



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des matériaux
Réf. :

Présenté et soutenu par :
Narimane Mancer

Le : -6-2024

Influence du co-dopage sur les propriétés des couches minces à base de ZnO

Jury :

Dr.	Hamani Nadjette	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Examineur
Dr.	Ben Naceur Kheira	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Dr.	Haif Khaif Ouanassa	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Président

Année universitaire : 2023\2024

REMERCIEMENT

Tout d'abord je tiens remercier mon dieu qui ma donner la

Volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements

envers ma encadreuse Pr. Bennaceur Kheira, professeur à

L'Université de Mohamed Khider Biskra, pour sa exigence de

Clarté et de rigueuse qui m'a beaucoup apporté.

Ma gratitude va tout autant aux membres du jury(Hamani Nadjette

et Haïf Khaïf Ouanassa) pour m'avoir Fait l'hoeur d'examiner ce mémoire.

Qu'ils trouvent ici

L'expression de mon profond respect.

MANCER NARIMANE

DEDICACES

J'ai toujours pensé faire ou` offrir quelque chose à mes parents pour tout ce qu'ils ont consenti comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà l'occasion est venue.

A ceux qui m'ont donné, la vie, symbole de beaté, et de fierté, de sagesse et de patience. A mes chers parents.

Merci pour votre aidée et merci pour votre patience qui me poussée vers la sucées vous être toujours le plus important dans ma vie .

A Ma sœur Salsabile . A mon frère Djihad. A ma grande famille.

A nos chers amis.

A toutes ces personnes j'adresse mes sentiments le plus chaleureux.

NARIMANE MANCER

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux	iv
Introduction générale.....	v

Chapitre I: Etude Bibliographique Sur L'oxyde De Zinc

Introduction	1
I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	1
I. 1.1 Les propriétés des oxydes transparents conducteurs TCO.....	1
I. 1.1.1 Les propriétés électriques des TCO.....	1
I.1.1.2 Les propriétés optiques des TCO	2
I. 1.2 . Oxyde de zinc	3
I. 1.2 .1. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	3
I. 1.2 .1. Propriétés structurales.....	4
I. 1.2 .2. Propriétés optiques	6
Absorption et indice de réfraction	6
I. 1.2 .3. Propriétés électriques	6
I. 1.2.4 . Propriétés électronique	7
I. 1.2 .2. Les applications du ZnO.....	8
Références bibliographiques.....	11

Chapitre II : Méthodes de dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO

II.1. Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO.....	13
II.1 .1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	13
II .1.1.1. Evaporation.....	13
II .1.1.2. Pulvérisation cathodique	14
II .1.1.3. Ablation laser	16
II.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	17
II.1.2.1. sol Gel	17

II. 1.2.2. Dépôt par voie chimique (CVD).....	18
II .1.2.3. Spray pyrolyse	19
II.2. Les Méthodes des caractérisations	20
II.2.1. Caractérisations structurales	20
II.2.1.1. Diffraction de rayons X	20
II.2.2. Caractérisation optique	25
II.2.3. Caractérisations électriques	31
II.2.3.1. Méthode de quatre points.....	31
II.2.4. Caractérisation morphologique.....	32
La microscopie électronique à balayage.....	32
La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)	34
Références bibliographiques	36

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1. Elaboration des couches minces de ZnO (Al ,Br)	38
III.1.1. Conditions expérimentales avant déposition	38
II.1.1.1. Nettoyage des substrats	38
III.1.1.2. Préparation des solutions	38
III.1.2. Montage expérimental utilisé.....	40
III.2. Caractérisation des couches minces ZnO:(Al, Br)	41
III.2.1. Caractérisation structurale	41
III.2.1.1. La diffraction des rayons X	41
III.2.1.2. Taille des cristallites	45
III.2.2. Propriétés morphologique	45
III.2.2.1. L'épaisseur	47
III.2.3. Caractérisation optique	48
III.2.3.1. Transmittance	48
• Gap optique et désordre.....	49
III. 2.4. Propriétés électriques	51
Références bibliographiques	54
Conclusion générale	56
Résumé	58

Liste des Figures :

Figure I.1. Représentation typique du spectre de transmission d'un TCO	2
Figure I.2. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b): et provenant de synthèse hydrothermale (c)	3
Figure I.3. Structure cristalline de ZnO : (a) type B1 (Rocksalt), (b) type B3 (Zinc-blende), (c) type B4 (Würtzite).....	4
Figure I.4. Présentation schématique de La structure cristallographique würtzite. (B) Structure de la blende de zinc.....	5
Figure I.5. Structure de la bande de ZnO	7
Figure I.6. Schéma d'capteurs de gaz	9
Figure I.7. Schéma d'cellules solaires.....	9
Figure I.8. Schéma de diodes électroluminescentes	10
Figure II.1. Représente les différentes techniques de dépôt de couches minces.....	13
Figure II.2. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un Faisceau d'électrons.....	14
Figure II.3. Schéma de la méthode « pulvérisation cathodique »	15
Figure II.4. Quelques types de cibles utilisées en pulvérisation cathodique	15
Figure II.5. Bâti de pulvérisation cathodique en continue.....	15
Figure II.6. Principe du dépôt de couches minces par ablation laser	17
Figure II.7. Sol-gel	18
Figure II.8. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD réaction à parois chaudes	19
Figure II.9. Schéma de la disposition expérimental du technique spray pyrolyse	20
Figure II.10. Équipement de diffraction des rayons X.....	21
Figure II.11(a) Principe de la loi de Bragg. (b)Représentation du diffractogramme basé sur la loi de Bragg	22
Figure II.12. Diffractomètre Rigaku MiniFlex600.....	23
Figure II.13. Schéma de la structure hexagonale du ZnO	23

Figure II.14. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	24
Figure II.15. Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible	26
Figure II.16. Un spectre de transmission d'une couche mince de ZnO	27
Figure II.17. Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible	28
Figure II.18. Calcul du gap optique par la méthode de dérivée	29
Figure II.19. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes Empiètements des queues dans les bandes	31
Figure II.20. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	31
Figure II.21. Schéma de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes	32
Figure II.22. L'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface.....	33
Figure II.23. Schéma microscopie électronique à balayage d'université Mohammed kheider biskra	34
Figure II.24. Le système EDS qui est associé au Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV	35
Figure III.1. L'acétate de zinc	39
Figure III.2. Le nitrate d'Aluminium Nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	39
Figure III.3. Brome de potassium (KBr)	40
Figure III.4. Schéma du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pneumatique	41
Figure III.5. Diagrammes DRX obtenus à partir de couches minces d'AZO avec différents niveaux de dopage Br	42
Figure III.6. JCPDS NO. 36-1451.....	43
Figure III.7. Taille des cristallites et Dislocation en fonction de dopage.....	45
Figure III.8. Topographie de surface et spectres EDS des couches minces de: (a) ZnO dopé Al, (b) ZnO co-dopé au (Al, 3Br).....	46
Figure III.9. L'épaisseur en fonction de dopage	47
Figure III.10. Spectres de transmittance des couches préparées AZO à différentes concentrations du dopant (Br%).....	48

Figure III.11. La courbe de (dT/dE) en fonction de l'énergie	49
Figure III.12. La variation de gap optique en fonction de la concentration de brome	50
Figure III.13. Variation du gap optique et du désordre en fonction de la concentration de brome.....	50
Figure III.14. la variation de la résistivité et du facteur de mérite du ZnO : Al et ZnO: (Al,Br) en fonction du taux de dopage.....	52

Liste des Tableaux :

Tableau(I.1) : Récapitulatif des Caractéristiques de la structure cristalline de ZnO.....	5
Tableau(III.1) : Les éléments de montage	41
Tableau(III.2) : Les résultats de DRX	44
Tableau(III.3) : Les valeurs d'énergie de gap et d'urbach en fonction de la concentration de dopage	51
Tableau(III.4) : Transmittance, Résistivité, Résistance carrée et facteur de mérite en fonction de la concentration de dopage	52

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1].

L'oxyde de zinc est une inspiration pour les chercheurs car les sources de zincs utilisés pour déposer des couches minces sont abondamment disponibles, avec une grande diversité et à un prix raisonnable, dont certains peuvent être préparés de manière simple. Au niveau industriel, l'oxyde de zinc est un matériau très attrayant pour différentes applications, en tant que matériau transparent conducteur dans les capteurs et les dispositifs électroniques légers avec large bande interdite.

Selon diverses méthodes de dépôt, il est possible de fabriquer des couches minces d'oxyde de zinc présentant des caractéristiques variées en utilisant la technologie de dégradation thermique par spray pneumatique [2-5]. L'objectif est d'obtenir des couches minces de haute qualité et à forte croissance. Cette méthode est une alternative simple qui peut être faite localement en utilisant des méthodes d'imitation peu coûteuses [6].

Dans cette étude, nous avons fabriqué des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO co-dopées) en utilisant la technique de spray pyrolyse. La caractérisation des couches obtenues nous a permis d'analyser l'impact des dopants (aluminium et brome) sur leurs propriétés structurales, optiques, et électriques.

- Ce travail est divisé en trois chapitres principaux :

- ❖ **Chapitre I** : Assure les définitions générales et les concepts sur les oxydes transparents conducteurs et leurs propriétés électriques et optiques les plus importantes. Il comprend également une étude sur l'oxyde de zinc, qui est le sujet de notre recherche, où ses propriétés structurales, électriques et optiques ont été identifiées, et enfin quelques applications possibles de l'oxyde de zinc.
- ❖ **Chapitre II**: Dans ce chapitre, nous explorons les définitions et les concepts des méthodes d'élaboration et des techniques de caractérisation utilisées pour la déposition des couches minces.
- ❖ **Chapitre III**: Ce chapitre concerne le travail expérimental effectué au Laboratoire de Physique et d'Applications des Couches Minces de l'Université de Biskra, il comprend les caractéristiques du dispositif utilisé pour le dépôt, la façon dont le substrat a été

sélectionné et nettoyé ainsi que les conditions expérimentales adoptées. Enfin, le chapitre passe en revue les différents résultats obtenus, les compare avec les travaux antérieurs et tente de trouver des explications à ces résultats.

- ❖ **Une conclusion générale** : Ce travail se termine par un examen des principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques de l'introduction générale

[1] A Allag. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2018.

[2] N Kouidri. Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2019.

[3] L Filipovic. S Selberherr . C Giorgio., E Brunet. Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. Thèse de Doctorat. Microelectronic Engineering. 2014. 117: 57-66.

[4] B Lakhdar. The effect of bromine doping rate on the properties of ZnO thin films. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2023.

[5] M Nerizig, O Kabot. L'effet de la température du recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO:Al déposées par spray pneumatique. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra. 2022.

[6] ب زوبيري دراسة خصائص الشرائح لرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من مصادر مختلفة لزنك. مذكرة ماستر. جامعة محمد خيضر بسكرة . 2021.

Chapitre I :

Etude

bibliographique sur

l'oxyde de Zinc

I.1 . Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Les oxydes transparents conducteurs(TCO) sont des substances qui contiennent de l'oxygène et un autre élément. Ils sont des matériaux qui combinent une grande transparence dans la région du visible avec une bonne conductivité électrique (environ $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$). Leur bande interdite doit être supérieure à (3,3 eV) [1]. Pour assurer la transparence, et ils sont dopés avec des éléments tels que l'indium, le cadmium, l'étain, le zinc et le gallium pour améliorer leurs propriétés. Les oxydes les plus étudiés sont l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'indium (In_2O_3) en raison de leurs excellentes propriétés. Le ZnO est l'un des oxydes transparents les plus couramment utilisés. Ces matériaux sont principalement étudiés pour leurs applications en tant qu'électrodes transparentes, mais de nombreux autres oxydes métalliques avec des propriétés similaires existent [2].

I. 1.1 . Les propriétés des oxydes transparents conducteurs TCO :

I. 1.1.1 .Les propriétés électriques des TCO:

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

❖ La conductivité électrique ($\Omega. cm$)⁻¹ :

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité σ se réduit à:

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

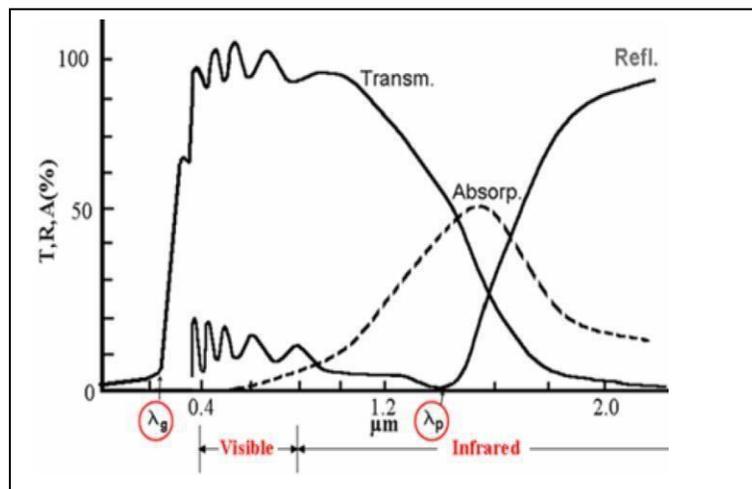
L'inverse de la conductivité est la résistivité ρ .

❖ La mobilité μ :

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue [3].

I.1.1.2 .Les propriétés optiques des TCO:

La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un TCO. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmission d'un TCO est présentée dans la Figure (I.1). La transmission d'un TCO est limitée par deux longueurs d'onde (λ_g et λ_p). λ_g est la longueur d'onde correspondante au gap de l'TCO. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la BV qui passent dans la BC, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). Pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchiée à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée souvent «longueur d'onde plasma». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'TCO [4].



Figure(I.1): Représentation typique du spectre de transmission d'un TCO [4].

I. 1.2 . Oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique qui existe sous forme naturelle sous le nom de zinc et peut également être synthétisé artificiellement Figure (I.2). Il se présente sous forme de poudre blanche inodore. L'oxyde de zinc est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 kg.m^{-3} , son enthalpie de formation est de $6.5 \times 10^7 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [5].

L'oxyde de zinc est un matériau qui présente des avantages tels que l'absence de combustibilité et d'explosivité en cas d'incendie [6].

