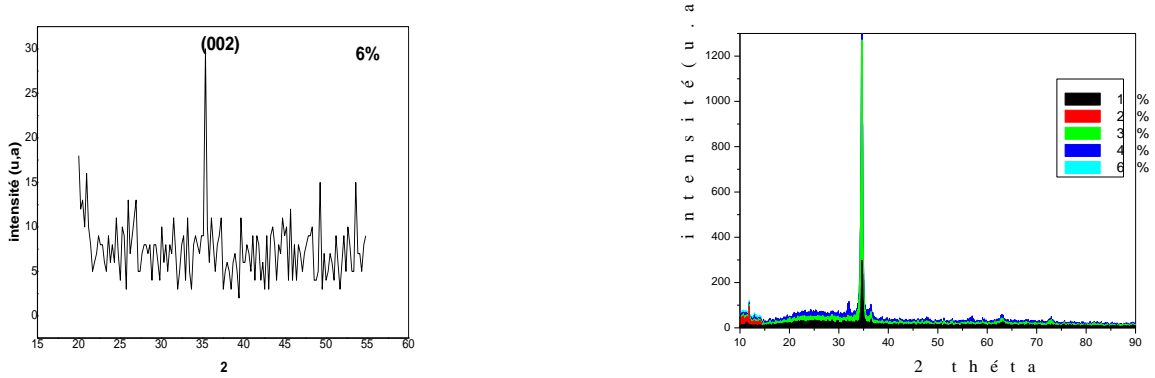
Sur la figure (IV, 3), nous avons rapporté les spectres de diffractions des rayons X du ZnO pour différent pourcentages de dopage (nitrate l'indium).

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO. Ces spectres montrent que nos échantillons sont polycristallins avec des différentes orientations.

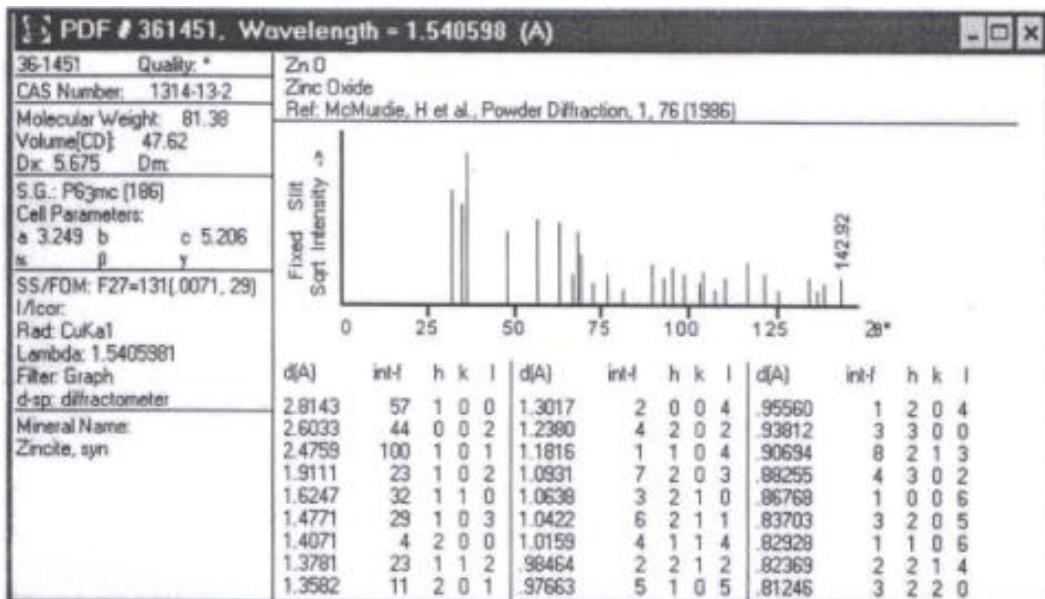
Nous avons comparé nos spectres avec un fiche ASTM (American society for testing and materials) de ZnO, ce fiche est présenté dans la figure (IV .3).



