



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie
Département des sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité physique des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par

DJENIDI Fatima

Le : 13- 6 -2024

L'influence de taux de dopage par Sn et Al sur les propriétés des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par spray pneumatique pour des applications photocatalytiques.

Jury :

Mr. Noureddine SENGOUGA	Prof.	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Président
Mr. Saâd RAHMANE	Prof.	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Rapporteur
Mr. Abdelghani LAKEL	M.C.A	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Examineur
Mr. Noureddine OUHABAB	M.A.A	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire: 2023-2024

Dédicace

Je dédie mon travail:

À mes chers parents: mon père **Mohamed** et ma mère **Dahbia**.

À mes frères: **Noureddine, Chaker**.

À mes sœurs: **Hakima, Faïza, Noura, Amina**.

À mon encadreur: **Saâd Rahmane**.

À ma sœur, que ma mère n'a pas mise au monde, à mon bras droit:

Chourouk Baddek.

À mes chers amies et camarades de classe: **Narimane, Salma, Khaoula, Meriem, Imane, Farida, Asma, Rayane, Nadja, Ferial, Achdjane, Wissem** qui ont rendu le parcours académique plus agréable.

À ma chère: **Lynda Abdelli**, qui m'a toujours encouragé et soutenu.

À ceux qui ont contribué à mon apprentissage depuis le début jusqu'à aujourd'hui, à mes professeurs sans exception, chacun par son nom, merci beaucoup.

À la reine **Hlal souraya** et **Rouissi Hanane**, qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

À ma grande famille.

Fatima Djenidi

Remerciements

Je remercie **ALLAH** de m'avoir guidé dans le chemin droit, et de m'avoir aidé à achever ce travail. Je tiens à exprimer ma gratitude à monsieur **Saâd RAHMANE** professeur de l'université de Biskra qui a été un excellent superviseur. Il était ouvert à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours témoignées. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à monsieur **Noureddine SENGOUGA**, professeur à l'université de Biskra d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie monsieur **Noureddine OUHABAB** maître assistant A et **Abdelghani LAKEL** maître de conférence A, à l'université de Biskra d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **Dr. KATER Aicha** pour ses précieux conseils qui ont encouragé nos efforts à tous les stades de nos études.

Je remercie **Pr. OUAHAB Abdelouhab** et **Pr. GHETTAF TEMAM Elhachmi** pour leurs conseils éclairés et ses encouragements.

Nous remercions également **Dr. NEZZAL Hala**, **MOKRANI Nourelhouda** et **ALTHAMTHAMI Mohammed** pour l'aide qu'ils ont apportés à notre travail. Sans oublier de remercier **Dr. BELHAMRA Feriel** et **REDJOUH Nourelhouda**.

Je voudrais remercier, monsieur **GASMI Ibrahim** et **TOUHAMI Hanane** pour toutes les caractérisations microstructurales (MEB, EDS et DRX).

Nos remerciements et notre appréciation vont au **Pr. BEN TAMAM Hachemi**, chef du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications **LPCMA** de l'université Mohamed Khider, ainsi qu'à tous les membres et le personnel qui nous ont volontiers aidés de leurs compétences dans ce laboratoire.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mon camarade **KHADRAOUI Yousra** pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Sommaire

Dédicace.....	...
Remerciements
Sommaire.....	...
Introduction générale.....	01

Chapitre I: Recherche bibliographique

I.1	Généralité sur les semi-conducteurs.....	07
I.1.1	Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur.....	07
I.1.2	Types des semi-conducteurs.....	08
I.1.2.1	Semi-conducteurs intrinsèques.....	08
I.1.2.2	Semi-conducteurs extrinsèques.....	09
I.1.3	La notion de gap direct ou indirect.....	10
I.2	Les oxydes transparents et conducteurs (OTC).....	11
I.2.1	Les propriétés des OTC.....	12
I.2.1.1	Les propriétés électriques des OTC.....	12
I.2.1.2	Les propriétés optiques	13
I.2.2	Les applications des OTC.....	15
I.3	L'oxyde de zinc (ZnO).....	15
I.3.1	Les propriétés de ZnO.....	16
I.3.1.1	propriétés structurales.....	16
I.3.1.2	Structure électronique des bandes.....	18
I.3.1.3	Propriétés électriques.....	19
I.3.1.4	propriétés optiques.....	20
I.3.2	Les applications de ZnO.....	21
	Références bibliographiques du chapitre I.....	24

Chapitre II: Méthodes de dépôt et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc

II.1	Définition de couche mince.....	27
II.2	Les mécanismes de croissance de couche mince	27
II.3	Méthode de dépôt des couches minces de ZnO.....	28
II.3.1	Choix d'une technique de dépôt	29
II.3.2	Spray pyrolyse (SP).....	30
II.3.2.1	Définition.....	30
II.3.2.2	Pourquoi choisir cette technique ?.....	30
II.3.2.3	Principe général du procédé spray.....	31
II.3.2.4	Pulvérisation.....	31
II.3.2.5	La pyrolyse.....	32

II.3.2.6	Génération des gouttelettes.....	33
II.3.2.7	Solutions de départ (source).....	33
II.3.2.8	Réaction chimique sur le substrat.....	34
II.4	Méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO.....	34
II.4.1	Mesure de l'épaisseur 'd' et vitesse de croissance 'Vc'.....	34
II.4.2	Caractérisation structurale.....	35
II.4.2.1	Diffraction de rayons X (DRX).....	35
II.4.2.2	Détermination des propriétés structurales.....	36
II.4.3	Caractérisation optique.....	37
II.4.3.1	Spectrophotométrie UV-Visible.....	38
II.4.3.2	Les spectres de transmittance.....	39
II.4.3.3	Détermination de l'énergie de gap.....	39
II.4.3.4	Détermination de l'énergie d'Urbach.....	40
II.4.4	Caractérisation morphologique.....	42
II.4.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
	Références bibliographiques du chapitre II.....	44

Chapitre III: Résultats & Discussion

III.1	Elaboration des couches minces de ZnO.....	47
III.1.1	Procédure expérimentale.....	47
III.1.1.1	Montage expérimentale utilisé.....	47
III.1.1.2	Préparation des substrats.....	48
III.1.1.3	Préparation des solutions.....	49
III.1.1.4	Conditions expérimentales.....	50
III.1.1.5	Déposition des couches minces.....	50
III.2	Résultats et discussion.....	51
III.2.1	Adhérence des couches.....	51
III.2.2	Dopage de ZnO par Sn.....	52
III.2.2.1	Mesure de l'épaisseur 'd' et vitesse de croissance 'Vc'.....	52
III.2.2.2	Propriétés structurales.....	53
III.2.2.2.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	53
III.2.2.2.2	La taille des cristallites et la déformation.....	56
III.2.2.3	Propriétés optiques.....	57
III.2.2.3.1	Spectres de transmission.....	58
III.2.2.3.2	Energie de gap et énergie d'Urbach.....	59
III.2.2.4	Propriétés morphologiques et analyse chimiques.....	61
III.2.3	Dopage de ZnO par Al.....	64

III.2.3.1 Mesure de l'épaisseur 'd' et la vitesse de croissance 'Vc'.....	64
III.2.3.2 Propriétés structurales.....	65
III.2.3.2.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	65
III.2.3.2.2 La taille des cristallites et la déformation.....	67
III.2.3.3 Propriétés optiques.....	69
III.2.3.3.1 Spectres de transmission.....	69
III.2.3.3.2 Energie de gap et énergie d'Urbach.....	70
III.2.3.4 Propriétés morphologiques et analyse chimiques.....	73
III.2.4 Application photocatalytiques.....	75
Références bibliographiques du chapitre III.....	82
Conclusion générale.....	86
Résumé.....	...

Introduction générale

Introduction générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration. Les nanomatériaux sont ceux qui possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (0D), de nanofils / nanorubans / nanotubes (1D), ou encore de couches minces nanométriques (2D). Les propriétés physiques des nanomatériaux diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques [1].

Les matériaux semi-conducteurs représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les matériaux semi-conducteurs suscitent de plus en plus d'intérêt tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications. L'utilisation des matériaux semi-conducteurs en couches minces, en particulier, de composite, dans le cadre plus spécifique de l'électronique constitue un des enjeux actuels majeurs. Notamment, leur domaine d'application devrait permettre d'améliorer l'extension et développement technologiques comme par exemple: capteurs de gaz, cellules photovoltaïques, diodes électroluminescentes (LED), permettant ainsi d'augmenter l'efficacité de leur profit technologique. Le développement de ce type de technologie constitue donc un enjeu majeur des disciplines aussi variées que l'optoélectronique, le stockage d'information, la télécommunication, la science des matériaux [2].

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur qui a un large gap direct de 3.37 eV [3] faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) avec une conductivité naturelle de type n [4]. Le ZnO présente des propriétés physiques très intéressantes. Sa transparence et sa conductibilité électrique font de lui un candidat potentiel dans diverses applications optoélectroniques commerciales telles que les cellules solaires, les écrans plats, etc. [3].

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration [4].

D'autre part, la technique de spray pyrolyse ou procédé pyrosol est une pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau qui tire ses avantages de sa simplicité et de la facilité de sa mise en œuvre qui est à la fois très peu coûteuse et flexible [3].

Introduction générale

L'objectif de notre travail est:

- L'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc déposées par la technique de spray pneumatique sur substrat en verre.
- L'amélioration de la qualité des couches minces de ZnO par l'étude de l'influence de dopage par l'aluminium (Al) et l'étain (Sn) sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices pour des applications photocatalytiques.

Pour étudier ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés structurales ont été étudiées par la diffraction des rayons X (DRX), les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la spectrophotométrie dans l'UV-Visible et les propriétés morphologiques et l'analyse chimique ont été étudié à l'aide de microscopie électronique à balayage couplé par l'EDS.

Notre travail est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit:

- ❖ **Le premier chapitre** sera consacré à une étude bibliographique sur les semi-conducteurs, les propriétés électriques et optiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en général et d'oxydes de zinc (ZnO) en particulier (propriétés structurales, optiques et électriques). Nous allons également exposer dans ce chapitre les différents domaines d'applications de ZnO, en particulier l'application de photocatalyse.
- ❖ **Le deuxième chapitre**, présente le concept des couches minces et les différentes techniques de dépôt utilisées pour obtenir des couches d'oxyde de zinc (les méthodes physiques et chimiques), en particulier, en mettant l'accent sur la technique de dépôt "Spray pyrolyse". Dans la seconde partie dans ce chapitre, nous présentons les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude, telles que la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, la spectrophotométrie UV-Visible pour la caractérisation optique et MEB couplé par EDS pour la caractérisation morphologique et l'analyse chimique.
- ❖ **Le troisième chapitre**, aborde en détail les paramètres et les conditions expérimentaux pour l'élaboration des couches minces de ZnO non dopées et dopées par l'étain (Sn) et l'aluminium (Al). De plus, nous analysons les résultats obtenus de cette étude, en mettant l'accent sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques. Enfin, Nous avons traité l'évaluation de l'activité photocatalytique de quelques échantillons.

Introduction générale

Pour conclure, ce manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle nous mettons en évidence l'ensemble des résultats significatifs obtenus tout au long de notre travail.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] T Brouri. Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. 2011.
- [2] K M E Boureguig. Etude du comportement optique et électrique de composites semi-conducteurs obtenus sous forme de couches minces par la technique de spray pyrolysis. Thèse de doctorat. Université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès. 2021.
- [3] L Herissi et al. Élaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde de zinc élaboré par spray pyrolyse à partir de l'acétate de zinc, 2008.
- [4] S Rahmane. Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Thèse de doctorat. Université Mohamad Khider-Biskra. 2008.

Chapitre I

Recherche bibliographique

La déposition et la caractérisation des semi-conducteurs (II-VI) en couches minces (ZnO,...) étaient devenues, de plus en plus, un champ actif des recherches ces dernières années. Les travaux des recherches ont été encouragés par les significations scientifiques et le potentiel de diverses applications pratiques [1]. En effet, un semi-conducteur possède des propriétés à mi-chemin entre celles d'un isolant et d'un conducteur [2].

Dans ce chapitre, nous avons parlé sur les semi-conducteurs, les oxydes transparents et conducteurs (OTC) et nous nous intéressons aux propriétés principales de l'oxyde de zinc (ZnO) telles que sa structure cristalline, sa structure des bandes électroniques, propriétés optiques et électriques. Finalement, nous terminons ce chapitre par les différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc.

I.1 Généralité sur les semi-conducteurs

I.1.1 Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur

- **Les conducteurs** sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et la dernière bande occupée est partiellement remplie, avec une très bonne conductivité électrique. Par exemple on obtient que les métaux soient les plus meilleurs conducteurs (Ag, Cu, Al ...).
- **Les isolants** sont caractérisés par une large hauteur de la bande interdite les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines, avec une mauvaise conductivité. Par exemple le diamant.
- **Les semi-conducteurs** ce sont en principe des isolants car on peut établir que les électrons de valence occupent complètement la bande permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction), c'est à dire la hauteur de la bande interdite d'un semi-conducteur, est faible (≈ 1 eV) alors qu'elle est notable pour les vrais isolants. La conduction d'un semi-conducteur est faible et varie beaucoup avec la température. Par exemple le silicium et le germanium [3]. La structure de bande d'énergie d'un conducteur, isolant et semi-conducteur est illustrée dans la figure I.1.

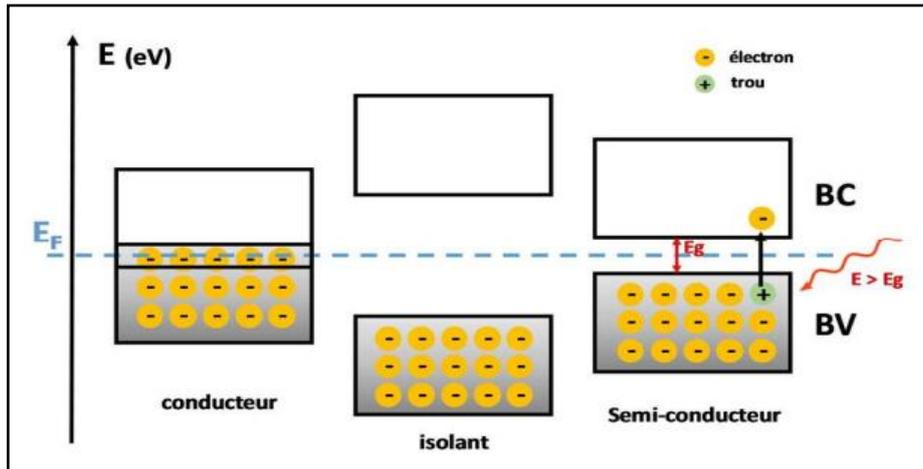


Figure I.1: Schéma de bande des matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs [2].

Le tableau I.1 représente les classifications des matériaux selon la résistivité.

Tableau I.1: Classement des matériaux selon la résistivité [4].

Matériaux	Conducteurs	Semi-conducteurs	Isolants
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\leq 10^{-6}$	$10^{-3} - 10^3$	$\geq 10^8$

I.1.2 Types des semi-conducteurs

I.1.2.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Le semi-conducteur est intrinsèque ou pur quand il n'y a aucun atome dopant. Dans ce cas, il est vérifié cet équilibre $n=p=n_i$; n_i est la concentration intrinsèque [5], et le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande interdite [2]. Un matériau intrinsèque c'est un matériau idéal ne possédant ni défaut physique ni défaut chimique et un très mauvais conducteur [3]. La figure I.2 représente la structure de semi-conducteur pur.

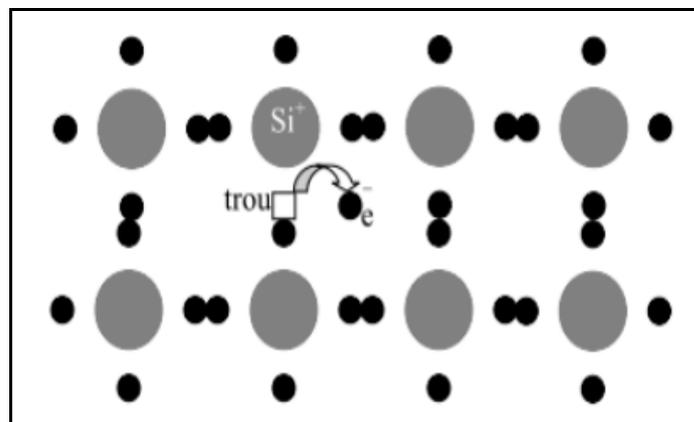


Figure I.2: Structure de semi-conducteur intrinsèque [5].

I.1.2.2 Semi-conducteurs extrinsèques

Dans la réalité, les semi-conducteurs ne sont jamais parfaits et présentent tous des défauts structuraux ou des impuretés chimiques naturelles ou volontaires. Dans ce cas-là, on parle alors de semiconducteurs extrinsèques. La présence de ces défauts ou impuretés va avoir des répercussions sur les propriétés électriques de ces matériaux. Il est alors possible de modifier la structure électronique des matériaux à l'aide de dopages intentionnels, c'est-à-dire en insérant des atomes étrangers dans les semi-conducteurs. L'apport d'impuretés dans le réseau atomique va créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite et ainsi modifier les propriétés de nos matériaux. On distingue deux types différents de dopage conduisant à deux types de conductivité dans les semi-conducteurs selon la nature des porteurs de charges majoritaires présents: le dopage de **type n**, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés; le dopage de **type p**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès des trous, considérés comme positivement chargés.

Ces deux types de conductivité sont caractérisés par deux configurations différentes:

- ❖ La conductivité de type n est obtenue à l'aide d'un dopage n, ce dopage consiste à substituer un élément de notre semi-conducteur par un élément possédant un électron supplémentaire, par exemple le cas classique de système à un élément tels que le C dopé N ou le Si dopé P. Le remplacement d'un carbone par un azote va induire l'ajout d'un électron supplémentaire dans la structure électronique du semi-conducteur. Cela va se répercuter par la formation d'un niveau donneur d'électron sous la bande de conduction (avec le niveau de Fermi qui va se déplacer pour se situer entre la BC et ce niveau donneur). Ces électrons vont facilement pouvoir être promus dans la BC après un faible apport d'énergie et ainsi pouvoir se déplacer librement et induire la conductivité de type n dans le matériau.
- ❖ Dans le cas d'un dopage p, un élément de notre semi-conducteur est remplacé par un élément possédant un électron de moins comme dans le cas du C dopé B ou du Si dopé Al ce qui va induire la perte d'un électron dans notre système. Un niveau accepteur d'électrons va alors se créer juste au-dessus de la bande de valence et le niveau de Fermi va se positionner entre ce niveau accepteur et la BV. Comme dans le cas du dopage n, un faible apport énergétique va permettre à des électrons de la BV de pouvoir accéder au niveau accepteur et ainsi créer des trous d'électron dans la BV. Ces derniers vont être comblés par des électrons voisins et générer des nouveaux trous qui vont eux-mêmes être comblés et ainsi de suite. Ce phénomène va se propager dans la

BV et ainsi induire la conductivité de type p. A noter que la mobilité des trous dans la BV est plus faible que celle des électrons libres dans la BC [2].

Les schémas suivants (figure I.3) présentent des exemples de dopage du Silicium respectivement par du Phosphore (dopage n) et du Bore (dopage p). Dans le cas du Phosphore (à gauche), un électron supplémentaire est amené. Dans le cas du Bore (à droite), il manque un électron; c'est donc un trou d'électron qui est amené.

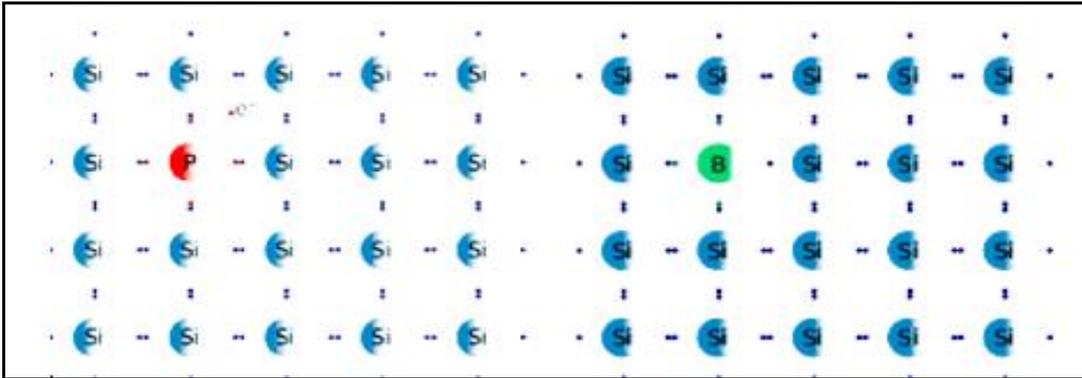


Figure I.3: Le dopage du silicium par phosphore et le dopage du silicium par bore [1].

I.1.3 La notion de gap direct ou indirect

Le gap optique nous informe sur la structure électronique des couches déposées. Il exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. On distingue deux types de semi-conducteurs: à gap direct et à gap indirect (Figure I.4). On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde. Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k [6].

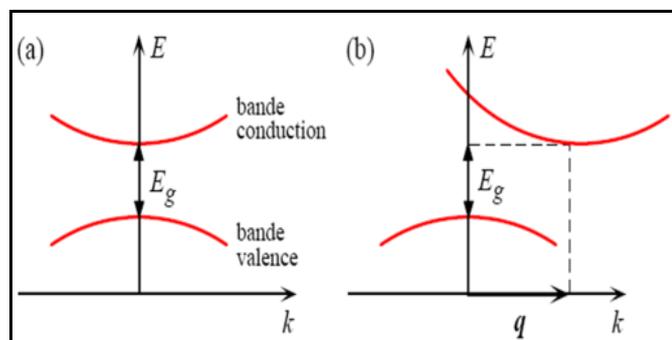


Figure I.4: Structure de bande schématisée d'un semi-conducteur: (a) à gap direct (b) à gap indirect [6].

I.2 Les oxydes transparents et conducteurs OTC

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$) n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique. Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer un excès d'électrons libres dans un oxyde à large bande interdite ($>3\text{eV}$) [7]. Ceci est réalisé par l'introduction de dopants appropriés pour la création d'une dégénérescence électronique dans les oxydes OTCs [8]. Le premier OTC étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium CdO en 1907 par K. Bädeker [9], a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite, citons en particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important. Des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un OTC ont été proposés sous la forme de 'figures de mérite F', est décrit par l'équation [8]:

$$F = \frac{\sigma}{\alpha} = -\left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)}\right) \quad (\text{I.1})$$

Où: $\sigma [\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}]$: conductivité, $\alpha [\text{cm}^{-1}]$: coefficient d'absorption, $R_{sq} [\Omega]$: résistance carrée.
 T [%]: transmission totale et R [%]: réflexion totale.

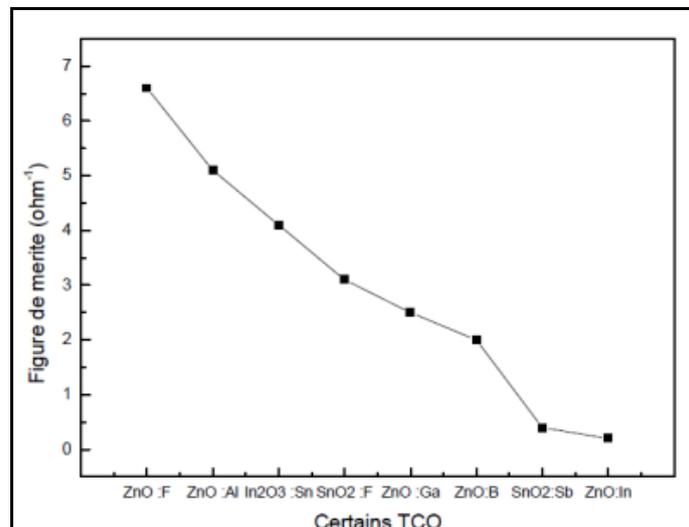


Figure I.5: Variation de figure de mérite de quelques OTC [8].