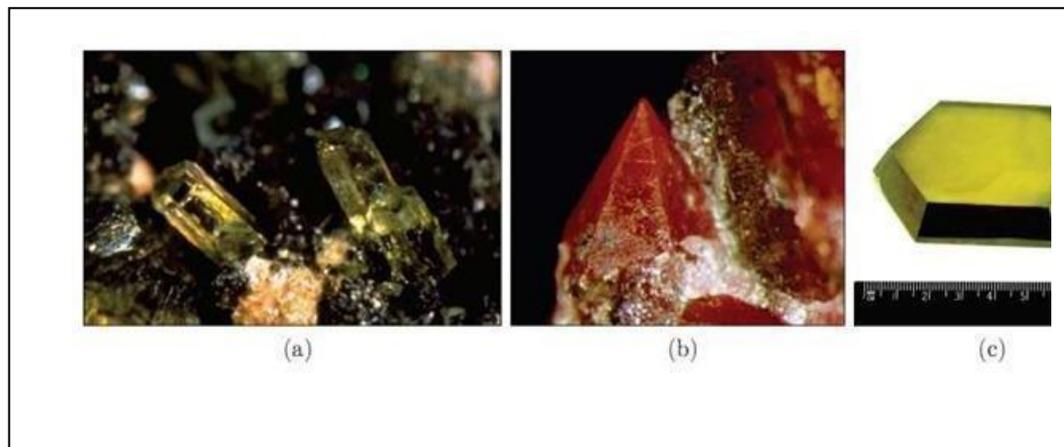


Figure (I.2) : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b): et provenant de synthèse hydrothermale (c).

I. 1.2.1. Propriétés de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine (UV). Il présente plusieurs propriétés intéressantes, telles que :

- Grande conductivité thermique
- Grande capacité calorifique
- Constante diélectrique moyenne
- Haute résistivité
- Faible absorption d'eau
- Passe facilement de la lumière dans le visible et le proche infrarouge

Le dopage de l'oxyde de zinc permet de modifier ses propriétés électriques et optiques, ce qui le rend encore plus intéressant pour les applications optoélectroniques [7].

I. 1.2.1.1. Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (würtzite), une structure thermodynamiquement stable à température ambiante. Cependant, il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure würtzite transforme en phase B1 (Rocksalt) de type (NaCl) qui est métastable et qui peut persister à pression atmosphérique. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc sont présentées dans la Figure (I.3).

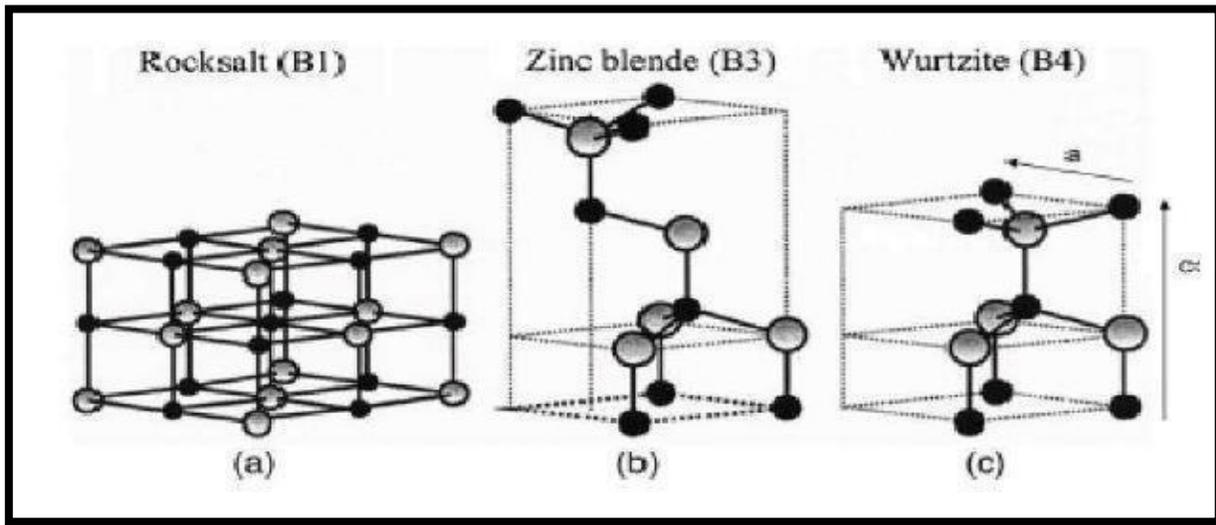


Figure (I.3) : Structure cristalline de ZnO : (a) type B1 (Rocksalt), (b) type B3 (Zinc-blende), (c) type B4 (Würtzite).

Le paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube. Du moment que la structure würtzite appartient au groupe d'espace $P63mc$ et correspond à deux sous réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou IIVI) décalés de $3/8c$, c et a étant les paramètres de maille Figure (I.4). Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe $[0001]$ qui est aussi appelé axe c de la structure würtzite [8].

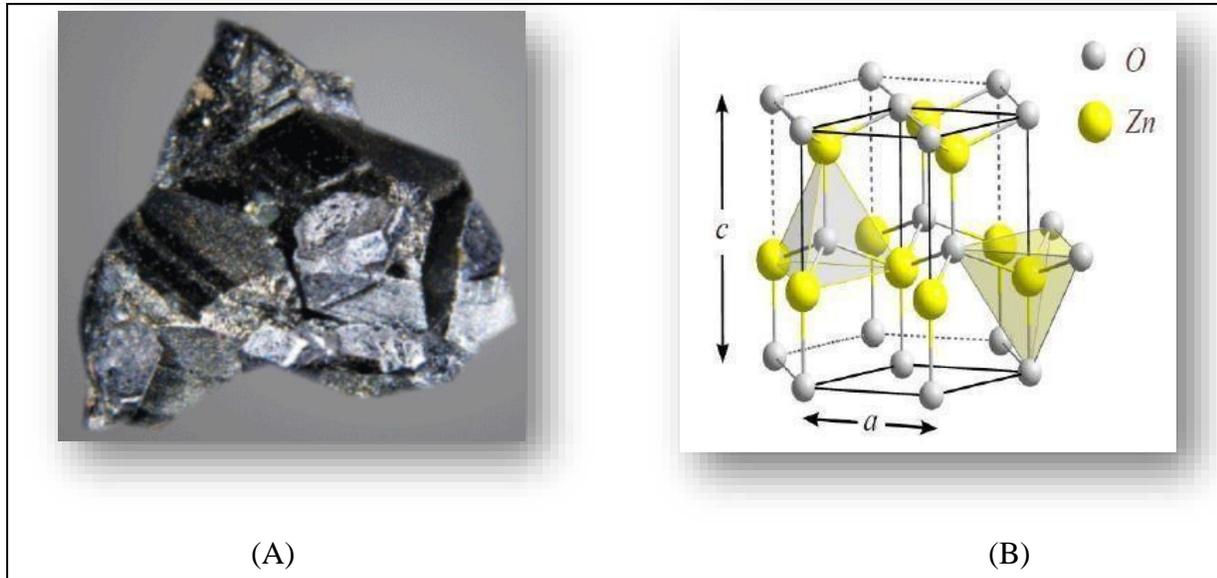


Figure (I.4): (A) : Présentation schématique de La structure cristallographique würtzite.(B) :structure de la blende de zinc

Les propriétés physiques variées de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le Tableau (I.1).

Tableau.(I.1) :Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de ZnO [9].

Réseau		Hexagonal würtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
		$c/a = 1,6019$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å	O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = 0,60 Å Zn ²⁺ : 0,70 Å Zn ²⁺ : 0,78 Å Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ = 1,38 Å O ²⁻ :1,32Å (Pauling) O ²⁻ :1,24Å (Goldsmith) O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon)
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1,24 Å	

I. 1.2.1.2. Propriétés optiques :

ZnO étant un semi-conducteur à large bande interdite directe possède des propriétés optiques intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible [10].

Absorption et indice de réfraction :

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massive est égal à 2, tandis que sous forme de couche mince l'indice de ZnO varie entre 1.7 et 2.2. Ce composant (ZnO) peut laisser passer jusqu'à 80 % de la lumière visible, ce qui en fait un matériau transparent dans le domaine du visible. Par contre ZnO possède un gap très large (3,37 eV) car il présente une absorption intense dans le domaine de l'ultraviolet. Le coefficient d'absorption de l'oxyde de zinc est assez important ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) à partir de 3.3 eV (près du gap) et il est presque nul ($< 10^3 \text{ cm}^{-1}$) pour les faibles énergies [10].

I. 1.2.1.3. Propriétés électriques :

Dans son état idéal, l'oxyde de zinc est un isolant électrique. Toutefois, en présence de défauts dans le réseau, il peut devenir un semi-conducteur de type n ou p. En général, l'oxyde de zinc est considéré comme un semi-conducteur avec un grand gap énergétique ($E_g = 3,37 \text{ eV}$), qui est l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction à la température ambiante [11].

Dans le ZnO la conduction de type n est due à deux types d'imperfections dans son réseau cristallin : les imperfections intrinsèques (atomes de Zn en position interstitielle et lacunes d'oxygène) et les imperfections intentionnelles (dopage).

- **Les cations interstitiels** : résultent de l'incorporation d'atomes de zinc dans des sites interstitiels, contribuant à la conduction.
- **Les lacunes d'oxygène** : sont des sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène, favorisant la conduction en laissant des électrons excitables autour de l'atome de zinc.

La création d'interstitiels de zinc ou de lacunes d'oxygène, agissant comme des donneurs d'électrons et réduisant la résistivité du matériau. La résistivité de l'oxyde de zinc en couche mince varie entre 10^{-4} et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, dépendant fortement des paramètres technologiques et des traitements thermiques.

L'observation de la Figure (I.5) montre l'existence de six bandes Γ résultant des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Les bandes d représentent une dispersion disposée en deux groupes. Cette augmentation dans la largeur des bandes d est due à une forte interaction des états p et des états d du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV [13].

I. 1.3. Les applications du ZnO:

L'oxyde de zinc est largement utilisé dans diverses industries en raison de ses propriétés uniques et de sa polyvalence. Voici un aperçu des applications industrielles de l'oxyde de zinc basé sur les sources fournies [11].

❖ Capteurs de gaz :

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité et la qualité de l'air dans l'industrie. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. En fonction du mode de préparation, l'oxyde de zinc peut faire apparaître différentes nanostructures, et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection. En vue de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les plus utilisés car les réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisent à la variation de la résistance électrique du matériau. La détection d'un gaz par un capteur s'effectue via l'interaction d'un gaz et d'un matériau sensible, qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique,...). De nombreuses recherches ont été menées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques destinés à être intégrés dans les capteurs chimiques de l'hydrogène (H_2), l'oxyde de carbone (CO_2), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dioxyde d'azote (NO_2).

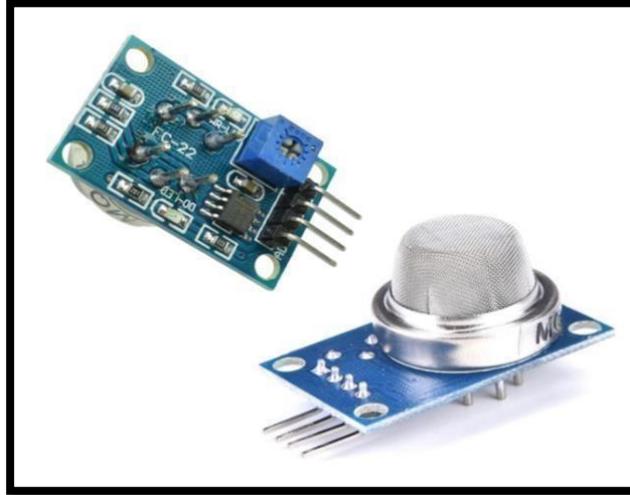
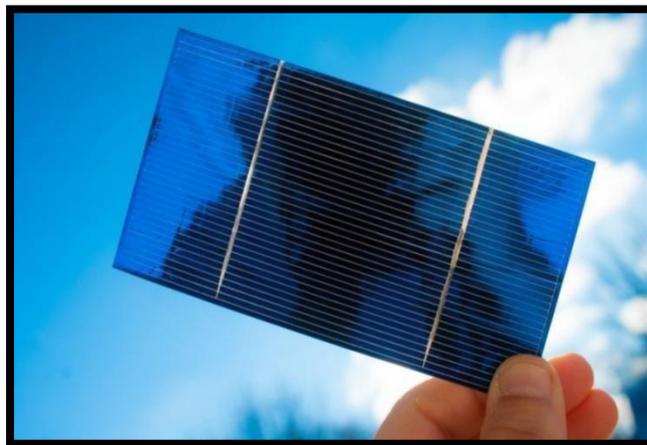


Figure (I.6) :Capteurs de gaz.

❖ **Cellules solaires :**

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Le rendement des cellules photovoltaïques est amélioré par l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, en dopant ces couches avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules.

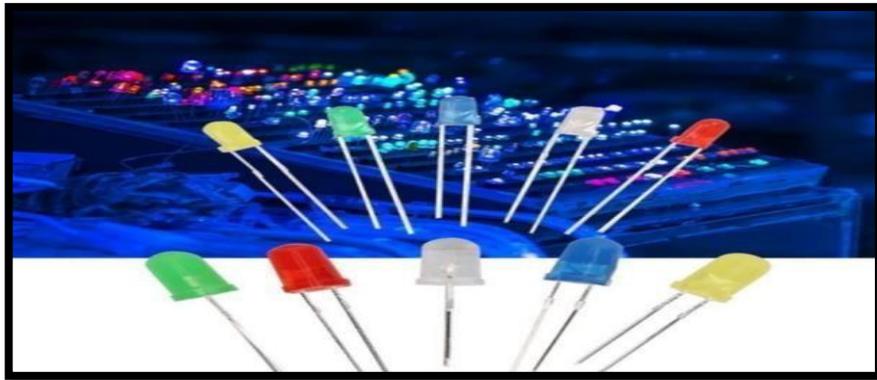


Figure(I.7) : Cellules solaires

❖ Diodes électroluminescentes :

Des diodes électroluminescentes (LED) sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. A l'inverse de la cellule solaire, le principe de LED consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium GaN et, grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également des applications dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais ZnO a certains avantages par rapport au GaN. On peut citer, par exemple, sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, il est difficile d'utiliser l'oxyde de zinc pour la réalisation de couches stables de type p nécessaires à la réalisation des LED [13].



Figure(I.8) : Diodes électroluminescentes.

Références bibliographiques :

- [1] ب زويبري دراسة خصائص الشرائح لرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من مصادر مختلفة لزنك. مذكرة ماستر. جامعة محمد خيضر بسكرة . 2021.
- [2] S Semmari. L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra. 2012.
- [3] A Allag. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2018.
- [4] N Hamani. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2021.
- [5] N Kouidri. Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2019.
- [6] A Taabouche. Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2015.
- [7] S Benramache. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2012.
- [8] Y Benkhetta. Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2019.
- [9] F Kermiche. Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique. Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine. 2015.
- [10] A Zehani. Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc. Thèse de Doctorat, Université De Versailles Saint Quentin En Yvelines. 2015.
- [11] A Tabouche. Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine. 2015.
- [12] M Merizig, O Kabot. L'effet de la température du recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO:Al déposées par spray pneumatique. Mémoire de Master, Université Frères Mentouri Constantine. 2022.