Chapitre IV *L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés d'oxyde de zinc*



**Fig. IV.3 :** Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées par nitrate d'indium



**Fig. IV.4:** fichier ASTM d'Oxyde de Zinc [60].

Dans l'ensemble des films, nous avons observé une orientation préférentielle (002) qui correspond à la structure de wurtzite de ZnO, est proche à un angle de 34°,61. Cette remarque est valable pour les échantillons (1%, 3%, 4%), et pour les échantillons (2%,6%), le pic relatif à l'orientation [002], observé autour de 35°. Cette orientation préférentielle signifie que l'axe cristallographique « c » est perpendiculaire au substrat, ce qui signifie une direction de croissance orthogonale [61].



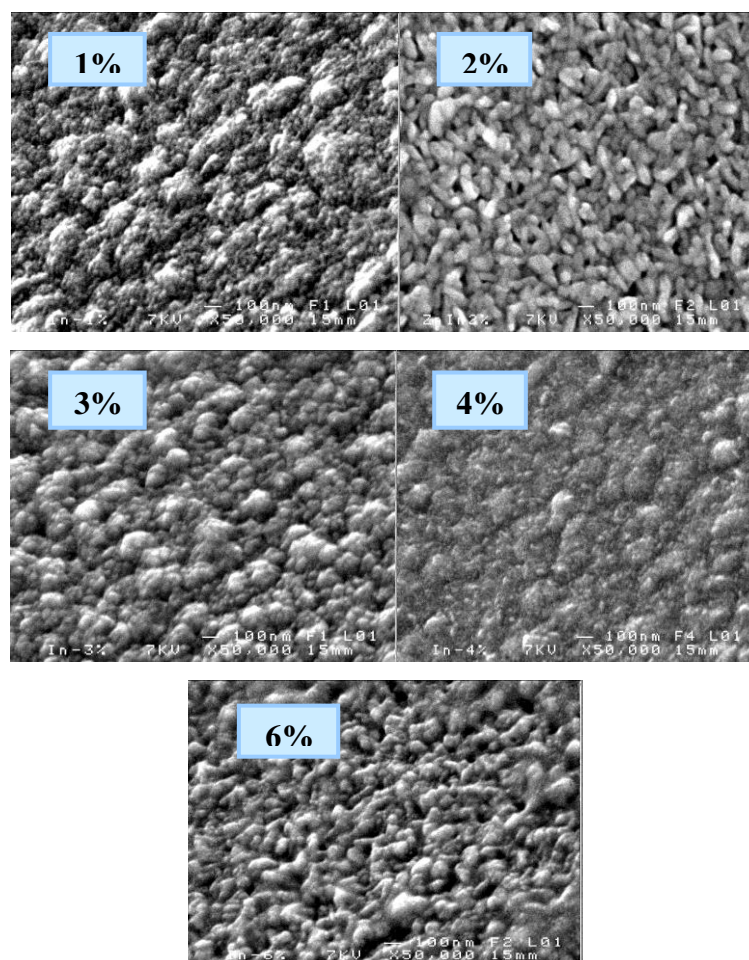
## Chapitre IV *L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés d'oxyde de zinc*

On note aussi, Un décalage de pic (002) vers la droite avec l'augmentation de la concentration du dopant (nitrate d'indium) qui signifie qu'il y a des contraintes des échantillons.

On remarque que toutes les directions observées sont plus proches a – peu –prés au fiche ASTM de ZnO[60].

### IV.3.2: Caractérisation morphologique :

Nous avons réalisé des études microstructurales 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) et présentées dans la figure (IV. 5).



**Fig. IV. 5:** Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO dopées par nitrate d'indium

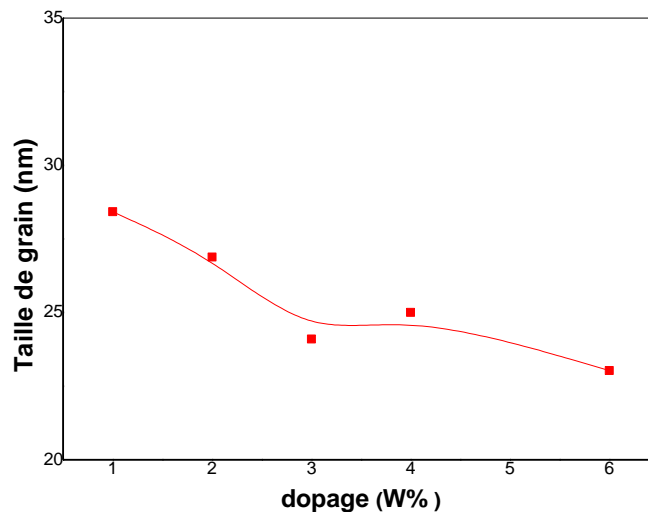
## Chapitre IV *L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés d'oxyde de zinc*