I.2.1 Les propriétés des OTC

I.2.1.1 Les propriétés électriques des OTC

- **Conduction due aux lacunes**

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les OTC. En effet, dans la structure cristalline, certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{2-} . Cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes. Pour une concentration faible de lacunes, l'interaction entre elles est négligeable et l'oxyde est considéré comme un semi-conducteur non dégénéré. Lorsque le taux de lacunes est important, l'interaction entre les lacunes ne peut plus être négligée et l'extension des niveaux d'énergie correspondants conduit à la formation d'une bande continue associée aux lacunes qui, en s'élargissant, va recouvrir progressivement la bande de conduction. L'énergie d'ionisation des lacunes devient nulle. L'oxyde est dans ce cas dégénéré. Le niveau de fermi passe alors dans la bande de conduction [10].

- **Conduction due aux impuretés**

Le dopage est un autre moyen permettant de modifier la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué. Ces impuretés sont généralement de valence immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés fournit un électron libre et est donc considéré comme un atome donneur. Ceci, dans la conception électronique, a pour effet l'apparition des niveaux intermédiaires dans la bande interdite, près de la bande de conduction. L'écart existant entre la limite de la bande de conduction et le niveau donneur introduit s'appelle l'énergie d'activation de l'impureté et est équivalent à son énergie d'ionisation.

L'augmentation du nombre d'impuretés a pour effet l'apparition d'une bande continue. Lorsque la concentration d'impuretés augmente au-delà d'une certaine concentration critique, cette bande forme une coalescence avec la bande de conduction et l'énergie d'activation devient nulle, le semi-conducteur se comporte comme un métal. On dit qu'il est dégénéré. Dans le concept atomique, pour un matériau fortement dopé, l'augmentation des interactions

entre impuretés peut conduire à l'apparition des clusters d'impuretés et quelques fois même à une réaction entre les impuretés et le matériau faisant apparaître de nouvelles phases. Tous ces phénomènes peuvent influencer fortement les propriétés électriques et optiques des matériaux [10].

I.2.1.2 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques dépendent de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau [10], et sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption) [11]:

- **Le facteur de transmission T :**

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_T à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface I_0 :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{et} \quad T(\%) = 100 \times T \quad (\text{I.2})$$

- **Le facteur de réflexion R :**

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface I_R par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{et} \quad R(\%) = 100 \times R \quad (\text{I.3})$$

- **Le facteur d'absorption A :**

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{et} \quad A(\%) = 100 \times A \quad (\text{I.4})$$

La conservation du flux donne la relation: $I_0 = I_A + I_R + I_T$ (I.5)

- **Le coefficient d'absorption α :**

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance d au coefficient d'absorption illustré par l'équation:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{I.6})$$

Où T : le facteur de transmission; R : le facteur de réflexion; d : l'épaisseur du film considéré et α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ , ce coefficient est défini suivant la relation:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I.7})$$

Où: k est le coefficient d'extinction.

Près de λ_g réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande. Après les considérations quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption α s'exprime selon la relation:

$$\alpha \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (\text{I.8})$$

Où: \hbar est le constante réduite de Planck.

La figure 1.6 représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption, en fonction de la longueur d'onde, d'une couche fine de SnO₂ dopé fluor d'épaisseur 1.14 μm [12].

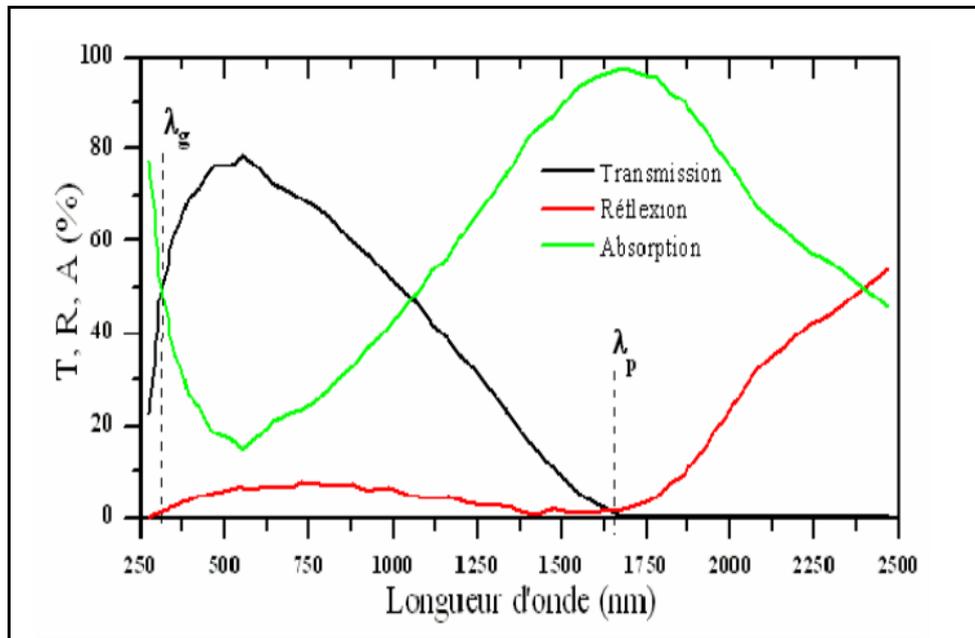


Figure 1.6: Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 μm d'épaisseur [12].

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. Cette fenêtre est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la

lumière incidente est réfléchi par le matériau, λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [13].

I.2.2 Les applications des OTC

Les matériaux OTC sont largement utilisés car de nombreuses applications nécessitent cette combinaison de transparence optique et conductivité électrique. Certaines de ces applications sont répertoriées ci-dessous [14]:

- Ecrans plats.
- Antigels pour fenêtres.
- Fenêtres réfléchissent la chaleur (bâtiments, fours,...).
- Miroirs et fenêtres électrochromes.
- Ecrans tactiles.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires: comme avant le contact par lequel la lumière doit passer pour entrer dans les cellules solaires...

Pour chaque application le OTC est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments) nécessaires à l'application.

I.3 L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc ZnO fait partie des matériaux les plus prometteurs dans la famille des oxydes transparents et conducteurs (OTC) [15]. C'est un semi-conducteur II-IV à large bande interdite (3.37 eV à la température ambiante) [15, 16] de nature directe [16], il possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV) et une conductivité naturelle de type n. C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour des applications technologiques telles que par exemple les cellules photovoltaïques, les diodes laser et les diodes émettrices de lumière [15]. De plus, ZnO est un composé chimique 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 $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [17].

I.3.1 Les propriétés de ZnO

I.3.1.1 propriétés structurales

ZnO se présente sous trois structures différentes: würtzite, zinc-blende et rocksalt, comme le montre dans la figure I.7 [18]. Dans les conditions ambiantes würtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [10], mais il peut être transformé en structure de rocksalt par l'application d'une pression élevée [18]. Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques [10].

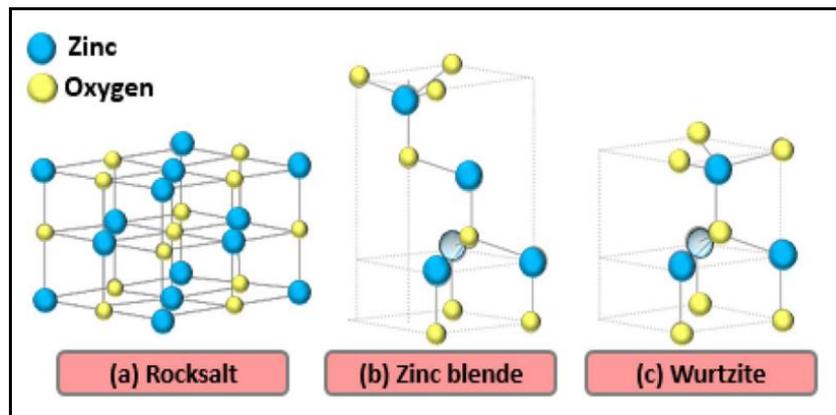


Figure I.7: Structures cristallines du ZnO: a) rocksalt, b) zinc blende et c) würtzite.

Le ZnO en couches minces cristallise généralement dans la structure würtzite (hexagonale). Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Dans cette structure würtzite, les paramètres de maille du ZnO sont: $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm. Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale $P6_3mc$ dans cette structure chaque atome de zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent [17]. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Donc, il est possible que les atomes de zinc en excès puissent se loger dans cet espace en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de luminescence de photoconductivité [15].

La maille hexagonale de la structure würtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type. Séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée μ définie par [17]:

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \frac{c^2}{a^2} \quad (\text{I.9})$$

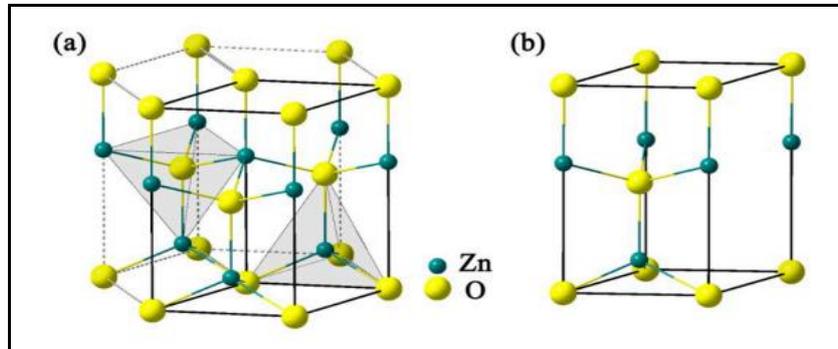


Figure I.8: (a) Structure würtzite du ZnO, (b) Cellule unitaire würtzite du ZnO [19].

On dit que l'empilement des plans atomiques de zinc (Zn) et l'atome d'oxygène (O) de la structure würtzite sont de type AaBbA. La maille élémentaire de la structure würtzite est prismatique avec un motif de quatre atomes [15]:

- Deux atomes de Zn occupent les sites: $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- Deux atomes de O occupent les sites: $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$.

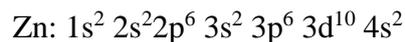
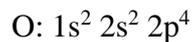
Les différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale (würzite) sont regroupées dans le tableau I.2 [20]:

Tableau I.2: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de type würtzite.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a_0	0.3249 nm
c_0	0.5206 nm
c_0/a_0	1.602 (1.633 pour la structure idéale)
Masse volumique	5.606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	Würtzite
Point de fusion	1975 °C
Conductivité thermique	1-1.2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Indice de réfraction	2.008-2.029
Energie de la bande interdite	3.4 (direct)
Concentration des porteurs intrinsèques	<10 ⁶ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Masse effective du trou	0.59
Constante diélectrique statique	8.656

I.3.1.2 Structure électronique des bandes

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et du zinc sont [15]:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.9 illustre la structure de bande du ZnO würtzite calculée en utilisant une approximation de densité locale avec correction d'auto-interaction (local density approximation with self-interaction correction SIC-LDA) et la densité d'états correspondante calculée en utilisant la théorie densité-fonctionnelle avec une approximation de gradient généralisée et une correction d'auto-interaction (density-functional theory with a generalized-gradient approximation and self-interaction correction GGA+U) [21].

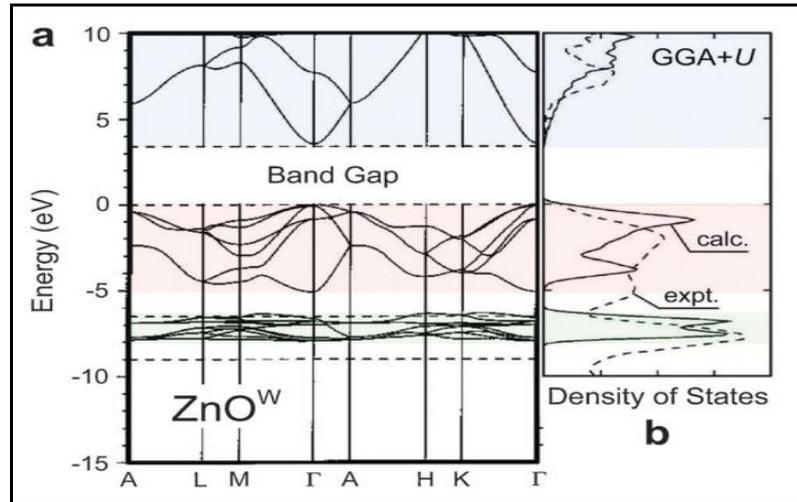


Figure I.9: a) Structure de bande du ZnO würtzite et b) densité d'états [21].

Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Sa largeur de bande interdite fondamentale E_g est d'environ 3.37 eV à la température ambiante, et est supérieure aux semi-conducteurs classiques (Si: $E_g = 1.11$ eV, GaAs: $E_g = 1.43$ eV). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.3 eV et 3.39 eV [22].

I.3.1.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques de ZnO sont généralement décrites par sa conductivité σ . Cette dernière est assurée par les électrons de la bande de conduction et les trous de bande de valence du cristal de ZnO. La conductivité dépend de la mobilité des porteurs de charges (μ), c'est-à-dire leur efficacité à assurer le courant électrique, et du nombre de ces porteurs disponibles pour participer au transport du courant, on parle donc de concentration de porteurs de charges. Il est connu que la mobilité est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le cristal [20]. En effet, cette diffusion est due à trois facteurs, et plus elle est importante, plus la mobilité diminuera [23]:

- La présence d'impuretés neutres ou ionisées dans le matériau.
- La présence de joints de grains, qui constituent des barrières de potentiel que les électrons doivent traverser et par le fait réduit la mobilité.
- La présence de phonons optiques ou acoustiques, qui peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3.30 à 3.39 eV [24]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage [17].

Afin d'améliorer sa conductivité électrique, il est possible de doper le ZnO avec d'autres éléments du tableau périodique. Ce dopage peut être de type n ou de type p [23].

❖ Dopage de type n

Le dopage n consiste à produire un excès d'électrons. Il peut être dans un cas substitutionnel où l'atome dopant vient remplacer un atome de zinc, c'est le cas des éléments du groupe III (B, Al, Ga et In) ou le groupe IV (Pb, Sn). Dans ce cas, la liaison ionique avec les atomes d'oxygène est assurée par deux électrons de l'orbitale externe du dopant, et les autres électrons peuvent migrer dans la bande de conduction. Ou bien le dopant remplace l'atome d'oxygène, c'est le cas des éléments du groupe VII tel que le fluor, le chlore et l'Iode. Dans d'autres cas interstitiels, où l'atome dopant vient se placer dans l'espace interstitiel de la maille de ZnO. Dans ce cas ils jouent le rôle de donneurs d'électrons. Le dopage de type n permet d'augmenter la conductivité ou diminuer la résistivité des couches minces de ZnO à des valeurs de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ selon les méthodes d'élaboration des couches minces [20].

❖ Dopage de type p

Le dopage p consiste à produire un déficit d'électrons ou un excès de trous [23]. Le dopage avec les éléments du premier groupe tel que Li, Na, K [23, 25], Cu, Ag [23], et Cs remplacerait Zn^{2+} par les cations monovalents [25], et les éléments du groupe V tel que N, P et As par substitution des sites de O [23], permettant ainsi de réaliser une conduction de type p [25]. Le dopage p est beaucoup plus difficile à réaliser que le dopage n dans les semi-conducteurs à large gap y compris le ZnO. En effet, les dopants accepteurs peuvent être compensés par le zinc interstitiel Zn_i et les lacunes d'oxygène V_o ou les impuretés (H). La faible solubilité du dopant dans la matrice de ZnO et les niveaux profonds des impuretés peuvent être aussi une autre source de problèmes du dopage p.

Il a été montré que les éléments du groupe I peuvent être meilleurs dopants p que les sites interstitiels et non substitutionnels à cause de leur faible rayon atomique et par conséquent, ils agissent comme donneurs et non comme accepteurs [20, 23].

I.3.1.4 propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap 3.4 eV, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs OTC lorsqu'il est dopé. Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions: elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e . ZnO a un indice de réfraction de l'ordre 2 et il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Les propriétés optiques de ZnO sous forme de couche mince varient en fonction des conditions de dépôt, sa transparence peut atteindre jusqu'à 90%. Le tableau I.3 présente quelques propriétés optiques principales du ZnO [26].

Tableau I.3: Quelques propriétés optiques de ZnO.

Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Largeur de la bande excitonique (meV)	60

I.3.2 Les applications de ZnO

- **Utilisation en poudre**

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30 % ajoutée, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques, l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non

linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations à haute tension [10].

- **Utilisation en couche mince**

- Capteur de gaz [22], Photovoltaïque [27], Les diodes électroluminescentes(LED) [28].

- **Photocatalyse**

La photocatalyse est une technique de dépollution qui se classe parmi les procédés d'oxydation avancés (POA), cela s'agit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction initiée par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur suite à l'absorption de photons. L'énergie de ces photons doit être au moins égale à celle de la largeur de bande interdite du matériau (E_g) pour promouvoir le déplacement d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et générer ainsi un site oxydant (lacune positive ou trou: h^+) dans la bande de valence (figure II.10). L'électron photogénéré à la bande de conduction constitue également un site réducteur (e^-) [29].

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments) [22]. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes:

- Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.
- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO et SnO_2 [30].

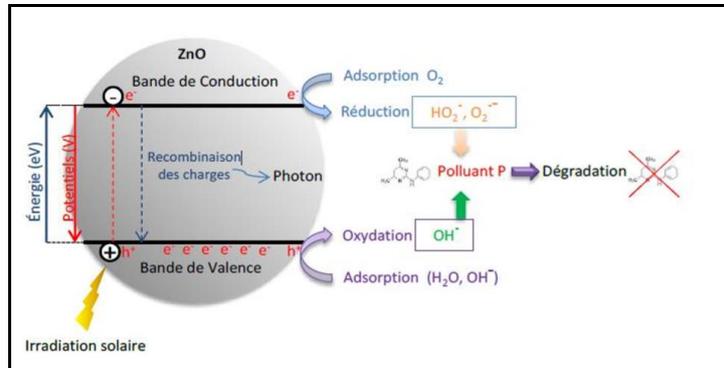


Figure I.10: Schéma du principe de la photocatalyse sur une nanoparticule de ZnO [31].

❖ Application de photocatalyse

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, la technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications [32]:

- ✓ Dépollution de l'eau: purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets riches en composés toxiques.
- ✓ Dépollution de l'air: destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain.
- ✓ Surfaces auto-nettoyantes: augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

Les applications photocatalytiques utilisent deux groupes de catalyseurs:

- ❖ Les catalyseurs homogènes: Ceux qui constituent avec l'eau une seule phase (ex: Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+} \text{H}_2\text{O}_2$, ...)
- ❖ Les catalyseurs hétérogènes: Ceux qui forment avec l'eau deux phases (ex: TiO_2 , ZnO ,...).

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] F Bouaichi. Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc déposées par spray pyrolyse ultrasonique. Mémoire de Magister. Université Mohamed kheider-Biskra. 2010.
- [2] A Valour. Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince: caractérisation du type de semiconductivité. Thèse de doctorat. Université de Rennes 1. 2017.
- [3] Y Galmi. Etude du comportement électrochimique et optique des couches minces d'oxyde de nickel (NiO): application en photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif 1. 2019.
- [4] J M poitevein. Aide-mémoire électronique analogique et numérique. Dunod, Paris. 2008, page 72.
- [5] Z Haddad. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel dopé cobalt. Mémoire de master. Université Mohamad Khider-Biskra. 2022.
- [6] S Amara. Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif 1. 2015.
- [7] K L Chopra, S Major & D K Pandya. Thin solid films. vol (102), Issue 1, 8 April 1983, page 1-46.
- [8] 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 Mohamad Khider-Biskra. 2021.
- [9] K Bädeker, ann. phys. (Leipzig), 22, 1907, 746.
- [10] S Rahmane. Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Thèse de doctorat. Université Mohamad Khider-Biskra. 2008.
- [11] A Allag. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Thèse de doctorat. Université Mohamad Khider-Biskra. 2018.
- [12] A RAHAL. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Mémoire de magister. Université d'El oued. 2013.
- [13] J Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université Arts et Métiers ParisTech. 2009.
- [14] A Belhamri et al. Surface and optical properties of zinc oxide doped with fluor synthesized by magnétron sputtering: Applications in transparent conductive oxides (TCO). International Journal of Thin Films Science and Technology, 4(3), 2015, 205-210.
- [15] H Slimi. Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In,Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale, Université de Sfax. 2019.
- [16] Y Aoun et al. Structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin film deposited by spray pyrolysis technique. Journal of Semiconductors, 36(1), 2015.

- [17] 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 Mohamad Khider-Biskra. 2019.
- [18] A Rahman et al. Zinc oxide and zinc oxide-based nanostructures: biogenic and phyto-genic synthesis, properties and applications. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 44, 2021, 1333-1372.
- [19] Q Sun. Conducting ceramics based on ZnO co-doped by (Al, Ti, Mg): microstructure, electronic active defects and electrical properties. Thèse de doctorat. Le Mans Université; Institute of ceramics (Shanghai, Chine). 2020.
- [20] N Lehraki. Dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique. Thèse de doctorat. Université Mohamad Khider-Biskra. 2021.
- [21] R M Pasquarelli. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chem.Soc.Rev*, 40, 2011, 5406-5441.
- [22] L Yang. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continue. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale. 2012.
- [23] K Baba. Développement et optimisation du procédé spray plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc-application aux cellules photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université de Paris 13. 2013.
- [24] T Brouri. Elaboration et étude des propriétés électroniques de couches minces et de nanofils de ZnO. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. 2011.
- [25] R Thangavel et al. Cesium doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films : A comparative study of structural and micro-Raman investigation of optical phonons. *Journal of Raman spectroscopy*, 41(12), 2010, 1594-1600.
- [26] H Trir. Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre. Thèse de doctorat. Université Mohamad Khider-Biskra. 2021.
- [27] H Benelmadjat. Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. Thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine. 2011.
- [28] E Zehani. Etude de dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc. Thèse de doctorat. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines. 2015.
- [29] T Boucherka. Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain non dopé, dopé (In, Al) et co-dopé Al-Co par voie sol-gel. Thèse de doctorat. Université de Jijel. 2021.
- [30] F Khediri. Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO. Thèse de doctorat. Université Larbi Tebessi -Tébessa. 2022.
- [31] D Rekab, M Siouani. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées par l'étain (Sn). Mémoire de master. Université Larbi ben M'hidi (Oum el bouaghi). 2022.
- [32] S Chergui-bouafia. Photocatalyse Solaire: Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau. *Division Bio-énergie & Environnement*. N°20, 2011.

Chapitre II

Méthodes de dépôt et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc

Dans ce chapitre, nous ferons une présentation des couches minces, les différentes techniques de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc et nous décrivons particulièrement la technique de spray pneumatique utilisée dans notre travail. Ensuite nous exposons les techniques d'analyse structurale, optique et morphologique mis à profit dans ce travail.

II.1 Définition de couche mince

Un film mince (thin film en anglais) est une couche qui s'étend à l'infini dans deux directions quelconques mais limitée dans la troisième direction et son épaisseur varie de plusieurs nanomètres à quelques micromètres. Le principal avantage de la technologie du film mince est la réduction de la taille et le réglage des propriétés des matériaux [1].

II.2 Les mécanismes de croissance de couche mince

Tous les procédés des films minces se font en trois étapes (figure I.1) [2]:

1. La production d'espèces atomique, moléculaire ou ionique approprié.
2. Leur transport vers le substrat à travers un milieu.
3. La condensation sur le substrat, soit directement ou via une réaction chimique et /ou réaction électrochimique, pour former un dépôt solide. La formation d'un film mince a lieu via la nucléation et processus de croissance.

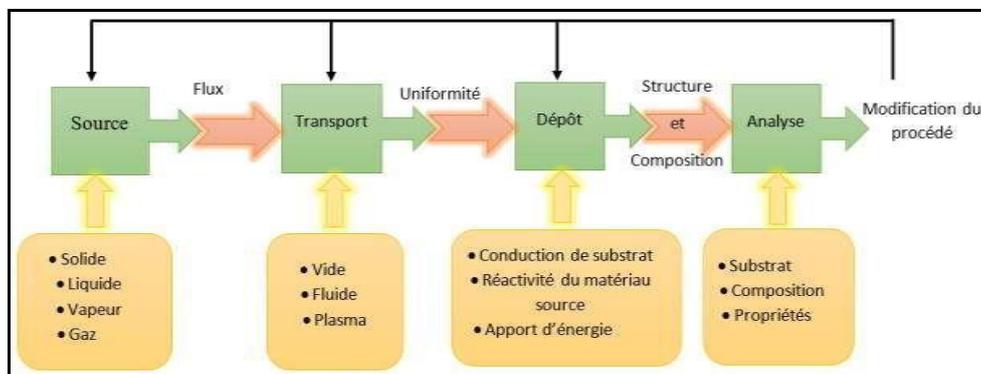


Figure II.1: Etapes du procédé de fabrication des couches minces [3].