[13] B Yama. Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz. Thèse de Doctorat, Université Mohamed BOUDIAF d'Oran. 2013.

|

Chapitre II :

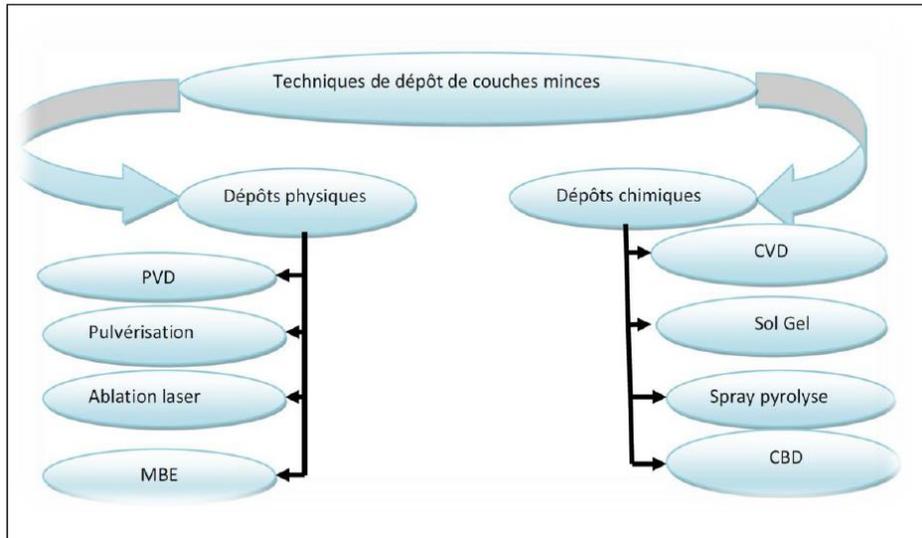
Méthodes de dépôt et

caractérisation des

couches minces de ZnO

II.1. Les Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO :

Nous allons brièvement décrire ces méthodes et mentionner leurs limitations concernant le dépôt de ZnO.



Figure(II.1): Représente les différentes techniques de dépôt de couches minces [1].

II. 1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD):

Définition:

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 [2].

II .1.1.1. Evaporation :

La méthode d'évaporation physique (PVD) décrite consiste à évaporer ou sublimer un matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est ensuite condensé sur le substrat à recouvrir, formant ainsi une couche. Plusieurs méthodes de chauffage du matériau sont utilisées, telles que l'utilisation d'un filament réfractaire

par effet Joule ou d'un faisceau d'électrons intense. La vitesse de dépôt varie en fonction de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat, et du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. L'évaporation est une méthode simple ne nécessitant pas l'injection de gaz pour créer un plasma, contrairement à d'autres méthodes PVD. Cependant, des problèmes spécifiques peuvent survenir, comme la difficulté de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur, et la complexité de contrôler la composition chimique dans le cas d'un alliage. Malgré ces limitations, l'évaporation est appréciée pour sa capacité à produire des matériaux très purs, surtout à basse pression, bien que d'autres méthodes soient nécessaires pour les films hors d'équilibre thermodynamique [3].

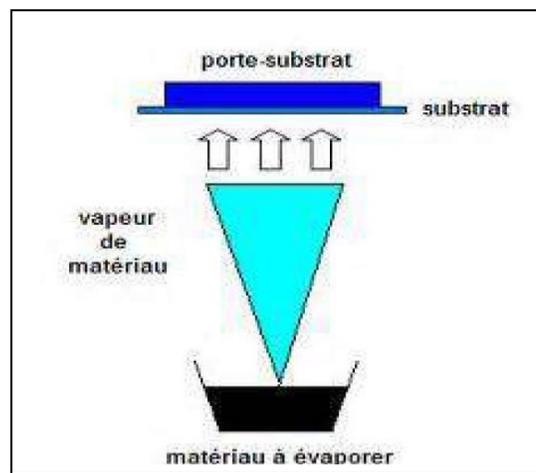


Figure (II.2) : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un Faisceau d'électrons.

II. 1.1.2. Pulvérisation cathodique :

Principe :

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de couche mince où des ions lourds d'un gaz rare, généralement de l'argon (Ar^+), sont accélérés vers une cathode, constituée du matériau cible à déposer. Sous une forte tension, ces ions arrachent des atomes de surface de la cathode, les projetant vers un substrat refroidi pour former un revêtement mince. L'ionisation de l'argon se fait dans une enceinte à vide. Une décharge électrique se produit entre une cathode (cible) et une anode, où les ions d'argon sont accélérés vers la cathode pour déposer les atomes sur le substrat. Cette technique est utilisée pour déposer divers matériaux tels que des métaux, des matériaux réfractaires, des diélectriques et des céramiques. Malgré la difficulté de contrôler la

composition finale de la couche, la pulvérisation reste une méthode propre assurant une bonne homogénéité de la couche avec une forte adhérence au substrat [4].

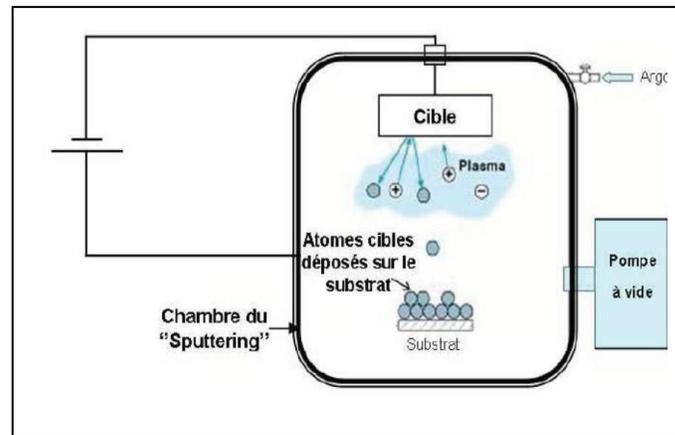


Figure (II.3) : Schéma de la méthode « pulvérisation cathodique » [3]



Figure (II.4) : Quelques types de cibles utilisées en pulvérisation cathodique [4].



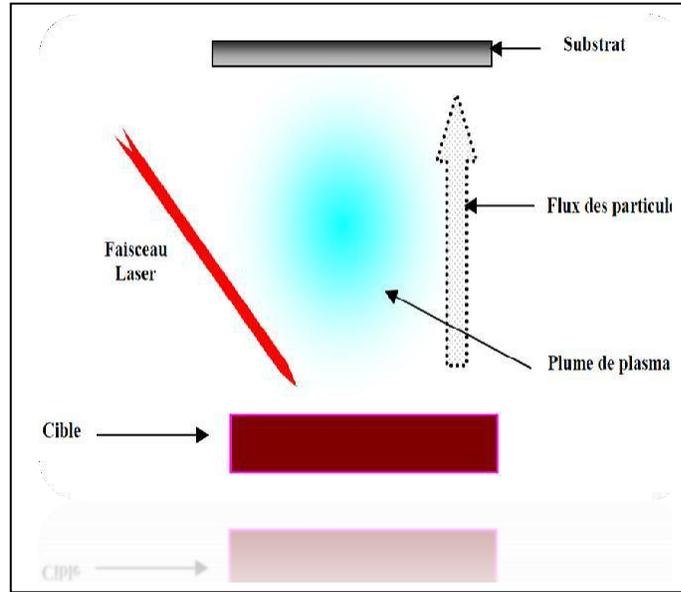
Figure (II.5) : Bâti de pulvérisation cathodique en continu [5].

II. 1.1.3. Ablation laser :**Principe :**

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Déposition) implique l'utilisation d'un faisceau laser impulsif pour vaporiser la matière d'une cible, laquelle se dépose ensuite en couche mince sur un substrat. Ce processus dépend de divers paramètres tels que l'énergie du laser, la pression du gaz résiduel, et la température du substrat. Il est crucial de contrôler le transport des espèces de la cible vers le substrat. Ce procédé présente des caractéristiques significatives, notamment le transfert stœchiométrique de la matière, l'importance de la pureté des cibles sur la qualité des dépôts, et la variété des matériaux pouvant être déposés en fonction de l'absorption à la longueur d'onde du laser. L'utilisation d'un laser femto seconde permet d'obtenir des densités de puissance plus élevées, modifiant l'interaction laser-matière et favorisant des couches avec des niveaux de contrainte réduits pour une meilleure adhérence.

Voici quelques caractéristiques spécifiques liées à la gravité lorsque l'on parle de PLD:

- Transfert stœchiométrique : La PLD permet le dépôt contrôlé de matériaux multi élémentaires grâce au transfert direct de matière de la cible au substrat sans déviation significative de la stœchiométrie d'origine.
- Pureté de la cible : La pureté de la cible influence directement la pureté des films déposés, en particulier lorsqu'elle est réalisée dans des conditions d'ultravide.
- Sélection des matériaux : Le choix du matériau pour le dépôt n'est pas limité par la disponibilité des sources, il dépend uniquement de la capacité de la cible à absorber la lumière laser [6].

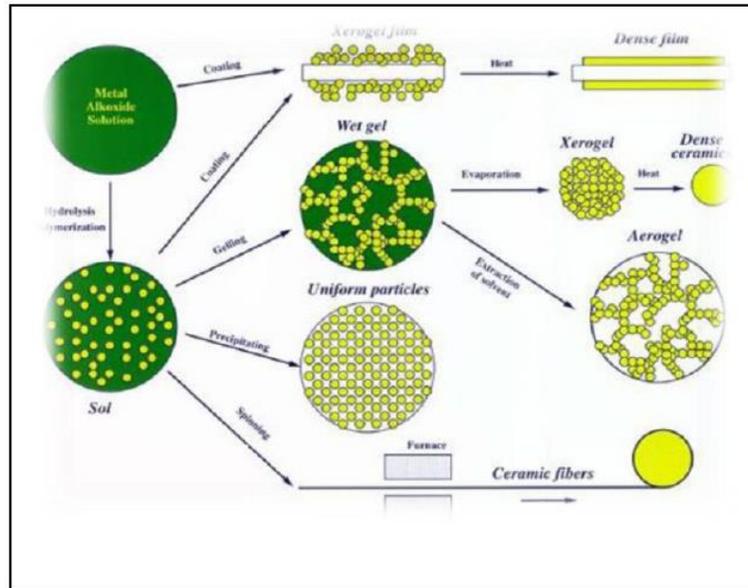


Figure(II.6) : principe du dépôt de couches minces par ablation laser [7].

II. 1.2.Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

II. 1.2.1.sol Gel :

Le procédé sol-gel est une technique chimique humide utilisée pour la fabrication de matériaux vitreux et céramiques. Ce processus implique l'évolution d'un sol (ou solution) vers la formation d'un réseau de type gel contenant à la fois une phase liquide et une phase solide. Les précurseurs typiques sont des alcoxydes métalliques et des chlorures métalliques, qui subissent des réactions d'hydrolyse et de polycondensation pour former un colloïde. Ce procédé permet la production de matériaux inorganiques avec des propriétés telles que la dureté, la transparence optique, la durabilité chimique, la porosité contrôlée et la résistance thermique, à des températures ambiantes. Les applications spécifiques des verres et céramiques produits par sol-gel incluent l'optique, les revêtements protecteurs, les films poreux, les revêtements optiques, les isolants pour fenêtres, les revêtements diélectriques et électroniques, la supra conductrice haute température, les fibres de renfort, les charges et les catalyseurs. Le procédé de dépôt par immersion consiste à plonger un substrat dans une solution de revêtement liquide, tandis que le procédé de dépôt par centrifugation implique l'application d'une solution sur un substrat en rotation rapide pour former un film mince [8].



Figure(II. 7): Sol-gel

II. 1.2.2. Dépôt par voie chimique (CVD) :

Principe :

La technique de dépôt par voie chimique, également connue sous le nom de Chemical Vapor Déposition (CVD), permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé en décomposant des précurseurs gazeux tels que hydrocarbures, hydrures, fluorures, chlorures, bromures, iodures et organométalliques. Les dépôts peuvent avoir une épaisseur allant du micromètre à plus d'un centimètre, avec des vitesses de dépôt variant de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Les matériaux déposés sont denses, adhérents et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes de manière homogène. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Cependant, un inconvénient majeur de cette technique est la limite de température que peut supporter un substrat, généralement entre 500°C et 2000°C, pour permettre les réactions chimiques nécessaires. Certains matériaux ne peuvent pas supporter ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de leurs caractéristiques physiques [9].

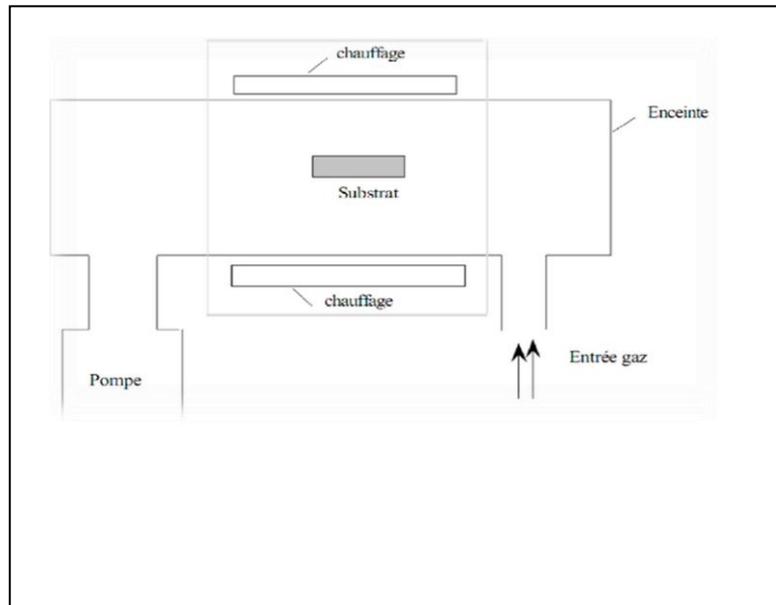


Figure (II.8): Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD réaction à parois chaudes [9].

II .1.2.3. Spray pyrolyse :

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces.

