



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

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la Matière
Physique
Physique des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Baddek Chourouk

Le : 10-6-2024

L'Influence du taux de dopage par l'Indium sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par Spray.

Jury :

Ouamane Samia	MCB	Université de Biskra	Président
Bencharef Zahia	MCB	Université de Biskra	Examineur
Kater Aicha	MAA	Université de Biskra	Rapporteur

Année Universitaire : 2023-2024

Dédicace

À nos familles en Palestine bien-aimée, Symbole de résilience et d'espoir, je vous dédie cet accomplissement en signe de mon soutien et de ma solidarité.

À mon père Mahmoud et ma mère Fatima et à ma mère Warda. Qui m'ont comblé de leur amour et de leur soutien inconditionnel, étant mon pilier et mon aide à chaque étape.

À la mémoire de ma chère grand-mère Mansoura. Qui repose en paix, dont le souvenir m'inspire et me pousse en avant.

À mes frères : Oussama, Okba, Anouar, Qui ont été une source de force et d'inspiration pour moi.

À ma sœur Fatima, Qui a été la plus proche de moi et qui m'a fourni le plus de soutien.

À ma chère amie Chiraz, Qui m'a encouragée à persévérer et m'a apporté tout son soutien.

À mes chers amis : Youssra, Aicha, Salma, Nariman, Mariam, Farida, Asma, Feryal, Nadjwa, Imane, Rayan, Linda, Salha, Nesrine, Achdjan, Wissam, Qui ont toujours été à mes côtés, partageant joie et tristesse, et m'offrant leur soutien et leurs conseils. Et à tous les membres de ma famille qui ont été une source de force pour moi.

Remerciement

Avant tout, je remercie **ALLAH**, le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et la force pour réaliser ce travail.

{وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ}

J'exprime toute ma gratitude à mon encadreur, Mme **Kater Aicha**, de m'avoir dirigée, orientée, soutenue le long de ce travail. Je lui dois beaucoup pour la confiance et l'estime qu'elle m'a accordées.

Il m'est aussi très agréable de remercier Mme **Ouamane Samia** Maitre de conférence à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de mémoire. Mes remerciements les plus élogieux à madame **Bencharef Zahia** Maitre de conférence à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Tous mes remerciements et ma gratitude à tous les membres du Laboratoire de Physique des Couches Minces et leurs Applications de l'Université Mohamed Khider de Biskra.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur **Saâd Rahmane**. Comme je tiens à remercier énormément ma chère enseignante **Nadia Lehraki**.

Un grand merci aux professeurs **Ouahab Abd El Ouahab** et **Noureddine Ouhab** Sans oublier mon amie **Fatima Djenidi** et toutes mes collègues du laboratoire LPCMA.

Table des matières

Dédicace	
Remerciement	
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Recherche bibliographique	
I.1 Définition d'un matériau OTC	5
I.2 Propriétés des OTCs	6
I.2.1 Propriétés optiques	6
I.2.2 Propriétés électriques	7
I.2.2.1 Conductivité électrique	7
I.2.2.2 Résistance surfacique R_s	8
I.2.2.3 Mobilité	8
I.3 Applications des OTCs	8
I.4 L'oxyde de zinc ZnO	9
I.5 Différentes propriétés de ZnO	9
I.5.1 Structures cristallographiques du ZnO	9
I.5.2 Structure de bande électronique du ZnO	10
I.5.3 Propriétés électriques	11
I.5.3.1 Conductivité électrique	12
I.5.3.2 Nature de la jonction	12
I.5.4 Propriétés optiques	12
I.5.5 Différent types de défauts dans le ZnO	13
I.5.6 Dopage de l'oxyde de zinc	14
I.5.6.1 Choix du dopant	14
I.5.6.2 Dopage de type n	14
I.5.6.3 Dopage de type p	14
I.6 Applications de l'oxyde de zinc	15
I.6.1 Applications du ZnO en poudre	15

I.6.2	Applications de ZnO en couche mince	16
I.6.2.1	Cellules photovoltaïques	16
I.6.2.2	Capteurs de gaz	17
I.6.2.3	Capteur piézoélectrique	17
I.6.2.4	Applications photocatalytique	17
	Références	19

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

II.1	Définition d'une couche mince	23
II.2	Techniques de dépôt des couches minces	24
II.2.1	Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	24
II.2.1.1	Evaporation thermique	24
II.2.1.2	Pulvérisation cathodique	25
II.2.1.3	Ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition PLD)	26
II.2.2	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	27
II.2.3	Dépôts chimiques en phase liquide	27
II.2.3.1	Technique de Sol-Gel	27
II.2.3.2	Spray pyrolytique	28
II.3	Techniques de caractérisation des couches minces du ZnO	31
II.3.1	Caractérisation structurale	31
II.3.1.1	Diffraction des rayons X (DRX)	31
II.3.1.2	Détermination de la taille moyenne des cristallites	32
II.3.1.3	Détermination des paramètres de maille	33
II.3.1.4	Détermination des contraintes	33
II.3.1.5	Densité de dislocations	34
II.3.1.6	Mesure de l'épaisseur	34
II.3.2	Caractérisation morphologique	35
II.3.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.3.2.2	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	36
II.3.3	Spectroscopie UV-Visible	36
II.3.3.1	Caractérisation optique	37
II.3.4	Caractérisation électrique	40
II.3.4.1	Mesure de la résistivité électrique	40
II.4	Effet de la méthode de dépôt sur les propriétés de l'oxyde de zinc dope à l'indium	41
	Références	43

Chapitre III : Partie expérimentale et discussion des résultats	
III.1	Procédure expérimentale 48
III.1.1	Montage expérimentale utilisé 48
III.1.2	Choix du substrat de dépôt 49
III.1.3	Nettoyage des substrats 49
III.1.4	Préparation des solutions 50
III.1.5	Conditions expérimentales 51
III.1.6	Déposition des couches minces ZnO : In 52
III.2	Résultats et discussions 53
III.2.1	Adhérence des couches 53
III.2.2	Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance 53
III.2.3	Etude structurale 54
III.2.3.1	Diffraction des rayons X 54
III.2.3.2	Paramètres de maille 56
III.2.3.3	Détermination de la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) 58
III.2.4	Caractérisation morphologique 61
III.2.5	Propriétés optiques 63
III.2.5.1	Analyse des spectres UV-Visible 63
III.2.5.2	Mesure de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach 64
III.2.6	Caractérisations électriques 66
	Références 67
	Conclusion générale 70
	Résumé

Introduction générale

Introduction générale

La plupart des matériaux à large bande interdite sont isolants et les conducteurs sont généralement opaques à la lumière visible. Cependant, les oxydes semi-conducteurs, qui conduisent bien l'électricité tout en étant transparents dans le spectre visible, suscitent un grand intérêt. Bien qu'ils soient connus depuis plus de cinquante ans, les origines de leur conductivité restent controversées, faisant d'eux l'une des classes de semi-conducteurs les moins bien comprises.

Ces matériaux, appelés oxydes transparents conducteurs (OTCs), ont déjà trouvé des applications pratiques importantes dans les dispositifs nécessitant un contact transparent, comme les diodes électroluminescentes (LED) les cellules solaires et les écrans à cristaux liquides (LCD) [1,2].

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est l'OTC le plus couramment utilisé, avec des densités de porteurs élevées et de faibles résistivités. Cependant, l'indium est rare et coûteux, étant également utilisé dans d'autres dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Cela a conduit à des recherches récentes se concentrant sur des matériaux alternatifs [3,5].

Les films d'oxyde de zinc dopés avec des impuretés des éléments du groupe III, tels que le bore, l'aluminium, le gallium et l'indium, constituent une alternative attrayante à l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) en raison de leurs bonnes propriétés électriques et optiques, ainsi que de leur caractère non toxique et moins coûteux. Les films minces d'oxyde de zinc se distinguent par leur capacité à modifier leurs propriétés électriques, passant d'un isolant à un semi-conducteur de type n, voire à un conducteur, en contrôlant le niveau de dopage [6].

Ces propriétés ont suscité un intérêt considérable, et ont permis l'utilisation de l'oxyde de zinc dans diverses applications.

Différentes méthodes telles que le dépôt par couches atomique (ALD), le dépôt par laser pulsé (PLD), le dépôt par bain chimique (CBD), la pulvérisation magnétron RF et la pyrolyse chimique par pulvérisation (CSP) ont été utilisées pour déposer des films minces de ZnO.) [7].

Parmi toutes ces méthodes de dépôt, la pyrolyse par pulvérisation (Spray pyrolyse) offre plusieurs avantages tels qu'une vitesse de dépôt élevée, un excellent contrôle de la stœchiométrie globale et une couverture facile sur une grande surface.

Il s'agit d'une méthode très facile, peu coûteuse et sans vide pour synthétiser des oxydes conducteurs transparents et clairs. Elle produit également d'excellents films cristallins,

Introduction générale

chimiquement/ thermodynamiquement stables et de bonne qualité par rapport à d'autres techniques de dépôt disponibles [8,9].

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet du dopage par l'indium sur les propriétés structurale, morphologique, optiques et électriques des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse pneumatique en utilisant le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et le chlorure d'indium ($InCl_3$) comme source de Zn et In respectivement dans le but d'élaborer des films de bonne qualité pour des applications photovoltaïque et optoélectronique.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres, en plus d'une introduction et une conclusion générale :

Le **Premier Chapitre** est consacré à une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (OTC) et particulièrement sur l'oxyde de zinc (ZnO), ainsi qu'à leurs multiples propriétés cristallographiques, optiques, électriques. Leurs diverses applications seront citées à la fin de ce chapitre.

Dans le **Deuxième Chapitre** on présentera les différentes techniques de dépôts qui sont actuellement utilisées pour l'élaboration des couches d'oxyde de zinc dopés à l'indium en mettant l'accent sur la technique Spray Pyrolyse Pneumatique. Ainsi qu'une description sur les différentes techniques de caractérisations exploitées dans ce travail de mémoire à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique des quatre point.

Le **troisième Chapitre** est divisé en deux parties :

La préparation des différentes solutions et le nettoyage des substrats ainsi que les différentes étapes de dépôt par Spray Pneumatique seront abordés dans la première partie de ce chapitre.

La deuxième partie présente l'ensemble des résultats obtenus, leurs interprétation et les discussions qui leurs sont relatives.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats trouvés durant ce travail.

Références

- [1] P. P. Edwards, A. Porch, D. V. Morgan, R. M. Perks & M. O. Jones. “Basic materials physics of transparent conducting oxides”. *J. Dalton transactions*, 19, 2004, p 2995-3002.
- [2] A. Porch, D. V. Morgan, R. M. Perks, M. O. Jones & P. P. Edwards. “Transparent current spreading layers for optoelectronic devices”. *J. Appl. Phys*, 96, 2004, p 4211–4218.
- [3] I. Hamberg & C. G. Granqvist. “Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows”. *J. Appl. Phys*, 60, 1986, p 123–60.
- [4] C. G. Granqvist & A. Hultaker. “Transparent and conducting ITO films: New developments and applications”. *Thin Solid Films*, 411, 2002, p 1–5.
- [5] F. A. Ponce & F. A. Bour. “Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices”. *Nature*, 9, 1997, p 386 -351.
- [6] U. Ozgur, Y. T. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho & H. Morkoc. “A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices”. *J. App. Phys*, 98, 2005, p 041401-041502.
- [7] S. J. So & C. B. Park. “ Diffusion of phosphorus and arsenic using ampoule-tube method on undoped ZnO thin films and electrical and optical properties of p-type ZnO thin films”. *J. Cryst. Growth*, 285, 2005, p 606-612.
- [8] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang & S. J. Chua. “Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition”. *J. Cryst. Growth*, 281, 2005, p 013505.
- [9] P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, F. Singh & D. K. Avasthi, “On the properties of indium doped ZnO thin films”, *Semicond. Sci. Technol*, 20, 2005, p 120–126.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique sur les oxydes conducteurs transparents (OTC) et précisément l'oxyde de zinc (ZnO), leurs propriétés structurales, optiques et électriques seront décrites ainsi que leurs importantes applications.

I.1 Définition d'un matériau OTC

Les oxydes transparents conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : une bonne conductivité électrique (environ $4 \times 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$), et une forte transmission ($\sim 90\%$) dans le domaine visible de la lumière [1,2], le seul moyen est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite ($> 3 \text{ eV}$). Ceci est réalisé par l'introduction de dopants appropriés pour la création d'une dégénérescence électronique dans les oxydes OTCs [2].

En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [3].

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 [2]:

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

Avec:

σ : Conductivité. [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

α : Coefficient d'absorption. [cm^{-1}]

R_{sq} : Résistance carrée. [Ω]

T : Transmission totale.

R : Réflexion totale.

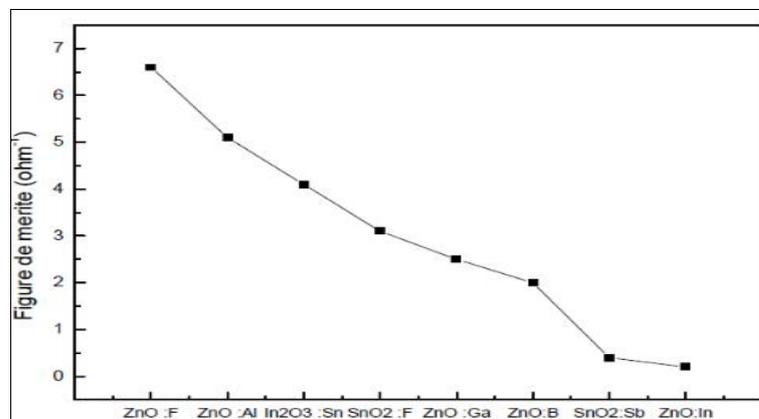


Figure I.1 Variation de figure de mérite de quelques OTCs [2].