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant:

- ❖ Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- ❖ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- ❖ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure II.2, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [4].

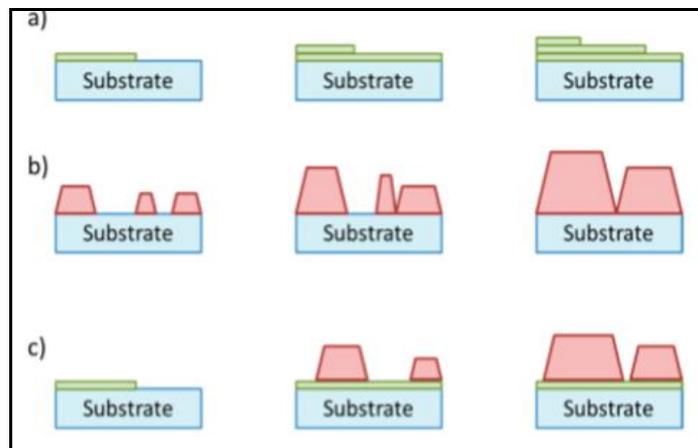


Figure II.2: Les trois modes de croissance d'une couche mince: a) Frank-vander Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov [5].

II.3 Méthode de dépôt des couches minces de ZnO

Il existe deux voies de dépôt des couches minces physique et chimique. Parmi les méthodes chimiques, nous citerons: le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) [1], le procédé Sol-Gel [1, 6], spray pyrolyse [1, 7, 8], et SILAR [9]. Pour ce qui est des méthodes physique PVD (Physical Vapor Deposition), les plus connues sont l'évaporation sous vide, la pulvérisation [1], et l'ablation laser [10], comme le montre la figure II.3:

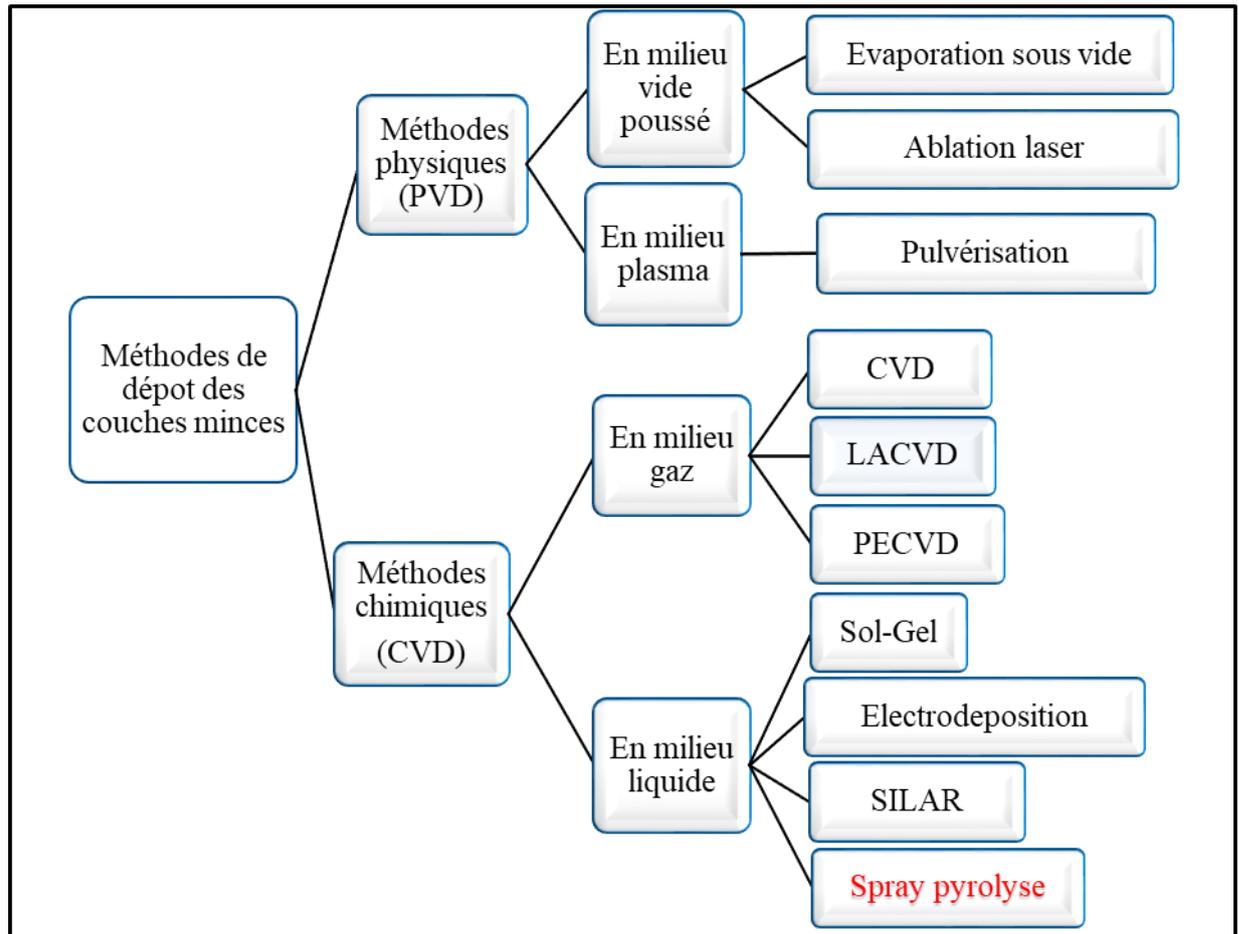


Figure II.3: Classification des méthodes de dépôt des couches minces.

II.3.1 Choix d'une technique de dépôt

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [11]:

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat.
- La stœchiométrie désirée.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de réalisation.

II.3.2 Spray pyrolyse (SP)

II.3.2.1 Définition

La technique "**spray**" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour le dépôt de films de CdS. Elle a ensuite été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂... ainsi que pour l'obtention des films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO, NiO...). La méthode de spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les éléments (volatiles) de la solution en surface et seront immédiatement éliminés, il reste le composé à former.

"**Spray pyrolyse**" est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de: spray et pyrolyse:

- "**spray**": est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- "**pyrolyse**": vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

Le procédé "**spray pyrolyse**" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Différentes couches minces de ZnO, ont été préparées avec succès par la technique de spray pyrolyse. On emploie dans ce cas des solvants, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates. Le dissolvant employé peut être l'eau distillée, l'alcool (le méthanol), ou un mélange méthanol-eau [12].

II.3.2.2 Pourquoi choisir cette technique ?

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages [13]:

- 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.

II.3.2.3 Principe général du procédé spray

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé [14]. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs [12].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit [15]:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

II.3.2.4 Pulvérisation

Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol:

- ❖ **la pulvérisation pneumatique** [14]: Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet de liquide. Comparée à la technique ultrasonique, la génération pneumatique donne lieu à une taille de goutte plus grande et une distribution des diamètres plus larges. Cette taille dépend du débit de gaz et de liquide, de la forme des orifices et de la tension de surface du liquide. Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important.
- ❖ **La pulvérisation ultrasonore** [15]: l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.
- ❖ **L'atomisation électrostatique** [14]: Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un système autre pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel. Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est

de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué.

II.3.2.5 La pyrolyse

Selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure II.4 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I: la gouttelette atteint le substrat; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Processus II: le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide [15].

Processus III: Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion [14].

Processus IV: à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat [15].

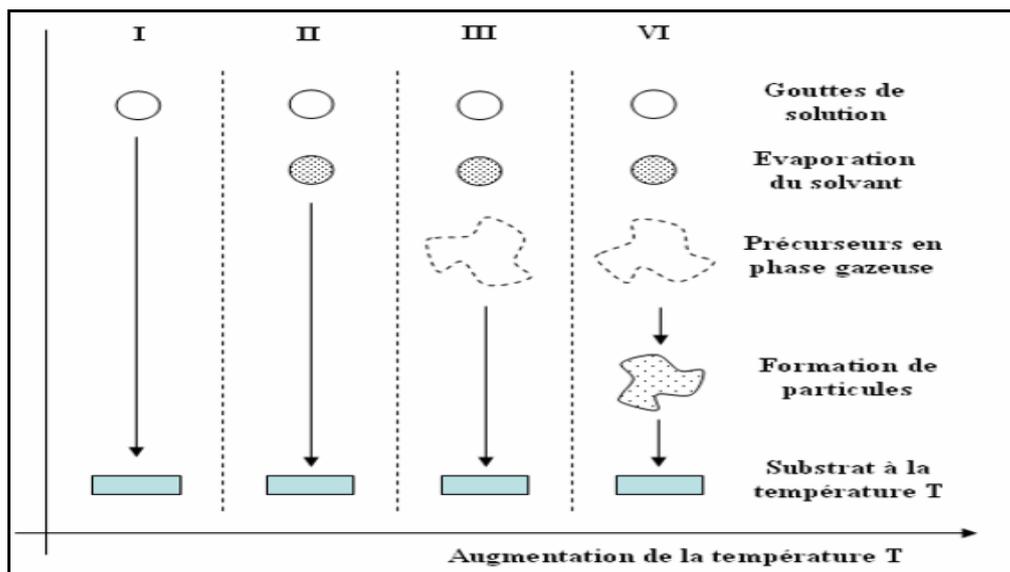


Figure II.4: Différents processus pouvant intervenir en spray selon la température de dépôt [14].

II.3.2.6 Génération des gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples: pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol), par gravitation, etc. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employé en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [16].

II.3.2.7 Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées. D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [13].

II.3.2.8 Réaction chimique sur le substrat

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (400°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [16]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, de $ZnCl_2$ se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition (pyrolyse) des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [15].

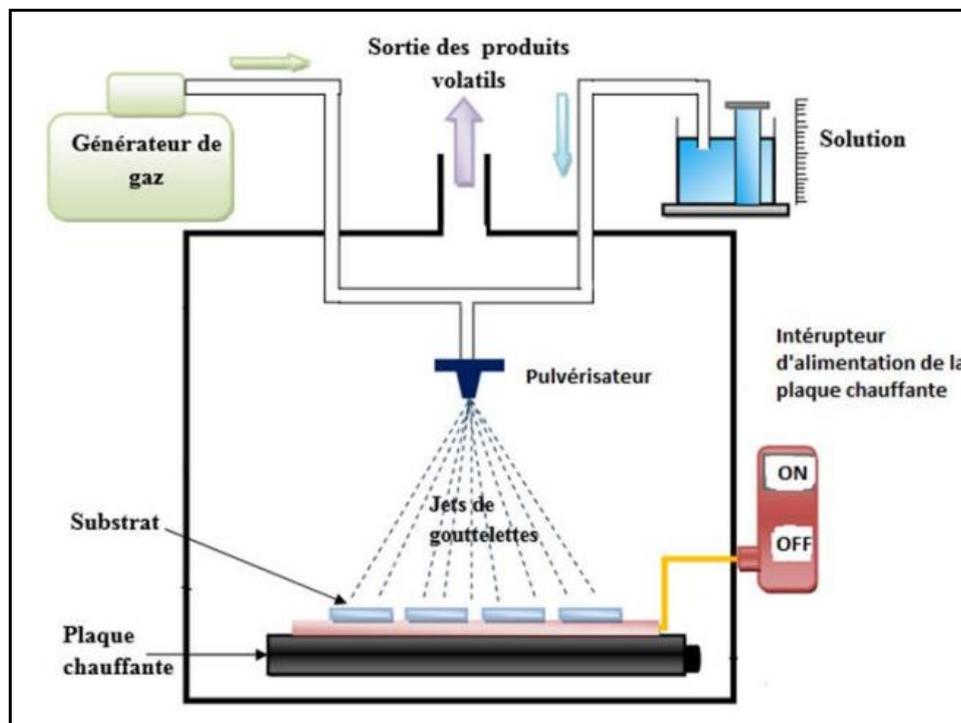


Figure II.5: Schéma de la technique de spray pyrolyse [17].

II.4 Méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO

Dans cette partie on va présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier l'influence de taux de dopage sur les propriétés structurale, optique et morphologique des couches minces de ZnO élaborées par spray pneumatique.

II.4.1 Mesure de l'épaisseur 'd' et vitesse de croissance 'Vc'

Pour calculer l'épaisseur 'd' en utilisant la méthode de différence de masse [18]:

$$d = \frac{m}{A \times \rho} \quad (\text{II.1})$$

Où m : la masse de la couche déposée (g); A : la surface de l'échantillon (cm^2) et ρ : la densité de la couche (g/cm^3).

La vitesse de croissance (V_C) des films minces a été calculée selon la formule suivante [18]:

$$V_C = \frac{d}{t} \quad (\text{II.2})$$

Où d : l'épaisseur et t : temps de déposition.

II.4.2 Caractérisation structurale

II.4.2.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est couramment utilisée pour caractériser les structures cristallines des matériaux. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on aura un flux important de photons X, ou au contraire, très faible. Un détecteur permet de collecter les rayonnements diffractés par l'échantillon et nous donne ainsi le diffractogramme du film. Sachant qu'un réseau cristallin est une distribution régulière à trois dimensions d'atomes, ils forment donc des séries de plans parallèles, séparés les uns des autres par une distance inter-réticulaire d qui varie selon la nature du matériau [19]. La diffraction des rayons X peut être décrite par la loi de Bragg [20]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.3})$$

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 et λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

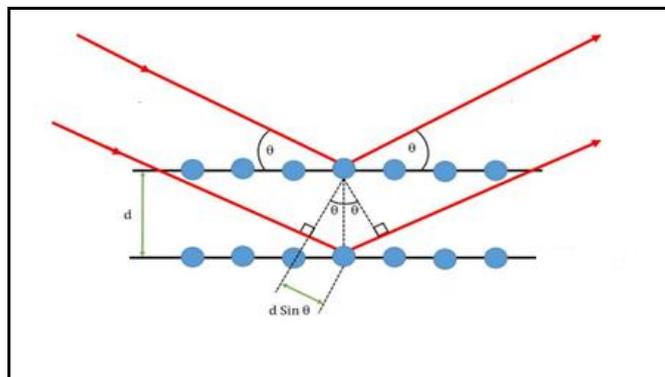


Figure II.6: Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques [21].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [13]. Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. L'appareil utilisé est de conception Bragg-Brentano (La figure II.7) de marque Philips [12]. Le rayonnement monochromateur utilisé est la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ à température ambiante ($V = 40 \text{ kV}$ et $I = 40 \text{ mA}$) [22].

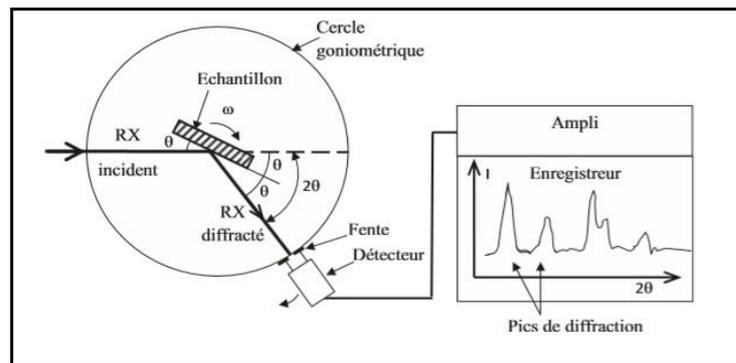


Figure II.7: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [23].

II.4.2.2 Détermination des propriétés structurales

- **Les paramètres de maille**

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

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante [24]:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.4})$$

Selon la loi de Bragg:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (\text{II.5})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (\text{II.6})$$

Où λ : la longueur d'onde de la radiation utilisée.

θ : la position angulaire des pics de diffraction (100) et (002) pour a et c respectivement.

- **La taille des cristallites**

La taille des cristallites D des différents échantillons est calculée en utilisant l'équation de Scherrer [25]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.7})$$

Où D : la taille moyenne des cristallites (nm); $K= 0.9$ (en supposant que les particules sont de forme sphérique); λ : longueur d'onde des rayons X; β : représente la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) et θ : l'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

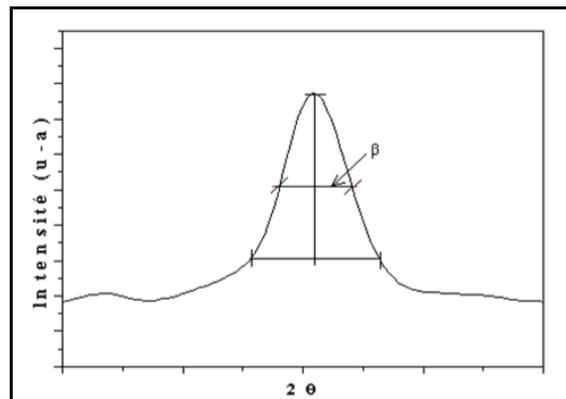


Figure II.8: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction [13].

La densité de dislocation δ , le nombre de cristallites N par unité de surface et la déformation ε ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [13]:

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

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{II.9})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.10})$$

II.4.3 Caractérisation optique

Pour étudier les propriétés optiques des couches de ZnO nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible, ce qui nous a permis de mesurer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses caractéristiques optiques, telles

que le bord d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach.

II.4.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible

Les domaines de la spectrophotométrie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants: ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.9, par lequel nous avons pu mesurer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques; tels que: le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [16].

Le principe de mesure dans le spectrophotomètre UV-visible double faisceaux consiste en deux étapes principales [26]:

- placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qui est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces.

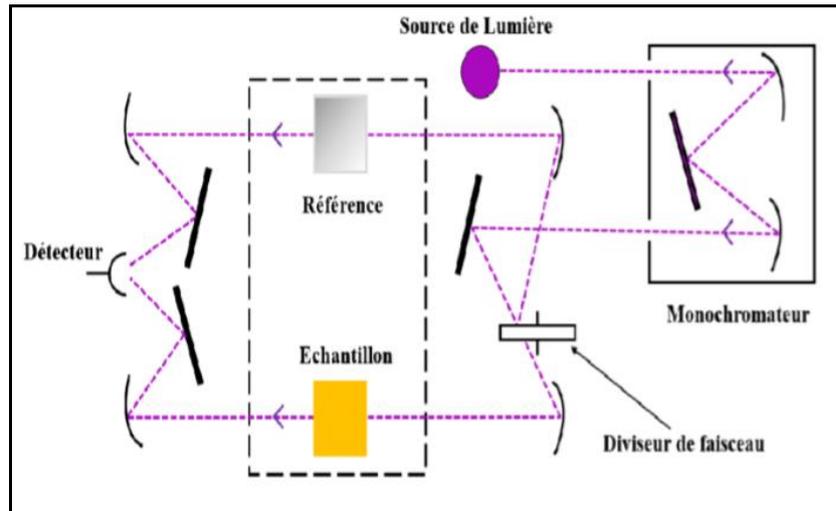


Figure II.9: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [26].

II.4.3.2 Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente, selon la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer-Lambert [16]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.11})$$

Où T : la transmittance, α : coefficient d'absorbance et d : l'épaisseur de la couche.

La quantité de lumière transmise ou transmittance T , exprimée en % est définie par [15]:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.12})$$

Où la lumière transmise en sortie s'écrit selon la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{II.13})$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption α et d'extinction k sont donnés par [27]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.14})$$

II.4.3.3 Détermination de l'énergie de gap

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO ou In₂O₃, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [12]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.15})$$

Où A : constante; E_g : le gap optique exprimé en eV et $h\nu$: l'énergie photonique en eV.

La valeur $(1/2)$ utilisée pour les matériaux à gap direct, a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO car elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale. En effet, la représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure II.10) présente une partie linéaire par extrapolation avec l'axe des énergies qui donne la valeur de l'énergie du gap optique [24].

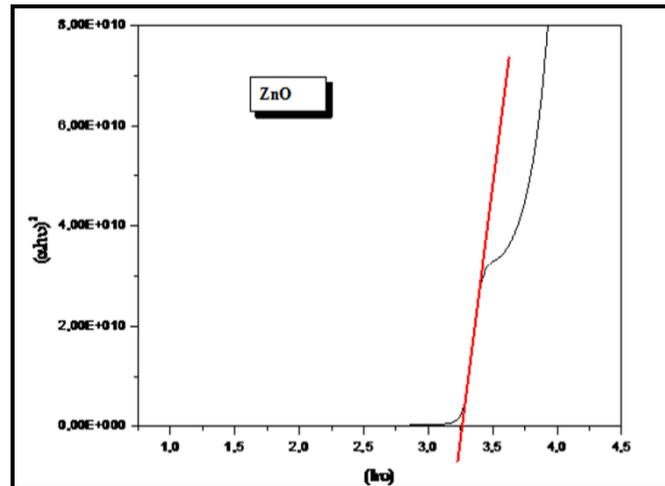


Figure II.10: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO [12].

II.4.3.4 Détermination de l'énergie d'Urbach

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». 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.11).

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_{Urb}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction [16].

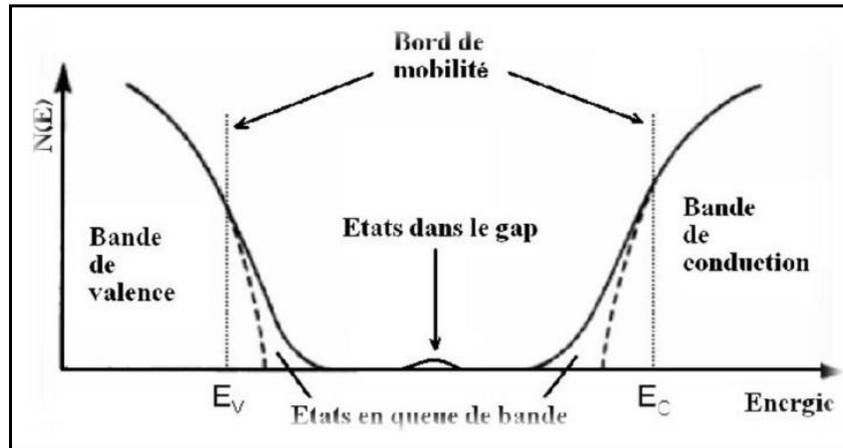


Figure II.11: Schéma des queues d'Urbach [27].

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [22]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{Urb}}\right) \quad (\text{II.16})$$

Où α_0 : constant et E_{Urb} : énergie d'Urbach (eV).

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_{Urb} :

$$\ln(\alpha) = \left(\frac{1}{E_{Urb}}\right)h\nu + \ln(\alpha_0) \quad (\text{II.17})$$

L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ comme le montre la figure II.12 [24].

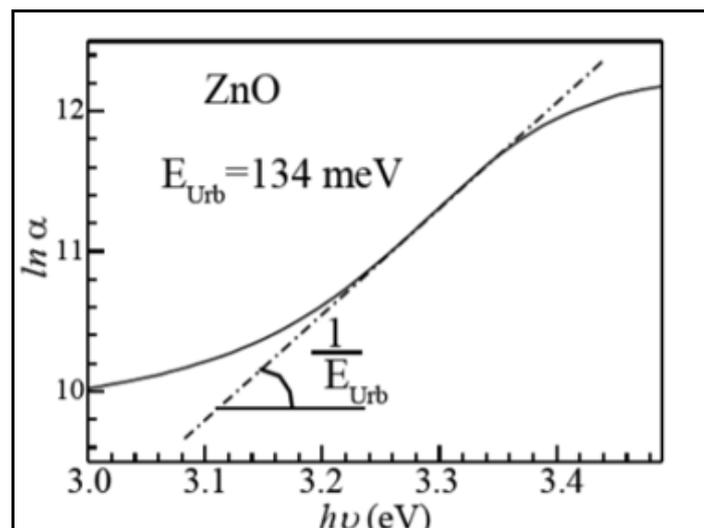


Figure II.12: Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ [13].

Lorsque le désordre devient trop important, e.g. avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau, les queues peuvent se chevaucher et par la suite l'énergie d'Urbach augmente. Nous définissons alors le paramètre d'Urbach (E_{Urb}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction [24].