"**Spray**": est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

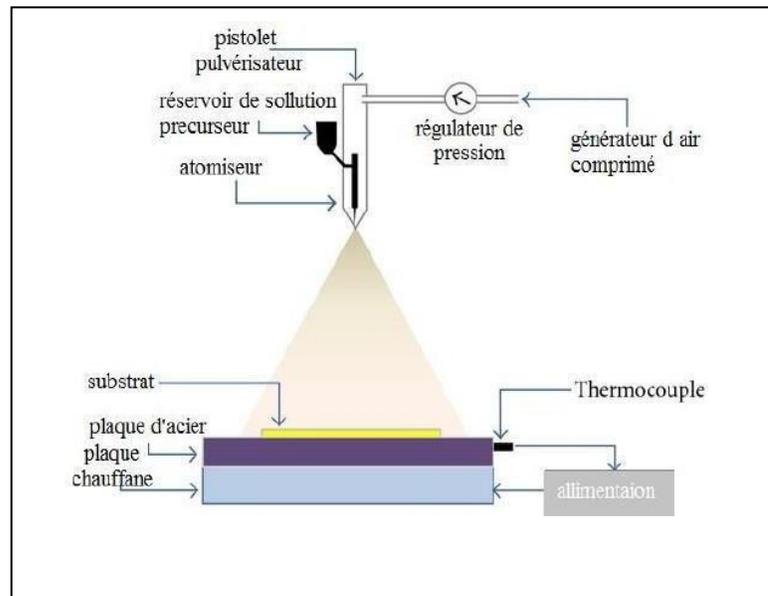
"**Pyrolyse**": vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. Cette méthode présente de nombreux avantages:

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux

catégories :

- ❖ spray pneumatique et ultrasonique [10].



Figure(II.9):Schéma de la disposition expérimental du technique spray pyrolyse.

II.2.Les Méthodes des caractérisations :

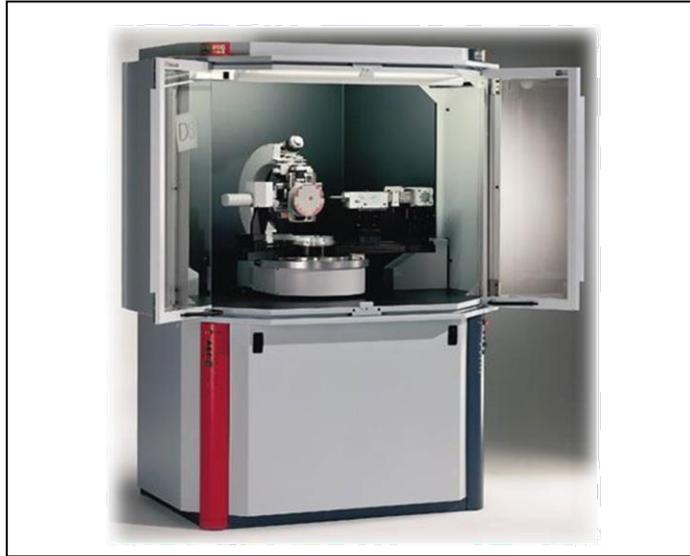
II. 2.1.Caractérisations structurales :

Cette étude faite par la diffraction des rayons X pour le but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts

II. 2.1.1.Diffraction de rayons X :

L'équipement de diffraction des rayons X Figure (II.10) utilisé dans les études est essentiel pour analyser la structure cristalline de la matière. Les rayons X interagissent avec les cristaux, provoquant une diffraction par interférence constructive et destructive. Ce phénomène est basé sur la loi de Bragg, qui explique comment les ondes électromagnétiques se diffractent sur un cristal [11]. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde λ est dirigé vers un cristal dont les plans atomiques sont séparés par une distance d , il y a diffraction si λ est proche de d . Les conditions de diffraction déterminent les directions dans lesquelles l'intensité diffractée est observée. Les ondes diffractées présentent des différences de phase dues aux chemins optiques parcourus, ce qui entraîne des annulations ou des ajouts d'ondes en certains points de l'espace. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est $2d\sin(\theta)$, et le signal

délectable du faisceau diffracté est observable lorsque la différence de chemin entre les plans atomiques introduit un déphasage multiple de 2, suivant la loi de Bragg Figure (II.11)



Figure(II.10) : Équipement de diffraction des rayons X.

- **Loi de Bragg :**

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

Où d_{hkl} : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion (nombre entier).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

n : est l'ordre de diffraction (nombre entier).

Tant que les plans cristallographiques peuvent être repères par les indices de Miller (h k l), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dépouillement fait à l'aide des fiches JCPDS (**J**oint **C**ommittee on **P**owder **D**iffraction **S**tandard) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives [12].

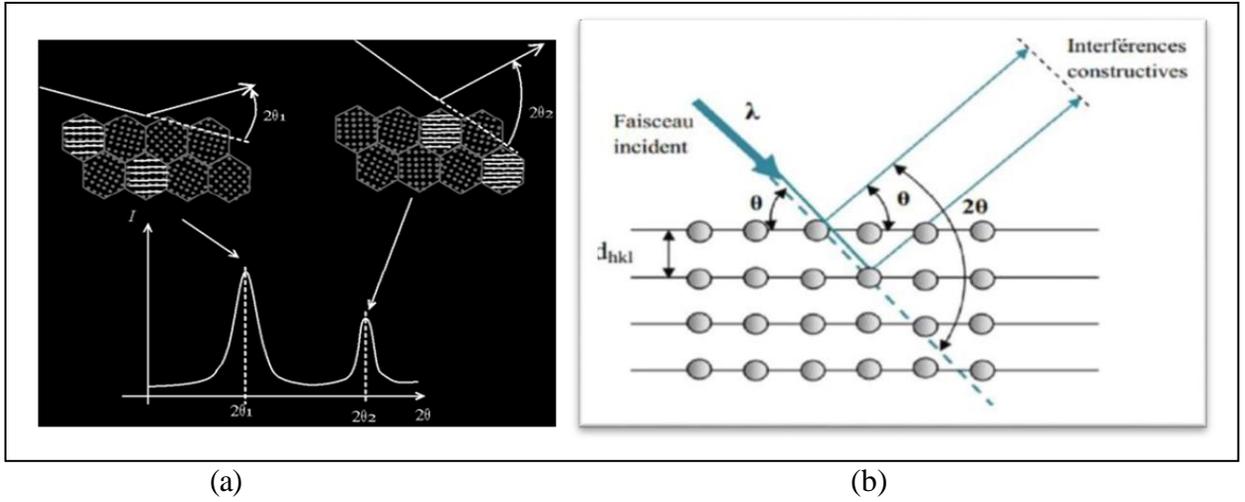


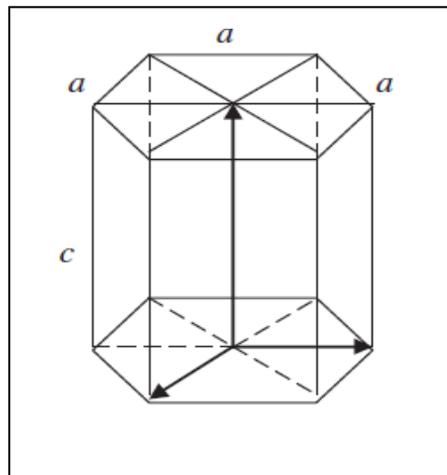
Figure (II.11) : (a)Principe de la loi de Bragg. (b)Représentation du diffractogramme basé sur la loi de Bragg.



Figure (II .12) : Diffractomètre Rigaku MiniFlex600.

- **Paramètre de maille :**

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et la distance plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c Figure (II-13).



Figure(II .13):Schéma de la structure hexagonale du ZnO.

- Selon la loi de Bragg on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{(100)}} \quad (\text{II.2})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} \quad (\text{II.3})$$

Où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda=0,15406$ nm) et θ est l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement [8].

- **Taille des cristallites :**

Pour calculer la taille des cristallites à partir des spectres de diffraction, on peut utiliser la formule de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ($\Delta\theta_{hkl}$) et θ est l'angle de diffraction.

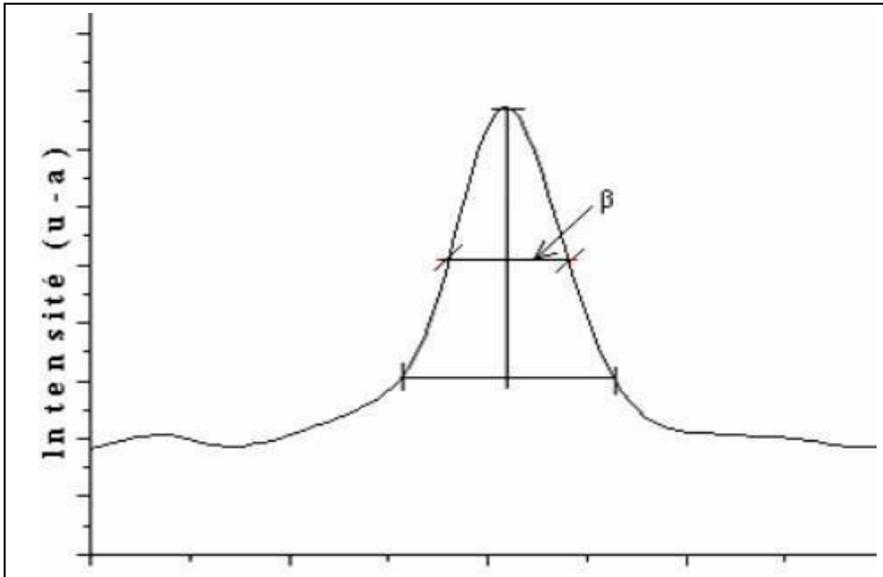


Figure (II.14) : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Détermination des contraintes « σ » et La densité de dislocation « δ » :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interarticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [13].

La relation qui relie les contraintes, les déformations et les constantes d'élasticité est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = \left[2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) \cdot c_{33}}{2 \cdot c_{13}} \right] \cdot \epsilon \quad (\text{II.5})$$

Les déformations " ϵ " et la densité de dislocation " δ " peuvent être calculés par les formules suivantes :

$$\text{Déformation } \epsilon : \quad \epsilon = \frac{c_{\text{couche}} - c_0}{c_0} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Contrainte } \sigma : \quad \sigma \text{ (GPa)} = -232.8 \times \epsilon \quad (\text{II.7})$$

Où :

c_{ij} : sont les constants élastiques de ZnO.

c_{11} : 209.7 GPa; c_{12} : 121.1 GPa; c_{33} : 210.9 GPa .

$c_0 = C_{st} = 5.2066 \text{ GPa}$

- Densité de dislocation δ :

$$\delta = 1/D^2 \quad (\text{II.8})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites.

II. 2.2. Caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres, telles que l'indice de réfraction, l'épaisseur du matériau, le gap optique et le désordre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Les méthodes optiques peuvent être divisées en deux types :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathode-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau, telles que les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique [14].

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde 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(II.15) par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-*visible et* proche de l'infrarouge (200–800nm) Figure(II.16). 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 et l'indice de réfraction [15].

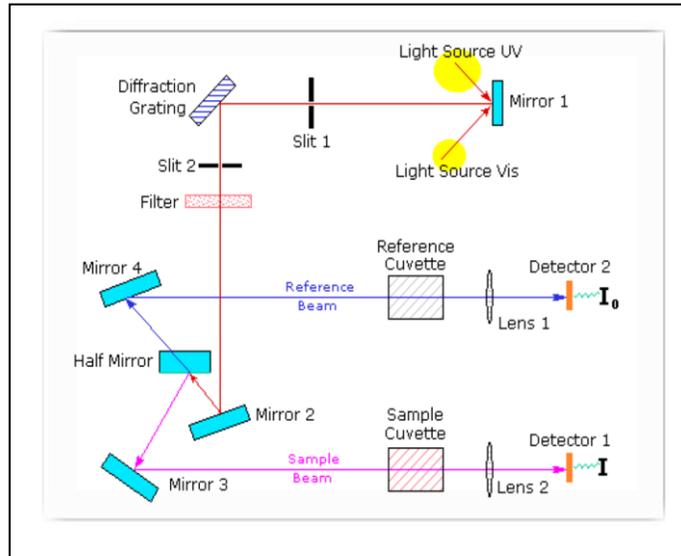


Figure (II.15) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

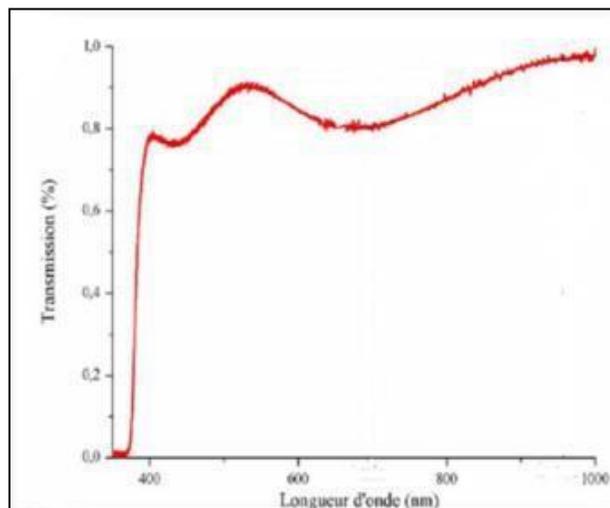


Figure (II.16) : Un spectre de transmission d'une couche mince de ZnO [16].

Les caractérisations optiques de nos couches minces ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible UV 770 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 250 nm à 1500 nm. Comme il apparaît dans la figure (II.17) ci-dessous :



Figure (II.17): Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible.

Dans la gamme spectrale où la lumière est absorbée, il est possible de calculer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en pourcentage (%), en utilisant la loi de B er-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

O  :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.10})$$

I_0 représente l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption, et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire comme suit:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$$

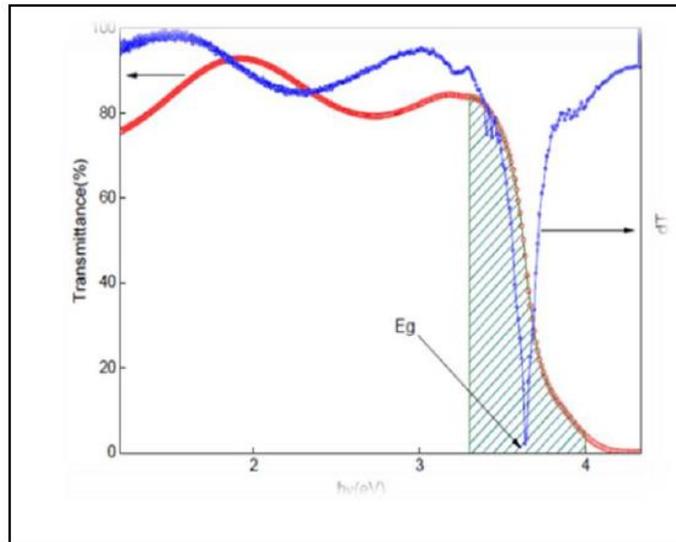
Donc :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat.

- **Energie du gap:**

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est d'une caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable. Au cours de ce travail, nous allons déterminer les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de la première dérivée de transmittance. Dans cette étude a pour but d'extraire avec exactitude l'énergie du gap optique et même d'avoir une meilleure visibilité des phénomènes qui se déroulent dans le domaine de saut de transmittance (zone hachurée de la Figure **(II.18)** [13].



Figure(II.18) : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [12].