I.2 Propriétés des OTCs

I.2.1 Propriétés optiques

On peut distinguer trois phénomènes qui régissent les propriétés optiques des matériaux qui sont: la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant identifiés par les termes T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (Absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption) [4]. Dans ce sens le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ($E_g \sim 3.3$ eV), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet [5].

La loi de Beer-Lambert permet de relier ces phénomènes par l'équation [6] :

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha \cdot e} \quad \text{I.2}$$

Où :

T : Coefficient de transmission.

R : Coefficient de réflexion.

e : Epaisseur du film considéré.

α : Coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de SnO₂:F, est représenté sur la figure (I.2) par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al [7]. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [8].

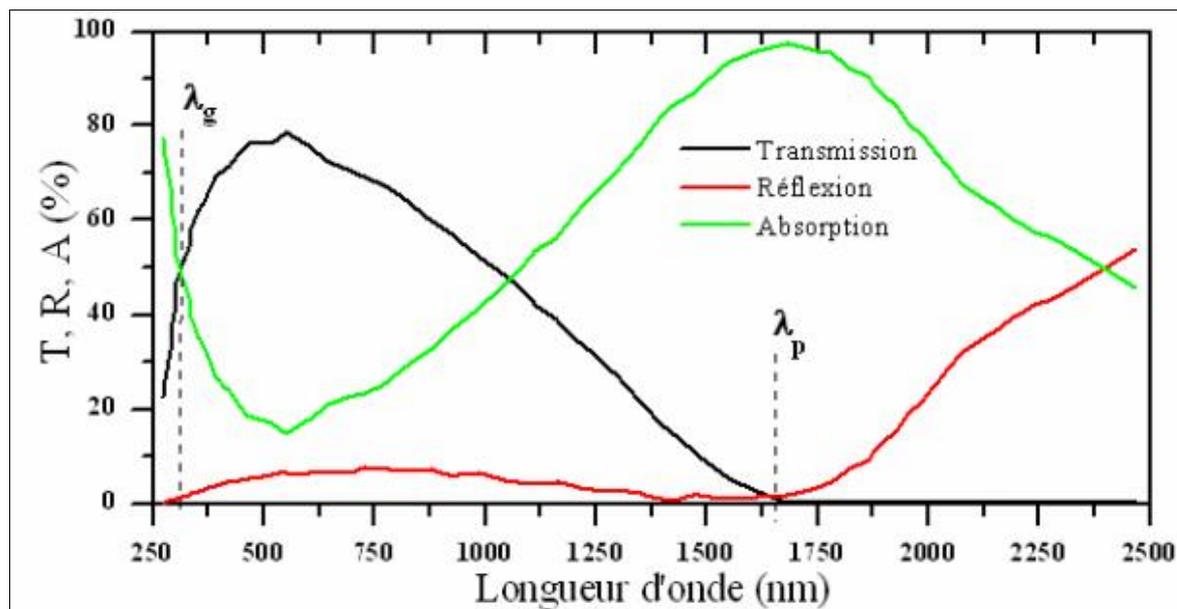


Figure 1.2 Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [8].

1.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des OTCs sont étudiées depuis 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par sa conductivité électrique, résistance surfacique et la mobilité [9].

1.2.2.1 Conductivité électrique

Les OTCs sont des oxydes semi-conducteurs à large gap (E_g), avec une conductivité électrique dans la gamme 10^{-4} - 10^5 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La conductivité électrique des couches minces des OTCs de type n dépend de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ), et elle est donnée par la formule [8]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \cdot \mu \cdot n \quad \text{I.3}$$

Où :

σ : Conductivité en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

ρ : Résistivité électrique en $\Omega \cdot \text{cm}$

n : Densité d'électrons dans la bande de conduction en cm^{-3} ; μ : est de leur mobilité en $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

e : Charge d'électron.

1.2.2.2 Résistance surfacique R_s

Une propriété électrique de surface importante, dans le domaine des couches minces des OTCs, est la résistance surfacique R_s . Elle s'exprime comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur (t) de la couche [9]:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad \text{I.4}$$

I.2.2.3 Mobilité

La valeur de la mobilité des oxydes conducteurs transparents est limitée car elle dépend du dopage qui entraîne la dispersion en raison des impuretés. De plus, la mobilité est liée à la dispersion en présence de défauts structuraux tels que les limites de grains. La concentration maximale des porteurs de charge doit être atteinte, pour éviter toute absorption dans le spectre visible due aux transitions électroniques dans la bande de conduction, c'est dans les limites de : $10^{21} / \text{cm}^3$ et la valeur maximale de la mobilité en présence de cette forte concentration d'impuretés : $50 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ [10].

On constate donc que la conductivité d'un oxyde transparent est limitée par une valeur de conductivité de : $4 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [10].

La mobilité est donnée par la formule suivant [9] :

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad \text{I.5}$$

Où

τ : Temps moyen entre deux collisions.

m^* : Masse effective de l'électron.

I.3 Applications des OTCs

Les OTCs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent la combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous [11].

- Ecran plat - fenêtre antigel
- Fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, fours.....)
- Miroirs et fenêtres électrochromiques
- Ecran de contrôle tactile
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellule solaire : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire (fenêtre optique).

I.4 L'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de Zinc (ZnO) attire de plus en plus l'attention dans ses dernières années à cause de ses propriétés qualifiées uniques ; il présente une large bande interdite, une conductivité électrique variable avec une transmittance supérieure à 80% dans le visible. En plus, leur composant sont non toxiques et très abondants sur Terre. Ceci est un atout

indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Depuis la découverte de ce matériau, un grand effort a été effectué pour exploiter ses propriétés optiques et électriques dans le domaine optoélectronique et microélectronique. sa conductivité peut être contrôlée par l'ajustement des paramètres d'élaboration et au moyen d'un dopage par des impuretés, habituellement celles des éléments III du tableau périodique tel que: Ga, In, ou Al [12,13].

I.5 Différentes propriétés de ZnO

I.5.1 Structures cristallographiques du ZnO

Les semi-conducteurs II-VI, excepté CdO, cristallisent soit dans la structure sphalérite (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale). L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral.

Le tableau (I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO [14] :

Tableau I.1 : Quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm^3)	5.6
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H_2O à 29°C (g/100ml)	0.00016

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl) [15], figure I.3

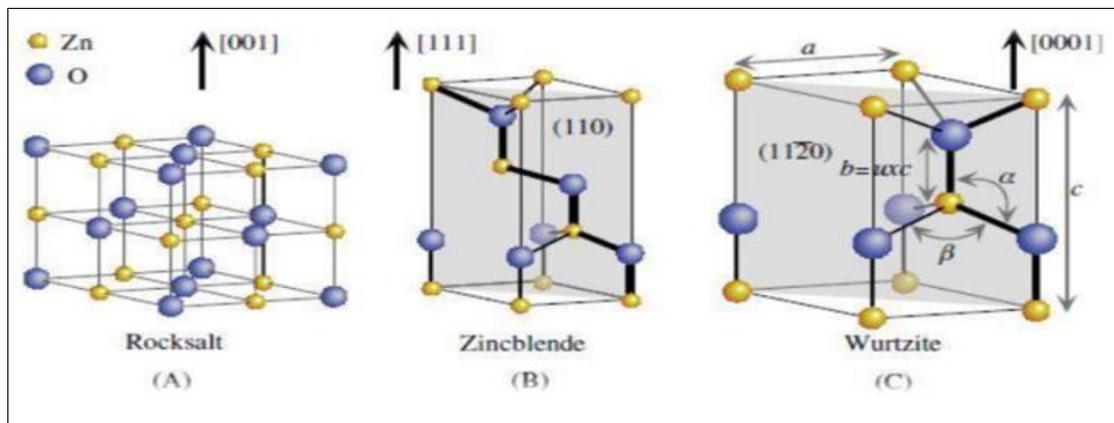


Figure I.3 Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a) Rocksalt, b) Zinc blende, c)- Hexagonale (wurtzite) [16].

L'oxyde de zinc peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) qui ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, cependant la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement.

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3.24982\text{\AA}$ et $c = 5.20661\text{\AA}$ dans la structure de type Wurtzite de groupe d'espace P63mc, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais [15].

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes:

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

O : 0, 0, μ ; 1/3, 2/3, $\mu+1/2$

Avec $\mu=0,375$

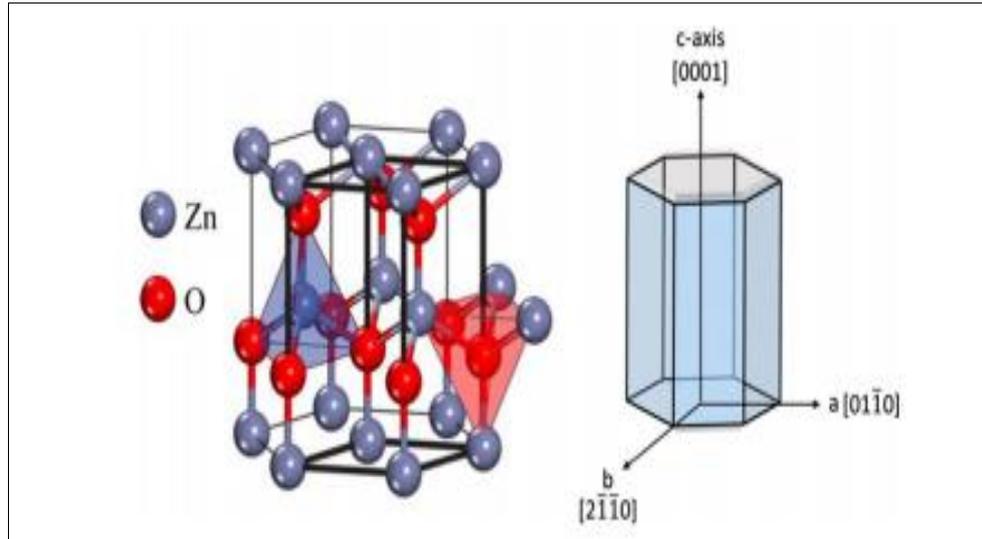


Figure 1.4 Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre [17].

La distance atomique entre les proches voisins dans la direction « c » est plus petite que celle des trois autres voisins. Le rapport $c/a = 1,602$ est légèrement inférieur à la valeur attendue $8/3 = 1,633$ dans une structure wurtzite idéale avec pour conséquence la piézoélectricité du ZnO [18].

L'orientation des cristallites joue un grand rôle dans l'éventuelle application des couches minces, c'est pour cela qu'il est impératif de la déterminer.

1.5.2 Structure de bande électronique du ZnO

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn: $2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

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 (1.5) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [19].

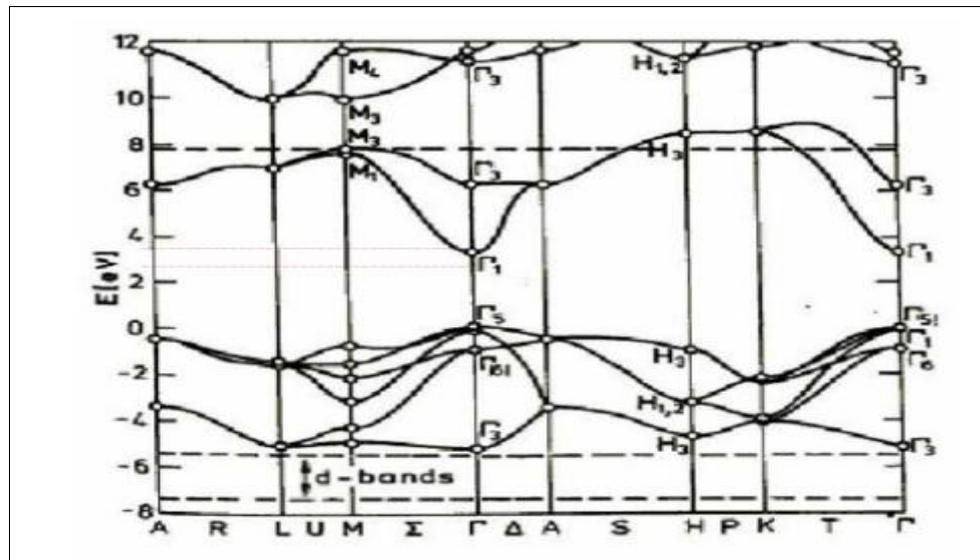


Figure 1.5 Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potential de O^{6+} la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [8].

I.5.3 Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due à un excès de Zinc en position interstitielle, le gap peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3.39 eV. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par :

- Un traitement thermique (recuit à haute température), par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge, cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faibles résistivités ou par dopage [20].
- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction de Zinc
- Où par la création des lacunes anioniques d'oxygène (V_O)
- Soit par substitution cationique, en substitution des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente [21].

I.5.3.1 Conductivité électrique

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, en raison de l'excès de zinc en position interstitielle, des lacunes d'oxygène ou du dopage. Pour améliorer la conductivité, deux mécanismes de dopage sont possibles : substitutionnel et interstitiel. Les dopants peuvent appartenir aux groupes III ou IV (comme B, Al, Ga, In, Ge) pour remplacer les atomes de zinc, ou au groupe VII (comme le fluor) pour remplacer les atomes d'oxygène.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est possible grâce aux défauts intrinsèques et aux

dopants. La mobilité des électrons dans les couches minces de ZnO varie entre 20 et 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, et atteint 200 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ dans les monocristaux. La concentration des porteurs varie entre 10^{18} et 10^{20} cm^{-3} .

La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 avec des éléments du groupe I (Ag, Cu, Li) et du groupe V (N, P, As). Malgré les avancées, ce type de conductivité n'est pas encore complètement maîtrisé. Les propriétés électriques des films de ZnO dépendent également des conditions de dépôt, affectant la conductivité, la mobilité et la concentration des porteurs en fonction des paramètres techniques utilisés [11,12].