II.4.4 Caractérisation morphologique

II.4.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le schéma de principe de la microscopie électronique à balayage est donné dans la figure II.13. Elle est principalement basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [24].

- **Analyse EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Énergie)**

Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent avec les électrons d'échantillon, et faire échapper certains d'entre eux 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 [13].

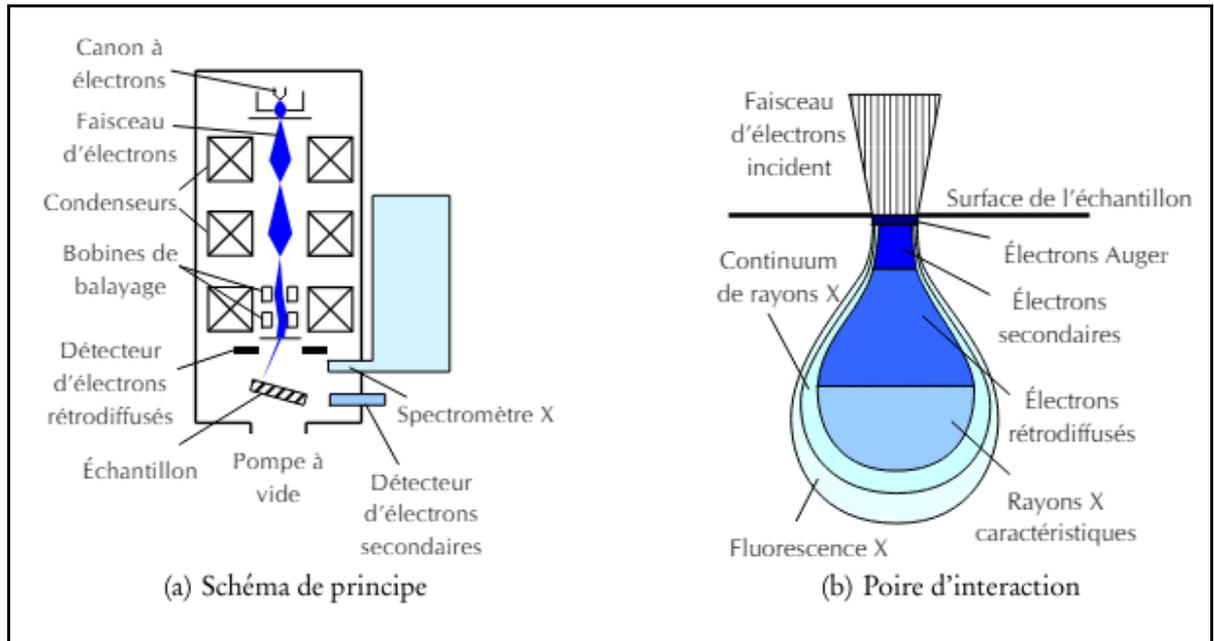


Figure II.13: Principe du microscope électronique à balayage [28].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] R S Pedaneker et al. Thin film photocatalysis for environmental remediation : A status review. *Current Applied Physics*, 20, 2020, 931-952.
- [2] A Ali Abdel-Wahab. Study of the physical properties of some semiconductor material. Mémoire de master. Université de Halwan. 2007.
- [3] L Galmi. Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons x, appliquées sur les cellules solaires élaborée à base de ZnO. Mémoire de master. Université de Tlemcen. 2018.
- [4] A Hafdallah. Etude du dopage des couches minces de ZnO élaboré par spray ultrasonique. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine. 2007.
- [5] M A Borysiewicz. ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 9 (10), 2019.
- [6] S Chala et al. Dependence of structural and optical properties of ZnO thin film grown by sol-gel spin coating technique on solution molarity. *Trans.Electron.Mater*, 23, 2022, 544-551.
- [7] A Allag et al. Polycrystalline SnO₂ thin films grown at different substrate temperature by pneumatic spray .*J.Mater.Sci: Mater Electron*, 28, 2017, 4772-4779.
- [8] B Saadi et al. Structural, optical and electrical properties of spray deposited indium-doped Cr₂O₃ thin films. *Journal of Optics*, 53 (1), 2024, 582-589.
- [9] X D Gao et al. Synthèses and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method. *Applied surface science*, 229, 2004, 275-281.
- [10] M G Tsoutsouva et al. ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *Materials science and engineering : B*, 176 (2), 2011, 480-483.
- [11] L Baghriche. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. Thèse de doctorat. Université frères Mentouri. 2015.
- [12] F khediri. Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO. Thèse de doctorat. Université Larbi Tebessi-Tébessa. 2022.
- [13] 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 Mohamad Khider-Biskra. 2019.
- [14] J Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université Arts et Métiers ParisTech. 2009.
- [15] S Rahmane. Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Thèse de doctorat. Université Mohamed Kheider-Biskra. 2008.
- [16] A Allag. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Thèse de doctorat. Université Mohamad Khider-Biskra. 2018.
- [17] W K Khalf et al. Morphology, optical and electrical properties of tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. *Eng & Tech. Journal*, vol 33, part (B), No.3, 2015.

- [18] N Kuidri et al. Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. *Journal of Materials Science : Material in Electronics*, 2018, 954-4522.
- [19] M Athmani. Effet des traitements de surfaces sur le comportement microstructural, mécanique et résistance à l'oxydation des aciers. Thèse de doctorat. Université Mohamed Kheider-Biskra. 2022.
- [20] H Trir. Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre. Thèse de doctorat . Université Mohamad Khider-Biskra. 2021.
- [21] M SC-Ing. Mohammad Atif Makhdoom. Low temperature processing route of silicon nanoparticle layers for solar cell application. Thèse de doctorat. Université Friedrich-Alexander. Aus lahore, Pakistan. 2018.
- [22] L Herissi. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. Thèse de doctorat. Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi. 2016.
- [23] T Brouri. Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. 2011.
- [24] H Slimi. Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale ; Université de Sfax. 2019.
- [25] Shalaka C. Navale et al. Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study. *Sensors and Actuators B*, 139, 2009, 466-470.
- [26] A Adjimi. Elaboration des oxydes transparents conducteurs par voie sol-gel. Thèse de doctorat. Université freres Mentouri constantine1. 2022.
- [27] A khelfane. Elaboration de films minces de ZnO non dopé et dopé au cuivre par la technique spray et détermination de sa structure de bandes d'énergie. Thèse de doctorat. 2012.
- [28] P. Moulart. Développement et mise en oeuvre d'une méthode de mesure de champs de déformation à l'échelle micrométrique. Sciences de l'ingénieur [physics], Arts et Métiers ParisTech.2007.

Chapitre III

Résultats & Discussion

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail pour les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées par l'étain (Sn) et l'aluminium (Al), déposées par spray pneumatique. L'influence de la concentration des dopants sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques a été étudiée. Enfin, Nous avons traité l'évaluation de l'activité photocatalytique de quelques échantillons.

III.1 Elaboration des couches minces de ZnO

III.1.1 Procédure expérimentale

III.1.1.1 Montage expérimentale utilisé

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

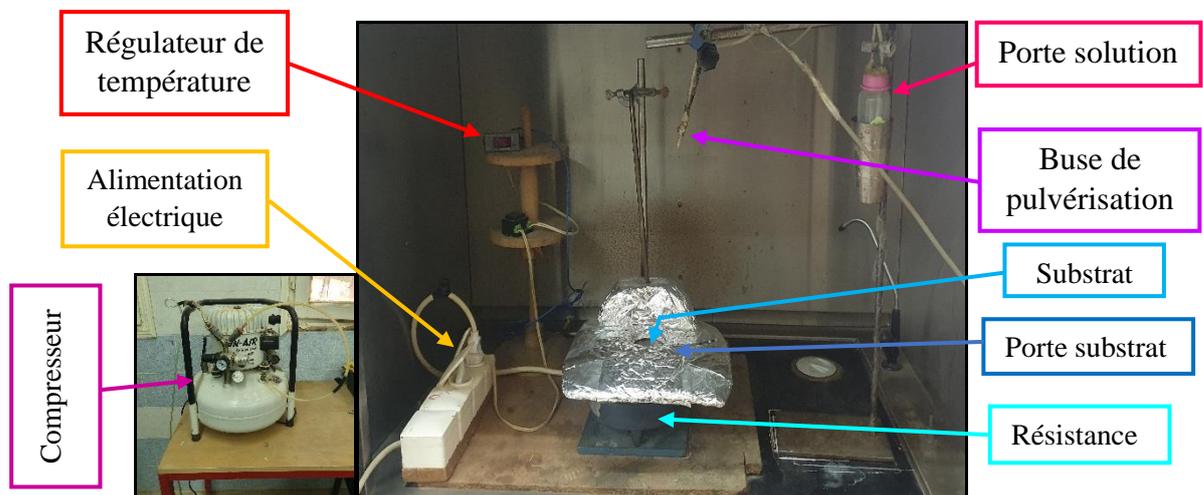


Figure III.1: Montage expérimental du système de spray pneumatique.

Le rôle des éléments du montage:

- **Un compresseur:** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- **Un atomiseur:** ou un nébuliseur (bec), qui sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Porte substrat:** plateau métallique de diamètre 20 cm, chauffé par effet Joule, dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.
- **Thermocouple de contrôle:** le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un

régulateur de température permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

- **Résistance:** source de chauffage pour le substrat.
- **Un chronomètre:** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- **Porte solution:** c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

III.1.1.2 Préparation des substrats

- **Choix du substrat de dépôt**

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre de surface 1.6×2.5 cm² et d'épaisseur égale à 0.1 cm. Ce choix de verre est dû à plusieurs raisons:

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- Son coefficient de dilatation thermique est très proche de celui du ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6}$ K⁻¹, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6}$ K⁻¹) de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche substrat.
- Raisons économiques: moins coûteux et disponible [1].
- Il est isolant où s'adapte bien pour la mesure de conductivité par la technique quatre points.

- **Nettoyage des substrats de dépôt**

Le nettoyage des substrats est une étape très importante parce que la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat et pour un dépôt exempt d'impuretés et bonne adhérence, et donc des résultats plus précis.

Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats est décrit par les étapes suivantes:

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'une coupe verre.
2. Nettoyage au savon et l'eau.
3. Rinçage à l'eau distillé.
4. Nettoyage à l'acétone (CH₃COCH₃) pendant 10 min et plus.

5. Nettoyage avec l'éthanol pendant 5 min.
6. Rinçage à l'eau distillé.
7. Séchage à l'aide d'un séchoir et papier absorbant, et la couverture des substrats par un papier.

III.1.1.3 Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) comme un matériau source de zinc que nous avons dissous dans l'eau distillé, cette solution est généralement utilisée pour la déposition des couches minces de ZnO. En plus des films minces de ZnO non dopés, nous avons préparés des séries des couches dopées par aluminium (Al) et étain (Sn). Le chlorure d'aluminium hexa hydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) et le chlorure d'étain dihydraté ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) sont utilisés comme des matériaux sources d'aluminium et d'étain pour faire le dopage.

Les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés sont récapitulées dans le tableau III.1:

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc.

Nom	Chlorure de zinc	Chlorure d'aluminium hexa hydraté	Chlorure d'étain dihydraté
Formule chimique	$ZnCl_2$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$
Masse molaire	136.28g/mol	241.43 g/mol	225.63g/mol
Densité	2.9 g/cm ³	2.40 g/cm ³	2.71 g/cm ³ (20°C)
Etat physique	Solide	Solide	Solide
Apparence	Blanc 	Poudre cristalline blanche ou légèrement jaune ou cristaux incolores. 	Cristal blanc 

III.1.1.4 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales optimales des études précédentes pour l'élaboration des films minces de ZnO non dopés et dopés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Conditions expérimentales de dépôt [2, 3].

Paramètres	Valeurs
Concentration de la solution (mol/l)	0.1
Temps de dépôt (min)	3
Volume de la solution (ml)	50
Température du substrat (°C)	400
La pression (bar)	1
La distance bec-substrat (cm)	30

III.1.1.5 Déposition des couches minces

Après la préparation des substrats et la solution, nous passons directement au processus de dépôt en utilisant la technique de spray pneumatique. Les procédures de dépôt de nos échantillons se présentent comme suit:

- On placé le substrat en verre au-dessus d'une plaque chauffante, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante à la température du dépôt (400 °C), afin d'éviter le choc thermique des substrats.
- Après le chauffage, à l'aide d'un atomiseur de très fines gouttelettes de solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé, ce qui conduit à l'activation de la réaction chimique par pyrolyse entre les composés de la solution: les éléments volatils (solvant: l'eau distillé dans notre travail) sont évaporés et d'autre éléments réagissent pour former des films minces de ZnO.
- Lorsque le processus de dépôt est terminé (le temps de dépôt fixe: **3 min**), le chauffage est arrêté et les substrats peuvent refroidir au bord du support de substrat à température ambiante, pour éviter le choc thermique.

Ces étapes sont résumées dans le schéma suivant:

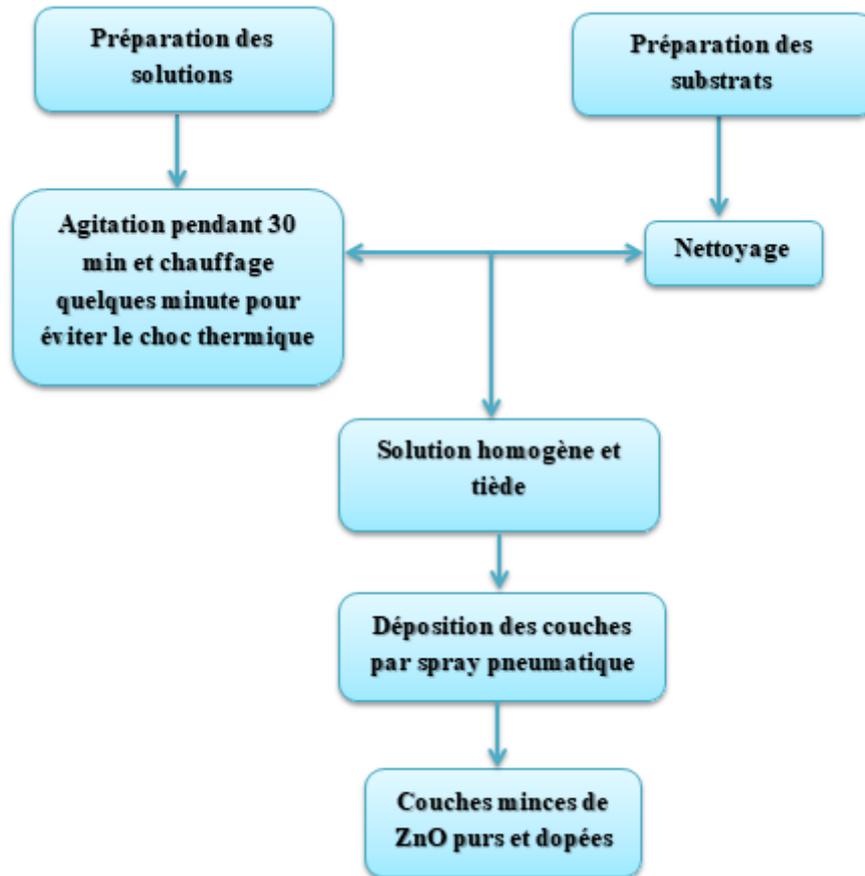


Figure III.2: Les étapes de déposition des couches minces.

III.2 Résultats et discussion

III.2.1 Adhérence des couches

Le terme "adhésion" fait référence à l'interaction entre les surfaces étroitement contiguës de corps adjacents, c'est-à-dire un film et un substrat. Selon l'American Society for Testing and Materials (ASTM), l'adhésion est définie comme l'état dans lequel deux surfaces sont maintenues ensemble par des forces de valence, par un ancrage mécanique ou par les deux à la fois. L'adhésion au substrat est certainement le premier attribut qu'un film doit posséder avant que ses autres propriétés puissent se manifester ou être exploitées. L'absence d'une méthode largement applicable pour mesurer quantitativement l'adhésion rend pratiquement impossible de tester l'une des théories proposées à ce sujet. La mesure qualitative la plus simple et la plus rapide de l'adhésion d'un film ou d'un revêtement est le test du ruban adhésif qui consiste à :

Un ruban adhésif est appliqué sur la surface du film et retiré à nouveau. Le test du ruban adhésif est un test subjectif qui dépend non seulement du type de ruban, mais aussi

de la vitesse et de l'angle d'arrachement [4]. Après avoir effectué le test ci-dessus sur nos films préparés, nous avons observé que l'adhérence des films était acceptable.

III.2.2 Dopage de ZnO par Sn

III.2.2.1 Mesure de l'épaisseur 'd' et vitesse de croissance 'Vc'

Pour déterminer l'épaisseur des couches élaborées, on a choisi la méthode de différence de masse qui donne l'épaisseur **d** en fonction de la masse déposée **m** selon la relation II.1, et la vitesse de croissance en a utilisé la relation II.2 (mentionnée dans le chapitre II). La figure III.3 et le tableau III.3 représente la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance avec la variation de concentration d'étain.

Tableau III.3: La variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction de pourcentage de dopage par Sn.

Sn [wt.%]	d [nm]	Vc [nm/min]
0	327.898	109.299
1	147.702	49.234
2	208.259	69.419
3	221.553	73.851
4	212.321	70.773
5	115.207	38.402
6	92.314	30.771
7	177.242	59.08

On remarque que l'épaisseur à la même variation que la vitesse de croissance. Comme on peut le voir, les deux grandeurs diminuent avec l'augmentation de la concentration d'étain (0 à 1 wt.%) de **327.898** à **147.702 nm** pour l'épaisseur et de **109.299** à **49.234 nm/min** pour la vitesse de croissance. Après l'augmentation de la concentration d'étain à 3 wt.%, on observe une augmentation de ces grandeurs à **221.553 nm** pour l'épaisseur et à **73.851 nm/min** pour la vitesse de croissance, puis une diminution de l'épaisseur et la vitesse de croissance à **92.314 nm** et **30.771 nm/min** (6 wt.% Sn) respectivement, la diminution pourrait être due à l'augmentation de la densité du matériau en raison de l'évaporation des résidus organiques provenant de la solution du précurseur [5], ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX. L'épaisseur et la vitesse de croissance des films minces de ZnO dopées à l'étain sont toujours inférieure à l'épaisseur et la vitesse de croissance des films de ZnO non dopés.

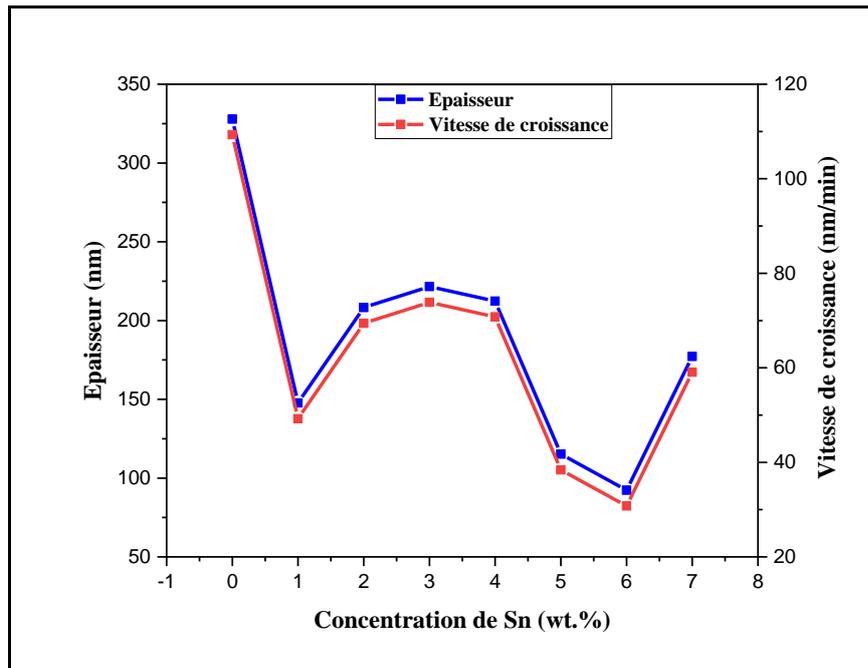


Figure III.3: La variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction de concentration d'étain (Sn).

III.2.2.2 Propriétés structurales

III.2.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

Pour déterminer la structure cristalline des couches minces élaborées, la taille des cristallites, les paramètres de maille, la déformation et les contraintes, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation des échantillons est de type "Rigaku MiniFlex 600" (Laboratoire des couches minces et leurs applications-université de Biskra) à anode en cuivre ayant un faisceau de rayon X de longueur d'onde de $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418 \text{ \AA}$. La figure III.4 illustre les spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO non dopés et dopés à l'étain (Sn) pour différents pourcentages de dopage (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 wt.%).

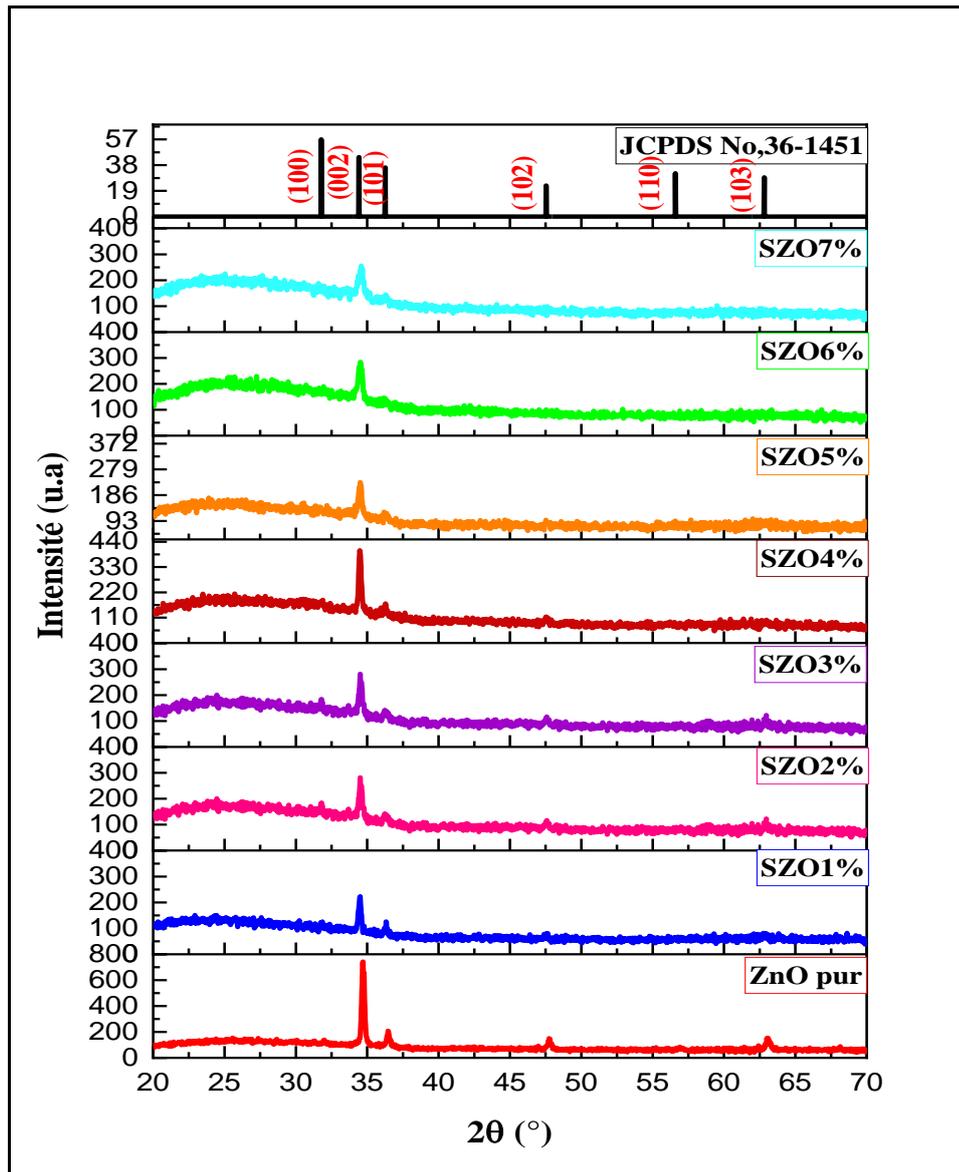


Figure III.4: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO purs et dopées étain (Sn).