---

Des observations au MEB ont montré que la surface de ces couches de ZnO est une surface rugueuse et granulaire. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) de grains tous à fait petits et présente des microparticules.

### IV. 3.3. Taille des grains:

En se basant sur la relation de Scherrer ; nous avons calculé la taille des grains des diverses couches de ZnO, à partir de la largeur à mi hauteur des pic (002), notons que ce pic est le plus intense dans le cas des spectres des couches de ZnO. Les résultats de la variation de la taille des grains, en fonction de la concentration de nitrate d'indium sont présentés sur la figure (IV.6).



**Figure IV.6:** Evolution de la taille des grains des couches ZnO dopées par nitrate d'indium

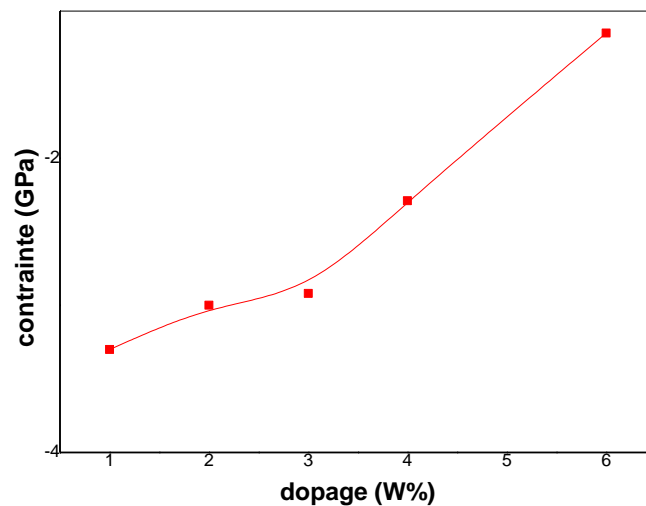
On observe que la taille des grains diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage, cette réduction peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le zinc et l'indium, est probablement causée par les atomes de Zn et In prend les positions de défauts c'est pour cela on observe cette diminution.

Les tailles des grains déduites, varient en décroissant de 28 à 23 nm. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs [62]. Ce résultat obtenu montre que les valeurs de la taille des grains dans nos films restent, relativement faibles, pour tous les échantillons, dus à l'insertion

des atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants (Indium) en position interstitielle...) [4].

#### **IV.3.4. Etude des contraintes :**

L'étude des contraintes est déterminée à partir spectres de DRX. La figure (IV, 7) suivante représente la variation des contraintes en fonction de la concentration de nitrate d'indium.



**Fig. IV.7:** Variation des contraintes internes des couches ZnO dopées par nitrate d'indium

A partir de la figure on peut noter que Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre -1.15GPa et -3.3 GPa. On observe que le contrainte diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage, ces valeurs sont liée à la taille des grains car, ces dernier apparaissent petites ce qui permet l'existence des joint de grains avec, cette existence est la raison de l'augmentation des contraintes. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