I.5.3.2 Nature de la jonction

Pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques, la connexion métallique de haute qualité pour les couches minces d'oxyde de zinc est cruciale car les propriétés électriques des composés sont fortement influencées par le contact utilisé. Le contact métallique sur l'oxyde de zinc peut être un contact Schottky ou un contact ohmique, en fonction de la différence entre la fonction de travail élevée telle que le platine, le palladium et l'or. Pour un contact ohmique, la fonction de travail du métal doit être proche de l'affinité électronique de l'oxyde de zinc, comme l'aluminium, le titane et l'indium [11].

I.5.4 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc « ZnO » est un matériau transparent, son indice de réfraction varie entre 1,9 et 2,2. Ce composant présente une absorption aux environs de 360 nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau. Par contre, il est transparent dans le spectre visible et proche infrarouge. Les propriétés optiques de ZnO ont été expliquées sur la base des interactions entre porteurs de charges libres et les phonons, entre excitons et phonons et entre les différents excitons dans ZnO [18]. Le tableau suivant présente quelques propriétés optiques de ZnO en couches minces [22].

Tableau I.2: Quelques propriétés optiques du ZnO.

Propriétés	
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560nm	1.8 - 1.9
Indice de réfraction à 590nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90 %
Energie de gap	3.37 eV

I.5.5 Différent types de défauts dans le ZnO

La fabrication des matériaux est un processus qui met en jeu une diversité de paramètres, qui doivent être tous bien contrôlés pour aboutir à la synthèse de matériaux parfaits. En pratique, le contrôle de tous les paramètres est impossible, et par conséquent les défauts et les impuretés introduits de façon non intentionnelle doivent exister. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire de niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdite, et peuvent aussi être donneurs ou accepteurs. La maîtrise du rôle des défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau, reste toujours un champ d'études très vaste sur le plan théorique aussi bien que sur le plan expérimental.

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. Les défauts impliquant des atomes du motif cristallin sont appelés défauts intrinsèques. Ceux formés à partir d'atomes étrangers sont, quand à eux, appelés défauts extrinsèques. Ils sont créés par dopage [23].

On pourra énumérer les défauts suivants :

- **Les lacunes** : Lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi deux types de lacunes : La lacune d'oxygène (V_O) et la lacune de zinc (V_{Zn}).
- **Les interstitiels** : Quand un atome occupe un site différent de celui attribué originellement.
- **Les antisites** : Si un atome d'oxygène (resp. Zinc) occupe l'emplacement d'un atome de Zinc (resp. oxygène).
- **Défauts complexes** Une grande attention a également été accordée aux défauts complexes, qui peuvent modifier considérablement l'énergie de formation par rapport à celle des centres de défauts isolés. Par exemple, Kim et Park ont soutenu que les interactions attractives entre la lacune d'oxygène et l'interstitiel de zinc dans le ZnO réduisaient leur énergie de formation et les rendaient beaucoup plus susceptibles de contribuer à la conductivité de type [24].

I.5.6 Dopage de l'oxyde de zinc

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. Le dopage de

l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In), etc [25].

I.5.6.1 Choix du dopant

Le choix du dopant pour l'oxyde de zinc dépend de plusieurs facteurs clés citons :

-Compatibilité avec la structure cristalline : le dopant doit pouvoir se substituer aux atomes de zinc ou d'oxygène dans le réseau cristallin de ZnO sans créer trop de distorsion [26]. Le diamètre atomique des dopants tels que l'aluminium et l'indium, etc..., doit être proche du diamètre atomique de zinc.

-Solubilité dans le ZnO : certains dopants comme l'Azote s'incorporent plus facilement que d'autres comme l'Arsenic et le phosphore. La méthode de dopage (in-situ ou ex-situ) influence aussi la solubilité [27].

-Etat de charge du dopant : les dopants de type accepteur comme le lithium, le sodium ou le potassium sur des sites zinc créent des niveaux accepteurs peu profonds, favorisant le dopage de type P [28].

I.5.6.2 Dopage de type n

Le ZnO est un semi-conducteur **II-VI** présentant une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène V_O dans la matrice du ZnO.

Pour le dopage de type n c'est facile à obtenir en comparant avec le dopage de type p, le dopage de l'oxyde de zinc est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In, Sn. Les éléments du groupe **III** (Al, Ga et In) sont des éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe **VII** (Cl et I) sont des éléments substitutionnels pour l'O [22].

I.5.6.3 Dopage de type p

L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type p fiable et reproductible. Les éléments du groupe **1A** et du groupe **5A** sont des candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles. Le co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type p a été aussi proposé. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO. Quelques propriétés des éléments dopants les plus courants, sont illustrées dans le tableau I-3 [22].

Tableau I.3: Propriétés électriques et chimiques des éléments dopants, les chiffres entre Parenthèses sont la coordinnence de l'ion [29].

Élément ionique	Z	Configuration électronique	Couche	Rayons ioniques(Å)	Électronégativité
Zn²⁺	30	3d ¹⁰ 4s ²	3M	0.60 (4)	1.66 [Pauling]
Al³⁺	13	3s ² 3p ¹	3M	0.39 (4) 0.53 (6)	1.61 [Pauling] 1.37 [Mulliken]
Ga³⁺	31	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	4N	0.62 (6)	1.81 [Pauling] 1.34 [Mulliken]
In³⁺	49	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	5O	0.79 (6) 0.92 (8)	1.78[Pauling] 1.30 [Mulliken]
O²⁻	8	2s ² 2p ⁴	2L	1.35 (2) 1.38 (4) 1.40 (6) 1.42 (8)	3.44 [Pauling] 3.22 [Mulliken]
F⁻¹	9	2s ² 2p ⁵	2L	1.28 (2) 1.31 (4) 1.33 (6)	3.98 [Pauling] 4.43 [Mulliken]
N⁻³	7	2s ² 2p ³	2L	1.71	3.04 [Pauling] 3.08 [Mulliken]

I.6 Applications de l'oxyde de zinc

I.6.1 Applications du ZnO en poudre

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension.

Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension.

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [30].

I.6.2 Applications de ZnO en couche mince

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [15].

I.6.2.1 Cellules photovoltaïques

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semiconducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière [31].

Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles, comme le montre l'exemple suivant d'une photopile à base de CIGS (Cuivre, Indium, Galium, Sélénium)[31,32]

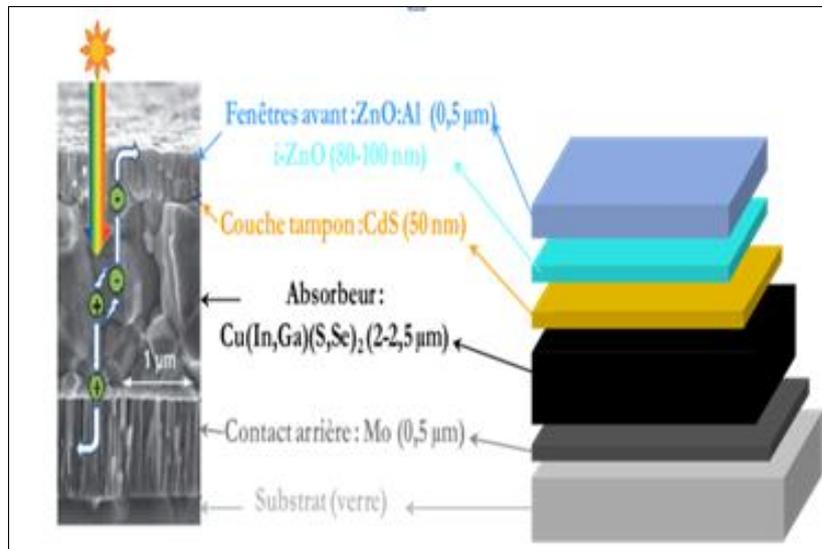


Figure I.6 Schéma d'une cellule solaire de type verre-Mo-CIGS-Cds-ZnO-Al [33]

Nous notons, également à travers cette figure que deux couches de ZnO sont utilisées : une pure (non dopée) permet d'éviter tous les courants de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur et l'autre dopée à l'aluminium, sert de contact transparent et conducteur [31].

I.6.2.2 Capteurs de gaz

L'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques (en raison de la conductivité de la forte sensibilité du ZnO à différents gaz), ou de lasers émettent

dans l'ultraviolet. D'autre part, La figure I.7 illustre une utilisation des capteurs chimiques qui sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et d'un système détecteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique, optique ou autre. Souvent, les deux fonctions sont intimement liées. Ce type de capteurs de gaz à base de ZnO peut servir pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [34].

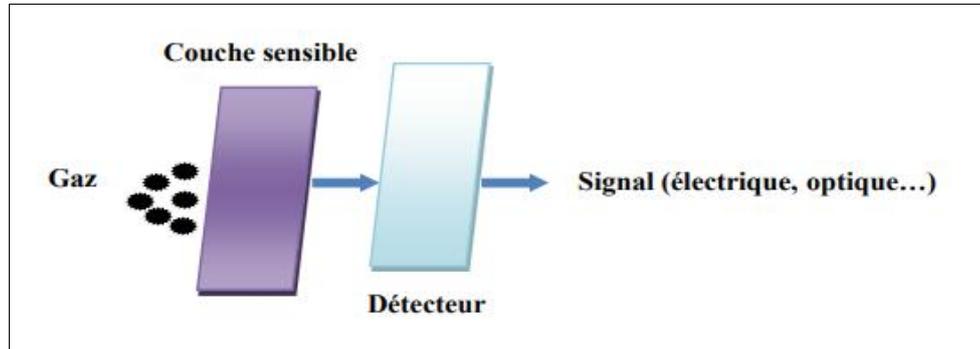


Figure I.7 Schéma de principe d'un capteur de gaz [34]

I.6.2.3 Capteur piézoélectrique

Les propriétés piézoélectriques du ZnO permettent d'utiliser les films de ce matériau comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images. Comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW) [15].

I.6.2.4 Applications photocatalytique

La technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché [33] :

- Purification de l'air.
- Protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles.
- Limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles.

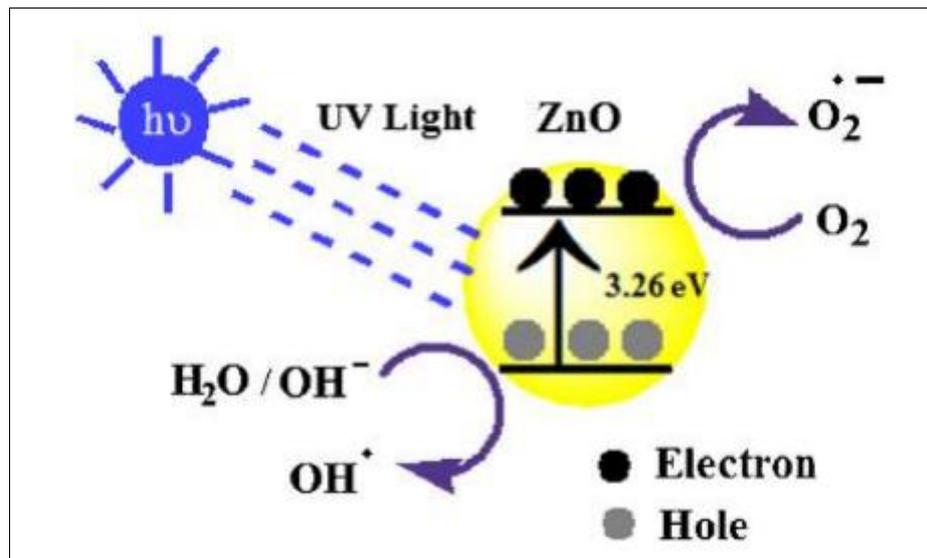


Figure I.8 Mécanisme de base de la photocatalyse par le ZnO [33].

Références

- [1] L. Bergerot. “ Etude de l’élaboration d’oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l’électronique transparente ou au photovoltaïque”. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2015.
- [2] N. Hamani. “Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde d’indium dopées à l’étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2021.
- [3] D. Vaufrey. “Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques”. Thèse de Doctorat, L’école centrale de Lyon, 2003.
- [4] <https://www.medecine-des-arts.com/fr/article/vision-et-lumiere/proprietes-optiques-de-la-lumiere.php>.
- [5] N. Nowark. “ Propriétés optiques de nouveaux matériaux composites pour la visualisation”. Thèse de Doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques (Talence, Gironde, 1991-...), France, 2010.
- [6] W. Aouina. “Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs nanostructurés de ZnO dopé Al”. Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf, Msila, 2017.
- [7] E. Elangovan & K. Ramamurthi. “A Study on Low Cost-High Conducting Fluorine and Antimony-Doped Tin Oxide Thin Films”. Applied Surface Science, 249, 2005, p 183-196.
- [8] F. Ynineb. “ Contribution à l’élaboration de couches minces d’Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ”. Mémoire de Magister, Université Mountouri, Constantine, 2010.
- [9] M. Touati Tliba. “ Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application”. Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2019.
- [10] بلال زوييري . ” دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من مصادر مختلفة“. مذكرة ماستر, جامعة محمد خيضر, بسكرة, 2021.
- [11] K. Madjnoun. “ Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2009.
- [12] Y. Larbah. “ Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS”. Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2011.
- [13] A. Hafdallah. “ Etude du dopage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique”. Université Mentouri, Constantine, 2007.