- **Energie 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 ». 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(II.219). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_u) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

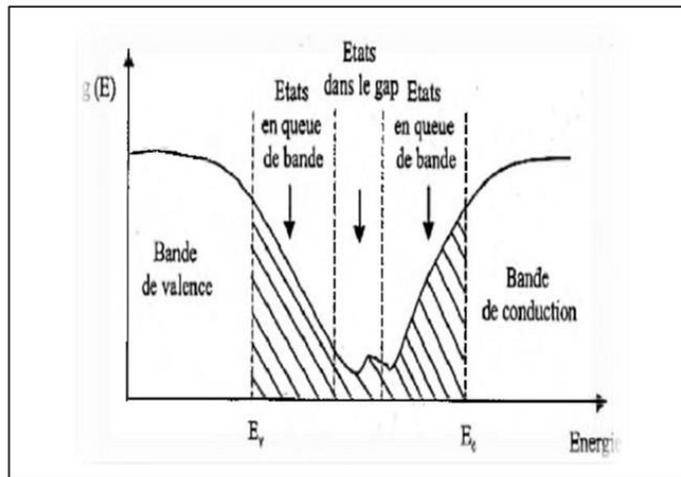


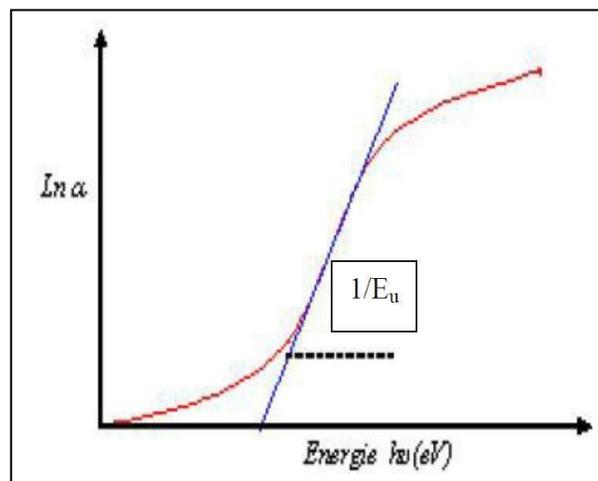
Figure (II.19) : fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes
Empiètement des queues dans les bandes [10].

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hu}{E_{00}}\right) \tag{II.13}$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de (hv) , on peut déterminer la valeur de (E_{00}) comme il est illustré sur la figure suivante [13] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hu}{E_{00}} \tag{II.14}$$



Figure(II.20) :.Détermination de l'énergie d'Urbach[16].

II. 2.3. Caractérisations électriques :

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de quatre pointes.

II. 2.3.1. Méthode de quatre points :

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points (voir la figure. II.19). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette mesure permet de connaître R très rapidement, R est donné par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{II.15})$$

La résistivité est donnée par l'équation [17] :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (\text{II.16})$$

Où :

R : la résistance de la couche

d : est l'épaisseur de la couche

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode gravimétrique pour calculer les épaisseurs de nos échantillons:

$$d = \frac{\Delta m}{\varphi A} \quad (\text{II.17})$$

Où :

φ : est la densité de l'échantillon ($\varphi=5.67 \text{ g/m}^3$)

Δm : est la masse de la couche déposée (g)

A : est la surface de l'échantillon (cm^2)

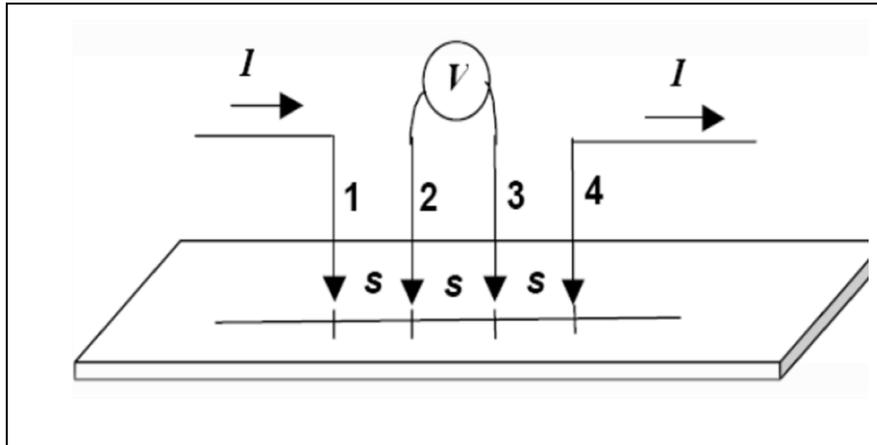


Figure (II.21) : Schéma de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes [18].

II. 2.4. Caractérisation morphologique :

II. 2.4.1. La microscopie électronique à balayage :

Cette technique est maintenant bien connue et utilisée dans beaucoup de laboratoires. Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues sur un appareil « JEOL, model JSM 6301F Scanning Microscopie ». Les grossissements vont de 20 à 200000 fois. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaye la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons secondaires, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathode-luminescence et des rayons X Figure(II.22).

Faisceau d'électrons incidents (énergie E_0)

e_x : électrons rétrodiffusés

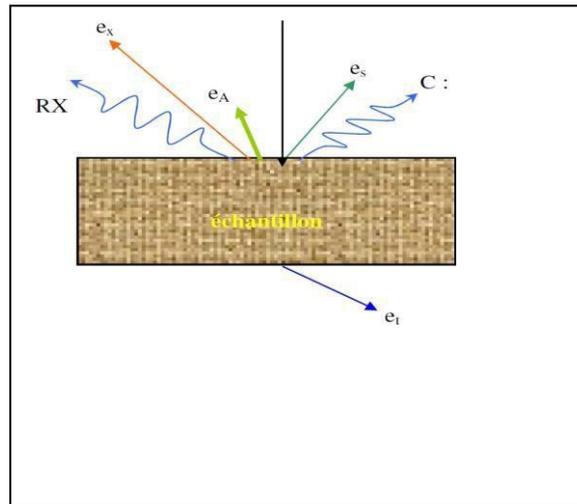
e_s : électrons secondaires

e_A : électrons Auger

e_t : électron transmis

C: cathodoluminescence

RX: RayonsX



Figure(II.22):l'interaction des électrons issus de la colonne avec la surface.

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique). Pour l'observation du PZT, une légère métallisation est nécessaire afin d'évacuer les charges.

Description du microscope:

- Une colonne contient le canon à électron à effet de champ (FEG Field Effect Gun). La colonne sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient d'objectif focalisant le faisceau sur l'échantillon.
- Système de pompage: 3 pompes ioniques (vide de la colonne), une pompe à diffusion équipée d'une pompe à palettes (vide de la chambre) et une pompe à palette pour le sas.
- Une console regroupe l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- Une chambre d'environnement à double couche de métal protège la chambre colonne contre les rayonnements magnétiques [8].

Tensions d'accélération : entre 5 et 30 KV.

Taille de spot moyenne : 12 nm.

Distance de travail : entre 5 et 8 mm

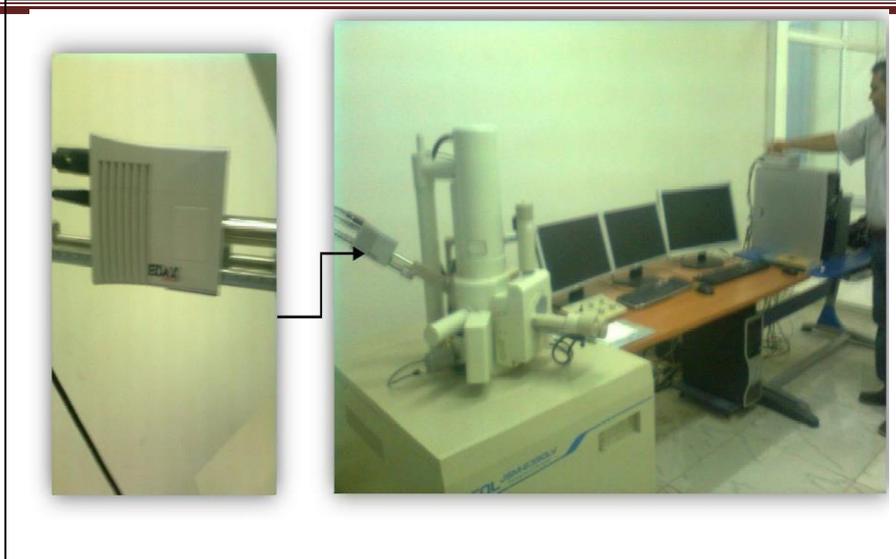
Courant d'émission : 10 Ma



Figure(II.23): schéma microscopie électronique à balayage d'université Mohammed kheider biskra [8].

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) :

Dans notre travail en utiliser la spectroscopie à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) d'université Mohamed Khider - Biskra 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 Microscopie Electronique à Balayage (MEB). 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 [10].



Figure(II.24): Le système EDS qui est associé au Microscopie électronique à balayage de type JEOLJSM-6390LV [9].

❖ **Le facteur de mérite :**

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. G. Haacke a suggéré en 1976, un facteur de mérite qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée (R_s) du film TCO [19]:

$$\emptyset = \frac{T_{moy}}{R_s} \quad (\text{II.18})$$

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.19})$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche et d leur épaisseur.

Références bibliographiques :

- [1] Z Hamdouche. Elaboration de couches minces de ZnSe dopée cobalt par CBD. Mémoire de Master, Université A.MIRA Béjaïa. 2019.
- [2] A Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. application à la photo protection du polycarbonate. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal. 2004.
- [3] F Karmiche. Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique. Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine. 2015.
- [4] Mr Nicolas Vivet. Elaboration et caractérisation de films minces Cr²⁺:ZnSe nanostructures pour la fabrication de microlasers émettant dans le moyen infrarouge, Thèse de doctorat, Université de Caen. 2008.
- [5] G Roge, K Chair. Formation and Analysis of Zinc Oxide Nanoparticles and Zinc Oxide Hexagonal Prisms and Optical Analysis of Cadmium Selenide Nanoparticles. Thèse de Doctorat, University Byu Scholars Archive. 2013.
- [6] M Dahnoun. Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2019.
- [7] F bouaichi. Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra. 2010.
- [8] M Othmane. Synthesis and characterization of Zinc Oxide (ZnO) Thin films deposited by spray pyrolysis for applying: electronics and photonics. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2018.
- [9] S Semmari. L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2012.
- [10] N Kouidri. Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2019.
- [11] L yang. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Thèse de Doctorat, Université Du Littoral Cote D'opal. 2012.
- [12] M Nerizig, O Kabot. L'effet de la température du recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO:Al déposées par spray pneumatique. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra. 2022.

- [13] A Allag. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra. 2018.
- [14] S Benramache. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2012.
- [15] A Maache. Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel. Thèse de Doctorat. Université de Farhat Abbase Sétif. 2021.
- [16] N lehraki. Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2021.
- [17] A Darbali. L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO). Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2011.
- [18] I Habeche. Elaboration de caractérisation des couches minces d'oxyde métalliques. Mémoire de Master, Université Saad Dahleb Blida1. 2022.
- [19] F Amraoui , I gharbi. L'effet de dopage par l'étain sur les propriétés de ZnO en couche mince. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra. 2020.

Chapitre III :

Résultats

et

Discussions

Ce chapitre se concentre sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO:(Al, Br) déposées par la méthode de spray pyrolyse (SP).

Nous allons présenter l'influence de concentration du Brome sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos échantillons de ZnO: Al.

III. 1.Elaboration des couches minces de ZnO: (Al ,Br)

III.1.1 Conditions expérimentales avant déposition :

III.1.1.1. Nettoyage des substrats:

Puisque la propreté et l'état de la surface du substrat affect directement la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon, il faut considérer sérieusement le nettoyage du substrat afin d'éliminer toute trace de graisse et/ou de poussière ainsi que de vérifier la surface du substrat à ne pas contenir des rayures ou les défauts de planéité (à l'œil). Cela est indispensable pour une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et son uniformité (épaisseur constante). Donc, avant toute déposition, le substrat en verre est choisi puis nettoyé selon le protocole suivant :

- Un dégraissage à l'acétone.
- Un rinçage à l'eau distillé.
- Un dégraissage à l'éthanol.
- Un nouveau rinçage à l'eau distillé.
- Et enfin, un séchage à l'air chaud.

III.1.1.2 Préparation des solutions:

Premièrement, la solution de départ contenait 0.3292g d'acétate de zinc ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{Zn.H}_2\text{O}$) et 15 ml d'eau distillée (H_2O), avec une concentration molaire égale à 0,1 mol/l. Le dopage par l'aluminium a été réalisé en ajoutant du nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$) avec une masse égale à 0.0083g, ce qui correspond à une concentration massique de l'ordre de 1wt.%. Deuxièmement, les couches de ZnO:Al (AZO) dopé au brome a été préparé avec du (KBr) dissolvé dans la solution précédente et avec des concentrations du brome variables: 0, 1, 2 et 3 wt. %. Pour déposer les couches minces ZnO (1%Al, 1-3%Br), nous séchons d'abord les bases en verre, puis nous chauffons le support à 400 °C, et enfin nous déposons les couches minces pendant 5 minutes.

Nous présentons ci-dessous les diverses propriétés physiques et chimiques des matériaux employés.

➤ **L'acétate de zinc :**

Nous avons présenté dans la figure (II.) l'acétate de Zinc utilisé dans notre travail.



Figure (III.1) : l'acétate de zinc.

- Apparence: solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.
- La formule moléculaire: $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$.
- Masse moléculaire: 219.50 g/mol.
- Etat physique: solide.
- Densité: 1.735 g/ml à 20°C.
- Point de fusion: 237°C.

➤ **Les sources des dopages:**

Nous avons utilisé deux sources différentes de dopant ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) et (KBr)

❖ Nitrate d'aluminium Nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$):



Figure(III.2) : Le nitrate d'Aluminium Nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).

Le nitrate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$) est un sel d'aluminium et acide nitrique, en existe normalement comme un hydrate cristallin. Il être préparé facilement par la réaction d'hydroxyde aluminium avec l'acide nitrique. Ayant les propriétés physiques suivantes:

- Nom systématique: Nitrate d'aluminium Non hydrate.
- Formule moléculaire: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- Apparence: incolore à blanc solide, hygroscopique.
- Densité en phase $>1 \text{ g/cm}^3$.
- Solubilité dans l'eau 60.0 du g/100ml (0°C).
- Point fondant: 73°C .
- Le point d'ébullition: se décompose à 135°C .

❖ Brome de potassium (KBr) :



Figure(III.3): Brome de potassium (KBr)

Formule moléculaire: KBr.

Densité en phase : 2.74g/cm^3 .

Point fondant: 734°C .

Masse moléculaire: 119.002 g/mol .