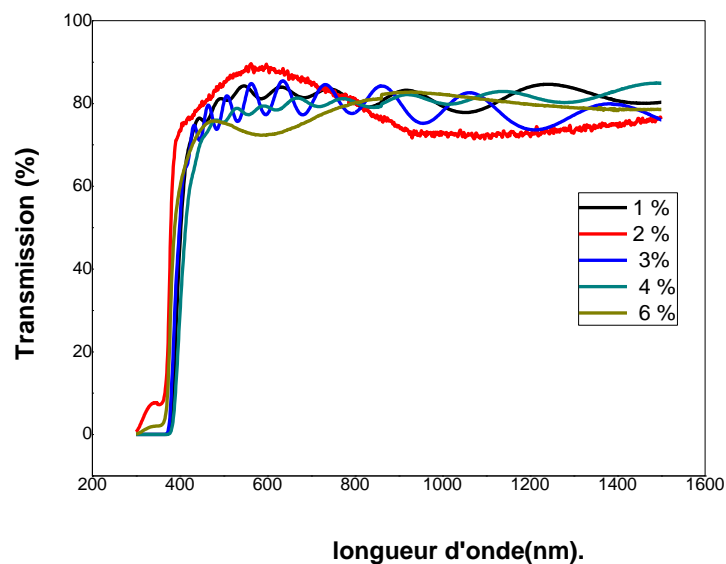
#### **IV.4. Propriétés Optiques :**

##### **IV.4.1. Transmission dans l'UV-visible-Nir**

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible-NIR. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Les mesures optiques peuvent être utilisées pour déterminer de nombreux paramètres caractérisant un matériau par exemple le gap optique, le degré de transparence d'une couche mince, le désordre et l'indice de réfraction. La figure(IV.8) présente les spectres de transmission dans la gamme 300 à 1500nm obtenus par différents films d'oxyde de zinc (ZnO) déposées sur un substrat en verre.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons, ils sont composés de deux régions:

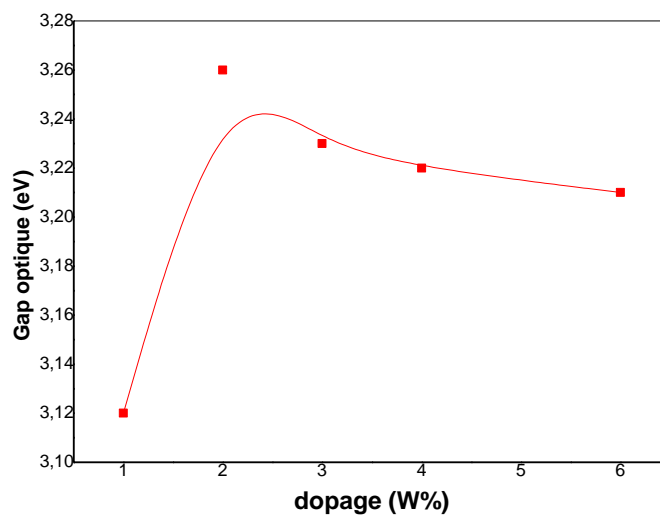
- Une région de forte transparence ( $> 400\text{nm}$ ) : la valeur de la transmission est de l'ordre de 75.9 à 90%. On remarque que la transmittance diminué avec l'augmentation de la concentration du dopant, peut être expliqué par la croissance de l'épaisseur de film (loi de beer lambert) et la croissance des défauts avec l'augmentation des atomes d'indium [63]. Dans cette région de forte transmittance, on observe des franges d'interférences qui caractérisent les films déposées par spray ultrasonique; ces franges sont dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film [64]. Cette interférence optique dans les spectres de transmittance peut être seulement observée dans les couches très homogènes qui sont comparables avec ceux obtenus par des techniques sophistiquées comme CVD, PVD...ext [65]
- ❖ Une région de forte absorption ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) : Cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (la bande de valence et la bande de conduction). La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique et le désordre.



**Figure IV.8 :** Variation de la transmittance des films de ZnO dopés par nitrate d'indium

#### IV.4.2. Gap optique:

A partir des spectres de transmission nous avons déduits les gaps des films de ZnO dopés par nitrate l'indium. La figure (IV.9) Présente la variation du gap optique en fonction de la concentration du nitrate d'indium:



**Figure IV.9 :** Variation du gap optique dans les films de ZnO dopés par nitrate d'indium

## Chapitre IV *L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés d'oxyde de zinc*

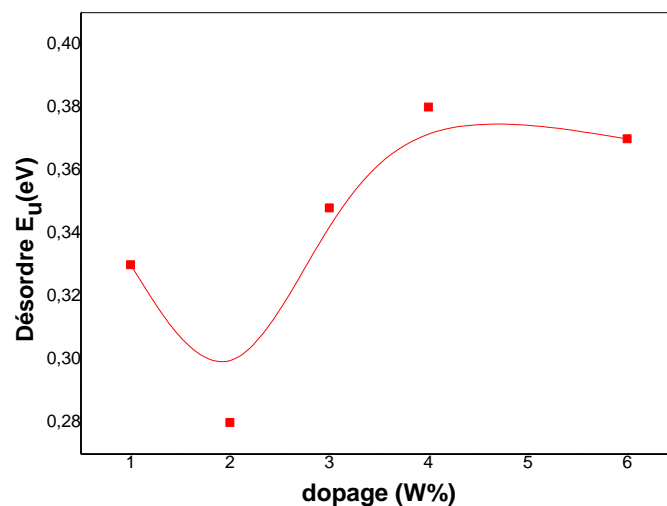
Les valeurs de gap optique dans nos couches de ZnO se situent entre 3,12 et 3,26 eV. Pour (1%.2%) on observe que le gap optique augmente avec l'augmentation de concentration du dopant. Cette augmentation, qui est due à l'augmentation du nombre des porteurs libre, est expliquée par l'efficacité du dopage par les atomes de l'indium [66]. Pour les concentrations d'indium >2% on remarque une diminution du gap optique, ce qui signifie la formation des défauts de structure (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme barrières contre le transport)

### IV.4.3. Désordre (Energie d'urbach)

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connus sous les noms de désordre.

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Cette dernière est liée au désordre par la loi d'Urbach, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent.

La figure (IV.10) montre la variation du désordre en fonction de la concentration du dopant.



**Fig .IV.10:** Variation de désordre dans les films de ZnO dopées par nitrate d'indium

## Chapitre IV *L'effet de la concentration de l'indium sur les propriétés d'oxyde de zinc*

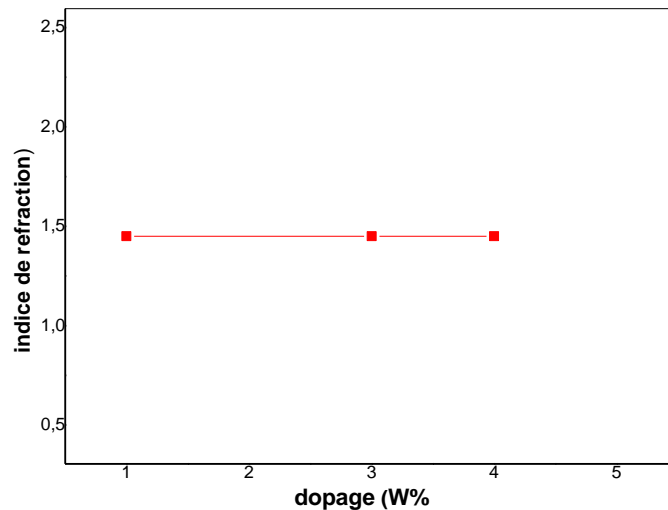
---

Comme on peut le voir, une réduction du désordre dans le pourcentage de dopage 2%, indiquant une meilleure organisation des films, suivit par une augmentation du désordre. Cette élévation du désordre pour les films, peut être due aux atomes d'indium, qui situent dans les joints de grains (l'introduction des atomes étrangers dans le réseau du ZnO).

### IV.4.4 Indice de réfraction:

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. Sur la figure (IV.11) nous avons présenté La variation d'indice de réfraction en fonction de la concentration de nitrate d'indium.

Pour les échantillons de concentration 2% et 6% nous ne pouvons pas déterminer les indices de réfraction correspondant car nous n'avons pas les franges d'interférence, et pour les autres échantillons nous avons remarqué une stabilité de l'indice de réfraction autour 1.45.