- [14] N. Bouhssira. “ Elaboration des films minces d’oxyde de zinc par évaporation et par Pulvérisation Magnétron et étude de leur propriétés ”.Thèse de Doctorat, Université Constantantine 1, Constantantine, 2013.
- [15] S. Rahmane. “ Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron ”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2008.
- [16] S. Abbazzi & F. Kahloul. “ Elaboration et caractérisation des nanostructures de ZnO sur FTO par voie électrochimique”. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2023.
- [17] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, M. Kheidrabadi, M. Ebrahimi & A. Z. moshfegh. “Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterial’s for photocatalytic degradation of organic dyes: a review”. Research on Chemical Intermediates, 2018.
- [18] N. Lehraki. “ Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2021.
- [19] B. Leghighane. “Etude des composés n-ZnO et p-ZnO et leur application en optoélectronique”. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d’Oran, 2015.
- [20] L. Baghriche. “ Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc et de sulfure de zinc préparées par Spray Ultrasonique ”. Thèse de Doctorat, Université Freres Montouri, Costantine, 2015.
- [21] R. Ghomri. “ Etude des propriétés de l’oxyde de zinc non dope et dope”. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2017.
- [22] M. Mekhnache. “Synthèse et étude des oxydes transparents conducteurs (OTC) de type ZnO / (ITO, SnO₂) destinés à la réalisation des cellules photovoltaïques hybrides”. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2011.
- [23] A. Dahmoun & S. Gherbi. “ Elaboration et caractérisation des nanostructures d’oxyde de zinc par le bain chimique (CBD) ”. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tezi Ouzou, 2013.
- [24] K. Yong-Sung & P. C. Hong, Rich, “Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping”. Physical review letters, 102, 2009, p 086403.
- [25] A. Taabouche. “ Contribution à l’étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser”. Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [26] F. Bouaichi. “Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2019.

- [27] K. Issad. “ Synthèse et caractérisation des couches minces de ZnS dopés par la méthode Sol-Gel”. Mémoire de Master, Université A. Mira, Bejaia, 2015.
- [28] E. Zehani. “ Etude du dopage dans les nanofils d’oxyde de zinc”. Thèse de Doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin-en Yvelines, France, 2016.
- [29] A. Berchi. “ Elaboration des couches minces de ZnO pures et dopées et étude de leurs caractéristiques électrochimiques, physiques et optiques”. Thèse de Doctorat, Université setif-1, 2018.
- [30] A. Moustaghfir. “ Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate”. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France, 2004.
- [31] N. Tartar & O. Barour. “Synthèse et caractérisation des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse”. Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi, Tebessa, 2022.
- [32] L. Yang. “ Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu”. Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d’Opale, 2012.
- [33] N. Naghavi, A-L. Joudrier & J-F. Guillemoles. “ Les nouvelles filiers photovoltaïques a tres haut rendement”. L’actualite chimique, 2015, p 397-398.
- [34] S. Khodja. “ Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO pour des applications optoelectriques”. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2017.

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

Dans ce chapitre nous présenterons les différentes techniques d'élaboration des couches minces. Ensuite, nous examinerons de manière plus approfondie le procédé Spray pyrolytique pneumatique utilisé dans ce travail. Enfin, nous présenterons les méthodes de caractérisation des films minces pour l'analyse structurale (DRX), morphologique (MEB), optique (UV-Visible) et électriques mis à profit dans ce mémoire.

II.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau se caractérise par une épaisseur fortement réduite, exprimée en Angströms, ce qui entraîne une perturbation majeure de ses propriétés physiques en raison de la proximité des surfaces limitent. Contrairement au matériau massif, où le rôle des limites est négligé, dans une couche mince, les effets liés aux surfaces limites sont prépondérants. Plus l'épaisseur de la couche est faible, plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient minime et le matériau retrouve ses propriétés caractéristiques du matériau massif [1].

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [2].

II.2 Techniques de dépôt des couches minces

Il existe deux principaux types de techniques de dépôt des couches minces, comme illustre dans la figure (II.1) : Dépôt par voie physique et par voie chimique.

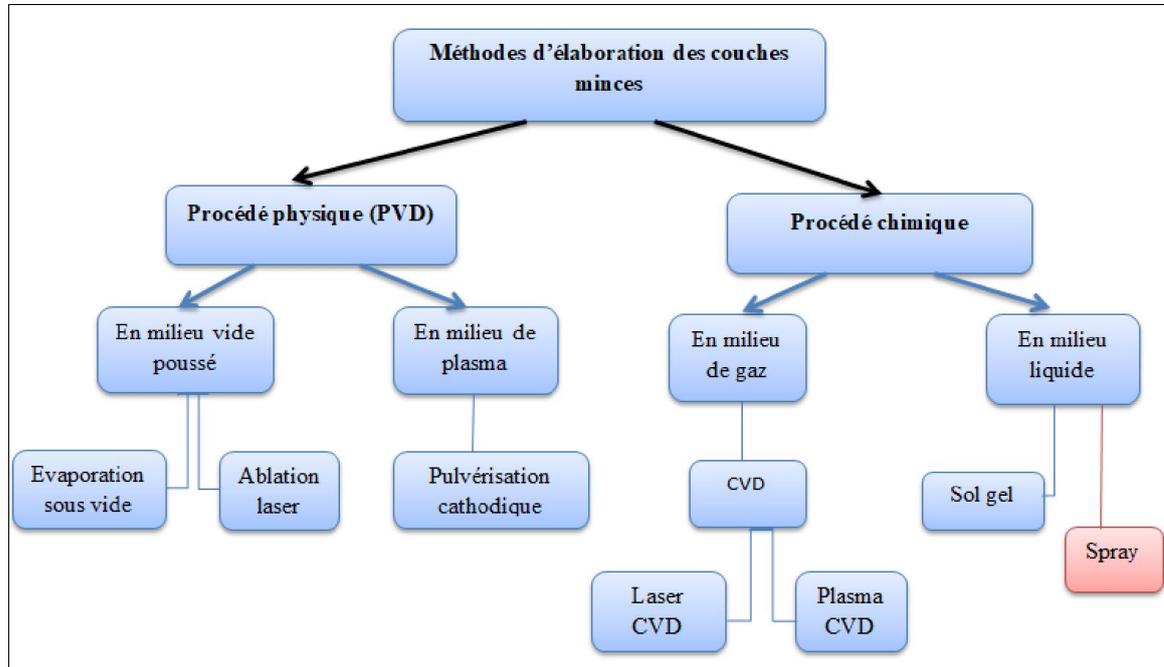


Figure II.1 Différentes méthodes de dépôt par voie physique et chimique.

II.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) désignent une méthode de revêtement où un matériau est vaporisé puis condensé sur une surface cible pour former une couche mince.

Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, citons [3] :

- Les films sont denses.
- Le processus est facile à contrôler.

II.2.1.1 Evaporation thermique

Dans une enceinte sous vide, un creuset contenant le matériau à déposer est placé en vis-à-vis du substrat. Le creuset est ensuite chauffé et le matériau entre en fusion puis s'évapore pour se déposer par condensation sur le substrat à recouvrir. Une couche est alors formée sur ce dernier. Les principales techniques par évaporation sous vide se différencient par le mode de chauffage du matériau : bombardement d'électrons, effet joule, arc électrique, induction ou encore illumination laser [4].

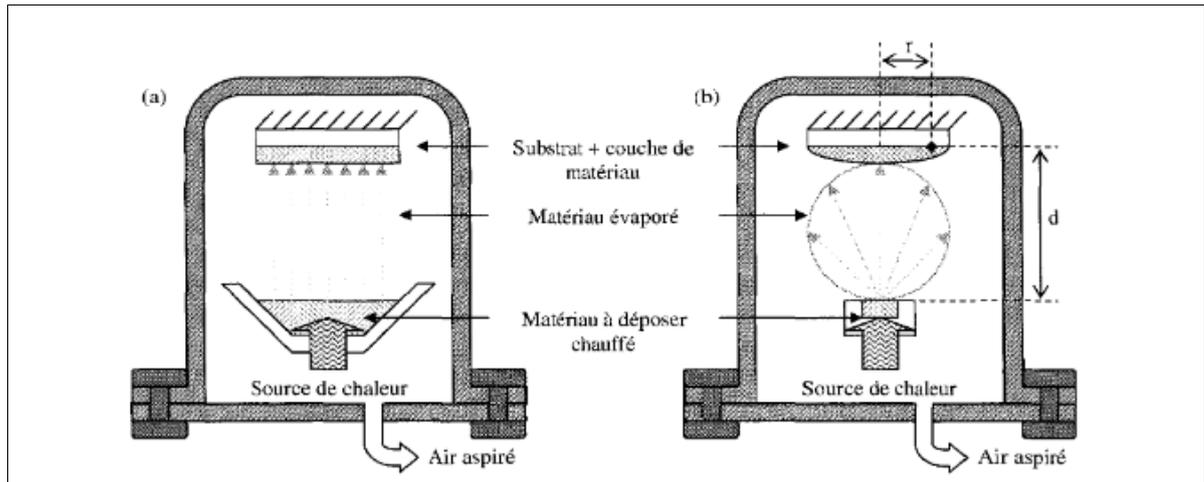


Figure II.2 Principe de dépôt par évaporation pour : (a) une source étendue et (b) une source ponctuelle [5].

L'enceinte étant placée sous vide, à une pression souvent inférieure à 10^{-6} Torr, le libre parcours moyen des atomes évaporés est statistiquement supérieur aux dimensions de l'enceinte. Ainsi, si la source est étendue, les particules se dirigeront en ligne droite vers la surface du substrat. En revanche, dans le cas où la source d'évaporation est ponctuelle, les particules vont davantage s'évaporer à la verticale que sur les côtés. Le dépôt est donc légèrement plus épais en son centre que sur ses extrémités. Pour contrer cet inconvénient, la pression peut être diminuée. En effet, plus la pression sera basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes. Cependant cela se fera au détriment de la vitesse de dépôt [4].

II.2.1.2 Pulvérisation cathodique

Une cible est introduit dans l'enceinte à vide, est fixé sur la cathode en parallèle avec l'anode, l'application d'une décharge électrique entre les deux électrodes en présence d'un gaz inerte (la création du plasma) sous pression réduite, forme sur la surface de l'anode (substrat) une couche mince du matériau constituant la cathode (la cible). il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique : Diode à courant continu (DC), Diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron [6].

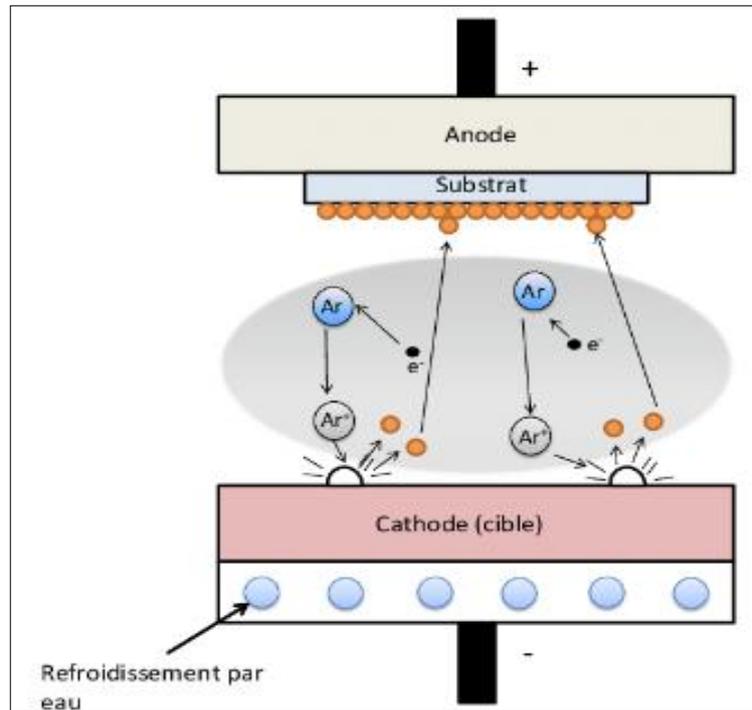


Figure II.3 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [7].

II.2.1.3 Ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition PLD)

Le dépôt assisté par un faisceau laser pulsé est une technique qui permet d'obtenir des nanofils avec de très bonnes propriétés optiques et structurales. Elle consiste à utiliser sous vide un rayonnement ayant une haute énergie, qui va provoquer la formation d'un plasma, l'apparition d'un champ électrique dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible, et produire par la suite des particules qui vont se déposer sur la surface du substrat placé en face de la cible figure (II.4). Ces dépôts sont réalisés dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. Les films minces peuvent donc être élaborés sous vide poussé ou bien sous une pression partielle de gaz réactifs ou inertes [8].

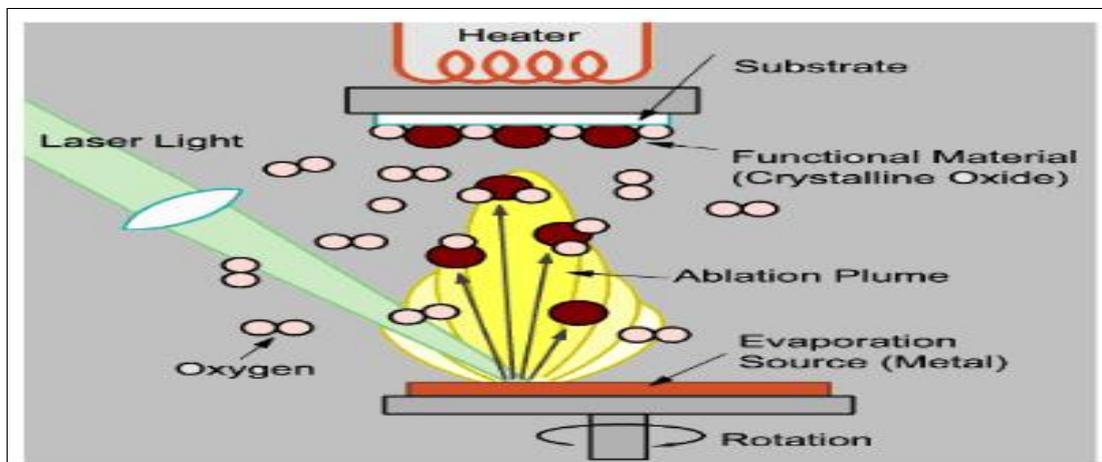


Figure II.4 Principe de l'ablation laser pulsé [9]

II.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt par CVD (Chemical Vapour Deposition) ou dépôt chimique en phase vapeur, repose sur l'activation d'espèces gazeuses qui vont alors former un dépôt en surface d'un substrat. L'activation des espèces se fait en apportant de l'énergie à un mélange gazeux dans une enceinte sous vide.