A partir de ces spectres (figure III.4), après comparaison avec la carte JCPDS N °00-36-1451, on observe que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonal würtzite. Aucune phase d'étain, d'oxyde d'étain ou autre phase ont été détectés ce qui signifie une bonne dilution des atomes d'étain dans le réseau de ZnO.

L'analyse de diffractogramme montre que les films obtenus sont bien cristallisés dans l'orientation préférentielle selon l'axe c de direction [002] perpendiculaire à la surface du substrat, en raison de son énergie libre de surface plus faible [6]. Ce pic qui est situé autour de l'angle 34°, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [6, 7]. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans d'autres études [6, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Résultats & Discussion

- Comme le montrent les pics de diffraction, l'intensité de pic diminue après le dopage par rapport à l'intensité de pic des couches minces de ZnO purs. Donc, l'augmentation de la concentration du dopant détériore la cristallinité des films. Ce résultat peut être dû à la formation des contraintes causées par la différence des rayons ioniques entre Sn ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.070 \text{ nm}$) et Zn ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$) [13].
- On peut voir aussi sur la figure III.5 que la position de pic n'est pas exactement la même pour toutes les concentrations, il y a un décalage ce qui nous informe sur le changement des paramètres de maille avec l'introduction de l'étain puisque la position de pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question [12]. Ajili et al. [9] explique ce résultat par le fait que le rayon ionique de Sn^{4+} (0.070 nm) est plus petit que celui de Zn^{2+} (0.074 nm). Donc, le décalage de l'angle de diffraction suggère que le Sn^{4+} a été substitué avec succès dans le réseau hôte en position Zn^{2+} , ce qui est en accord avec les rapports précédents [14].

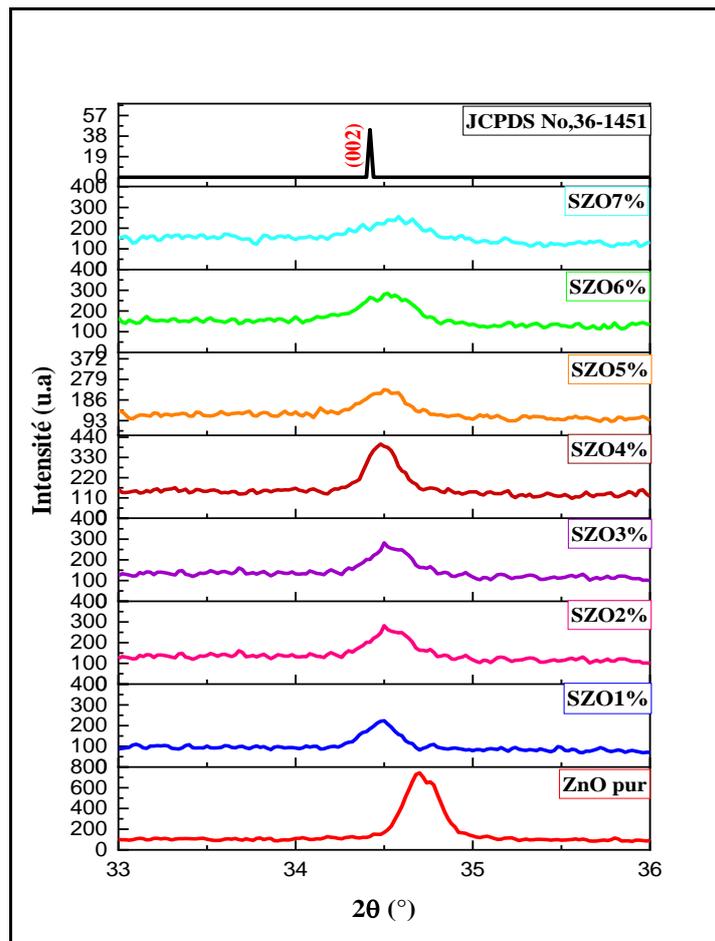


Figure III.5: La variation de la position du pic (002) avec la concentration d'étain.

III.2.2.2.2 La taille des cristallites et la déformation

La taille des cristallites et la déformation sont calculé à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM: Full Width at Half Maximum) du pic le plus intense (002), en utilisant les formules II.7 et II.10 présentées dans le chapitre II. La variation de la taille des cristallites et la déformation des films en fonction de la concentration de Sn sont présentés dans la figure III.6.

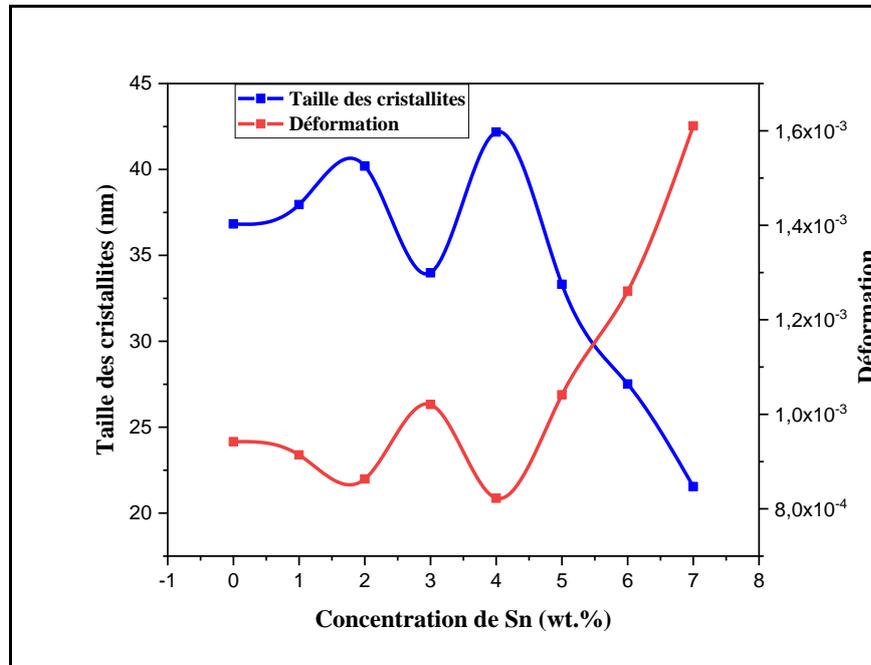


Figure III.6: La variation de la taille des cristallites et la déformation en fonction de la concentration d'étain.

On remarque que la taille des cristallites augmente légèrement de **36.82** à **40.19 nm** avec l'augmentation de la concentration de Sn de 0 à 2 wt.%, cette augmentation causé par l'amélioration de la qualité cristalline [15]; avec l'augmentation de la teneur de Sn (3 wt.%), la taille des cristallites diminue à **33.98 nm**, puis augmente à nouveau à valeur maximale **42.17 nm** pour les films minces de ZnO dopés de 4 wt.% de Sn.

On observe aussi que la taille des cristallites diminue à valeur minimale **21.54 nm** avec l'augmentation de la concentration d'étain de 7 wt.%, cette réduction de la taille des cristallites (dégradation de la qualité cristalline) avec l'augmentation de la concentration du dopant est probablement causée par la multiplication des centres des nucléations quand le taux de Sn augmente [16], comme ce résultat peut être interprété par la formation des contraintes causées par la différence des rayons ioniques entre Sn ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.070 \text{ nm}$) et Zn ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$).

D'autre part, on remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des cristallites, où autant qu'il y a une diminution dans la taille des cristallites, il y a une augmentation de déformation (la valeur maximale 16.1×10^{-4} à 7 wt.% de Sn où la taille des cristallites à une valeur minimale **21.54 nm**) et ça est dû à l'augmentation des joints des grains [3].

La déformation du réseau peut être attribué à la différence des rayons ioniques entre le Sn (0.070 nm) et le Zn (0.074 nm). En fait, la substitution de certains ions Zn^{2+} par des ions Sn^{4+} induira une compression du réseau [17]. Le tableau III.4 résume les valeurs correspondantes pour la taille des cristallites, la déformation et les paramètres du réseau pour tous les échantillons.

Tableau III.4: Position du pic, les paramètres de maille, les d_{hkl} , la taille de cristallites et la déformation pour différentes concentrations du dopant (Sn).

Sn [wt.%]	$2\theta_{(002)}$ [°]	FWHM [°]	D [nm]	ϵ ($\times 10^{-4}$)	$d_{(002)}$ [Å]	c [Å]	a [Å]
0	34.712	0.2262	36.82	9.42	2.584	5.168	3.226
1	34.477	0.2193	37.98	9.14	2.584	5.168	3.226
2	34.461	0.2071	40.19	8.63	2.602	5.205	3.249
3	34.531	0.2449	33.98	10.21	2.597	5.194	3.242
4	34.491	0.1974	42.17	8.22	2.600	5.200	3.246
5	34.497	0.2499	33.31	10.41	2.599	5.199	3.245
6	34.519	0.3025	27.51	12.61	2.598	5.196	3.243
7	34.575	0.3865	21.54	16.10	2.594	5.188	3.238

De manière générale, on constate que les paramètres a et c de réseau diminuent par rapport aux valeurs théorique ($c_0=5.2066$ Å, $a_0=3.2498$ Å) conduisant à l'apparition des contraintes internes qui proviennent principalement de deux aspects [18]:

- Sn^{4+} avec un rayon ionique plus petit a remplacé Zn^{2+} .
- Les atomes de Sn remplacent les atomes de zinc.

III.2.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films minces de ZnO non dopés et dopés à l'étain ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-Visible) de type JASCO V-770 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 280 à 1200 nm.

III.2.2.3.1 Spectres de transmission

La figure III.7 représente les spectres de transmittance des couches minces de ZnO préparées à différentes teneurs en étain. L'ensemble des spectres de transmission obtenus de nos échantillons se ressemblent. Ils contiennent essentiellement deux régions:

- ❖ Une région de forte transparence située entre 400 et 1200 nm, où la valeur de la transmission est de l'ordre de **84 à 91%** dans le visible avec la variation du dopage avec une valeur maximale obtenue pour la concentration 6 wt.%, confère aux couches minces de ZnO : Sn et le caractère de transparence dans le visible.
- ❖ Une région de forte absorption et une faible transmission de la couche qui correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de ZnO dopés Sn. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction) [15, 19].

On remarque que la transmittance moyenne des couches minces de ZnO dopées à l'étain diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage jusqu'à 3 wt.%, cette diminution de la transmittance moyenne des films, ce qui indique l'augmentation de la nature dégénérée (métallique) des films, ce qui augmente l'absorption de la lumière [20]. Comme on peut l'interpréter par la réduction de la taille des cristallites (l'augmentation des contraintes) donc l'augmentation des défauts ce qui contribue à la dispersion de la lumière.

Avec l'augmentation de la concentration d'étain jusqu'à 6 wt.%, on observe une augmentation de la transmittance de l'ordre **91%** (où l'épaisseur à une valeur minimale de **92.314 nm**). Cette augmentation peut être expliquée par la variation de l'épaisseur des films déposés, qui est liée à la transmittance selon la loi de Beer-Lambert, où la transmittance est une fonction de l'exponentielle négative de coefficient d'absorption multipliée par l'épaisseur du film. D'après le dopage à 7 wt.%, on observe une diminution de la transmittance à **84%**.

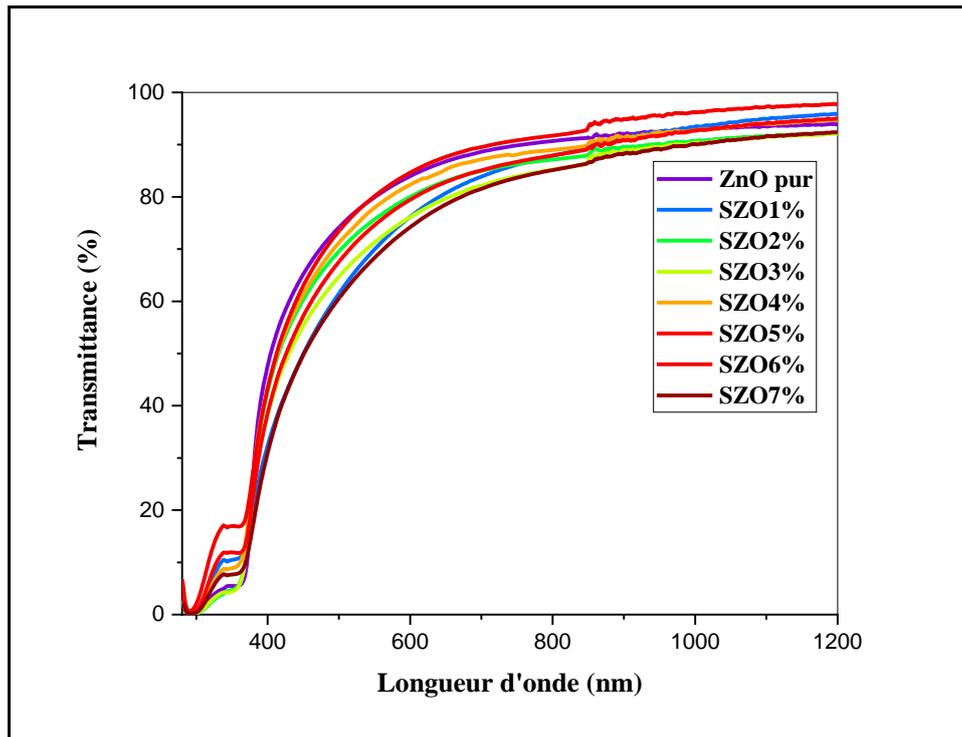


Figure III.7: Spectres de transmittance des films minces de ZnO non dopés et dopés Sn par différentes concentrations.

III.2.2.3.2 Energie de gap et énergie d’Urbach

A partir des spectres de transmission et exactement de la région de forte absorption ($\lambda < 400$), on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d’absorption (α) s’exprime en fonction du gap (E_g) selon la relation de Tauc (la relation II.15 dans le chapitre II). Le tableau III.5 résume les valeurs d’énergie de gap et l’énergie d’Urbach en fonction de la concentration d’étain (Sn).

Tableau III.5: La variation de l’énergie de gap et l’énergie d’Urbach avec la variation de pourcentage de Sn.

Sn [wt.%]	E_g [eV]	E_u [eV]
0	3.254	0.147
1	3.142	0.356
2	3.246	0.209
3	3.249	0.206
4	3.222	0.224
5	3.165	0.297
6	3.147	0.320
7	3.145	0.342

On observe une diminution de la bande interdite en augmentant la concentration de dopage de 0 à 1 wt.% de **3.254 à 3.142 eV**, suivie d'une augmentation au-delà de 1 wt.% à 3 wt.% Sn jusqu'à **3.249 eV**, et après l'augmentation de la concentration de 3 à 7 wt.%, on remarque une diminution de la bande interdite jusqu'à **3.145 eV** (7 wt.%). On peut interpréter l'augmentation de la bande interdite par l'augmentation de la concentration des porteurs avec l'augmentation de taux de dopage en étain, c'est l'élargissement de la bande interdite de Burstein-Moss. La diminution d'énergie de la bande interdite est probablement due à l'existence des impuretés dans la structure ZnO, qui induisent la formation des nouveaux centres de recombinaison avec une énergie d'émission plus faible [21, 22].

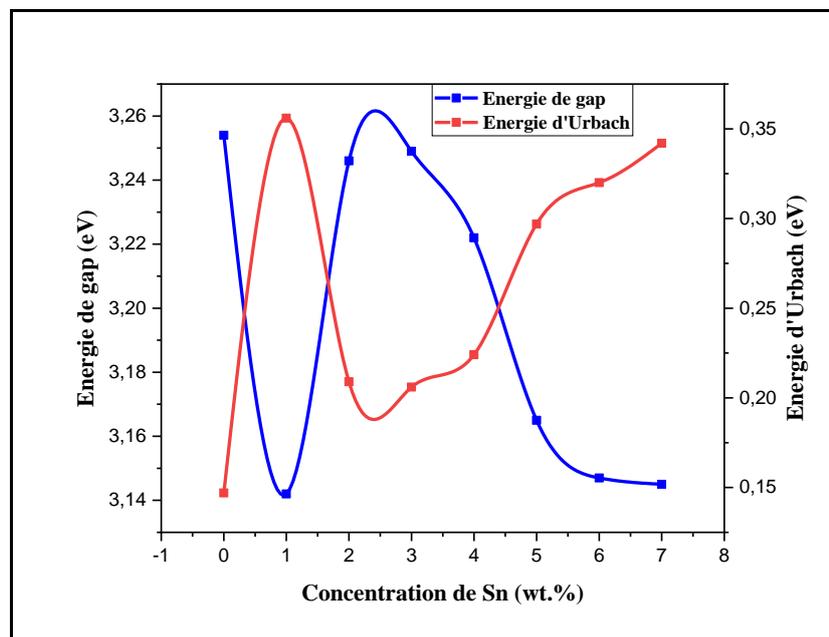


Figure III.8: Variation du gap optique et du désordre en fonction de la concentration d'étain.

Dans la littérature, l'effet du dopage au Sn sur la bande interdite des films de ZnO est controversé; certains auteurs ont observé un rétrécissement de la bande interdite [23, 24], d'autres auteurs ont aperçu un élargissement de la bande interdite en augmentant la concentration de Sn [22, 25].

En général, les spectres d'absorption des semi-conducteurs sont largement modifiés par les dopants. Cette modification de la bande interdite peut s'expliquer par deux phénomènes concurrents [26]:

- Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec un remplissage de la bande qui fait passer le niveau

de Fermi au-dessus du bord de la bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la bande interdite avec la concentration du dopage.

- Le dopage entraîne l'apparition d'états de queue de bande supplémentaires, ce qui conduit à une réduction de la bande interdite. Ce phénomène devient dominant au-delà d'une concentration seuil et correspond à l'augmentation du désordre introduit par le dopage.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [15]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_u)$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_u :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + h\nu / E_u$$

La valeur de l'énergie d'Urbach varie dans l'intervalle [**0.147- 0.356 eV**].

D'après la figure III.8, on remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach, cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes étrangers (dopants) augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique.

III.2.2.4 Propriétés morphologiques et analyse chimiques

Le mécanisme de croissance, la forme et la taille des particules ainsi que l'étude de la topographie des échantillons préparés ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Dans notre étude morphologique nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3 équipé d'un système d'analyse EDS pour l'analyse chimique.

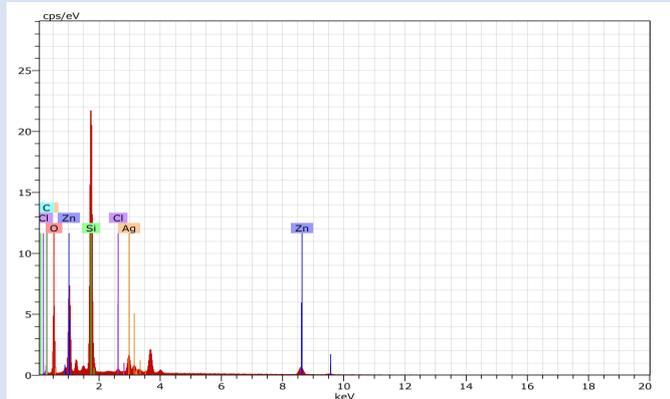
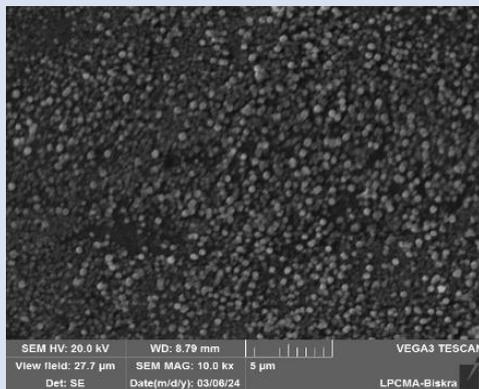
L'analyse qualitative par la spectroscopie à dispersion d'énergie EDS couplée au MEB de nos couches préparées révèle l'existence de tous les éléments principaux constituant la couche mince: le zinc, l'oxygène et l'étain. Les autres pics visibles, c'est-à-dire les pics de Si, Cl et Ag sont dus au substrat sur laquelle l'échantillon a été déposé, la solution chimique utilisée ($ZnCl_2$ et $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) et la métallisation pour les observations MEB respectivement.

Résultats & Discussion

Tableau III.6: Variation de la concentration atomique de Zn, O et Sn en fonction de pourcentage de dopage.

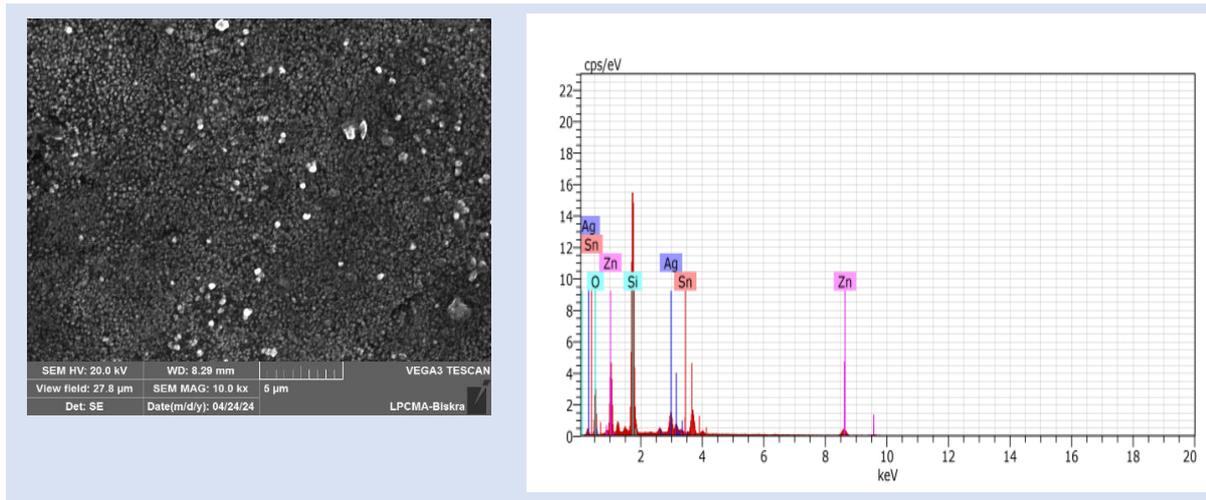
	Concentration atomique [at.%]			
Sn [wt.%]	0	1	3	5
Zn	13.73	18.42	11.81	6.33
O	86.27	77.74	83.66	89.64
Sn	/	3.84	4.53	4.02

Les images MEB (figure III.9) montrent que la surface de tous les films est constituée des petits grains de forme irrégulière répartis de manière homogène sur toute la surface du film. En outre, les images révèlent que la taille moyenne des cristallites des films minces SZO est plus petite que celle des films minces ZnO et qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration en Sn, ce qui peut être attribué à la suppression de la cristallisation due à l'incorporation d'un plus grand nombre d'atomes Sn dans la matrice de ZnO [13]. Ce qui est en bon accord avec l'étude structurale par DRX.