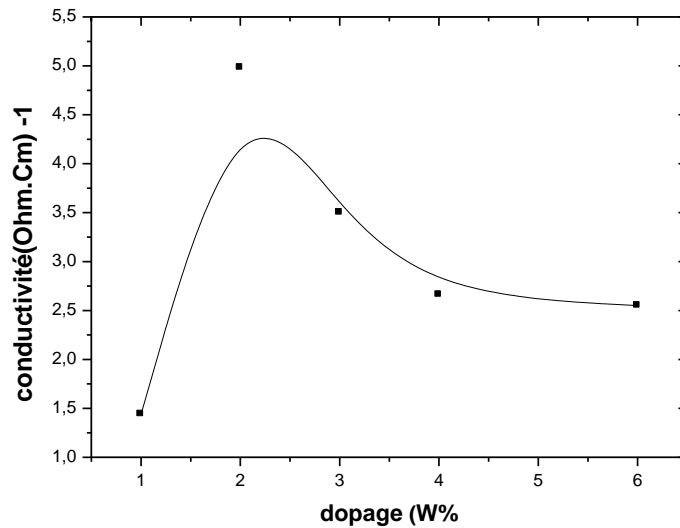


**Fig. IV.11:** la variation de l'indice de réfraction dans les films de ZnO dopées par nitrate d'indium

## IV.5. Les propriétés électriques :

### IV.5.1. Conductivité électrique :

Sur la figure (IV.12) nous avons étudié la variation de la conductivité électrique avec la concentration du nitrate l'indium.



**Figure IV.12:** La variation de la conductivité électrique de ZnO dopées par nitrate d'indium

D'après la figure (V.12). On observe que la conductivité atteinte a une maximum valeur  $(5 \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour une concentration de nitrate d'indium 2%, on peut expliquer cette croissance de la conductivité par l'augmentation des porteurs libres dans la couche, alors que l'Indium prend la position des interstitiels, c'est ce qui génère d'électrons libres, d'où l'augmentation de  $E_g$  (voir la figure( IV.9)[64 ]). On peut expliquer aussi cette augmentation à la réduction des contraintes c'est-à-dire l'agrandissement de la taille de grain (voir la figure (IV, 6 et 7).

Après la valeur précédente  $(5 \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , on remarque une diminution en fonction de concentration du dopant, car les porteurs libres diminuent, ceci est probablement dû à l'introduction de l'oxygène dans le réseau [4]. Donc on conclut que l'oxygène joue un rôle important pour la réduction de la densité des porteurs libres, et par conséquent une réduction de la conductivité.



# Conclusion générale

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de d'Oxyde de Zinc par la technique, spray ultrasonique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray ultrasonique à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant, la source de dopant ( $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ). Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés physiques des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc dopées par nitrate l'indium et on a trouvé :

- ❖ L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO dopés obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe "C" perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré que la concentration du dopant a une influence sur la taille des grains, les contraintes et décalage des pics.
- ❖ D'autre part, l'analyse par EDS est aussi montre que les couche obtenus ce sont des couches de ZnO dopé par l'indium.
- ❖ La caractérisation morphologique par la microscopie électrique a balayage, montre que les filme sont de la même morphologie, elles sont rugueuses, la surface est granulaire.
- ❖ La caractérisation optique montre que nos couches ont une forte transmittance, qui varie entre 75à 90%. A partir des spectres transmittance, nous avons déduis le gap optique des films (les valeurs obtenues varient de 3.12 à 3.26 eV), les valeurs du désordre sont situées entre 0.33- 0.38 eV et L'indice de réfraction est presque constant.

- ❖ Pour l'étude électrique nous avons utilisé la méthode de deux pointes, et après l'étude expérimentale nous avons trouvé que la conductivité électrique variée entre 1.49 à 5 ( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup>. Le dopage du ZnO par l'indium, permet d'augmenter la conductivité de ces films jusqu'à des valeurs de 5( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup>.

A partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que la concentration du dopage par le nitrate d'indium optimale est autour 3% pour les applications optiques et électriques.