L'apport d'énergie peut se faire par chauffage (on parle alors de CVD thermique) ou bien à l'aide d'un plasma (on emploie alors PE-CVD ou PA-CVD, PE pour plasma enhanced et PA pour plasma assisted).

Le phénomène de condensation des espèces réactives sur le substrat est en compétition avec des phénomènes de désorption et de gravure chimique ou physique. La croissance d'un film résulte alors de l'équilibre de ces phénomènes [10].

II.2.3 Dépôts chimiques en phase liquide

II.2.3.1 Technique de Sol-Gel

C'est une technique de CVD en milieu liquide qui permet de transporter la matière à état liquide (sol) vers état (gel) par réaction chimique.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [11].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [12].

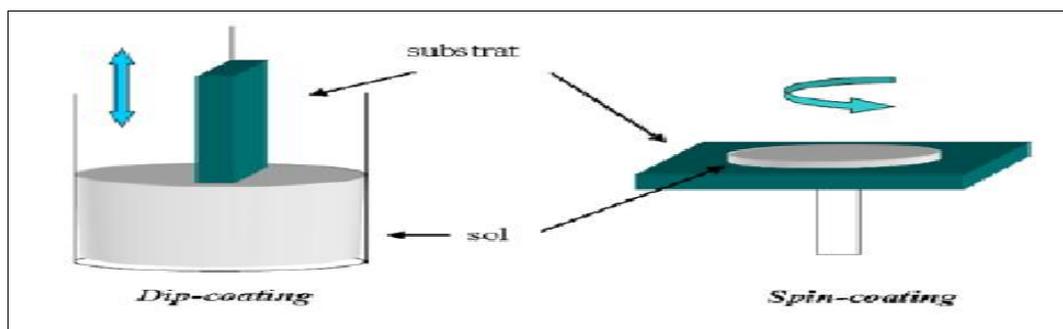


Figure II.5 Représentation schématique d'appareillages de dépôt par Dip et Spin-coating [13].

II.2.3.2 Spray pyrolytique

a. Principe général du procédé Spray

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 de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO,...). "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. 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 [14].

b. Choix du technique spray

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

- ❖ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ❖ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ❖ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ❖ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ❖ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ❖ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat [15, 16].

c. Etapes de fabrication des couches minces

Les étapes de la fabrication des films minces peuvent être divisées en trois étapes principales:

1. Solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous 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 [17].

2. Génération de gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être 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.

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 employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel qu' O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote (N_2) 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 N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [15].

3. Dépôt :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°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 conduisent à la formation du film d'oxyde de zinc fortement adhérent [14].

La formation de la couche passe par trois étapes successives : la nucléation, la coalescence et la croissance.

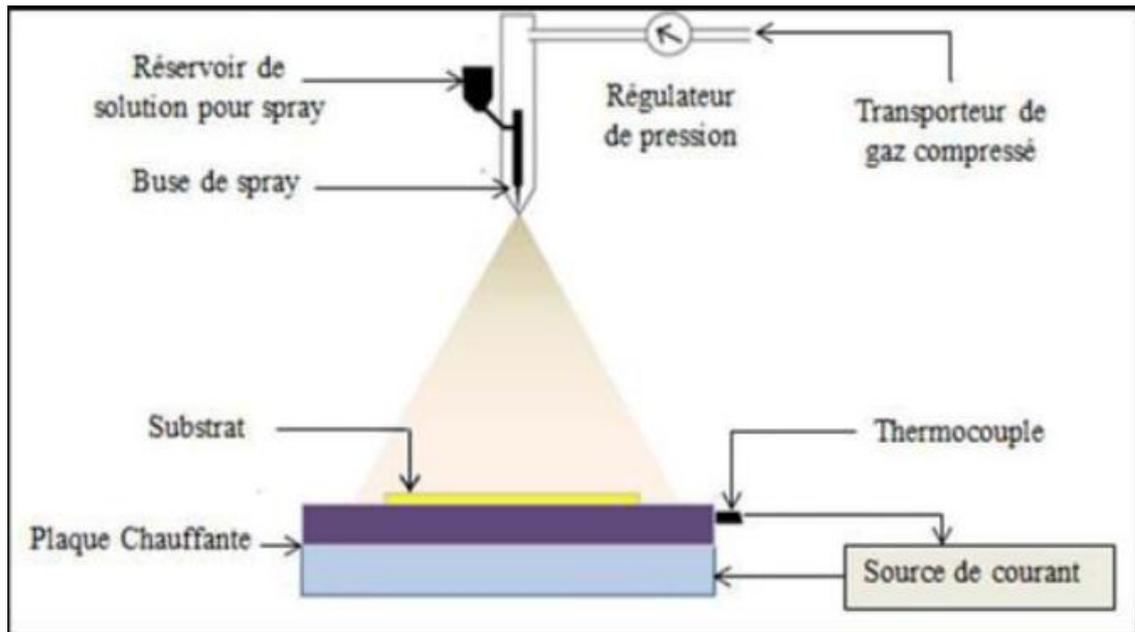


Figure II.6 Schéma du dispositif spray pyrolyse [18].

d. Modes d'atomisation

Un atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribue 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, électrostatique, etc.

1. Spray Pneumatique : Dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelette.

L'atomiseur pneumatique utilise une vitesse élevée de l'air pour générer un spray de la solution. Une augmentation de la pression de l'air entraîne une diminution directe du diamètre moyen des gouttelettes générées, tandis qu'une augmentation de la pression du liquide entraîne une augmentation directe du diamètre moyen des gouttelettes [19].

2. Spray Ultrasonique : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au

niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines dépendent du diamètre de l'atomiseur. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffés, à une température comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (ZnO, SnO₂, In₂O₃...) qui se dépose sur le substrat [1].

3. Spray Electrostatique : l'atomisation du liquide par des forces électriques.

La configuration de pulvérisation en forme de cône est appropriée pour le dépôt de couches minces. Il existe deux types de buses pour le pulvérisateur électrostatique : la buse à pulvérisation conique unique et la buse à pulvérisation multiple [20].

II.3 Techniques de caractérisations des couches minces du ZnO

II.3.1 Caractérisation structurale

II.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique particulièrement adaptée à l'étude des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier la phase cristallographique du matériau et de déterminer le paramètre de maille du matériau polycristallin. Son principe est d'envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayon X et d'observer les interférences du rayonnement réfléchi par les plans du réseau de Bragg à différents angles. Les angles θ à interférences constructives sont caractéristiques des distances 'd' entre les plans de Bragg des matériaux cristallins analysés, donc de leur structure, selon la formule [21].

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

Avec

d_{hkl} : Distance inter-planaire

θ : Angle de diffraction

λ : Longueur d'onde

La mesure des angles de diffraction permet ainsi d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

Les analyses ont été effectuées avec le diffractomètre Rigaku Mini Flex 600, utilisant le rayonnement $K\alpha$, d'une anticathode en cuivre, constitué de la raie $K\alpha$.

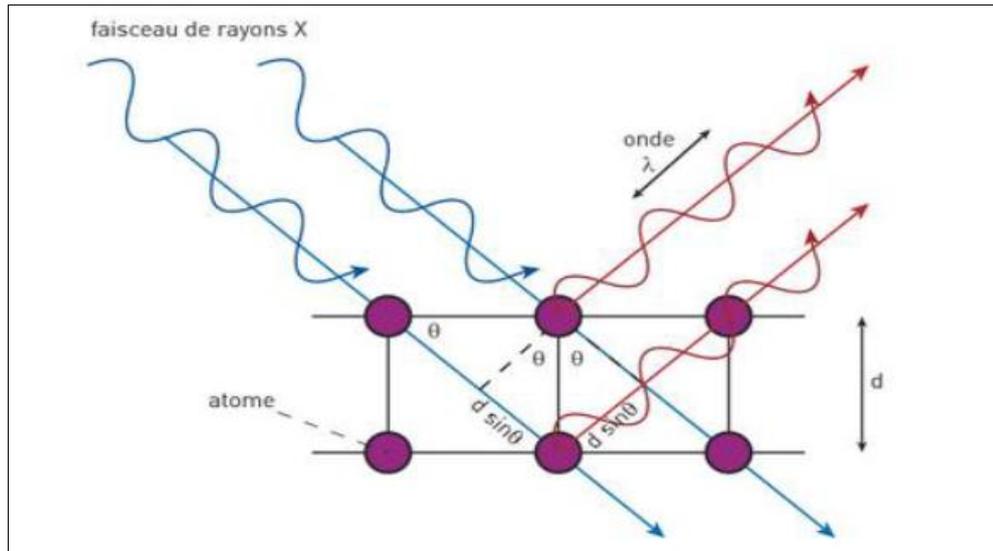


Figure II.7 Représentation schématique du principe de la diffraction par rayons X [22].

Les conditions d'enregistrement du diffractogramme des rayons X sont les suivantes : λ (CuK α) = 1.5418 Å, domaine angulaire entre 20 et 90 degré, le pas d'enregistrement était de 0.02 degré. La base de données des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) nous a permis d'identifier les phases présentes dans nos échantillons.

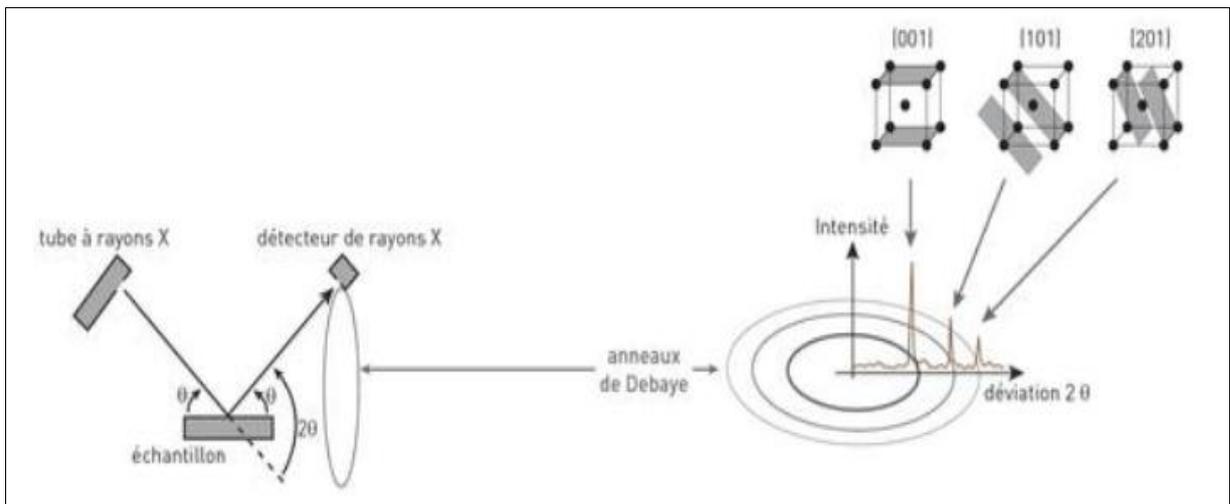


Figure II.8 Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans [22]

II.3.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du spectre de diffraction à partir de la relation de Scherrer [23] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

II.2

Où :

D : taille des grains (en nm)

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X ($\lambda=0.15418$ nm)

θ : Angle de diffraction (en radian)

β : longueur à mi-hauteur ou FWHM (en radian)

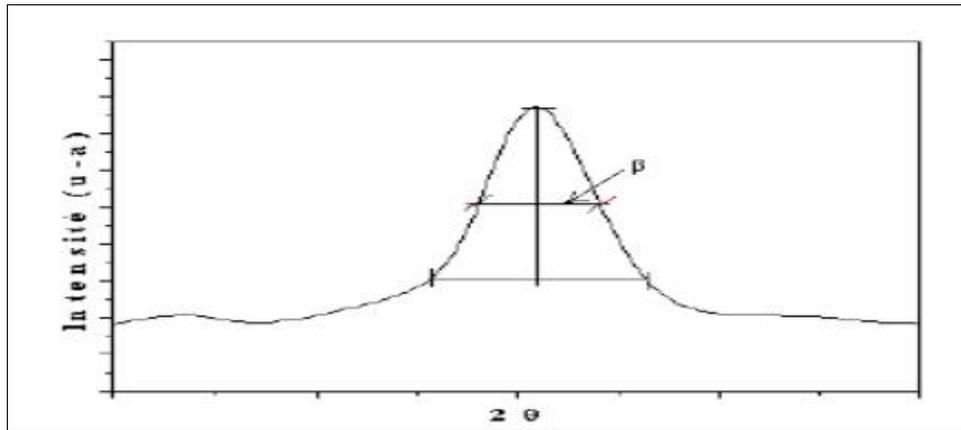


Figure II.9 Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [23].

II.3.1.3 Détermination des paramètres de maille

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance interréticulaires d_{hkl} intervenir des paramètres de maille de l'échantillon.

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

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

a et c étant les paramètres de maille.

Par cette formule, on peut déterminer le paramètre C en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques $C_0=5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO [24].

II.3.1.4 Détermination des contraintes

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

La relation qui relie les contraintes σ_{ij} [Pa], les tenseurs de déformation (ϵ_{hkl}), et les constantes d'élasticité (C_{ij}) est donnée par la loi de Hooke [25]:

$$\sigma_{ij} = C_{ij} * \epsilon_{hkl} \quad \text{II.4}$$

Les forces internes dans la matière sont connues sous le nom de contraintes. Lorsque chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, les pics voisins sont juxtaposés. Si la contrainte provoque une déformation élastique du réseau cristallin, cela modifiera les distances inter réticulaires d et déplacera la position des pics.