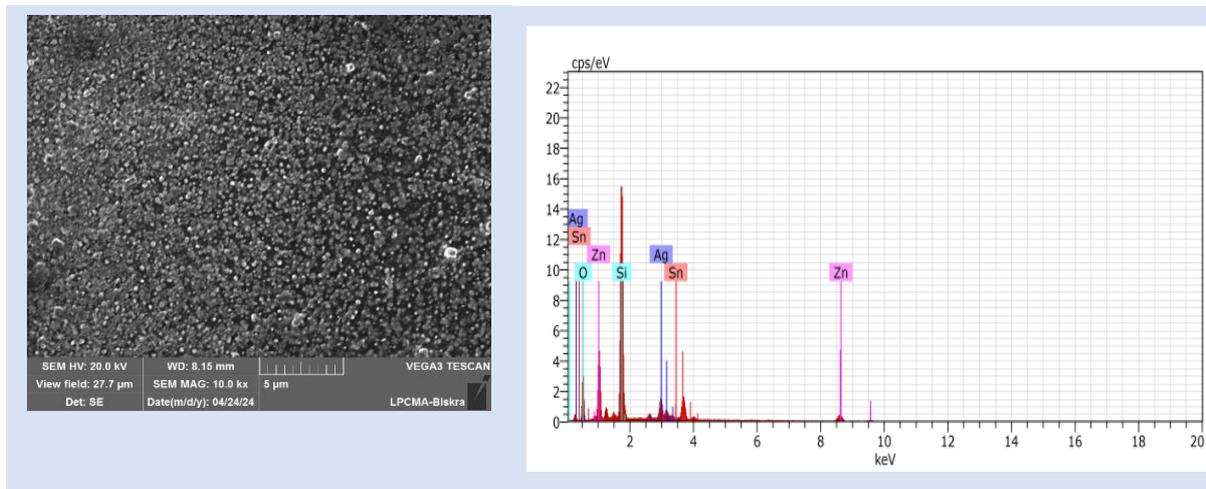


ZnO pur

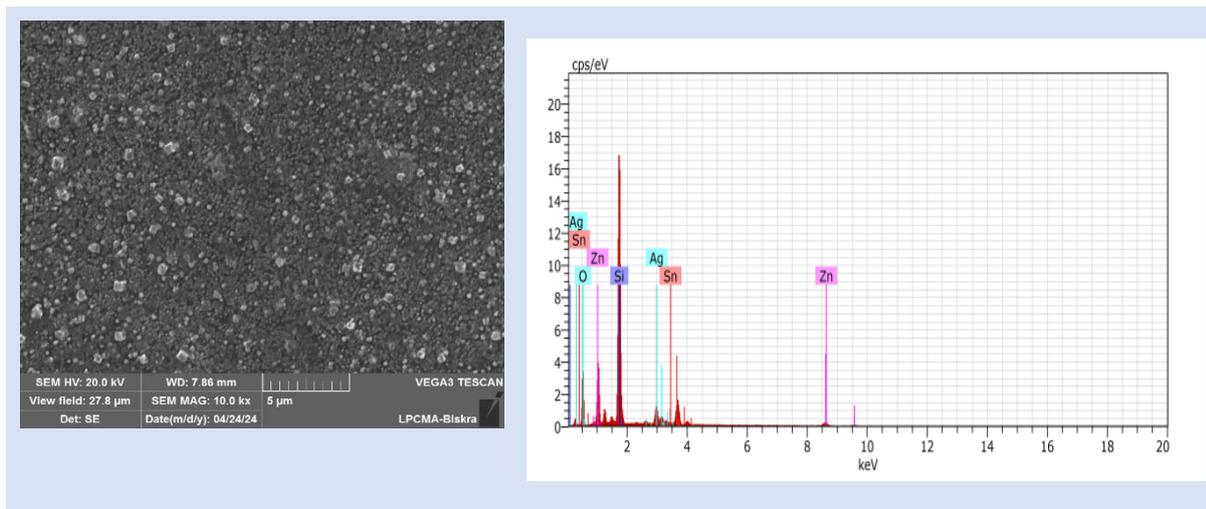
Résultats & Discussion



ZnO:Sn (1 wt.%)



ZnO:Sn (3 wt.%)



ZnO:Sn (5 wt.%)

Figure III.9: Spectres d'EDS et image MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées à l'étain (1, 3 et 5 wt.%).

III.2.3 Dopage de ZnO par Al

III.2.3.1 Mesure de l'épaisseur 'd' et la vitesse de croissance 'Vc'

Les valeurs de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de ZnO purs et dopées en aluminium sont illustrées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Les valeurs de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction de pourcentage d'aluminium.

Al [wt.%]	d [nm]	Vc [nm/min]
0	327.898	109.299
1	234.846	78.282
2	145.732	48.577
3	194.966	64.988
4	196.936	65.645
5	263.894	87.964
6	190.535	63.511
7	118.61	39.387

L'épaisseur varie dans l'intervalle [118.61 - 327.898 nm] et la vitesse de croissance entre [39.387 - 109.299 nm/min]. On remarque que ces grandeurs diminuent avec l'augmentation de la concentration de dopant (Al). Cette variation est probablement dû aux atomes d'Al qui prennent les sites interstitielles en plus des sites substitutifs [27], sachant que $r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm et $r_{Al^{3+}} = 0.054$ nm [28].

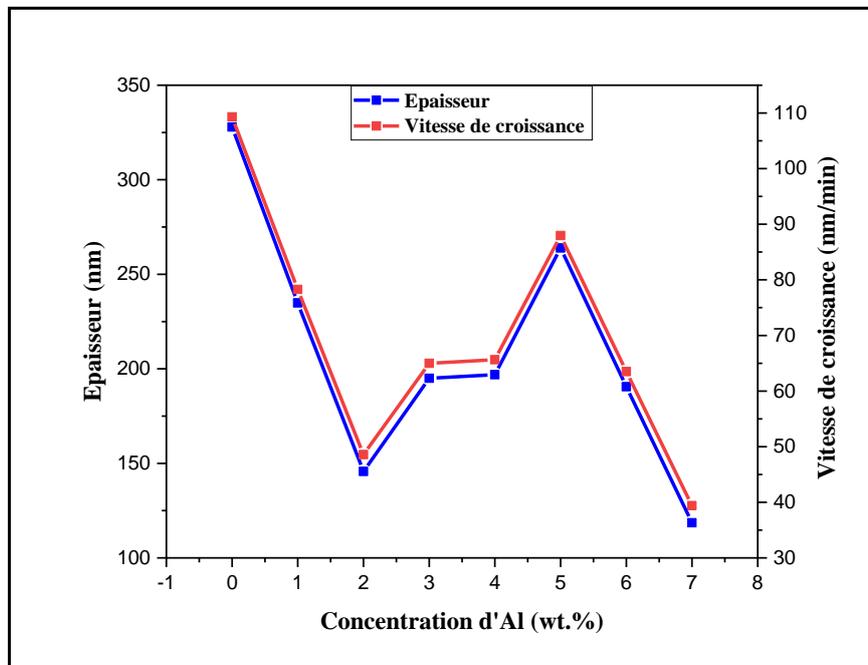


Figure III.10: La variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction de concentration d'aluminium.

III.2.3.2 Propriétés structurales

III.2.3.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.11 illustre les spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO non dopés et dopés par l'aluminium (Al) pour différents pourcentages de dopage (1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 wt.%).

Dans l'ensemble des films, on observe que la structure cristalline des films présente une structure hexagonal würtzite avec deux directions de croissance de ZnO [002] et [100] avec différentes intensité, et aucune phase d'aluminium, d'oxyde d'aluminium ou autre phase a été détecté, ce qui signifie une bonne dilution des atomes d'aluminium dans le réseau de ZnO. Les couches minces de ZnO non dopées et dopées 1 et 2 wt.% Al présente une orientation préférentielle de croissance [002], en raison de faible énergie de surface [13], et la position de pic situe à l'angle 34.71° , 34.65° et 34.50° respectivement. L'intensité de pic (002) diminue avec l'augmentation de la teneur en Al, ceci peut être considéré comme une indication claire de la détérioration de la cristallinité après le processus de dopage [13], en raison de la différence entre les rayons ioniques d'Al ($r_{Al^{3+}} = 0.054$ nm) et de Zn ($r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm). Donc l'augmentation de la concentration peut réduire la constante de réseau des échantillons par des substitutions des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} [29].

Après le dopage de 3 wt.% avec Al, on remarque un changement de direction correspond au plan (002) vers la direction [100] avec une forte intensité (ZnO dopé 3 wt.% en Al), est le plan qui nécessite la plus faible énergie de formation [30]. Ce résultat est souvent observé dans d'autre étude [29, 31]. D'autres pics figurent également et qui ont faible intensité, ce qui confirme l'aspect polycristallins de nos films [31].

- La forte orientation préférentielle [100] des films de ZnO est apparue dans nos mesures de DRX. Ainsi nous suggérons que les conditions de croissance de ces films peuvent conduire à l'évolution de l'énergie cristalline de la face en raison de déséquilibres des composants (Zn et O) dans la zone de nucléation de la cristallite [32]. Ce résultat est vérifié par l'EDS.
- L'intensité de pic (100) diminue avec l'augmentation de la concentration de dopant (Al) jusqu'à 5 wt.%. Cependant, le pic (100) disparaît et le pic (002) devient dominant après le dopage à 6 wt.% avec une forte intensité de pic (002), puis cette intensité diminue pour 7 wt.% d'Al.

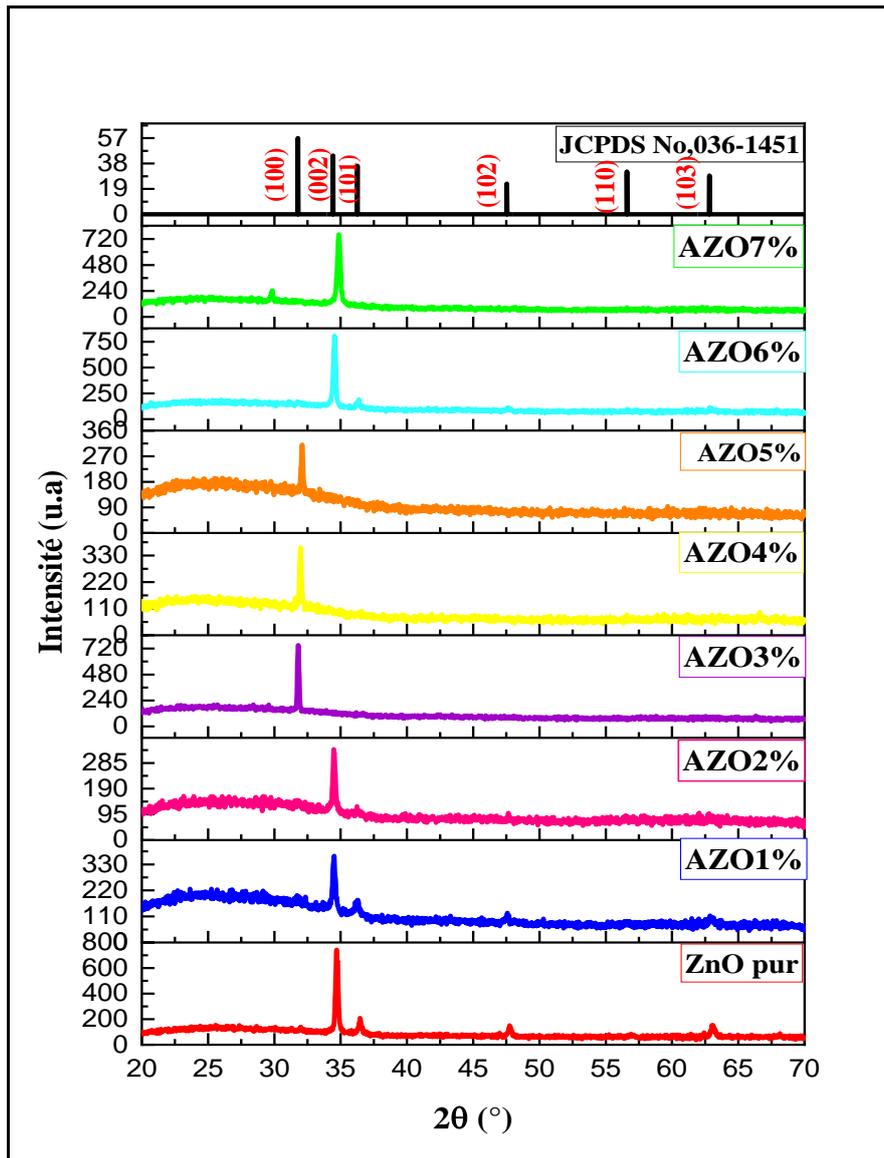


Figure III.11: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO purs et dopées aluminium.

- La position des pics (002) et (100) n'est pas constante pour toutes les concentrations, il y a un décalage ce qui nous informe sur le changement des paramètres de maille avec l'introduction d'aluminium.

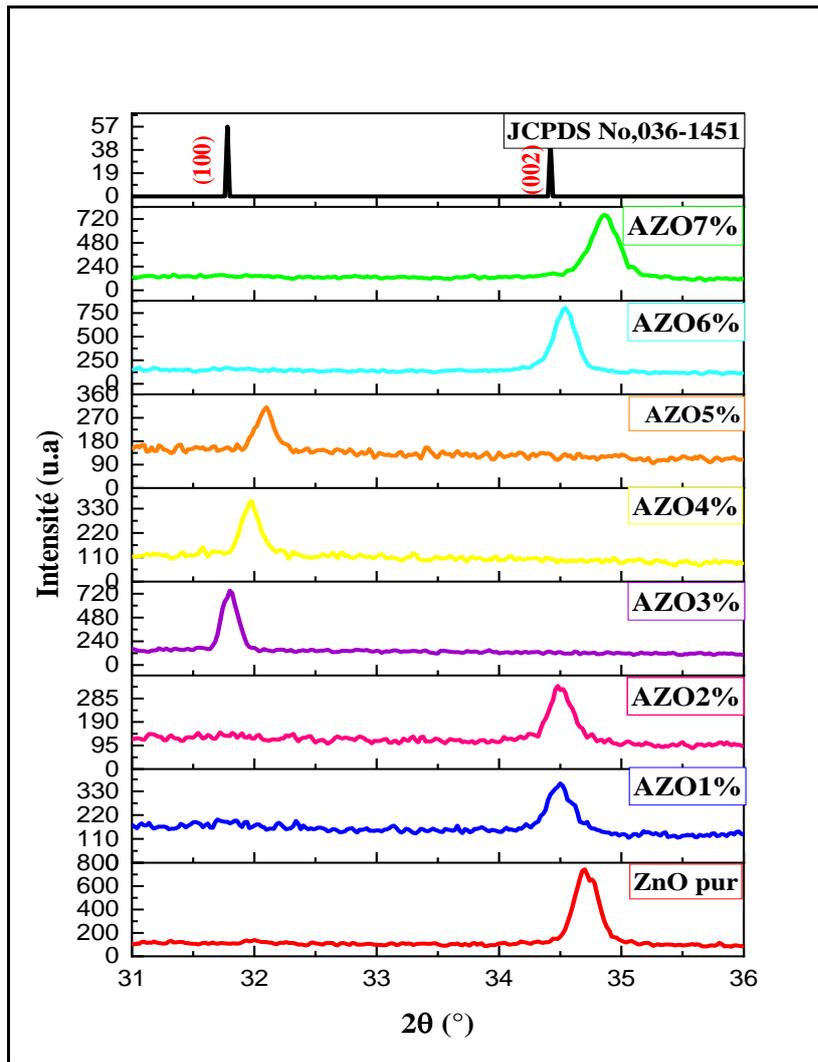


Figure III.12: La variation de la position du pic (002) et (100) avec la concentration d'aluminium.

III.2.3.2.2 La taille des cristallites et la déformation

La taille des cristallites et la déformation dans nos couches ont été calculées à partir de largeur à mi-hauteur des pics (002) et (100). La variation de la taille des cristallites et la déformation des films en fonction de la concentration d'Al sont présentés dans la figure III.13.

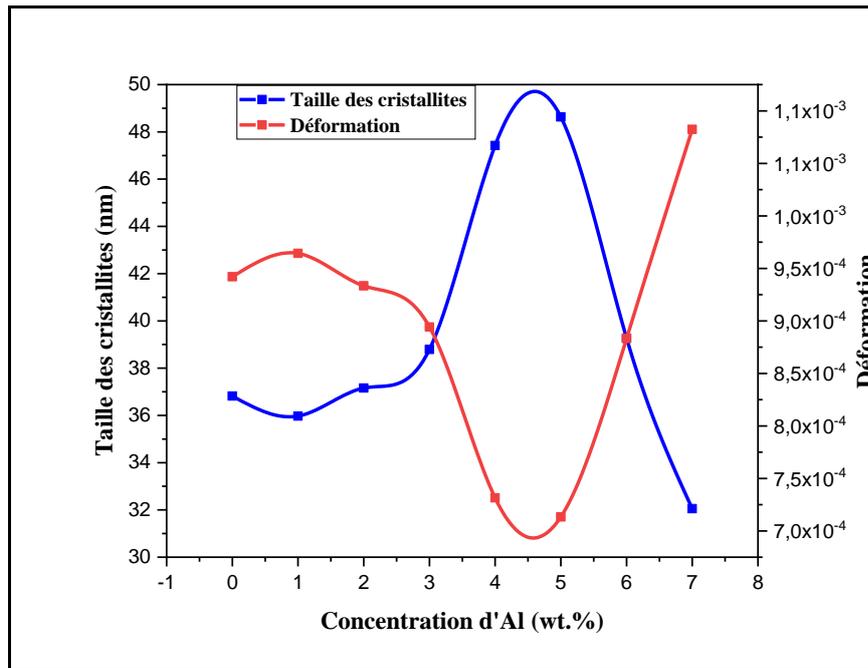


Figure III.13: La variation de la taille des cristallites et la déformation en fonction de la concentration d'aluminium.

On observe une légère diminution de la taille des cristallites entre le pourcentage de dopage 0 et 1 wt.% d'Al (**36.82** à **35.97 nm**), et puis on observe une croissance de la taille des cristallites entre le pourcentage de dopage 2 et 5 wt.% (**37.16** à **48.63 nm**) causé par l'amélioration de la cristallinité [15]. La taille des cristallites diminue à nouveau jusqu'à **32.05 nm** avec l'augmentation du pourcentage jusqu'à 7 wt.%; cette diminution de la taille des cristallites est due à la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} , qui ont un rayon ionique plus petit ($r_{Al^{3+}} = 0.054$ nm) que celui des ions Zn^{2+} ($r_{Zn^{2+}} = 0.074$ nm) [33]. D'autre part, on remarque que la déformation à une variation inverse à celle de la taille des cristallites, où autant qu'il y a une diminution dans la taille des cristallites, il y a aura une augmentation de la déformation, ce grandeur varie entre 7.13×10^{-4} et 10.82×10^{-4} . Les valeurs correspondantes pour la taille des cristallites, déformation et les paramètres du réseau pour tous les échantillons en fonction de pourcentage d'Al sont résumés dans le tableau III.8:

Tableau III.8: Position du pic, les paramètres de maille, les d_{hkl} , la taille de cristallites et la déformation pour différentes concentrations du dopant (Al).

Al [wt. %]	(hkl)	2θ [°]	FWHM [°]	D [nm]	ε ($\times 10^{-4}$)	$d_{(002)}$ [Å]	$d_{(100)}$ [Å]	c [Å]	a [Å]
0	(002)	34.712	0.2262	36.82	9.42	2.584	/	5.168	3.226
1		34.650	0.2315	35.97	9.64	2.588		5.177	3.231
2		34.503	0.224	37.16	9.33	2.599		5.199	3.245
3	(100)	32.012	0.2132	38.79	8.94	/	2.795	5.171	3.228
4		31.970	0.1744	47.42	7.31		2.799	5.178	3.232
5		32.087	0.1701	48.63	7.13		2.789	5.160	3.221
6	(002)	34.535	0.212	39.27	8.83	2.597	/	5.194	3.242
7		34.860	0.260	32.05	10.82	2.573		5.147	3.213

On remarque que les paramètres de maille a et c diminuent par rapport aux valeurs théoriques ($c_0 = 5.2066 \text{ \AA}$, $a_0 = 3.2498 \text{ \AA}$), ce qui entraîne également une diminution du volume de la cellule pour ces échantillons. Ces résultats peuvent être attribués au rayon ionique plus faible de l'ion Al^{3+} par rapport à celui de l'ion Zn^{2+} [34].

III.2.3.3 Propriétés optiques

IV.2.3.3.1 Spectres de transmission

La figure III.14 représente les spectres de transmittance, en fonction de la longueur d'onde, des couches de ZnO purs et dopées Al déposées par spray pneumatique, à 400 °C pendant 3 min. Tous les spectres sont caractérisés par l'existence de deux régions:

- ❖ **La région de forte absorption ($\lambda < 400 \text{ nm}$):** cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO dû à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec la variation de taux de dopage, ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres avec l'augmentation de taux du dopage dans nos couches [35].
- ❖ **La région de faible absorbance $400 < \lambda < 1200 \text{ nm}$** où la valeur de transmittance varié entre **77 à 93 %** avec la variation du dopage, ceci confère aux couches de ZnO

dopées et non dopées le caractère de transparence dans le visible, comme l'on a observé par l'œil.

Avec l'augmentation de la concentration de dopant à 1, 2, 6 et 7 wt.%, on observe une diminution de transmittance, cette diminution peut être attribuée à la diffusion accrue des photons par les défauts cristallins créés par le dopage. L'absorption des photons par les porteurs libres peut également contribuer à la réduction observée de la transmission optique des films fortement dopés [36].

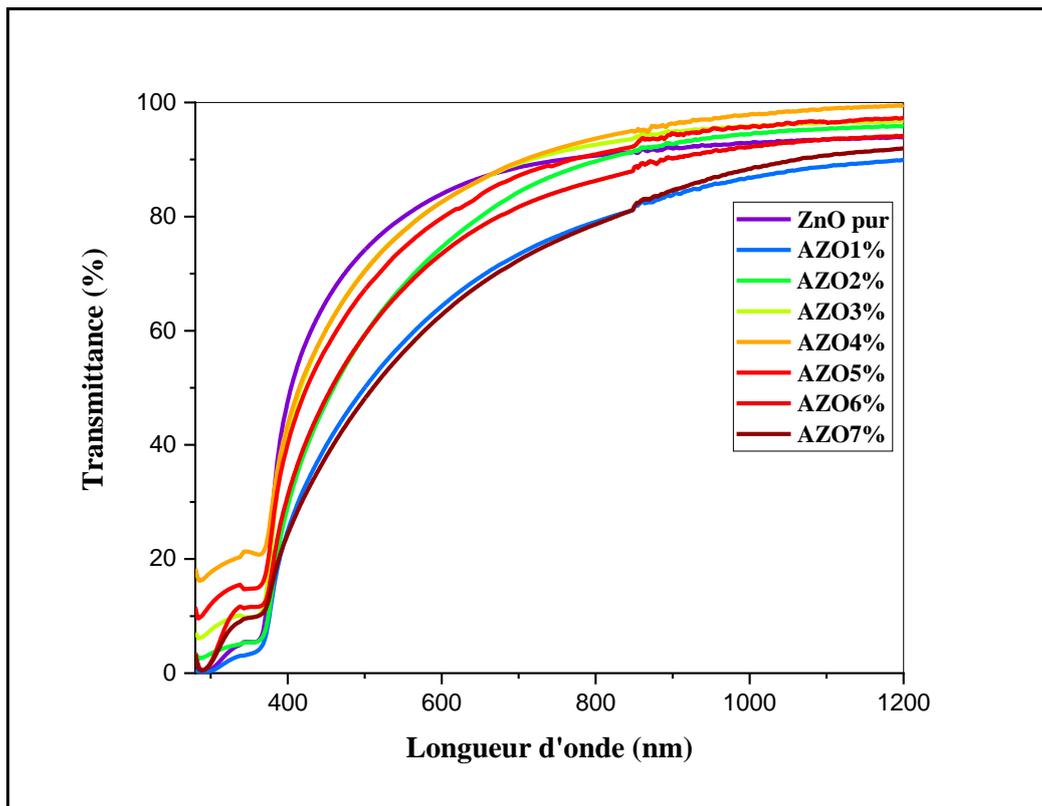


Figure III.14: Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopés et dopés Al avec différentes concentrations.

On observe que la couche mince de ZnO dopée à 4 wt.% d'aluminium présente une forte transmittance par rapport aux autres échantillons, ce qui signifie qu'elle est de très bonne qualité optique. Ceci est attribué à la bonne cristallisation des films. Ceci confirme que les films AZO sont des semi-conducteurs avec une bonne transparence [33].

III.2.3.3.2 Energie de gap et énergie d'Urbach

A partir des spectres de transmissions nous pouvons extraire les valeurs de gap pour différents échantillons de ZnO : Al suivant la loi de Tauc.

Résultats & Discussion

Les valeurs d'énergie de gap et de désordre en fonction de pourcentage de dopage sont illustrées dans le tableau III.9.

Tableau III.9: La variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach avec la variation de pourcentage d'Al.

Al [wt.%]	Eg [eV]	Eu [eV]
0	3.254	0.147
1	3.192	0.246
2	3.177	0.274
3	3.197	0.238
4	3.131	0.364
5	3.152	0.317
6	3.125	0.367
7	3.085	0.521

On remarque que l'énergie de gap varié entre [3.085 - 3.254 eV], et le désordre entre [0.147 à 0.521 eV].