# Références

- [1] M. Mostafa, « Dépôt et caractérisation de couche minces de ZnO par spray pyrolysis, mémoire de magister », Université de Biskra, (2005).
- [2] Z. Sofiani, « Contributions a l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces a base de ZnO », thèse de doctorat, Université d'Angers – Université d'Ibn Tofail (2007).
- [3] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kernm, thin Solid Films 89 (1975) 155.
- [4] A. Hafdallah, « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, mémoire de magister », Université de Constantine, (2007).
- [5] F. Arnaud, « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », thèse de doctorat, Université de caen, (2006).
- [6] S. Shenlei, « Exciton related optical properties of ZnO », thèse de doctorat, University of Hong Kong (2006).
- [7] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kernm, thin Solid Films 89 (1975) 155.
- [8] K. Aurangzeb, « Synthesis characterization and luminescence properties of zinc oxide nanostructures », Ph .D, Ohio University, (2006) 135.
- [9] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate ». Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [10] B.J. Lonkhande, P.s. Patil, M.D. Uplane; Materials letters **57**(2002)573-579.
- [11] C.H. Lee, L.Y. Lin, Appl. Surf. Sci. **92** (1996) 163.
- [12] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc, 49 (1927) 765.
- [13] S. Abed, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces D'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », mémoire de magister, Université de Constantine (2005).
- [14] R. D. Shannon, Acta Crystallogr, A32 (1974) 751.
- [15] R.W. Boyd, Nonlinear Optics, Second Edition, Academic press, New York, (2003)
- [16] D. Ouarda, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparé par Spray Ultrasonique », mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).

- [17] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [18] U. Alver, T. Kılinc, E. Bacaksız, S. Nezir, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 227–230.
- [19] S. Major, A. Banerjee, et K.L. Chopra, *Thin Solid Films* 125 (1985) 179.
- [20] S. Major, A. Banerjee, et K.L. Chopra et K. Nagpal. C, *thin Solid Films* 143 (1986) 19
- [21] A. Dutta, S. Basu, *Mater. Chem. Phys.* 34 (1993) 41.
- [22] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [23] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [24] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol*, 35 (2000) 1193
- [25] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech*, 70 (1997) 2230.
- [26] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 820.
- [27] A.S. Peral, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [28] K. Mukae, *Cerami bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [29] S. Liebus, thèse de doctorat, université Bernard - Lyon 1, (2000).
- [30] P. Jenouvrier, Relation entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003)
- [31] S. Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [32] T. Ait Ahcene, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc diffusion de l'argent et manganèse », mémoire de magister, Université de Constantine, (1992).
- [33] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge lumineuse utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H ». Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [34] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [35] L.A. Goodman, *RCA Rev.* 1974; 35: 613.
- [36] S. Zhao, P. Wei, S. Chen, *Sensors and Actuators B* 62 (2000) 117- 120.
- [37] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films*. 102-105 (1983).
- [38] H. J. Michel, H. Leiste, K. D. Schieel-baiim, J. Halbritler. *Appl. Surf. Sci.* (1998), 126-157.
- [39] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches Minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006).
- [40] J. L. Van Heerden, R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72-77

- [41] F. Ynineb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [42] C.Pierre, « Introduction aux procédés sol- gel », Editions Septima, Paris (1992)
- [43]M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse ultrasonique », thèse de magister, université de Biskra, (2010).
- [44] F. Bouaichi, « Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse ultrasonique », mémoire de magister, université de Biskra, (2010).
- [45] D.Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO semiconducteurs organiques », Thèse doctorat, L'école Centrale de Lyon, (2003).
- [46]A.Bougrine, A.El Hichou,M. Addou, J.Ebothé, A.Kachouna, M.Troyon,Material chemistry and Physics .80(2003),438-445.
- [47] H. Bendjedidi, « Elaboration et caractérisations optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> par spray ultrasonique », mémoire de master, Université de Biskra, (2010).
- [48] T.Steiner, «Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications», Artech houst, Boston- London, (2004).
- [49] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, «Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis», Journal of Crystal Growth, 306(2) (2007)303-310.
- [50] A. Al-Ahrnadi, «Fabrication and characterization of ZnO film by spray pyrolysis and ZnO polycrystalline sintered pellets doped with rear earth ions», mémoire de master, College of Engineering and Technology Ohio University, (2003).
- [51] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément ,Thin Solid Films 515 (2007) 8553–8557
- [52]Y.Huang,G.Li,J.Feng,Q.Zhang,Thin Solid Films 518(2010) 1892-1896.
- [53]www.wikipdia.com.
- [54] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais, J. Ben Brahim, Sensors and Actuators A 134 (2007) 447–451
- [55] P.M. Devshette, N.G. Deshpande, G.K. Bichile, Journal of Alloys and Compounds xxx (2007)
- [56] F.Ynineb, « Contribution a l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », mémoire de magister, Université de Constantine, 2010.
- [57] A. Mosbaha, S. Abeda, N. Bouhssira , M.S. Aida , E. Tomasella, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 144–149