Les déformations " ϵ " peuvent être calculées selon la formule suivante [26]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{II.5}$$

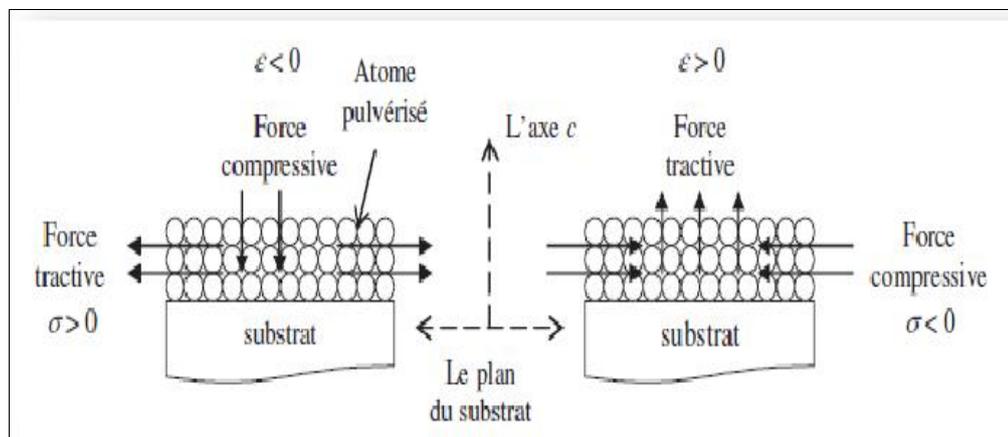


Figure II.10 Schéma des contraintes subies dans le matériau [27].

II.3.1.5 Densité de dislocations

La densité de dislocation (δ) est définie par la longueur des lignes de dislocation par unité de volume (lignes/m²). Pour le pic (110), la densité de dislocation (δ) du film est estimée à partir de l'équation suivante [28]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.6}$$

II.3.1.6 Mesure de l'épaisseur

Pour déterminer l'épaisseur des couches élaborées, on a choisi la méthode de pesée (différence de masse) qui donne l'épaisseur d en fonction de la masse déposée " m ", et cela est illustré dans la relation suivante:

$$d = \frac{m_c}{\rho \cdot A} \quad \text{II.7}$$

$$m_c = m_{\text{après}} - m_{\text{avant}}$$

Ou :

m_{avant} : Masse de substrat avant le dépôt (g).

$m_{\text{après}}$: Masse de substrat après le dépôt (g).

m_c : Masse de couche mince (g).

ρ : Densité de la matière (g/cm³).

A : Surface de la couche mince (cm²).

Pour mesurer la vitesse de croissance on a utilisé la relation suivante :

$$V_c = \frac{d}{t} \quad \text{II.8}$$

Ou :

V_c : Vitesse de croissance de la couche mince (nm/min)

d : Epaisseur de la couche (nm)

t : Temps de dépôt (min)

II.3.2 Caractérisation morphologique

II.3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface [12].

La figure (II.11) présente les différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide.

Les électrons secondaires résultent de l'ionisation des atomes de la cible (échantillon). Ces électrons sont caractérisés par une énergie très faible ($E < 50$ KeV) et seuls les électrons émis au voisinage de la surface sont détectés. Les dimensions de la zone à analyser sont du même ordre que celles du faisceau incident [2].

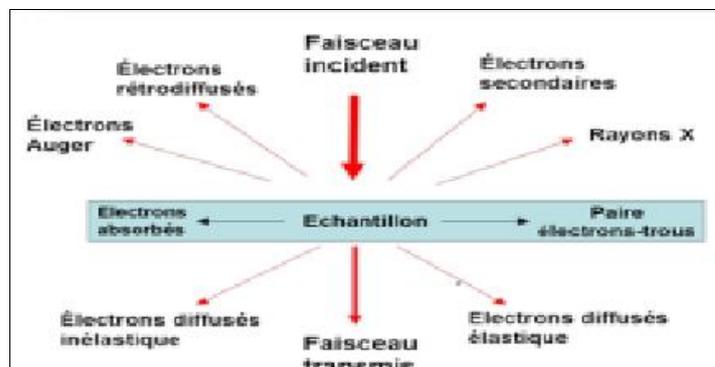


Figure II.11 Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide [29].

La synchronisation entre le balayage de la surface par le faisceau des électrons incidents et la détection des électrons secondaires permet de transmettre l'image de

l'échantillon point par point et ligne par ligne. Cette image devient complète après une période de balayage entière.

II.3.2.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme d'un spectre, où apparaissent des pics d'intensités variables, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence [2].

II.3.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse quantitative et qualitative non destructive, basée sur les propriétés de la matière d'absorber certaines longueurs d'ondes dans l'Ultraviolet et le Visible (200-800nm). Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans ce domaine, et les transitions d'excitations possible de l'état fondamental à l'état excité.

Il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer les propriétés optiques du matériau tels que : la transmittance, le gap optique, l'indice de réfraction à l'aide d'un spectrophotomètre [30].

Les éléments de base d'un spectrophotomètre sont :

- Une source lumineuse
- Un support pour l'échantillon
- Un monochromateur équipé d'un réseau de diffraction pour séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière
- Un détecteur



Figure II.12 Spectrophotomètre UV-Visible

Dans notre cas on a utilisé le spectrophotomètre enregistreur du laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA (Université de Biskra) de type JASCO V-770.

II.3.3.1 Caractérisation optique

Dans notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible, grâce à laquelle nous avons pu 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.

a. Mesure de la transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme le rapport de l'intensité de la lumière transmise à l'intensité de la lumière incidente [31], selon l'équation suivante [32] :

$$T = (1-R) \exp^{-\alpha \cdot d} \quad \text{II.9}$$

Avec α le coefficient d'absorption de matériau.

Si l'on considère un matériau homogène, d'épaisseur d , avec une incidence normale, la quantité de lumière transmise ou la transmittance T , exprimée en pourcentage, est définie par :

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad \text{II.10}$$

Où :

la lumière transmise à la sortie est écrite selon la loi de Bér-Lambert [33] :

$$I = I_0 \exp^{-\alpha \cdot d} \quad \text{II.11}$$

Dans la figure (II.13), nous avons rapporté une allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de ZnO élaborée par Spray Pneumatique à 400°C.

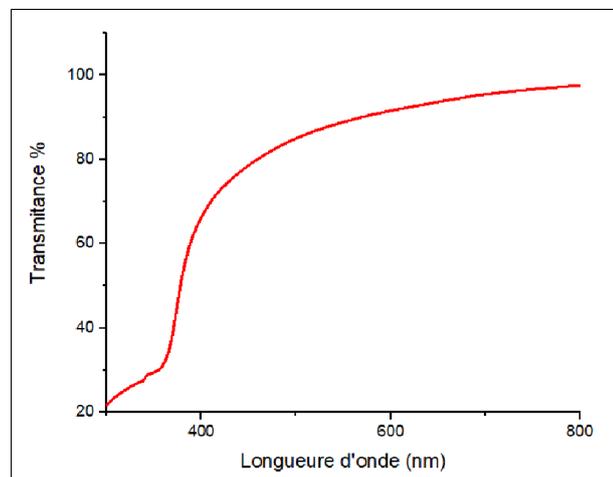


Figure II.13 Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO.

b. Mesure du gap optique

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie. Dans le cas de matériaux cristallins, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c .

L'énergie $E_c - E_v$ correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de distribution des états d'énergie est une parabole [33].

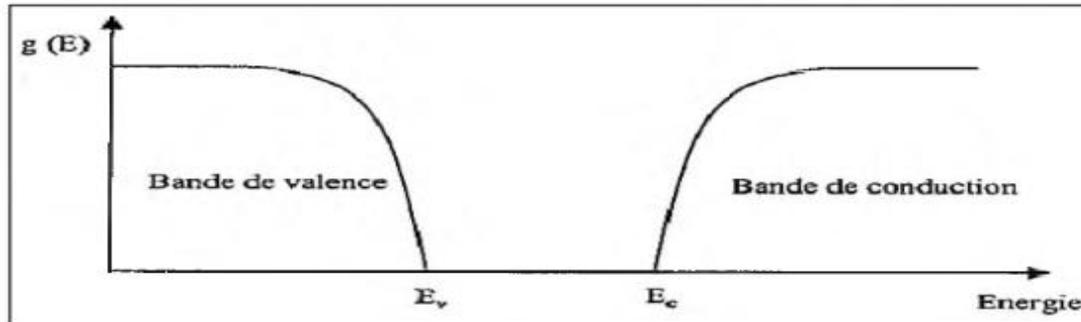


Figure II.14 Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes pour un semi-conducteur cristallin.

Dans le domaine de forte absorption pour la valeur de gap E_g correspond à des transitions directes au sein des matériaux cristallisés, cette valeur du gap peut être déduite du spectre de transmission en appliquant la relation de Tauc [34] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \tag{II.12}$$

Ou

A : Constant.

E_g : Gap optique en [eV].

$h\nu$: Energie d'un photon en [eV].

Les valeurs de n pour les transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites sont $n = 1/2, 2, 3/2$ et 3 , respectivement. Après le tracé de toutes les probabilités de puissance par rapport à l'énergie photonique ($h\nu$), il a été constaté que le tracé le plus approprié et adéquat est celui où $n = 1/2$. Par conséquent et selon l'argument de Tauc [35].

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$, sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \tag{II.13}$$

Par la prolongation de la partie linéaire $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), on obtient ainsi la valeur de E_g figure (II.14).

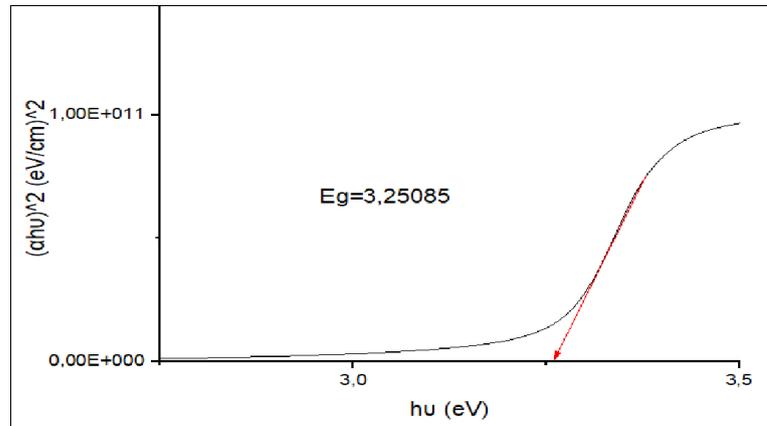


Figure II.14 Détermination d'énergie du gap E_g du ZnO.

c. Mesure de l'énergie d'Urbach

Le degré de désordre structural présent dans le film est calculé par une quantité appelée énergie d'Urbach (E_u). Dans les semi-conducteurs, il y a une augmentation exponentielle de l'absorption fondamentale près de l'énergie de la bande interdite. La largeur du bord d'absorption exponentielle est appelée énergie d'Urbach, qui peut être obtenue en utilisant [36]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \tag{II.14}$$

Où :

α et α_0 sont des constantes, et E_u est l'énergie d'Urbach.

Le tracé du logarithme du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons permet d'obtenir la valeur de E_u , qui est le réciproque de la pente de la partie linéaire du graphique, on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_u (figure II.16) :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \tag{II.15}$$

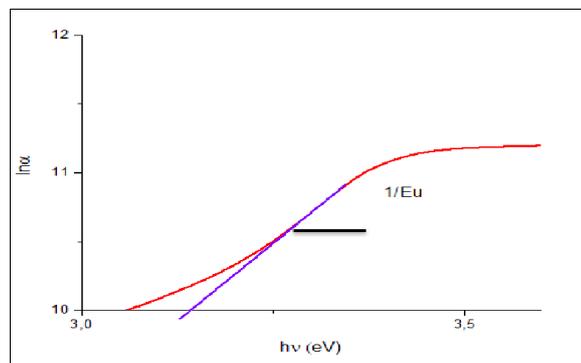


Figure II.16 Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.3.4 Caractérisation électrique

II.3.4.1 Mesure de la résistivité électrique

La méthode quatre pointes sert à déduire la conductivité électrique à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [37].