Le point d'ébullition: $1,435^\circ\text{C}$.

III.1.2. Montage expérimental utilisé :

Ce système a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Semi-Conducteurs et Métalliques (LMSM) de l'Université de Biskra. Il est construit à partir d'éléments simples auxquels nous avons apporté des modifications afin de produire des films homogènes d'oxyde de Zinc dopé. La Figure(III.4) illustre le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour le dépôt de ces films.

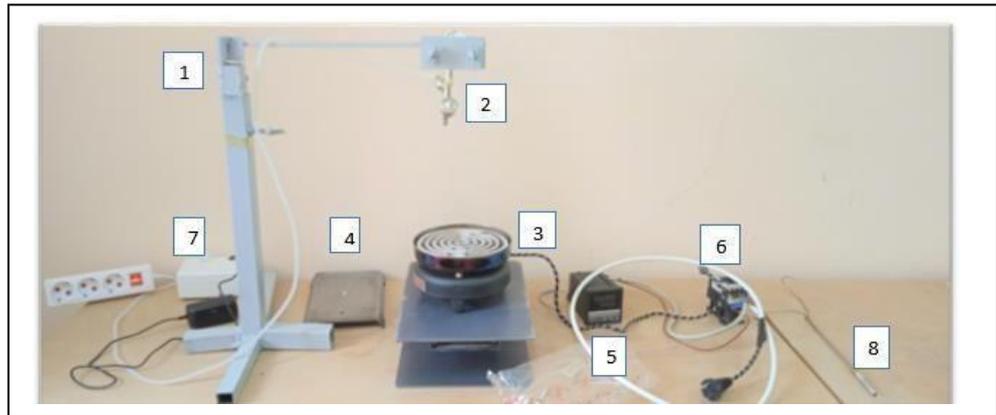


Figure (III.4) : Schéma du banc de dépôt de couches minces par la technique de spray pneumatique.

Tableau(III.1) : Les éléments de montage.

N°	Désignation	N°	Désignation
1	Support de spray	5	Régulateur de température
2	Support pneumatique	6	Disjoncteur
3	Résistance	7	Compresseur de spray
4	Plaque d'acier	8	Thermocouple

III.2. Caractérisation des couches minces ZnO:(Al,Br)

III.2.1. Caractérisation structurale :

III.2.1.1. La diffraction des rayons X :

Les diagrammes XRD du ZnO : (1%Al, Br) à différentes concentrations de Br avec des pourcentages (0%, 1%, 2%, 3wt.%) sont présentés dans la Figure (III.5).

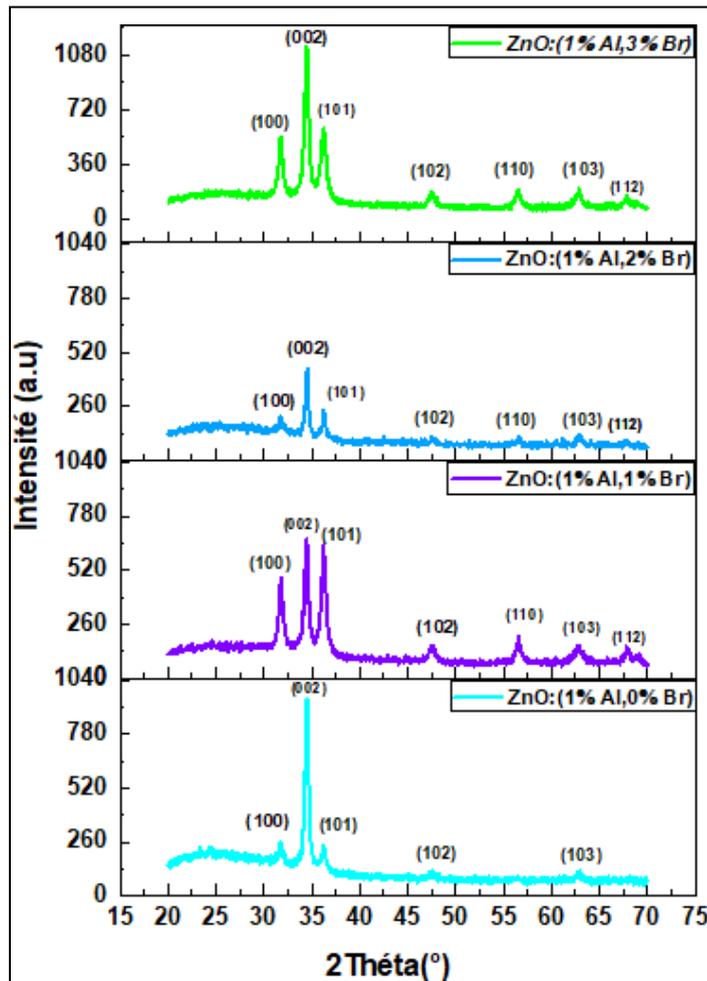
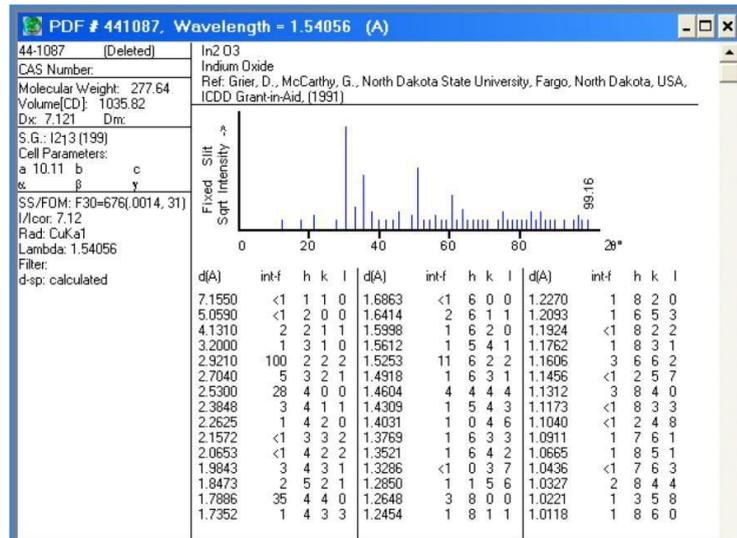


Figure (III.5) : Diagrammes DRX obtenus à partir de couches minces d'AZO avec différents niveaux de dopage Br.

Tous les pics sont attribués à la phase hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS Card No. 36-1451). Trois pics très importants apparaissent aux angles 31.44° , 34.44° et 36.29° , qui correspondent aux niveaux (100), (002) et (101), respectivement, avec une direction de croissance préférentielle (002) [1]. D'autres pics minoritaires qui sont (102), (110), (103) et (112) pour nos films élaborés ZnO: (Al,Br). Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux [2-4]. Nous savons bien que la structure en ZnO a tendance à croître selon l'orientation (002) en raison de la faible énergie de surface du plan considéré (002) [5]. On remarque que la meilleure structure cristalline a été obtenue avec une concentration de brome de 3 wt%.

Dans ces spectres, nous n'observons aucun pic correspondant aux phases des éléments dopants, ce qui indique une dissolution complète d' Al^{3+} et Br^- au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques du réseau.



Figure(III.6) : JCPDS NO. 36-1451.

A partir le tableau(III.2), nous observons quelques différences entre les résultats expérimentaux et les données de la fiche JCPDS d'oxyde de zinc. On remarque que les ordres de grandeurs a et c sont caractéristiques de la structure würtzite de ZnO. Nous pouvons aussi voir que le pic (002) du ZnO co-dopé au (Al,Br) est décalé vers des angles plus faibles par rapport au ZnO dopé uniquement l'aluminium. Ce décalage indique une augmentation de la distance réticulaire d_{hkl} ce qui entraîne une variation significatif des paramètres de maille a et c. Sachant que le rayon ioniques du Br^{-1} (1,82 Å) est grand que celui de O^{-2} (1,26 Å), le déplacement observé des pics diffractés et la variation des paramètres de maille sont attribués à l'incorporation des ions Br^{-1} dans les sites du réseau de ZnO. On remarque aussi que les valeurs positives de la contrainte indiquent que les films ont subi une contrainte de traction, tandis que les valeurs négatives de la déformation indiquent que les films sont soumis à une déformation de compression [6]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs [7].

Tableau(III.2) : Les résultats de DRX. .

Taux de dopage (wt. % Br)	0%	1%	2%	3%
$2\theta(^{\circ})$	34,5306	34,4792	34,4872	43,4731
(hkl)	(002)	(002)	(002)	(002)
Intensité (a.u)	785,07	528,92	313,65	997,38
d_{hkl}	2,59753	2,60128	2,60070	2,60173
$B(^{\circ})$ ou FWHM	0,3542	0,2362	0,2066	0,2066
a_0 (nm)	3.74			
c_0 (nm)	5.2066			
Taille des cristallites D(nm)	24,531	36,781	42,09	42,052
a (nm)	3,243	3,255	3,252	3,253
c (nm)	5,1907	5,1996	5,1984	5,2005
Déformation (ϵ)	-0,0030	-0,0013	-0,0015	-0,0011
Contrainte σ (GPa)	0,6984	0,3026	0,3492	0,2560
Dislocation δ (nm ⁻²)	0,0016	0,0007	0,0005	0,0005

III.2.1.2. Taille des cristallites :

La taille des cristallites a été déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (voir tableau III.2) par l'utilisation de formule de Debye Scherrer. La Figure (III.7) représente la taille de cristallites et la dislocation en fonction de concentration de Br.

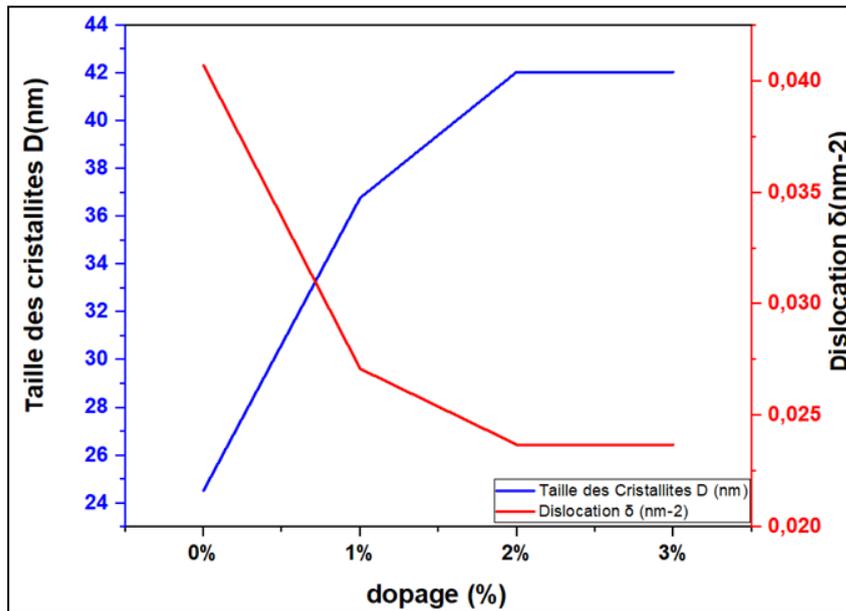


Figure (III.7): Taille des cristallites et Dislocation en fonction de dopage.

La taille des cristallites augmente avec l'augmentation du taux du dopant, ce qui implique une amélioration de la qualité cristalline. De plus, tant que la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) diminue (voir tableau III.2), la taille des cristallites augmente, la densité de dislocation diminue et donc la structure de couche est mieux cristallisée.

III.2.2. Propriétés morphologique :

L'étude de la microstructure morphologique des films de ZnO dopé à Al et ZnO co-dopé (Al, Br) est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

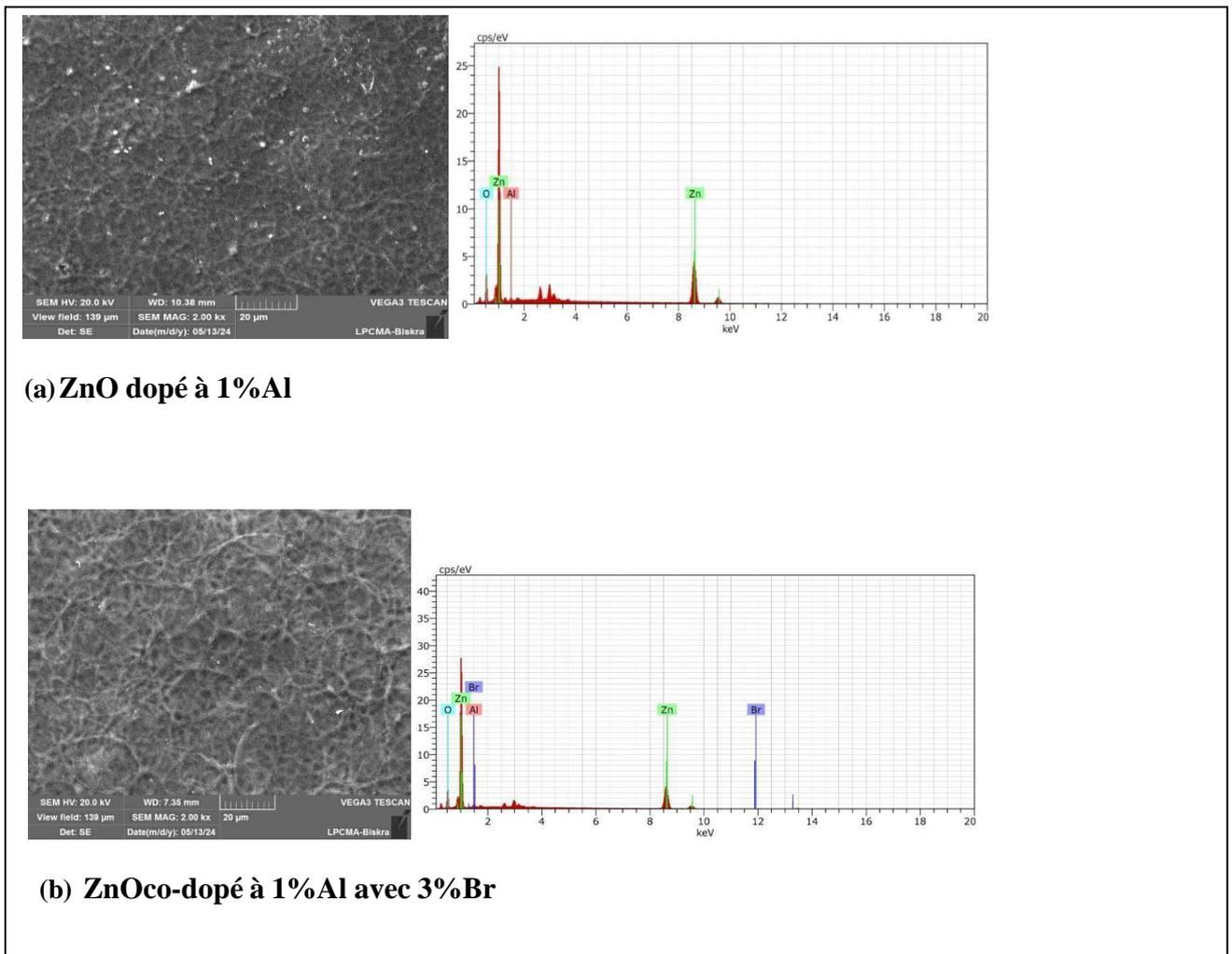


Figure (III.8): Topographie de surface et spectres EDS des couches minces de: (a) ZnO dopé à Al, (b) ZnO co-dopé au (Al, 3Br)

La Figure (III.8 (a-b)) montre une morphologie de type réseau de nano fibres répartie sur toute la surface des films déposés. La longueur et le nombre des réseaux de nano fibres augmentent avec le dopage au Br. Simultanément, la taille moyenne des grains des nano fibres a augmenté grâce à ce dopage. De plus, l'augmentation de la taille des nano fibres peut également être associée à une augmentation de la taille des cristallites et à une réduction de la densité de dislocation (bien que les valeurs soient assez faibles) (Comme indiqué dans le tableau III.2). Une morphologie similaire a été rapportée par d'autres chercheurs pour les films de ZnO [8-10].