- [58] O.Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », mémoire de magister, Université Constantine, 2010.
- [59] B. Lilia, «Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique ». Mémoire magister, Université de Constantine (2006).
- [60]Mcmurdie ,H et al., Powder diffraction,1,76(1986).
- [61] Y. Caglar, M. Caglara, S. Ilican , F. Yakuphanoglu, Y. Caglar, Physica B 392 (2007) 99–103
- [62] A. Ashour , M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Applied Surface Science 252 (2006) 7844–7848
- [63] ع.عطاف, ترسيب و تشخيص شرائح نيتريد السيليسيوم الامتبلور المحضرة بطريقة الرش المهبطي, جامعة محمد خيضر بسكرة, 2005.
- [64] S.Rahmane, «Elaboration et caractirisation des couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron», Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2008).
- [65]T.Serin,N.S.Karadeniz,H.Sar,n.Tugluglu,O.Pakma,Journal of Non- Crystalline Solids 352(2006) 209-251.
- [66] P.M. Devshette, N.G. Deshpandeb, G.K. Bichile, Journal of Alloys and Compounds, 463 (2008) 576–580.

## دراسة تأثير التطعيم على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش فوق صوتي

### ملخص:

- في هذا العمل، قمنا بدراسة نمو الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك التي حضرت بطريقة الرش فوق الصوتي على صفائح من الزجاج تحت درجة الحرارة  $400^{\circ}\text{C}$ ، والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية وذلك لغاية تحسين نوعية هذه الطبقات الشفافة الناقلة (TCO). لذلك استعملنا  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  كمصدر، بحيث نغير نسبة التطعيم من 1 إلى 6%. ثم شخصت هذه الشرائح بعدة تقنيات: البنيوية، الضوئية والكهربائية.
- ❖ الخصائص الضوئية لهذه الشرائح فقد حقت بمطيافية UV-Vis في المجال (200-1500 nm) حيث سمحت لنا بتحديد السمك والعصابة الممنوعة لهذه الشرائح و بينت انه يمكن الحصول على شرائح ذات شفافية عالية متوسطها حوالي 90% في المجال المرئي.
  - ❖ انعراج الأشعة السينية يسمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية من خلال اطياف الاشعة قمنا بحساب حجم الحبيبات و الاجهادات المكونة في هذه الشرائح.
  - ❖ دراسات الخصائص الكهربائية مكنتنا من حساب الناقلية الكهربائية و كانت أفضلهم  $5(\Omega\text{cm})^{-1}$ .

**الكلمات الدالة:** اكسيد الزنك, الشرائح الرقيقة, الرش الصوتي

### Résumé

Dans ce travail la croissance des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre a température  $400^{\circ}\text{C}$ . Notre intérêt consiste à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. Pour cela, nous avons utilisé la source de dopant  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . A chaque fois, le taux de dopage a été varié de 1 à 6% en poids. Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux.

- ❖ La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'un spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 1500 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films.
- ❖ Les spectres de diffraction des RX montrent que les films déposés avec différents pourcentages du dopage sont fortement texturés et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002).
- ❖ Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes qui permettent de déduire la conductivité  $5(\Omega\text{cm})^{-1}$ .

**Mots Clés :** ZnO, Couche Mince, Spray ultrasonique.

### Abstract:

In the present work and in the order to obtain conducting transparent layers, ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique on glass substrates than  $400^{\circ}\text{C}$ . Our interest is on the investigation of the doping level influence on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films.

One has used one dopant source;  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . We varied the rate of doping of 1 to 6% wt in the starting solution.

- ❖ The optical characterization of deposited films was carried out using UV-Visspectrometry in the spectral range 200-1500 nm. The analysis the transmittance spectra allows us to deduce the films thicknesses and optical band gaps.
- ❖ X-ray diffraction patterns confirm that films are nanocrystalline and exhibit the (0 0 2) direction as a preferred orientation.
- ❖ The electrical conductivity were calculated from transport measurement in a two probes coplanar structure  $5(\Omega\text{cm})^{-1}$ .

**Key Words:** ZnO, thin films, ultrasonic spray.