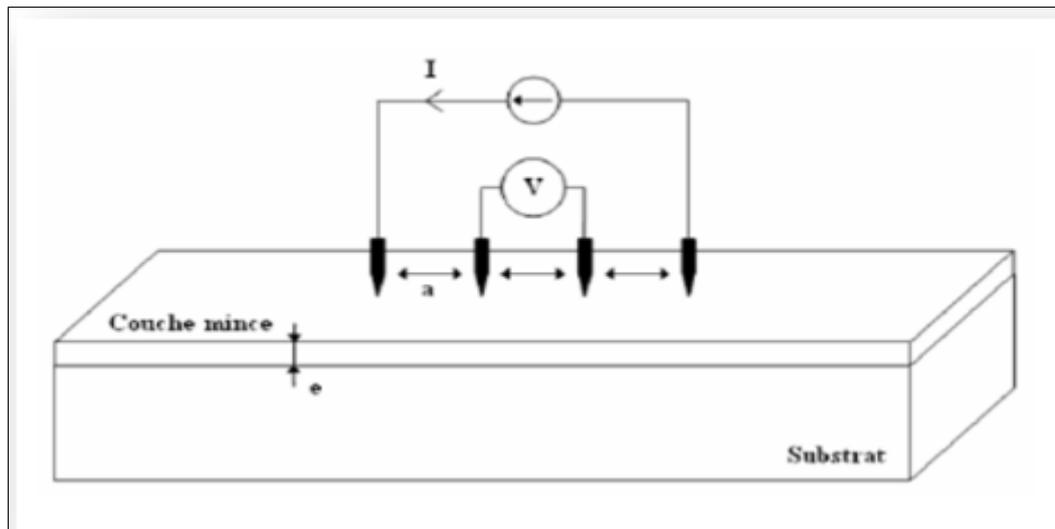


Figure II.17 Schéma d'un dispositif quatre pointes [38].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés figure (II.17). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures, la tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance « a » entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, (i.e. $d \ll a$), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [2,31]:

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \tag{II.16}$$

ρ : Résistivité de la couche et d son épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en (Ω) (voir chapitre I). A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{I}{U} d \tag{II.17}$$

$$\rho = R_s d \tag{II.18}$$

La conductivité, définie comme l'inverse de la résistivité, est exprimée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{II.19}$$

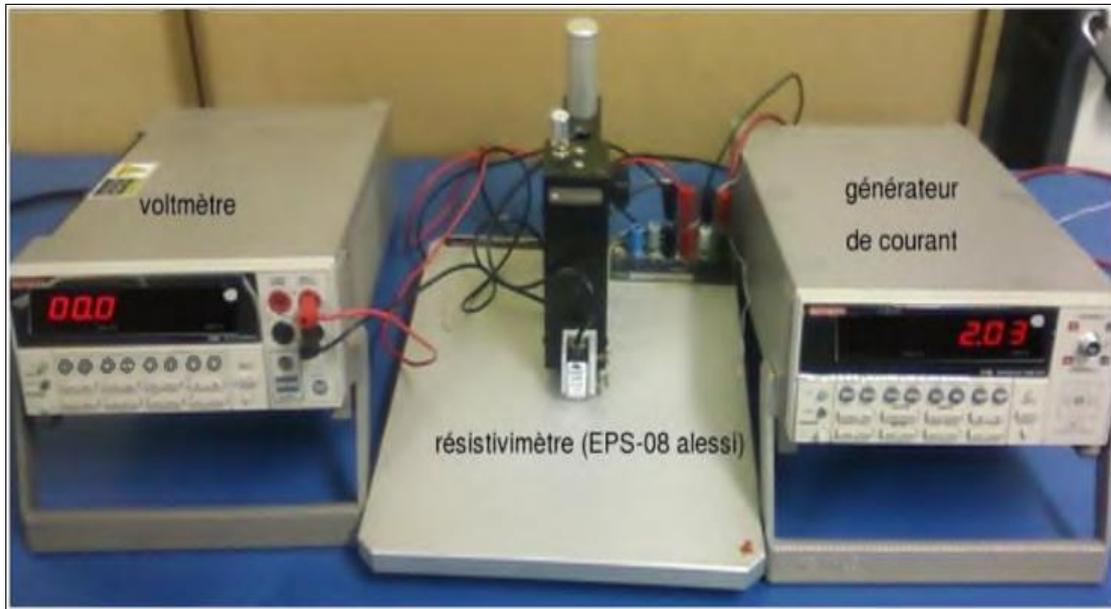


Figure II.18 Montage expérimental de la technique des quatre pointes [31].

II.4 Effet de la méthode de dépôt sur les propriétés de l'oxyde de zinc dopé à l'indium

Les propriétés physiques des couches minces de ZnO dopé à l'Indium sont sensibles à la méthode et aux conditions de dépôt. Dans le tableau II.1 nous avons récapitulé quelques propriétés, rapportées dans la littérature, pour les films minces de ZnO dopé à l'Indium déposés par différentes techniques de dépôt.

Tableau II.1 Propriétés typiques de ZnO dope à l'Indium élaboré avec différentes méthodes.

Téchnique	Taux de dopage	Température (°C)	Epaisseur (nm)	Transmission (%)	Résistivité (Ω-cm)	Taille de grains Nm	Année
RF Magnétron [39]	ZnO : In 0, 1, 2, 3	RT	134	80	$3,1 \cdot 10^{-3}$	16,4	2018
FTS (Facing Target Sputtering) [40]	ZnO : In 0, 1, 2, 3	200~400	150	80	$6,7 \cdot 10^{-4}$	/	2009
Sol Gel [41]	ZnO : In	400	180	82	$2,8 \cdot 10^{-2}$	/	2005
PLD [42]	ZnO : In	400	/	75	$5,4 \cdot 10^{-4}$	/	2008
DC Magn Sputting [43]	ZnO : In	RT	/	85	$3,8 \cdot 10^{-4}$	/	2004
Thermal Evaporation [44]	ZnO : In	300	/	83	$2,8 \cdot 10^{-4}$	/	2013
Spray Pyrolysis [45]	ZnO : In 0, 1	350	/	84	/	49	2007
Spray Pyrolysis [46]	ZnO : In 0,0.5,1,3,5 %	400	/	80	19,4	34,7	2005
Spray Pyrolysis [47]	ZnO : In	475	/	78	$3,0 \cdot 10^{-3}$	/	2006

Références

- [1] A. Hafdallah. “ Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ”. Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2007.
- [2] N. Lehraki. “Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2021.
- [3] S. Hariech. “ Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimiques (CBD)”. Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [4] S. Fourez. “ Caractérisation de couches minces par ondes de sources lasers”. Thèse de Doctorat, Université Valenciennes et du Hainaut, Cambrésis, 2013.
- [5] F. Lefevre. “ Caractérisation de structures du type plaque par ondes guidées générées et détectées par laser”. Thèse de Doctorat, Université Valenciennes et du Hainaut, Cambrésis, 2010.
- [6] M. S. Touhami & A. B. Mahari. “Elaboration et caractérisation des couches minces à base d’oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique”. Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida, 2019.
- [7] N. Abdellaoui. “ Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ionsterres rares luminescents et des nanostructures métalliques (Al, Ag) en vue d’application à la conversion spectrale UV-Visible”. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, 2015.
- [8] Y. G. Habba. “ Etude des nanostructures de ZnO pour leur applications dans l’environnement : détection de gaz et dépollution de l’eau”. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2017.
- [9] F. Tebbal & S. Meddad. “ Elaboration et caractérisation des couches minces TiAl et TiAl-N Réalisées par pulvérisation cathodique”. Mémoire de Master, Ecole nationale supérieure des mines et de la métallurgie Amar Laskri, Annaba, 2020.
- [10] A. Thouvenin. “ Dépôt et caractérisation de couches minces de Si Cx Ny : H par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosilicés”. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.
- [11] J. Avice. “ Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser”. Thèse de Doctorat., Le Mans Université, 2018.
- [12] R. Ghomri. “ Etude des propriétés de l’oxyde de zinc non dope et dope”. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2017.

- [13] H. Mezenner & B. Nouicer. “ Synthèse et caractérisation des couches minces SnO₂ dopée Sb pour les applications opto-electriques”. Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik, Jijel, 2019.
- [14] L. Herissi. “ Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d’oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt”. Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M’Hidi, Oum El bouaghi, 2008.
- [15] A. Nid, K. Touati Hamad & R. Far. “ L’effet de la molarité de nickel sur les couches minces d’oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire”. Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued, 2019.
- [16] T. Abdelaziz. “ Optimisation des conditions d’élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray”. Mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2013.
- [17] K. Saker. “ Etude des propriétés des couches minces Co₃O₄ : Al élaborées par spray pneumatique”. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2021.
- [18] M. Nasrallah. “ Dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse”. Mémoire de Master, Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi, Tebessa, 2023.
- [19] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Dibattista & A. Vasiliev. “Peculiarities of SnO thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application”. Sensors and Actuators B: Chemical, 77(1-2), 2001, p 244-252.
- [20] بلال زوبيري. “ دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش بالهواء المضغوط انطلاقاً من مصادر مختلفة”. مذكرة ماستر, جامعة محمد خيضر, بسكرة, 2021.
- [21] E. Zehani. “ Etude du dopage dans les nanofils d’oxyde de zinc”. Thèse de Doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, France, 2015.
- [22] E. N. Petuenju. “ Elaboration et caractérisation de couches minces de Cu In S₂ déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique a la base transducteur”. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal, 2015.
- [23] M. Boussafeur. “ Elaboration par « spray pyrolyse » et caractérisation structurales de couches minces d’oxyde de zinc”. Mémoire de Master, Université Larbi Ben M’Hidi, Oum El bouaghi, 2012.
- [24] M. Othmane. “ Dépôt et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique”. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, 2010.
- [25] M. W. Sonone, P. Patil, P. Kadam, V. Pathan & H.A. Ubale. “Spray Pyrolytic Deposition of Zirconium Oxide Thin Films: Influence of Concentration on Structural and Optical Properties”. J. Eng. Sci, 5, 2019, p 79-87.

- [26] N. Kouidri. “ Contribution à l’étude de couches minces d’oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2019.
- [27] L. Yang. “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu”. Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d’Opale, 2012.
- [28] U. Ilyas, R. S. Rawat, T. L. Tan, P. Lee, R. Chen, H. D. Sun & S. Zhang. “Enhanced indirect ferromagnetic p-d exchange coupling of Mn in oxygen rich ZnO:Mn nanoparticles synthesized by wet chemical method”. J Applied Physics, 111, 2012, p 03.3530.
- [29] D. Ihiwakrim. “ Etude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles”. J. Materials science: Materials in Electronics, 30, 2019, p 1156-1160.
- [30] C. Chikh & Y. Taliouine. “ Etude des propriétés des couches minces de ZnO dopées avec le cuivre et l’aluminium”. Université A. Mira, Bejaia, 2020.
- [31] A. Allag. “Optimisation des conditions d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ par spray”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2018.
- [32] B. Benrabah. “ Etude des propriétés physico-chimiques des couches minces de SnO₂ préparées par la technique « dip-coating »”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie, Oran, 2010.
- [33] S. Rahmane. “ Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron ”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2008.
- [34] J. Tauc & A. Menth. “Correlation between the solution chemistry to observed properties of CdTe thin films prepared by CBD method”. J. non-crystalline solids, 8-10, 1972, p 569-585.
- [35] N. Benaissa, H. Bentour, T. Garmim, Z. El Jouad, A. Louardi, B. Hartiti & A. Benyoussef. “Experimental and DFT TB-mBJ calculations studies of structural, morphological, electronic, optical and electrical properties of copper oxide thin films”. Optical Materials, 136, 2023, p 113433.
- [36] F. Bouaichi. “Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2019.
- [37] Y. Bouznit & A. Henni. “Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation”. Materials chemistry and Physics, 233, 2019, p 242-248.

- [38] H. Mezenner & B. Nouicer. “ Synthèse et caractérisation des couches minces SnO₂ dopées Sb pour des applications opto-electriques”. Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Benyahia, Jijel, 2019.
- [39] H. E. S. Lopez, B. S. Marcelino, A. G. Cervantes, O. Z. Angel & R. R. Bon. “ Physical Properties of Sputtered Indium-doped ZnO Films Deposited on Flexible Transparent Substrates”. *Materials Research*, 21 (6), 2018.
- [40] S. M. Kim, H. W. Choi, K. H. Kim, S. J. Park & H. H. Yoon. “ Preparation of ITO and IZO Thin Films by Using the Facing Targets sputtering (FTS) Method”. *J. The Korean Physical Society*, 55, 2009, p 1996-2001.
- [41] E. J. L. Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D. R. Acosta, M. M. Lira & M. de la L. Olvera. “Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique”. *Thin Solid Films*. 490(2), 2005, p 132-136.
- [42] P. Y. Kim, J. Y. Lee, H. Y. Lee, S. L. Lee & N. I. Cho. “Structure and Properties of IZO Transparent Conducting Thin Films Deposited by PLD Method”. *J. the Korean Physical Society*, 53(1), 2008, p 207-211.
- [43] Y. S. Sang, J. K. Park, T. W. Kim & C. W. Chung. “ Influence of process parameters on the characteristics of indium zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering”. *Thin Solid Films*, 467(1-2), 2004, p 117-120.
- [44] S. Palimar, K. V. Bangera & G. K. Shivakumar. “Study of the doping of thermally evaporated zinc oxide thin films with indium and indium oxide”. *Applied Nanoscience*, 3(6), 2013, p 549-553.
- [45] M. Caglar, Y. Caglar & S. Ilican. “Electrical and optical properties of undoped and In-doped ZnO thin films”. *Phys. Stst, sol. (c)* 4, 2007, p 1337-1340.
- [46] P.M.R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, F. Singh, et al. “ On the properties of indium doped ZnO thin films”. *Semiconductor Science and Technology*, 20 (2), 2005, p 120.
- [47] M. A. Lucio-López, M. A. Luna-Arias, Maldonado A, et al. “Preparation of conducting and transparent indium-doped ZnO thin films by chemical spray”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(6), 2006, p 733-741.

Chapitre III :
Partie expérimentale et discussion
des résultats

Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet du dopage par l'Indium sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par Spray Pyrolyse Pneumatique.

Les films minces du ZnO : In ont été caractérisées par différentes techniques tel que le DRX, UV-Visible, MEB et la méthode des quatre points, cela nous a permis d'analyser l'influence de l'Indium sur les propriétés structurales, morphologique, optiques et électriques des films minces de ZnO.