Il est bien connu que le pic XRD peut être élargi en raison de défauts et de contraintes internes, ce qui entraîne une réduction de la taille des cristallites calculée à l'aide de

l'équation de Scherrer [11]. Les chercheurs [12] ont également constaté que, pour tous les films étudiés, les tailles de grains, estimées par MEB, sont supérieures aux valeurs estimées par XRD

L'investigation EDX est un outil pratique pour détecter l'analyse chimique et sa stœchiométrie des composés. Spectres EDX représentés sur la figure (III.8) correspondant au film mince de ZnO co-dopé. La figure (III.8) montre clairement la présence d'Al et de Br dans le composé ZnO.

III.2.2.1. L'épaisseur

L'épaisseur des couches minces de ZnO co-dopé au (Al, Br) est calculée à partir de la méthode gravimétrique (voir chapitre II). Les valeurs sont reportées dans la Figure (III.9).

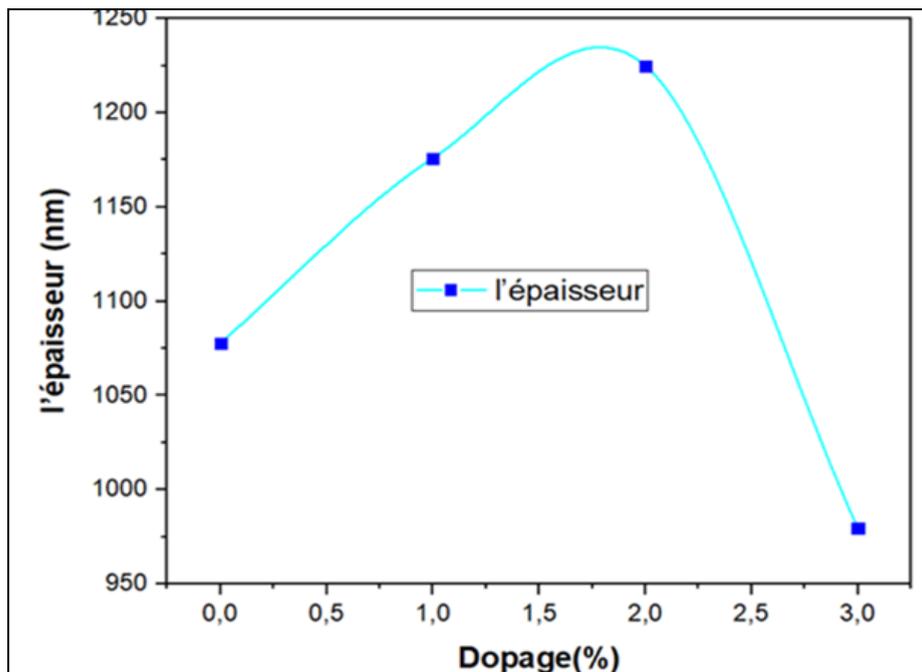


Figure (III.9) : l'épaisseur en fonction de dopage .

L'épaisseur des films minces a manifestement varié en fonction de la concentration de dopage au brome, comme le montre la Figure (III.9). Il est évident que l'épaisseur du film augmente de 1077,8 nm à 1224,8 nm lorsque la concentration en brome passe de 0 % à 2 %, puis diminue jusqu'à 979,8 nm à 3 wt.% de brome. Cette augmentation est expliquée par l'incorporation d'atomes de brome (Br) dans le réseau cristallin de ZnO, parce que le rayon ionique de Br^- (1.85 Å) est plus grand que rayon ionique d' O^{2-} (1.40 Å) [13]. D'autre part, la plus faible épaisseur observée à un taux de dopage en aluminium de 3 % pourrait être

attribuée à une augmentation de l'intensité des orientations de croissance, entraînant ainsi un changement dans le modèle de croissance [14]. Nous mentionnons que la méthode de différence de masse comporte une grande incertitude qui peut affecter les résultats obtenus.

III.2.3. Caractérisation optique :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV-Visible et son exploitation pour le calcul du gap optique et du désordre comme il a été détaillé dans le chapitre (II).

III.2.3.1. Transmittance :

Pour déterminer les constantes optiques, nous avons réalisé les mesures à l'aide des spectres de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et de visible Figure (III.10).

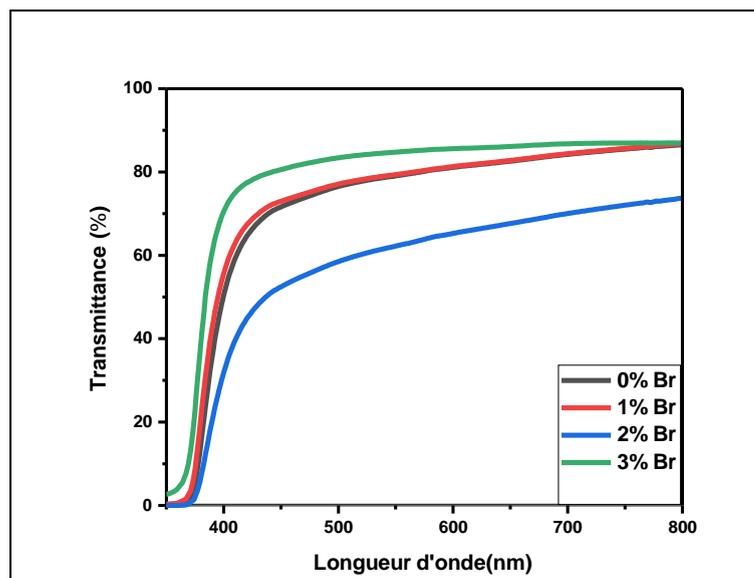


Figure (III.10): Spectres de transmittance des couches préparées AZO à différentes concentrations du dopant (Br%).

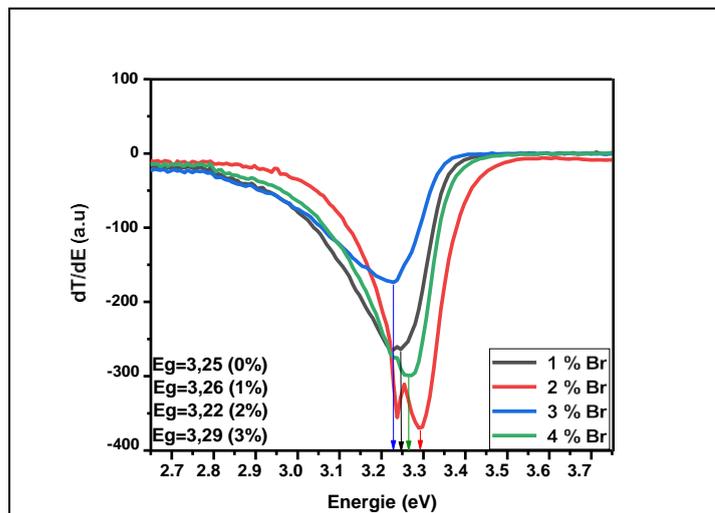
La Figure(III.10) donne les spectres de transmittance des couches ZnO : (Al, 1wt%- 2wt%- 3wt% Br). On constate que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible. Dans ce domaine, les films de ZnO dopé à l'aluminium et co-dopé au (Al,Br) montrent des variations intéressantes. Pour des concentrations de brome allant de 0 à 2 wt. %, la transmittance diminue de 84 % à 65 %. Cependant, à une concentration de 3 wt.% de brome, la transmittance augmente à 87 %. Ces variations de transmittance sont importantes pour la conception de dispositifs optoélectroniques.

En fait, à une concentration de 3 wt.% de brome, les couches minces ont une épaisseur minimale et une transmittance élevée. On peut expliquer ce résultat par la loi de Beer-Lambert (voir le chapitre II) [15]. De plus, non seulement l'épaisseur des couches est responsable à la variation de la transmittance, mais aussi les propriétés structurelle. Donc, cette augmentation peut également être due à l'amélioration des propriétés structurelles à la concentration de dopage de 3 wt.%.

En outre, les spectres de transmission des couches minces de ZnO co-dopé au (Al, Br) ont révélé que ces couches présentent un bord d'absorption dans le proche UV. Ce bord subit un décalage vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à un taux de dopage de 2 %. Par la suite, on observe un effet inverse avec un déplacement vers les faibles longueurs d'onde, conformément à l'effet Burstein-Moss (B-M) [16, 17].

III.2.3.2. Gap optique et désordre :

L'énergie du gap optique de nos échantillons peut être estimée en utilisant la méthode de la première dérivée des spectres de transmittance.



Figure(III.11) : La courbe de (dT/dE) en fonction de l'énergie.

Dans notre cas, E_g est estimé par les spectres de transmittance différentielle (dT/dE) de ces couches Figure (III.11). Ainsi, un sommet sur cette courbe correspond à la bande interdite optique du matériau de la couche.

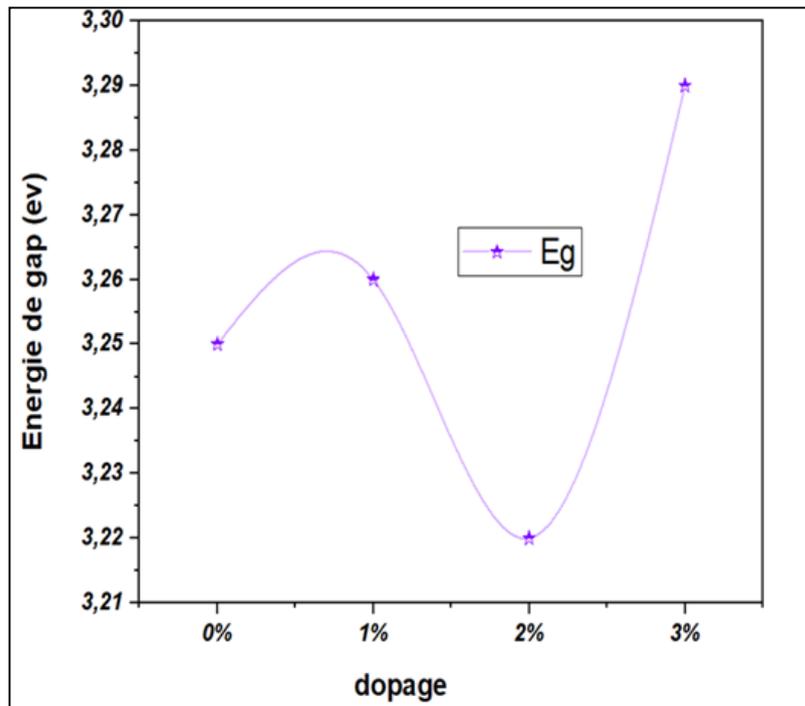


Figure (III. 12): La variation de gap optique en fonction de la concentration de brome.

Il est évident que l'énergie de la bande interdite optique (E_g) augmente avec l'accroissement de la concentration de brome dans la plage de 0 à 1 wt. %, Puis il diminue pour 2wt. % ensuite remontent de 2wt. % à 3wt. %. Les valeurs obtenues de l'énergie de la bande interdite optique (E_g) des couches minces de ZnO:(Al, Br) dans cette étude sont cohérentes avec les valeurs précédemment rapportées dans la littérature [18].

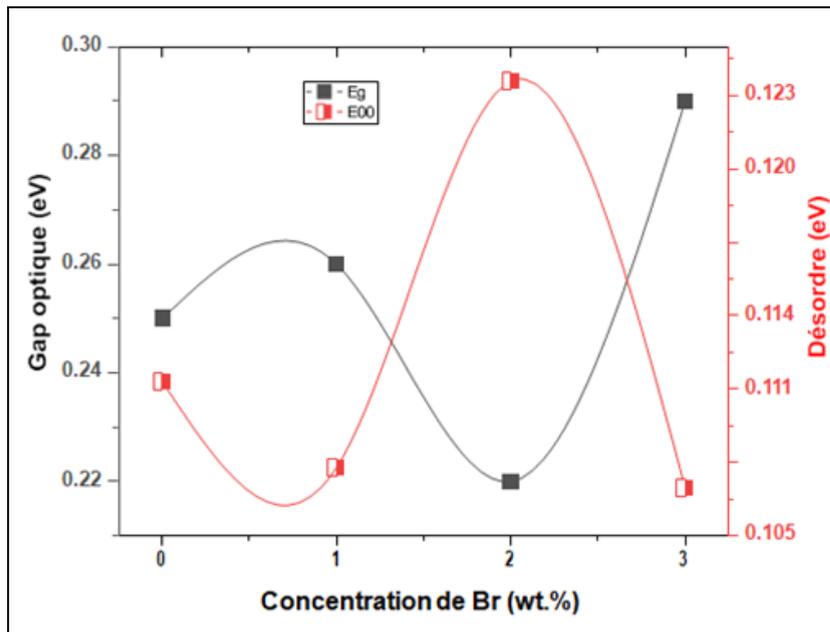


Figure (III.13): variation du gap optique et du désordre en fonction de la concentration de brome.

La Figure (III.13) illustre la variation du gap optique (E_g) et de l'énergie Urbach (E_u), qui caractérise le désordre, dans les couches minces de ZnO: (Al, Br) en fonction de différentes concentrations de brome. On constate que le désordre et le gap optique varient de manière inverse. Il est clairement établi que le désordre est contrôlé par la variation du gap optique, en fonction de la concentration du dopant. Le désordre se manifeste par la largeur de la queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique représente l'écart énergétique entre les deux bandes de la queue de bande. Par conséquent, une augmentation du désordre s'accompagne d'une réduction du gap optique. Ainsi, il existe une relation inverse entre la bande interdite optique (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u).