D'après le tableau III.9 et la figure III.15, on observe une diminution du gap optique de 3.254 à 3.177 eV avec l'augmentation de la concentration d'aluminium de 0 à 2 wt.%. Puis une augmentation jusqu'à 3.197 eV avec l'augmentation de la teneur d'Al à 3 wt.%. Après, on remarque une diminution d'énergie jusqu'à 3.131 eV avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 4 wt.% d'Al, puis une augmentation jusqu'à 3.152 eV avec l'augmentation de la teneur d'Al jusqu'à 5 wt.%, et après l'énergie de gap diminue à une valeur minimale 3.085 eV avec l'augmentation de la teneur en Al à 7 wt.%. La diminution d'énergie de gap peut être interpréter par la dégradation de la qualité cristalline [16]. L'augmentation du gap optique expliqué par le fait que le dopant Al entraîne une concentration plus élevée des porteurs. Il est bien connu que le remplacement des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} produit un électron libre supplémentaire. L'augmentation de la concentration des porteurs libres entraîne la libération d'électrons qui remplissent les bas niveaux d'énergie situés sous la bande de conduction. L'élargissement de la bande interdite est également attribué au rétrécissement de la taille moyenne des particules [33].

Les valeurs du gap sont similaires à ceux rapportés par d'autres chercheurs. Par exemple, A. Douayar et H. Balkhalifa et al [37, 38], qui ont remarqué que l'énergie du gap diminue avec l'augmentation de la concentration d'Al. Cette diminution peut être due au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice de ZnO.

Par contre, elles sont en désaccords avec celles qui ont été signalées par d'autres chercheurs. Par exemple, H. Habieb et al [31], qui ont remarqué une augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau qui bloquent les plus bas états dans la bande de conduction. Cette augmentation du gap traduit l'effet de Burstein-Moss, les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie des couches de ZnO situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement de la bande interdite. Sur la figure III.15, nous avons rapporté la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des films minces de ZnO non dopés et dopés par l'aluminium et pour différents pourcentages de dopage.

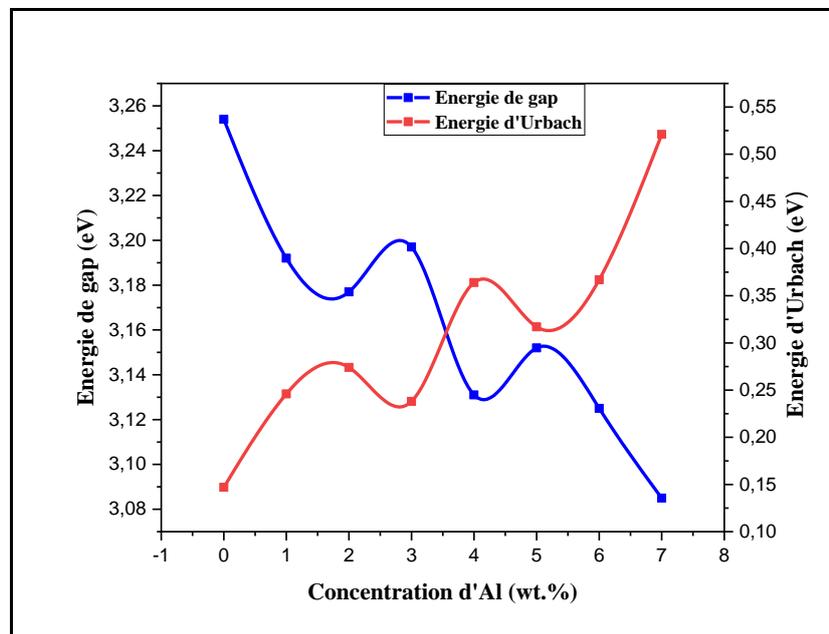


Figure III.15: Variation du gap optique et d'énergie d'Urbach en fonction de la concentration d'aluminium.

On observe l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach, c'est-à-dire lorsque le gap optique diminue, le désordre augmente. Nos valeurs de l'énergie d'Urbach varie dans l'intervalle [0,147 - 0,521 eV]. L'énergie d'Urbach augmente de 0,147 à 0,274 eV avec l'augmentation de la concentration d'aluminium de 0 à 2 wt.%, puis une diminution jusqu'à 0,238 eV avec l'augmentation de la concentration d'Al à 3 wt.%. Et après l'augmentation de la concentration d'aluminium jusqu'à 4 wt.%, on observe une augmentation de l'énergie d'Urbach jusqu'à 0,364 eV, puis elle diminue jusqu'à 0,317 eV avec l'augmentation de la teneur en aluminium à 5 wt.%. L'énergie d'Urbach augmente à une valeur maximale 0,521 eV avec l'augmentation de la concentration d'aluminium jusqu'à 7

wt.%, Hannas et al. [39] ont expliqué cette augmentation par l'augmentation de la concentration des défauts ponctuels. La diminution d'énergie d'Urbach est attribuée à la diminution des défauts et l'amélioration de couche mince [17].

III.2.3.4 Propriétés morphologiques et analyse chimiques

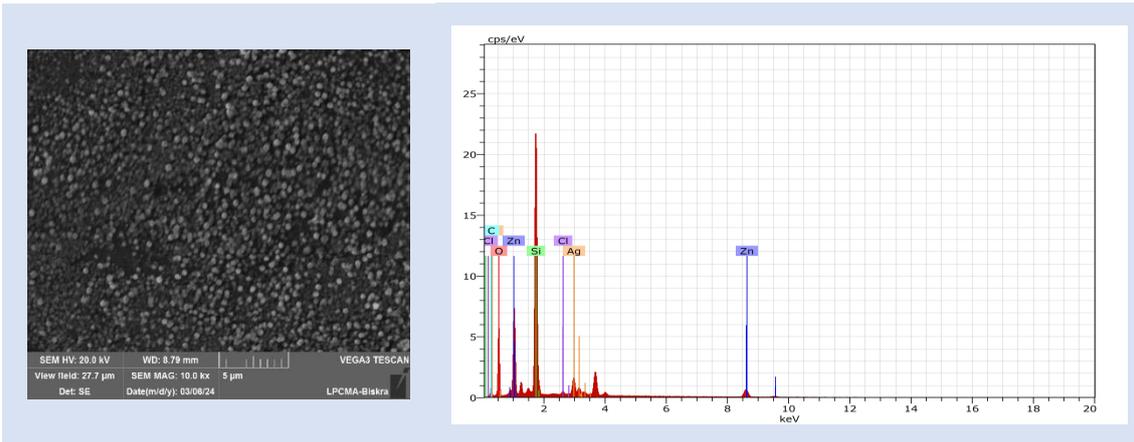
L'analyse par spectroscopie EDS des films minces présentée dans la figure III.16 confirme la présence des pics pour les particules de zinc (Zn) et d'oxygène (O) et un pic supplémentaire pour les particules d'aluminium (Al) dans le film mince dopé; ce qui confirme que le film a été dopé avec succès par l'Al. La présence du Si, C et Ag dans les films pourrait probablement provenir du substrat sur laquelle le film est déposé, la contamination et la métallisation respectivement.

Tableau III.10: Variation de la concentration atomique de Zn, O et Al en fonction de pourcentage de dopage.

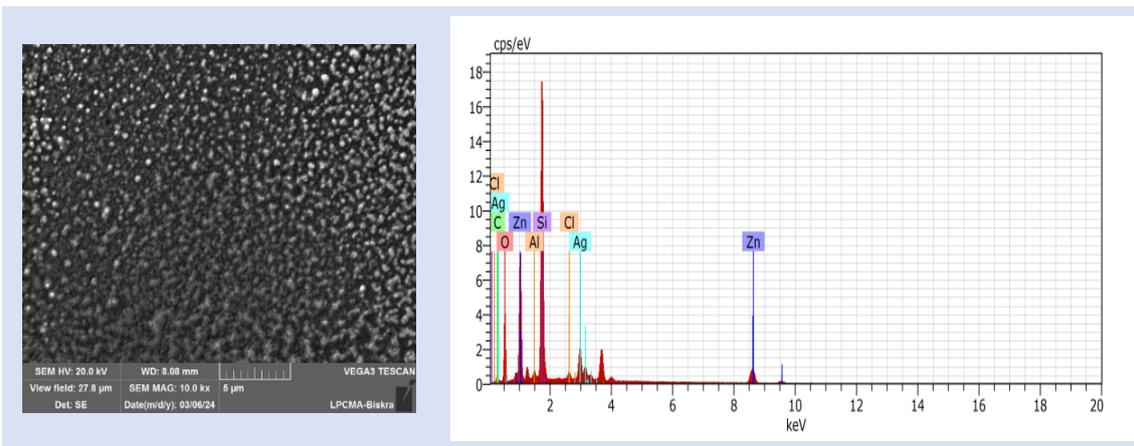
	Concentration atomique [at.%]				
Al [wt.%]	0	1	3	4	5
Zn	13.73	20.23	23.18	11.71	16.54
O	86.27	73.98	70.20	81.32	77.83
Al	/	5.79	6.62	6.96	5.63

D'après les images MEB des échantillons non dopés et dopés à l'aluminium, nous avons observé que lorsque le pourcentage de dopage à l'aluminium augmente, la structure de l'échantillon change et le niveau de cristallinité diminue [33], en particulier pour les dopages de 3, 4 et 5 wt.%. Ce résultat n'est pas cohérent avec les résultats DRX où nous avons observé une augmentation de la taille des cristaux, ce qui est due probablement au changement de l'orientation de croissance. Comme on le sait, la visualisation au MEB ne permet de voir que les grains, qui sont constitués d'atomes et de cristallites plus ou moins désordonnés, alors que dans la méthode DRX, ce qui est mesuré, c'est l'étendue de la région cristalline qui diffracte les rayons X de manière cohérente. Ce critère est plus strict et conduit à des grains de plus petite taille [40].

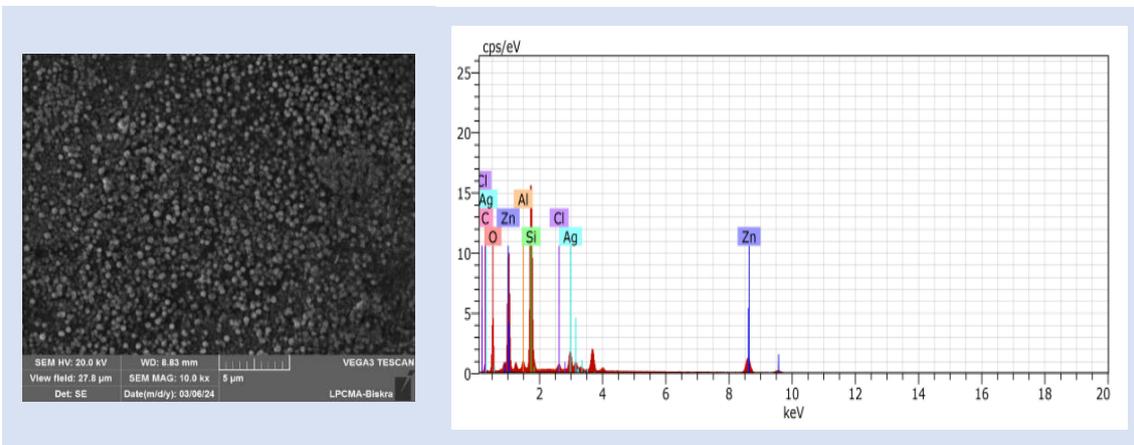
Résultats & Discussion



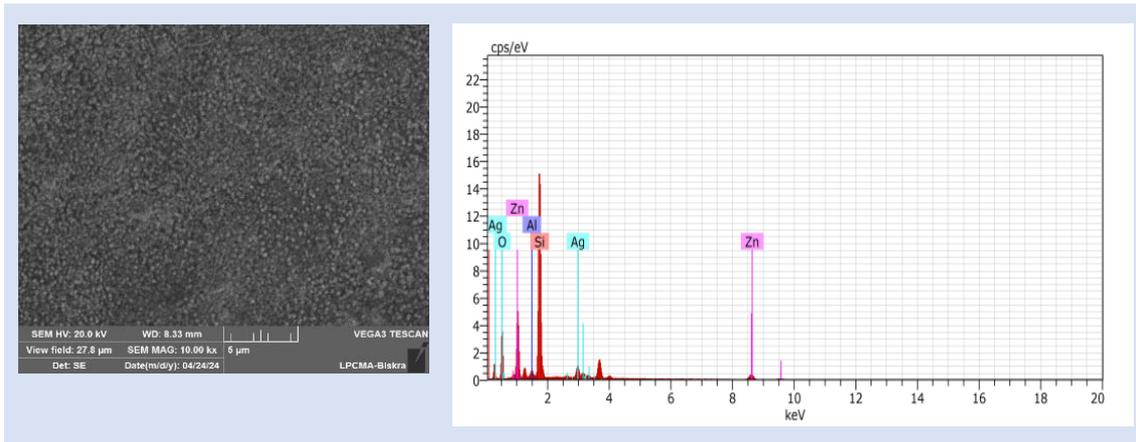
ZnO pur



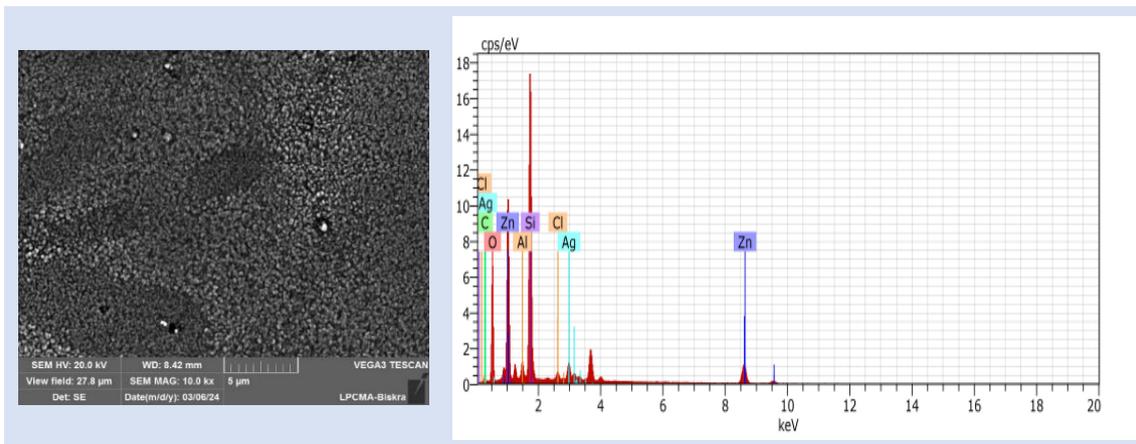
ZnO :Al (1 wt.%)



ZnO :Al (3 wt.%)



ZnO :Al (4 wt.%)



ZnO :Al (5 wt.%)

Figure III.16: Spectres d'EDS et image de MEB des couches minces de ZnO non dopées et dopées à aluminium (1, 3, 4 et 5 wt.%).

III.2.4 Application photocatalytiques

Dans cette partie, nous avons étudié la performance photocatalytique des couches minces de ZnO irradiées à l'aide d'une lumière UV-Visible (le soleil). La dégradation par photocatalyse du bleu de méthylène (BM), utilisé sur les couches de ZnO purs et dopées par l'aluminium (1, 4 wt.%) et l'étain (1, 3 wt.%).

L'analyse du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution aqueuse de 8 ppm de colorant BM avec des photocatalyseurs de ZnO pur et de ZnO dopés à 1 et 3 wt.% à l'étain et dopés à 1 et 4 wt.% à l'aluminium sous irradiation solaire est réalisée pour différentes durées (0, 1 et 2.5 heures).

Avec la variation de temps une quantité de la solution de bleu de méthylène est prélevé pour analyser le maximum d'absorption à **662.3 nm** en utilisant un spectrophotomètre afin de quantifié le taux de dégradation photocatalytique.

Le spectre d'absorption de la solution de BM a été contrôlé à intervalles de temps réguliers et le taux de décoloration a été étudié à partir des changements correspondants dans l'intensité du pic d'absorbance à **662.3 nm**.

❖ Les couches minces de ZnO non dopées et dopées 1 et 4 wt.% Al

Les Figures III.17, III.18, III.19 et III.20 illustre l'évolution du spectre d'absorbance UV-Visible du BM en fonction du temps et en présence d'une couche ZnO non dopée et dopée (1, 4 wt.% Al) soumis éclaircissement UV.

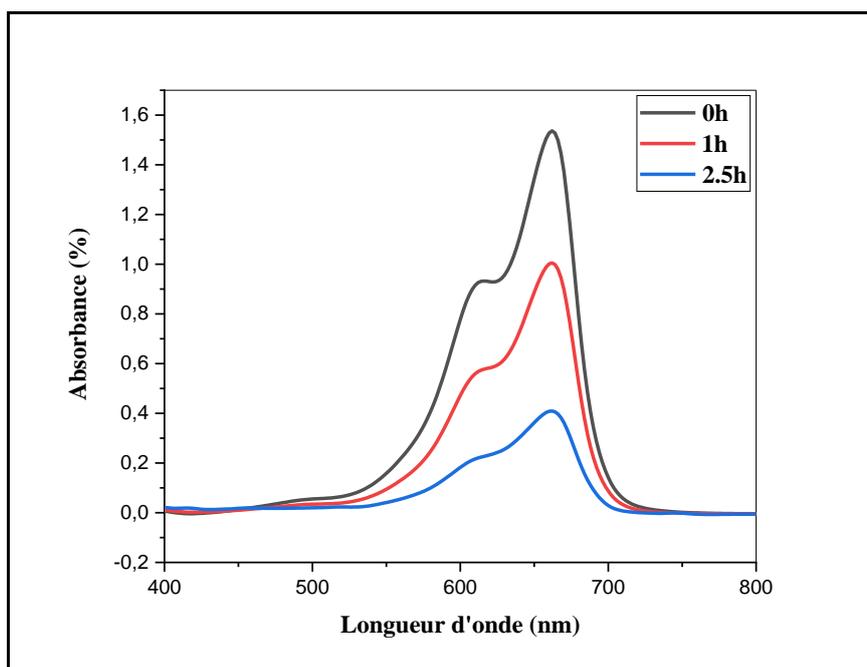


Figure III.17: Dégradation du BM par activité photocatalytique en absence des couches minces après irradiation solaire pendant 2.5 heures.

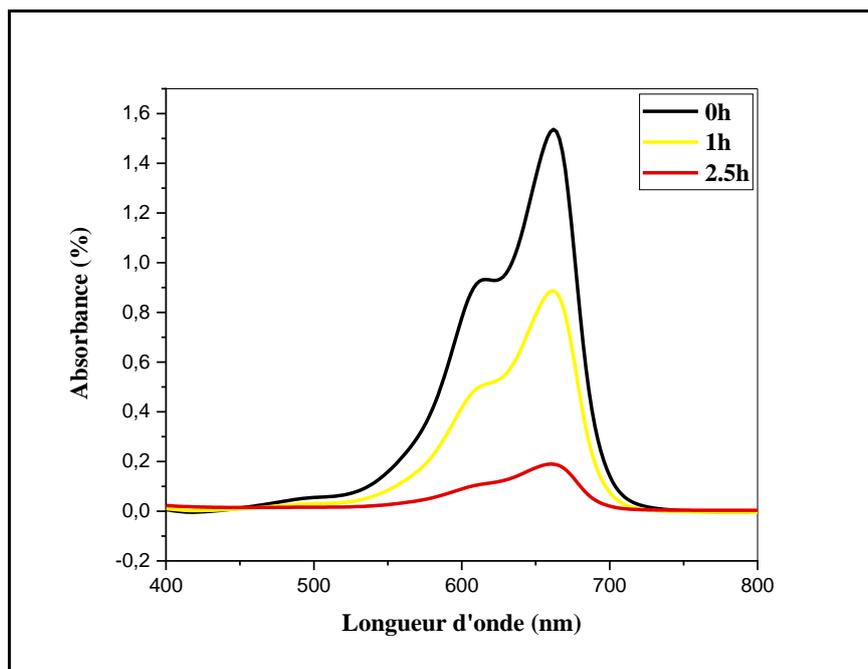


Figure III.18: Dégradation du BM par activité photocatalytique de couche mince de ZnO pur après irradiation solaire pendant 2.5 heures.

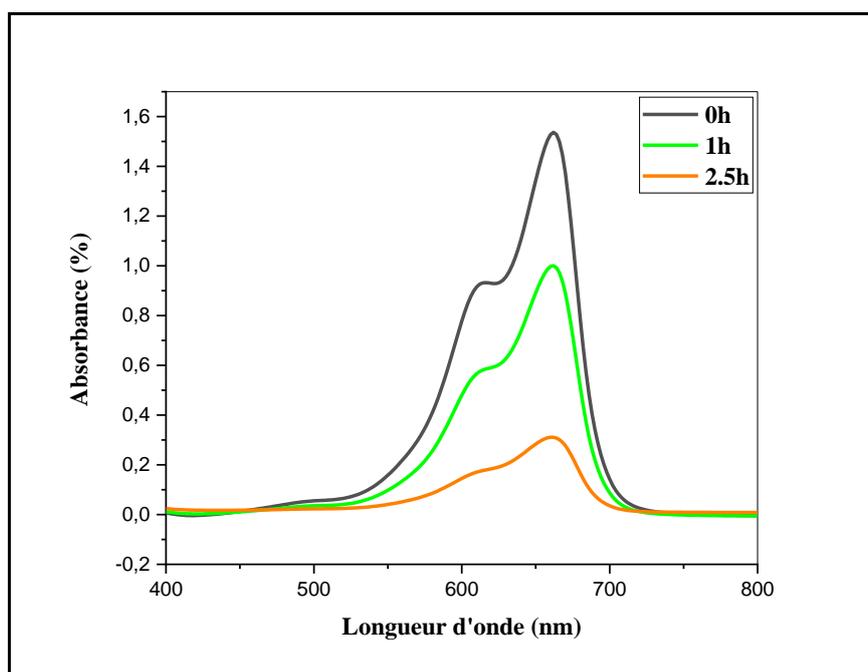


Figure III.19: Dégradation du BM par activité photocatalytique de couche mince de ZnO dopée 1 wt.% Al après irradiation solaire pendant 2.5 heures.

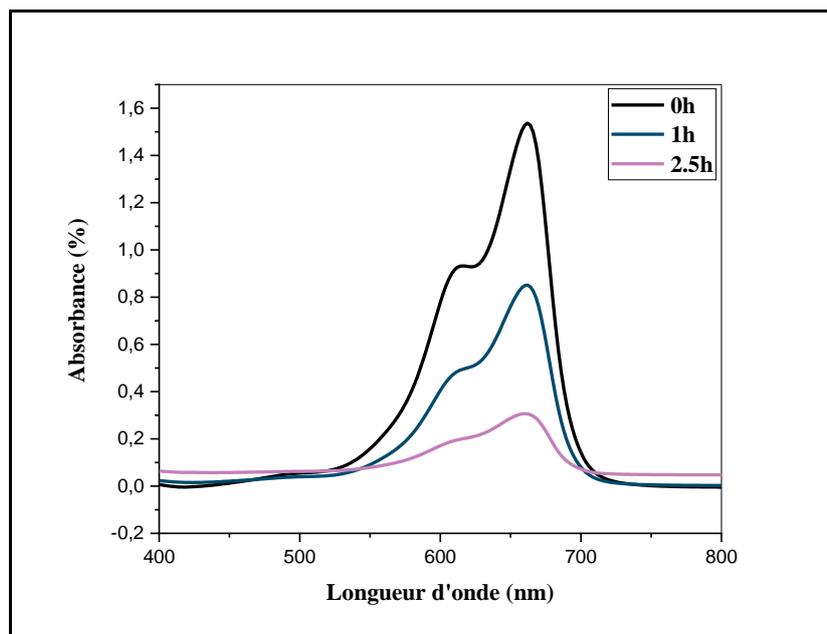


Figure III.20: Dégradation du BM par activité photocatalytique de couche mince de ZnO dopée 4 wt.% Al après irradiation solaire pendant 2.5 heures.

D'après les figures III.17 à III.20, on observe une diminution progressive de l'absorbance, ce qui montre la dégradation photocatalytique du BM en milieu aqueux pour les couches minces de ZnO purs et dopées 1 et 4 wt.% à l'aluminium. L'intensité du pic diminue plus rapidement pour le film mince de ZnO pur que pour les films de ZnO dopés Al. Ce résultat est différent de celui obtenu par Muhammad R. Islam et al. [41], qui constaté que l'intensité du pic diminue plus rapidement pour les films minces de ZnO dopés aluminium que pour les films de ZnO non dopés.