D'autre part, l'élargissement du gap (à 3% Br) s'explique par l'effet "Burstein-Moss". Lorsque des porteurs de charge sont introduits en plus dans les couches de ZnO, ils remplissent les états d'énergie situés juste au-dessus du minimum de la bande de conduction. Cela provoque un élargissement du gap optique, qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau [18,19].

Tableau(III.3) : les valeurs d'énergie de gap et d'urbach en fonction de la concentration de dopage.

Dopage	Energie de gap (eV)	Energie d'urbach(eV)
0%	3,25	0,1113
1%	3,26	0,1078
2%	3,22	0,1236
3%	3,29	0,1069

III. 2.5. Propriétés électriques :

La Figure(III.14) représente la variation de la résistivité et du facteur de mérite du ZnO dopé à l'aluminium et co-dopé au (Al, Br).

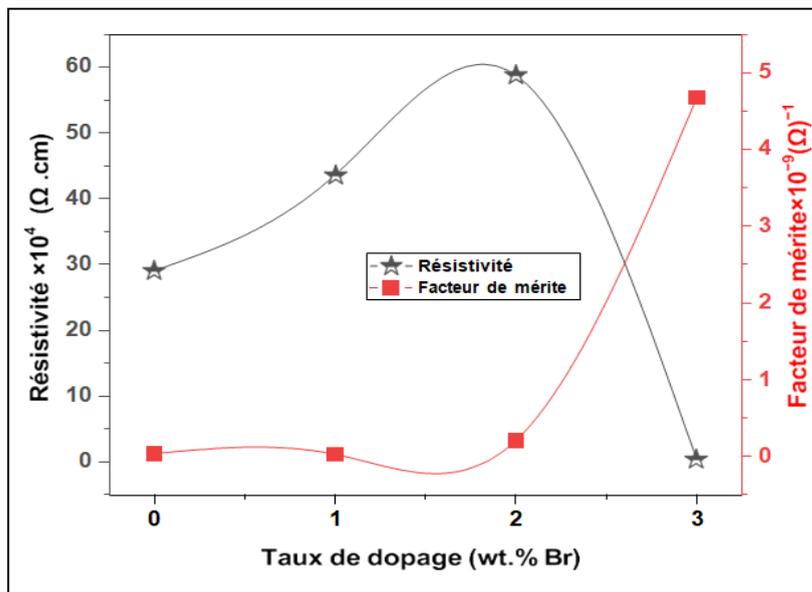


Figure (III.14): la variation de la résistivité et du facteur de mérite du ZnO : Al et ZnO : (Al,Br) en fonction du taux de dopage.

Tableau(III.4) : Transmittance, Résistivité, Résistance carrée et facteur de mérite en fonction de la concentration de dopage.

Concentration (%)	Résistivité $\times 10^4(\Omega \cdot \text{cm})$	Transmittance T_{moy} (%)	Résistance carrée $R_s \times 10^6 (\Omega)$	Facteur de mérite $\times 10^{-9}(\Omega)^{-1}$
1% Al, 0% Br	29.1	79.16	2700	0.036
1% Al, 1% Br	43.62	79.76	3710	0.028
1% Al, 2% Br	58.79	63.07	4800	0.207
1% Al, 3% Br	0.383	84.37	39.1	4.674

Nous observons que la résistivité électrique (ρ) des couches minces de ZnO: (Al, Br) augmente à partir de $29.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ à $58.79 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la concentration de brome passe de 0 à 2 wt. %. Ensuite, la résistivité diminue rapidement à $0.383 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ pour 3 wt. % de brome. L'accroissement de la résistivité avec la concentration de Br est dû à la détérioration de la qualité cristalline des couches, ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX Figure (III.5).

La diminution de la résistivité électrique des couches minces de ZnO:(Al, Br), à partir de 2 wt.%, peut également s'expliquer par l'amélioration des propriétés structurales et l'augmentation de taux de dopage. Il est bien connu que la conductivité électrique des couches minces de ZnO est due aux effets donneurs (les défauts intrinsèques attribués généralement au zinc interstitiel et lacunes d'oxygène). Ces défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent du comportement conducteur type n de ZnO. Dans le film de ZnO co-dopé au (1%Al, 3%Br), lorsque l'ion Br^- remplace l'ion O^{2-} et forme une liaison covalente avec l'ion Zn^{2+} .

Cette liaison nécessite un seul électron de valence, et un électron libre provenant de l'ion Zn^{2+} peut augmenter la concentration de porteurs. Par conséquent, l'ion Br^- peut être considéré comme un donneur extrinsèque lorsqu'il remplace l'ion O^{2-} . De plus, le dopant brome (Br) peut augmenter la taille des grains dans le matériau, ce qui réduit la dispersion des porteurs de charge aux joints de grains et améliore ainsi leur mobilité [20-22].

Le facteur de mérite est un indicateur permettant d'évaluer la performance des films conducteurs transparents. Il est évident que la valeur la plus élevée du facteur de mérite est obtenue pour la couche dopée à 3 wt.% de brome.

Références bibliographiques :

- [1] B Lakhdar. The effect of bromine doping rate on the properties of ZnO thin films. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2023.
- [2] F H Wang, Y H. Lee, T.K. Kang, H W Liu. Influence of RF power on physical properties of ZnO: ZnF₂ thin films by RF magnetron sputtering. *Superlattices Microstruct.* 83 (2015). 289–298.
- [3] F J Serrao, N N Bappalige, K M Sandeep, S Raghavendra. Dominance of c- axis orientation on the carrier transport properties of Sn doped ZnO thin films *Thin Solid Films* 722 (2021). 138579.
- [4] D Das, L Karmakar. Optimization of Si doping in ZnO thin films and fabrication of n-ZnO:Si/p-Si heterojunction solar cells. *J. Alloy. Compd.* 824 (2020). 153902.
- [5] Z Yamlaoui Alami, M Salem, M Gaidi, J Elkhamkhami. Effect of Zn concentration on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Advanced Energy: An international journal (AEIJ)*. 2 (4) (2015) 11-24.
- [6] M Nerizig, O Kabot. L'effet de la température du recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO:Al déposées par spray pneumatique. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2022.
- [7] C Li, X C Li, P X Yan, E M Chong, Y Liu, G H Yue, X Y Fan. Research on the properties of ZnO thin films deposited by using filtered cathodic arc plasma technique on glass substrate under different flow rate of O₂. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4000–4005.
- [8] A MdMintu, M HumayanKabir, MdShamimur Rahman. Exploration of optical and frequency dependent electrical properties of boron-cobalt co-doped ZnO thin films. *Optical Materials* 148 (2024).114949.
- [9] M Yilmaz, Z Caldiran, A R Deniz, S Aydogan, R Gunturkun, A Turut, Preparation and characterization of sol-gel-derived n-ZnO thin film for Schottky diode application. *Appl. Phys. A* 119 (2015) 547e552.
- [10] M Wang, W Liang, Y Yang, J Yang, X Cheng, S H Hahn, E J Kim. Sol-gel derived transparent conducting ZnO: Al thin films: effect of crystallite orientation on conductivity and self-assembled network texture. *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 845e850.
- [11] A A Othman, M A Ali, E M M Ibrahim, M A Osman. Influence of Cu doping on structural morphological, photoluminescence and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 399e411.
- [12] Ivanova, T A Harizanova, T Koutzarova, B Vertruyen, R Closset. Structural and optical characterization of nitrogen and gallium co-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Journal of Molecular Structure* 1206 (2020): 127773.

- [13] N Hamani. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique. Université de mohamed kheider biskra. 2021.
- [14] F A Garcésa, N Budini, R D Arce, J A Schmidt, *Procedia Materials Science* 9(2015) 221–229.
- [15] K Bennaceur. Elaboration and characterization of SnO₂:In thin films deposited by spray pyrolysis technique. PhD thesis. University of Biskra. 2020.
- [16] E Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys. Rev.* 93 (1954)632–633.
- [17] T S Moss. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proc. Phys.Soc. Sect. B.* 67 (1954) 775–782.
- [18] Zhang, Wei, et al. Optical electrical and thermal stability properties of Al and F co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin Solid Films* 776 (2023): 139889.
- [19] N Rajeswari Y ogamalar, A Chandra Bose. Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide. *Appl. Phys.* A103 (2011) 33–42.
- [20] C Y Lin, T H Chen, S L Tu, Y H Shen, J T Huang, The optical and electrical properties of F doped ZnO thin film by different post-annealing temperatures. *Opt. Quantum Electron.* 50 (2018) 169.
- [21] Y Ammaih, B Hartiti, A Ridah, A Lfakir, B Mari Soucase, P Thevenin. Effect of F doping on structural electrical and optical properties of ZnO thin films for optoelectronic application in: *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*. (2016) 208–211.
- [22] K Subha, K Ravichandran, S Sriram. Combined influence of fluorine doping and vacuum annealing on the electrical properties of ZnO:Ta films *Appl. Surf. Sci.* 409(2017) 413–425.

Conclusion générale

Dans ce travail, des couches minces de ZnO co-dopé (Al,Br) ont été élaborés par la technique de spray pyrolyse chimique (CSP). Ces matériaux ont été soumis à des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, à la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques, à la microscopie électronique à balayage pour l'étude morphologique de la surface, et enfin à la méthode des quatre pointes pour déterminer la résistivité électrique de nos films.

- L'analyse par les rayons X des couches minces de ZnO co-dopé (1%Al,1-3%Br) montre que tous les films élaborés sont polycristallines d'une structure hexagonale de type Würtzite avec une orientation préférentielle (002). La meilleure structure cristalline est obtenue avec une concentration de brome égale à 3 wt. %. De plus, l'absence de tout autre pic correspondant aux phases des éléments dopants indique que les couches minces préparées sont exemptes d'impuretés et suggère que les ions Br⁻ ont été incorporés avec succès dans le réseau hôte. Cependant, l'incorporation du brome dans le réseau cristallin du ZnO modifiera légèrement les pics.
- L'analyse par spectrophotométrie UV-visible révèle que la transmittance des films élaborés varie entre 72 % et 87 %. En outre, le film dopé à 3 % de brome (Br) présente la plus grande valeur de transmittance (87 %). Ces valeurs indiquent que les couches minces de ZnO: (Al, Br) possèdent de bonnes propriétés optiques, ce qui les rend favorables pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques. De plus, les valeurs du gap optique obtenues pour nos films se situent dans la gamme de 3,22 à 3,29 eV.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage révèle que les couches sont composées d'un réseau de nano fibres répartie sur toute la surface des films déposés. De plus, la longueur et le nombre des réseaux de nano fibres augmentent avec le dopage au Br.

- Finalement, l'analyse par la méthode des quatre pointes révèle que la résistivité augmente de $29,1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ à $58,79 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ avec le dopage jusqu'à 2 wt.% de brome (Br), puis diminue à $0,383 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ pour un taux de dopage de 3 wt.% de Br.

Résumé

La présente étude se concentre sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc co-dopées à l'aluminium et au brome (ZnO : (Al, Br)), élaborées par la technique de spray pneumatique. Pour ce faire, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques, la microscopie électronique à balayage pour l'étude morphologique et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques. Les échantillons déposés montrent que nos films ont une structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle (002). La valeur moyenne de la transmittance est d'environ 80 %, avec une valeur élevée atteignant 87 % pour le film dopé à 3wt. % Br. Les valeurs du gap optique se situent dans la plage de 3,22 à 3,29 eV. En outre, la résistivité électrique varie dans l'intervalle de $[0,383 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm} - 58,79 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}]$. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour la couche d'oxyde de zinc co-dopée avec 1 % d'aluminium (Al) et 3 % de brome (Br), qui possède un facteur de mérite de l'ordre de $4,674 \times 10^{-9} (\Omega)^{-1}$.

Mots-clés: Couche mince de ZnO : (Al,Br), spray pneumatique, propriétés structurelles, propriétés optiques et électriques.

Abstract

The present study investigates the structural, optical, and electrical properties of thin zinc oxide layers co-doped with aluminum and bromine (ZnO:(Al, Br)) using the pneumatic spray technique. To achieve this, we employed various characterization techniques for our films: X-ray diffraction (XRD) for structural analysis, UV-visible spectrophotometry for optical properties, scanning electron microscopy (SEM) for morphological examination, and the four-point method for electrical properties. Our deposited samples exhibit a hexagonal würtzite-type structure with a preferential (002) orientation. The average transmittance value is about 80%, with a high value reaching 87% for the 3wt.% Br doped-film. The optical gap values are in the range of 3.22 to 3.29 eV. Additionally, the electrical resistivity varies from $[0.383 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}]$ to $[58.79 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}]$. The best properties were obtained for the zinc oxide film co-doped with 1% aluminum (Al) and 3% bromine (Br), which has a figure of merit of the order of $4.674 \times 10^{-9} (\Omega)^{-1}$.

Key Words: Thin films of ZnO: (Al, Br), pneumatic spray, structural properties, optical and electrical properties.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير التطعيم المزوج بالألمنيوم والبروم على الخصائص التركيبية والضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك والتي تم تحضيرها بتقنية الرش الهوائي. ولتحقيق ذلك, استخدمنا تقنيات التوصيف المختلفة لأفلامنا مثل: حيود الأشعة السينية (DRX) لتحليل البنية الهيكلية, والقياس الطيفي لأشعة فوق البنفسجية المرئية لدراسة الخصائص البصرية, والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) الفحص مورفولوجيا السطح والطريقة النقاط الأربع لتحليل الكهربائي أظهرت عيناتنا المودعة بنية سداسية من نوع würtzite ذات الاتجاه تفضيلي (002) كما بلغت القيمة المتوسطة للنفاذة حوالي 80%, أما القيمة الاعضية فقد بلغت 87% للفيلم المطعم بنسبة 3% من البروم. أما قيم الفجوة الضوئية فقد تراوحت بين 3,22 الى 3,29 فولت. بالإضافة إلى ذلك, قيم المقاومة الكهربائية كانت بين $[0.383 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}]$ و $[58.79 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}]$ للنتائج أظهرت ان غشاء المطعم ب 1 ألمنيوم (AL) و 3 بروم (Br) يمتلك أعلى قيمة لمعامل الاستحقاق.

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة (Br,AL) : Zno, تقنية الرش الهوائي, الخصائص الضوئية والكهربائية .



Département des Sciences de la matière

قسم: علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة):
.....

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء
تخصص: فيزياء الكواكب.....

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم:
الصادرة بتاريخ: 2021/04/04

المسجل بكلية: علوم الطبيعة والبيئة والجيولوجيا قسم: علوم الأرض والبيئة

والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: Influence du Co-dopage sur les propriétés de

Couches minces à base de ZnO

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2024/05/29

إمضاء المعني بالأمر