La figure III.21 montre le pourcentage de la photo dégradation du BM par l'ensemble des échantillons. Avec l'augmentation de la concentration de dopage d'Al, l'efficacité photocatalytique des films diminuent par rapport les films de ZnO non dopés. On observe que l'efficacité de la dégradation photocatalytique suit l'ordre suivant: $BM < AZO4\% < AZO1\% < ZnO$ pur. Il est évident que le film mince de ZnO présente une meilleure activité photocatalytique. Environ 78 % de la BM initiale a été décomposée après 2.5 heures, alors que 68% et 64% des molécules de colorant ont été décomposées pour le film mince de ZnO dopés à 1 et 4 wt.% d'aluminium respectivement après la même période. Bien que la concentration de BM soit faible, un long temps d'irradiation (2.5 heures) a été nécessaire pour une dégradation presque complète du BM en présence des films minces purs et d'AZO. Cela s'explique par le fait que le photocatalyseur à couche mince est déposé sur un substrat, ce qui

entraîne une diminution significative de l'absorption de la lumière et du contact avec les molécules polluantes [41].

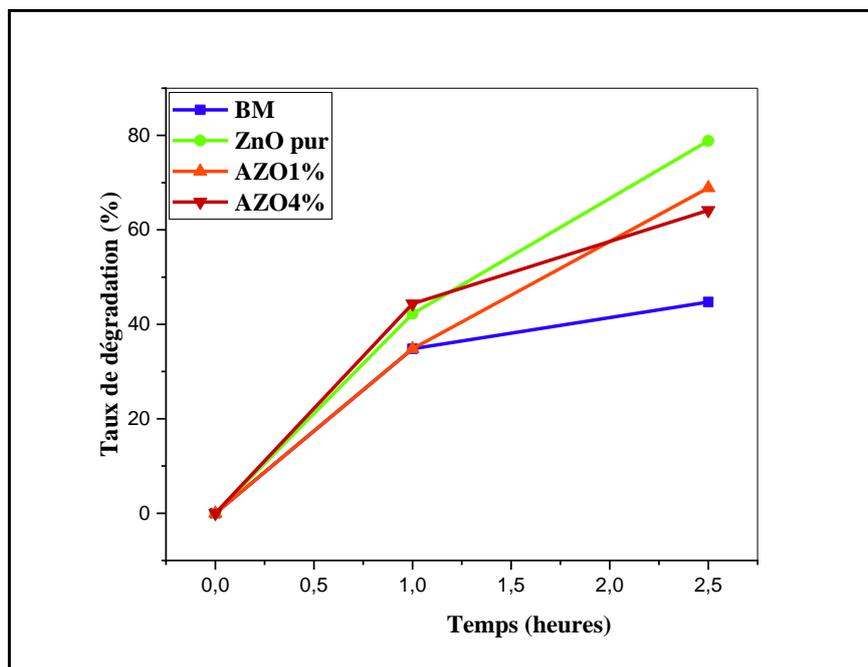


Figure III.21: Taux de dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation solaire en absence des couches et en présence des couches minces de ZnO non dopées et dopées par 1 et 4 wt.% Al.

❖ Les couches minces de ZnO non dopées et dopées 1 et 3 wt. % Sn

La dégradation photocatalytique du BM à l'aide des couches minces de ZnO dopées par 1 et 3 wt.% de Sn a été étudiée. D'après les figures III.22 et III.23 qui présentent les spectres d'absorbance UV-Vis de la solution de colorant BM dégradée à des intervalles de temps différents, on constate que le colorant BM se dégrade par 78% en 2.5 heures en utilisant des couches minces de ZnO non dopées, tandis que les échantillons dopées à 1 et 3 wt.% Sn montrent une dégradation de 62% et 67% respectivement (Figure III.24). Remarquablement, les couches minces de ZnO purs présente l'efficacité photocatalytique la plus élevée, ce qui peut être attribué à sa valeur de bande interdite considérable de **3.254 eV**. Cette valeur élevée de la bande interdite devrait réduire le taux de recombinaison des paires électron-trou, améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique du film. En outre, la performance photocatalytique des films a été influencée par la bande interdite. M. Althamthami et al. [42] ont montré qu'une bande interdite plus élevée peut réduire le taux de recombinaison des électrons, qui connu pour entraver l'efficacité de la photocatalyse.

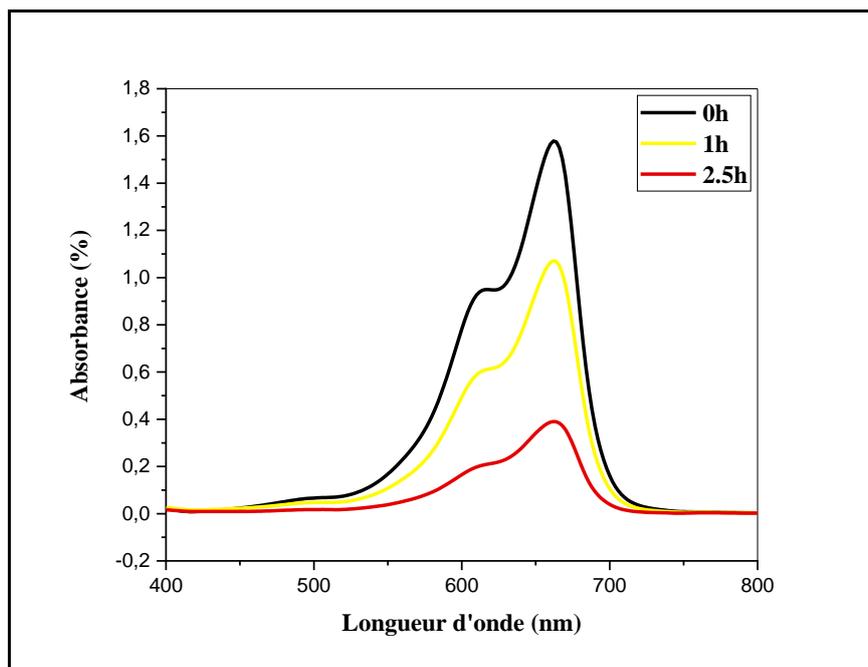


Figure III.22: Dégradation du BM par activité photocatalytique de couche mince de ZnO dopée 1 wt.% Sn après irradiation solaire pendant 2.5 heures.

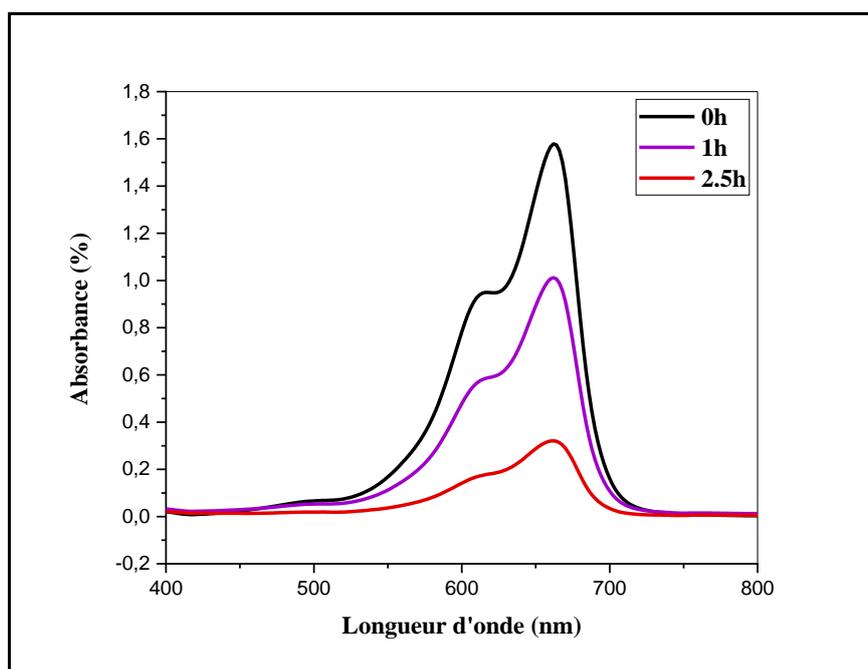


Figure III.23: Dégradation du BM par activité photocatalytique de couche mince de ZnO dopée 3 wt.% Sn après irradiation solaire pendant 2.5 heures.

On observe une diminution progressive de l'absorbance, ce qui montre la dégradation photocatalytique du BM en milieu aqueux pour les couches minces de ZnO purs et dopées 1 et 3wt.% à l'étain. L'intensité du pic diminue plus rapidement pour le film mince de ZnO pur

que pour les films de ZnO dopés Sn. Le bleu de méthylène se décompose de façon continue pendant la totalité du temps d'irradiation pour les films minces non dopés et dopés 1 et 3 wt.% de Sn.

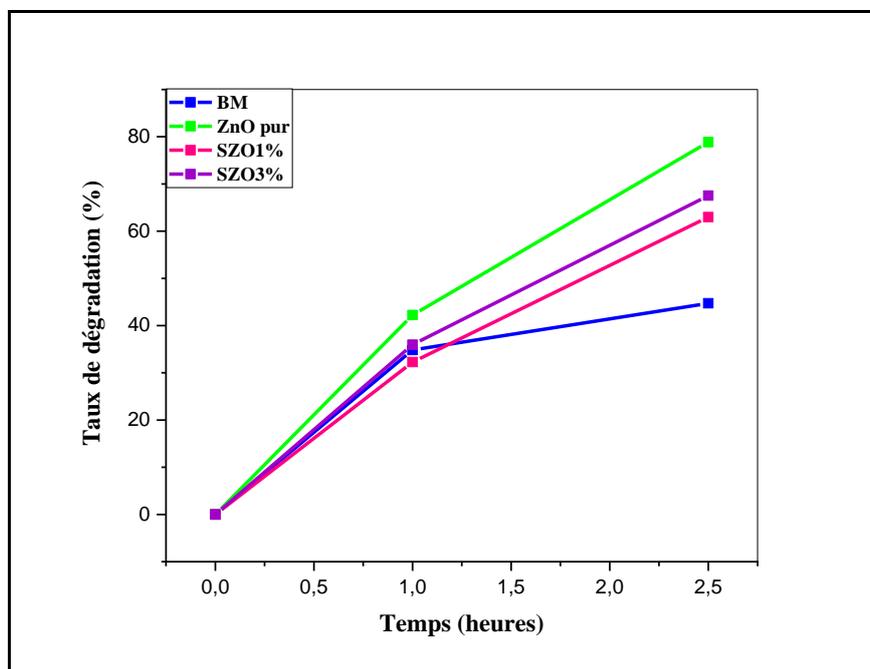


Figure III.24: Taux de dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation solaire en absence des couches et en présence des couches minces de ZnO non dopées et dopées par 1 et 3 wt.% Sn.

La Figure III.24 montre l'évolution de la concentration d'une solution aqueuse de BM. On peut facilement déduire de cette figure que le ZnO non dopé dégrade le BM de manière plus efficace par rapport au ZnO dopé à l'étain.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] F Khediri. Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO. Thèse de doctorat. Université Larbi Tebessi -Tébessa. 2022.
- [2] N Kouidri et al. Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018.
- [3] 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 Mohamad Khider-Biskra. 2019.
- [4] 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 Mohamad Khider-Biskra. 2019.
- [5] F Amraoui and I Gharbi. The Influence of Calcination Temperature on Properties of Thin films of Zinc Oxide (ZnO) elaborated by Sol-gel (Dip-coating). Mémoire de master. Université Mohamad Khider-Biskra. 2022.
- [6] S Rahmane et al. Effects of Thickness Variation on Properties of ZnO: Al Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering Deposition. *Superlattices and Microstructures*, 79, 2015, 148-155.
- [7] S Rahmane & M A Djouadi. Optoelectronic properties of ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *J Mater Sci: Mater Electron*, 31, 2020, 17872-17878.
- [8] H. Aydin et al. Synthesis and characterization of nanostructured undoped and Sn doped ZnO Thin Films via Sol-Gel Approach. *Applied Surface Science*, 350, 2015, 109-114.
- [9] M Ajili et al. Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 53, 2013, 213-222.
- [10] V Ganesh et al. Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 100, 2017, 115-125.
- [11] H Mokhtari. Spectroscopic ellipsometry, optical, structural and electrical investigation of sprayed pure and Sn-doped ZnO thin films. *EPJ Web of Conferences*, 44, 2013, 03006.
- [12] F Touri et al. Dopage électrochimique d'oxyde de zinc par l'Erbium pour l'application aux photovoltaïques. Séminaire national sur le laser solaire et Matériaux, Elouad (5-6) Février 2018.
- [13] E Peksu & H Karaagac. Doping and annealing effects on structural, electrical and optical properties of tin-doped zinc-oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 2018, 616-625.
- [14] K Joshi et al. Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 2016, 252-258.
- [15] A Allag & S Rahmane. Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray pneumatique. *Courrier du Savoir*, N°20, 2015, pp.119-122.
- [16] S Rahmane. Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Thèse de doctorat. Université Mohamed Kheider-Biskra. 2008.

- [17] N Lehraki. Dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique. Thèse de doctorat . Université Mohamad Khider-Biskra. 2021.
- [18] M H Farooq et al. Fabrication and magnetic properties of Sn-doped ZnO microstructures via hydrothermal method. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 16, 2016, 898-902.
- [19] F Kediri et al. Effect of deposition time on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Defect and Diffusion Forum*, 397, 2019, 81-87.
- [20] M Basit et al. Cobalt doping effects on zinc oxide transparent conducting thin films. *World Applied Sciences Journal*, 32 (8), 2014, 1664-1670.
- [21] S Ilican et al. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. *Applied Surface Science*, 256, 2010, 7204-7210.
- [22] R K Nath & S S Nath. Sn-doped zinc oxide thin films for methanol. *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 108, Issue 9, September 2009, 168-179.
- [23] S Aksoy et al. Effect of Sn dopants on the optical and electrical properties of ZnO films. *Optica Applicata*, 40 (1), 2010, 7-14.
- [24] S K O'Leary et al. Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210, 1997, 249-253.
- [25] C Y Tsay et al. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 517 (3), 2008, 1032-1036.
- [26] F Z Bedia et al. Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 2014, 312-318.
- [27] H Mondragón-Suárez et al. ZnO: Al thin films obtained by chemical spray: effect of the Al concentration. *Applied Surface Science*, 193, 2002, 52-59.
- [28] J H Lee & B O Park. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment. *Materials Science and Engineering B*, 106, 2004, 242-245.
- [29] C H Zhai et al. Effects of Al Doping on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11:407.
- [30] N Guermat et al. Extended wide band gap amorphous zno thin films deposited by spray pyrolysis. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, No. 5, October, 2020, 347-352.
- [31] H Habieb & N E Hamdadou. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées aluminium. *Communication Science & technology N°21*, 2019.
- [32] J Liu et al. Effects of Ti-doped concentration on the microstructures and optical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures* 52, 2012, 765-773.
- [33] A Amri et al. Effect of aluminum doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films processed under thermal shock conditions. *Results in Optics*, 11, 2023, 100426.
- [34] P S Kolhe. Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H₂S detection. *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 2018, 6-11.

- [35] A Hafdallah. Etude du dopage des couches minces de ZnO élaboré par spray ultrasonique. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine. 2007.
- [36] B Joseph et al. Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition. *Ceramics International*, 32, 2006, 487-493.
- [37] A Douayar. Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme). Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Agdal faculté des sciences-Rabat. 2013.
- [38] H Belkhalifa et al. Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 127(4), 2015, 2336-2340.
- [39] M Hannas et al. Study on Doping Effect of Sn Doped ZnO Thin Films for Gas Sensing Application. *IEEE Student Conference on Research and Development (SCOReD)*, 2015, 435-440.
- [40] N Allag. Elaboration and characterization of Copper oxide thin films on zinc oxide substrates (CuO/ ZnO) by chemical bath. Thèse de doctorat. Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued. 2020.
- [41] M R Islam et al. Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 16, 2019, 120-126.
- [42] M Althamthami et al. Improved photocatalytic activity under the sunlight of high transparent hydrophilic Bi-doped TiO₂ thin-films. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2023.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans notre mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc dopés par l'étain et l'aluminium élaborés par spray pneumatique sur des substrats en verre chauffés à la température 400 °C, une solution de chlorure de zinc $ZnCl_2$ comme précurseur et en utilisant $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ et $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ comme sources de dopants. Dont le but d'étudier l'influence du dopage par l'étain et l'aluminium sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films minces de ZnO, afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ces derniers.

Pour ce faire nous avons élaborés des couches minces de ZnO à différentes concentrations de dopant (1 à 7 wt.%).

Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation tel que: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques, MEB couplé avec l'EDS pour la caractérisation morphologique et l'analyse chimiques.

- L'étude structurale des films par DRX confirme que:
 - ✚ les couches minces de ZnO non dopées et dopées par l'étain ont une structure hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle [002] suivant l'axe c perpendiculaire à la surface de substrat.
 - ✚ Les films minces de ZnO dopés par l'aluminium présentent une structure hexagonale würtzite avec deux directions de croissance de ZnO [002] et [100].
 - ✚ La taille des cristallites variée entre [21.54 - 42.17 nm] et entre [32.05 - 48.63 nm] pour les couches minces de ZnO dopées par l'étain et aluminium respectivement.
 - ✚ La déformation varie inversement que la taille des cristallites.
 - ✚ Les paramètres de maille a et c diminuent par rapport aux valeurs théoriques, en raison de substitution des atomes de Zn par les atomes de Sn et d'Al avec des rayons ionique plus petit que celui-ci des atomes de Zn.
- L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évalué la qualité des couches déposées. De plus, les échantillons élaborés ont une bonne transmission de l'ordre de **84** à **91%** pour les

Conclusion générale

couches minces de ZnO dopées à l'étain, et pour les couches minces de ZnO dopées à l'aluminium représente une transmittance entre **77** et **93** %.

- Les valeurs d'énergie du gap optique (E_g) varient entre [**3.142 - 3.254 eV**] pour les films de ZnO dopés par Sn, et [**3.085 - 3.254 eV**] pour les films de ZnO dopés par Al.
- L'énergie d'Urbach varié inversement que le gap optique, pour les films de ZnO dopés par Sn varié entre [**0.147- 0.356 eV**] et entre [**0.147- 0.521 eV**] pour les films de ZnO dopés par Al.
- Les images MEB montrent que la surface de tous les films est constituée des petits grains de forme irrégulière répartis de manière homogène sur toute la surface du film.
- L'analyse par spectroscopie EDS des films minces confirme la présence des pics pour les particules de zinc (Zn) et d'oxygène (O) et un pic supplémentaire pour les particules d'aluminium (Al) et d'étain (Sn) dans les films minces dopés; ce qui confirme que le film a été dopé avec succès par l'Al et Sn.
- Les films minces de ZnO présente une meilleure activité photocatalytique. Environ **78** % de la concentration initiale du BM a été décomposée après 2.5 heures. Alors que **68%** et **64%** des molécules de colorant ont été décomposées pour le film mince de ZnO dopés par 1 et 4 wt.% d'aluminium et **62%** et **67%** pour les films minces dopés 1 et 3wt.% d'étain après la même période.

Enfin et à partir les résultats obtenus, on peut conclure que les couches minces de ZnO dopées par 6 wt.% Sn et 4 wt.% Al présentent une meilleurs transmittance 91 % et 93 % respectivement. D'autre part, les films de ZnO dopés 4 wt.% Sn et 5 wt.% Al ont la meilleure cristallisation (taille des cristallites environ 42 nm). Par contre les couches minces de ZnO intrinsèque présente la meilleure activité photocatalytique.

Résumé

Dans ce présent travail on a utilisé la technique de spray pneumatique pour déposer des couches minces d'oxyde de zinc, et étudie l'influence de taux de dopage par l'étain et l'aluminium sur les propriétés structurale, optique et morphologique. Pour cela, les couches minces de ZnO ont été caractérisées par multiples techniques telles que la diffraction de rayon X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, MEB et EDS. Notre objectif principal est d'optimiser les propriétés en fonction de la concentration de dopage.

L'analyse structurale par DRX a montré que les couches élaborées ont une structure hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle [002] pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées Sn et les couches minces de ZnO dopées Al sont cristallisées selon deux direction de croissance [002] pour les couches minces dopées 1, 2, 6 et 7 wt.% d'Al et [100] pour les couches dopées 3, 4 et 5 wt.% d'Al. Les couches minces de ZnO dopées par 6 wt.% Sn et 4 wt.% Al présentent une meilleure transmittance 91 % et 93 % respectivement. D'autre part, les films de ZnO dopés 4 wt.% Sn et 5 wt.% Al ont la meilleure cristallisation (taille des cristallites environ 42 nm). Par contre les couches minces de ZnO intrinsèque présente la meilleure activité photocatalytique.

Mots clés: Couches minces, Spray pneumatique, ZnO, Etain, Aluminium, Applications photocatalytiques.

Abstract

In this work, the pneumatic spray technique was used to deposit zinc oxide thin films, and studied the influence of tin and aluminium doping content on the structural, optical and morphological properties. To this end, ZnO thin films have been characterised by multiple techniques such as X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometry, SEM and EDS. Our main objective is to optimize the properties as a function of doping concentration.

Structural analysis by XRD showed that the layers grown have a hexagonal würtzite structure with a preferential orientation [002] for undoped and Sn-doped ZnO thin films and Al-doped ZnO thin films are crystallised with two growth directions [002] for thin films doped with 1, 2, 6 and 7 wt.% Al and [100] for thin films doped with 3, 4 and 5 wt.% Al. ZnO thin films doped with 6 wt.% Sn and 4 wt.% Al show a better transmittance of 91% and 93% respectively. On the other hand, ZnO films doped with 4 wt.% Sn and 5 wt.% Al have the best crystallisation (crystallite size around 42 nm). While, intrinsic ZnO thin films present the best photocatalytic activity.

Keywords: Thin films, Pneumatic spray, ZnO, Tin, Aluminium, Photocatalytic applications.

المخلص

في هذا العمل استخدمنا تقنية الرش بالهواء المضغوط لترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الزنك، ودراسة تأثير تركيز التطعيم بالقصدير والألومنيوم على الخواص البنيوية، الضوئية والمورفولوجية. لتحقيق ذلك، تم توصيف الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك باستخدام تقنيات متعددة مثل انعراج الأشعة السينية (DRX)، المطيافية الضوئية في المجال المرئي فوق البنفسجي (UV-Vis)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ومطيافية تشتت الطاقة (EDS). هدفنا الرئيسي هو تحسين الخصائص بدلالة التطعيم.

أظهر التحليل بواسطة DRX أن الطبقات المترسبة لها بنية سداسية من الورتزايت مع اتجاه تفضيلي [002] لطبقات الزنك الرقيقة غير المطعمة والمطعمة بالقصدير، وتتبلور طبقات الزنك الرقيقة المطعمة بالألومنيوم باتجاهين للنمو [002] بالنسبة للشرائح المطعمة 1، 2، 6 و 7 wt.% من Al و [100] بالنسبة للشرائح المطعمة 3، 4، و 5 wt.% من Al. تُظهر شرائح ZnO الرقيقة المطعمة 6 wt.% من Sn و 4 wt.% من Al النفاذية الأفضل بنسبة 91% و 93% على التوالي. من ناحية أخرى، تتمتع شرائح ZnO المطعمة 4 wt.% من Sn و 5 wt.% من Al أفضل تبلور (مقاس البلورة يفوق 42 nm)، في حين فإن الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك الجوهري تقدم أفضل نشاط تحفيزي ضوئي.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، الرش بالهواء المضغوط، ZnO، القصدير، الألومنيوم، تطبيقات التحفيز الضوئي.

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des SE&SNV



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الحديثة وعلوم الطبيعة والبيئة

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،

السيد(ة): حسين بن يحيى بن طوي

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 90.9.4.43.564 الصادرة بتاريخ: 2023/11/05

المسجل بكلية: العلوم الحديثة وعلوم الطبيعة والبيئة قسم: علوم المادة

والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: L'influence du taux de dopage par Sn et Al sur les

propriétés des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par spray pneumatique
pour des applications photocatalytiques.

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: 2024/02/22

إمضاء المعني بالأمر