III.1 Procédure expérimentale

III.1.1 Montage expérimentale utilisé

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

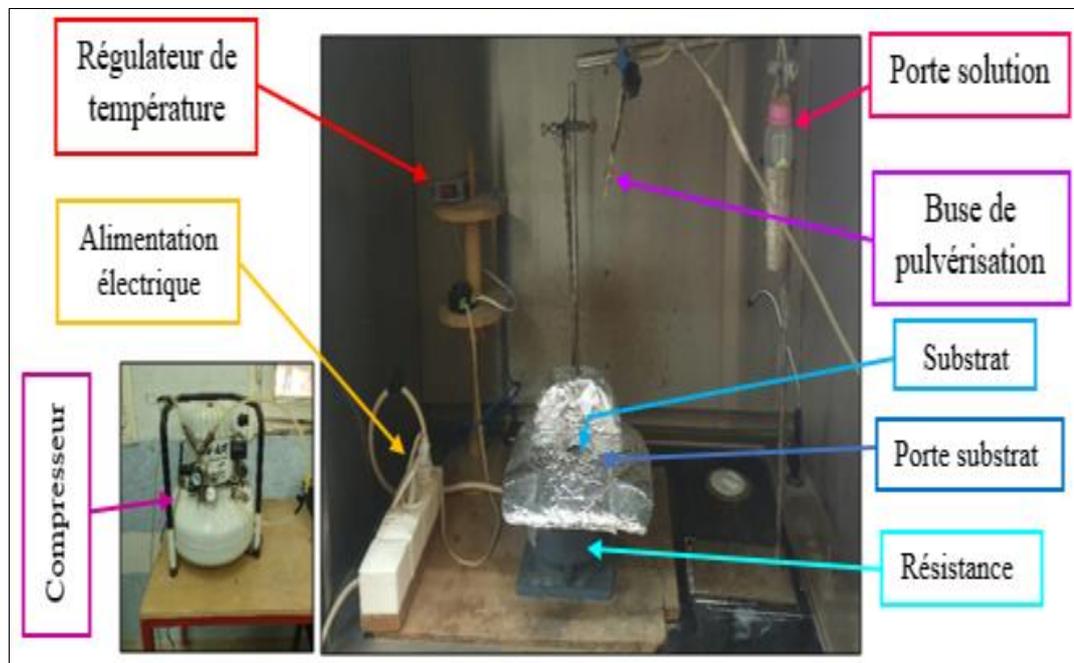


Figure III.1 Montage expérimental du système de spray pneumatique.

Le montage expérimental (home made) du système de spray pyrolyse réalisé au laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications à l'université de Biskra. Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Porte solution** : C'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique.
- **Porte substrat** : Plateau métallique de diamètre 20 cm, chauffé par effet Joule, dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.
- **Résistance** : Source de chauffage pour le substrat.
- **Régulateur de température** : Sert à contrôler les variations de la température.

- **Atomiseur** : L'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec- substrat.
- **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 thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.
- **Compresseur** : Permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'aire) sous une pression contrôlable, celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

III.1.2 Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état et la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre.

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- L'adhérence optimale des couches minces d'oxyde de zinc à ce type de supports, selon de nombreuses études antérieures.
- De plus, ce type de support est électriquement isolant, ce qui est une condition requise dans les mesures électriques par la méthode des quatre points.
- Raisons économiques : moins couteux et disponible. Découpés par un stylo à pointe en diamant.

III.1.3 Nettoyage des substrats

Le processus de nettoyage approuvé a été effectué selon les étapes suivantes :

Nettoyage initial de la surface des supports en les lavant avec de l'eau et du savon ou un détergent, puis en les rinçant à l'eau distillée pour éliminer les grosses impuretés.

- Nettoyage avec de l'acétone pour éliminer les contaminants organiques restants de la première étape.
- Nettoyage avec de l'éthanol suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis séchage à l'air en utilisant un papier absorbant.

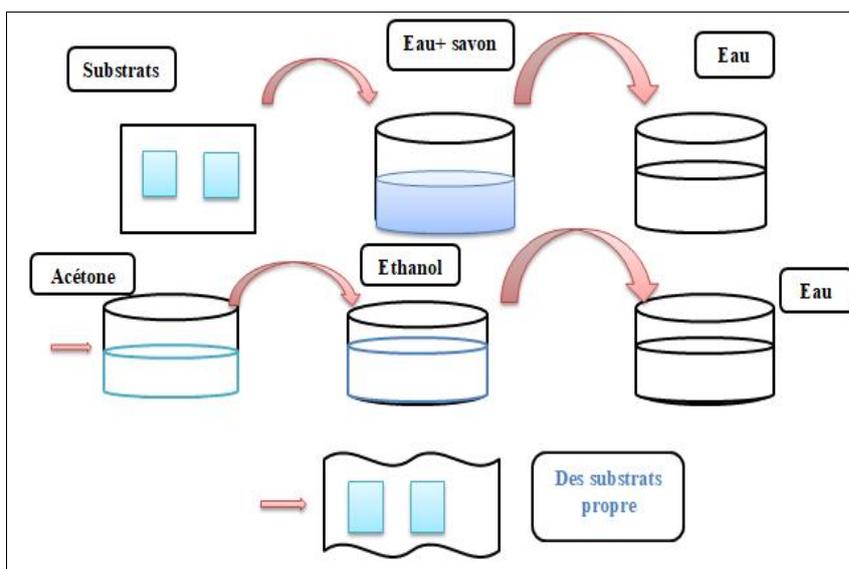


Figure III.2 Schéma illustrant le nettoyage des substrats.

III.1.4 Préparation des solutions

Dans ce travail on a utilisé le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et le chlorure d'indium ($InCl_3$), comme matériaux source de zinc et d'indium respectivement, avec un rapport massique de $[In]/[Zn]$ qui varie entre 0 et 7%, des masses adéquates des précurseurs ont été dissoutes dans 50 ml d'eau avec quelques gouttes d'HCl pour accélérer la dissolution. Les solutions sont ensuite mises sous agitation (30 min) avec une chauffage quelque minutes pour éviter le choc thermique, pendant 30 minutes pour obtenir des solutions homogènes et transparente de 0.1 mol/L.

Le schéma suivant illustre les différentes étapes de préparation des solutions.

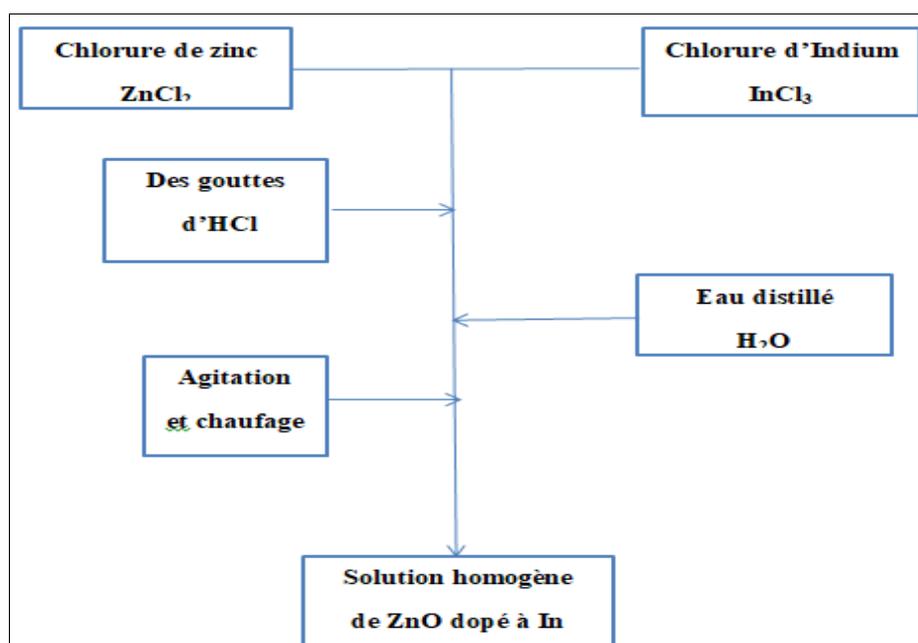
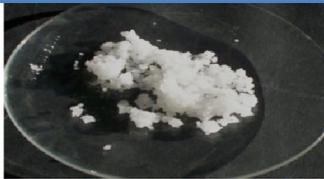


Figure III.3 Protocole utilisé pour la préparation d'une solution.

Les différentes propriétés physico-chimiques d'élément utilisé à la préparation de nos échantillons sont récapitulées dans le tableau III.1

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du chlorure de zinc et chlorure d'indium.

Nom chimique	Chlorure de zinc	Chlorure d'Indium
Formule chimique	ZnCl ₂	InCl ₃
Masse molaire	136,28 g/mol	221,18
Densité	~2,91 g/cm ³ à 20 °C	3,39 g/cm ³ à 20 °C
Température de fusion	290 °C	586 °C
Température d'ébullition	732 °C	800 °C
Apparence		

Les masses des précurseurs ont été calculées en fonction de la concentration suivant :

Avec :

$$m = C \cdot V \cdot M$$

III.1

C : Concentration de la solution (mol/L).

V : Volume du solvant (L).

M : Masse molaire des précurseurs (g/mol).

III.1.5 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO : In sont représentées dans le tableau III.2

Tableau III.2: Conditions expérimentales

Dopage du ZnO	Temps du dépôt (min)	Température du substrat (°C)	Volume (ml)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)
ZnO :In 0%	3	400	50	1	30
ZnO :In 1%					
ZnO :In 3%					
ZnO :In 5%					
ZnO :In 7%					

Les paramètres de température, du temps de dépôt, de la pression et de la distance bec substrat sont optimisés dans des études précédentes [1].

III.1.6 Dépôt des couches minces ZnO : In

Après la préparation des solutions et le nettoyage des substrats, le dépôt des films minces de ZnO pure et dopé à l'indium s'est effectué selon les étapes suivantes:

1- Après avoir placé le substrat de verre sur le porte substrat, et afin d'éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (dans notre étude 400°C).

2- Les gouttelettes très fines de précurseur sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par spray pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés : le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique et les autres éléments réagissent pour former des couches minces de ZnO non dopées et dopées. Le temps de dépôt est maintenu constant égale à 3 min.

3- Quand le processus de dépôt est terminé on arrête le chauffage, et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, pour éviter les chocs thermique.

Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous :

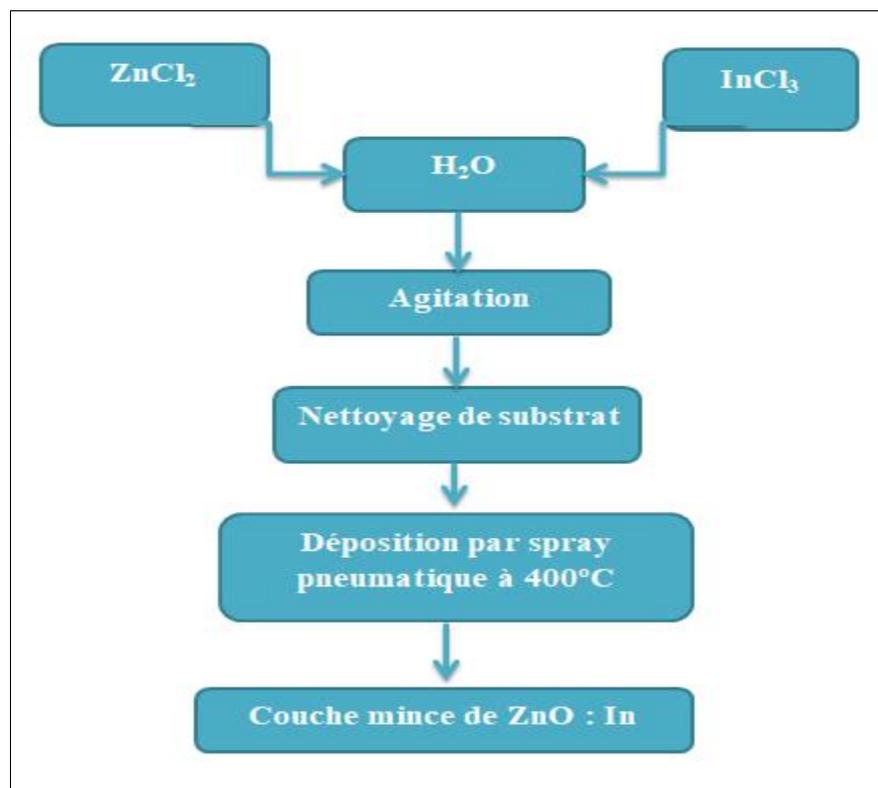


Figure III.4 Protocole expérimental de dépôt des couches minces du ZnO dopé à l'indium par Spray Pneumatique.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Adhérence des couches

Parmi les propriétés de base de la couche mince sont l'adhésion. Il existe plusieurs façons de s'assurer qu'une couche mince est fermement fixée au substrat. On a utilisé un test de ruban adhésif après avoir testé les couches restent collés au substrat.

III.2.2 Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance

Pour déterminer l'épaisseur des couches élaborées, on a choisi la méthode de pesée (différence de masse) en utilisant la relation (II.7) (mentionnée dans le chapitre II). Pour mesurer la vitesse de croissance on a utilisé la relation (II.8).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3

Tableau III.3 : Evolution de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de la variation du taux de dopage par l'Indium.

Dopage wt % In	d ($\times 10^{-5}$) (cm)	d (nm)	Vc (nm/min)
0%	3,278	327,90	109,299
1%	1,196	119,63	39,876
3%	2,363	236,32	78,773
5%	1,196	119,63	39,876
7%	1,905	190,53	63,510

Les variations de la vitesse de croissance et de l'épaisseur de nos échantillons en fonction du taux d'indium sont illustrées dans la figure (III.5). On peut remarquer que l'épaisseur a la même variation que la vitesse de croissance en fonction du taux du dopant, On peut voir que la variation est de 119.63 à 327.90 nm et de 39.87 à 109.29 nm/min pour l'épaisseur et la vitesse de croissance respectivement. On observe une diminution des deux valeurs avec une augmentation de dopage de 1 %, mais avec une augmentation de dopage de 3 %, les valeurs de l'épaisseur et de la vitesse de croissance augmentent, puis diminuent à nouveau à une concentration de 5 % d'indium, pour ensuite augmenter à nouveau à un taux de 7 %.

Cette variation est peut-être dû à l'incorporation des ions d'indium dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc, qui va perturber la croissance des films minces en occupant différents sites (substitutionnel ou interstitiel du Zn), ce qui va engendrer une modification dans le nombre de centre de nucléation influant ainsi sur l'épaisseur des couches minces déposées ce qui est en accord avec d'autres travaux [2,3].

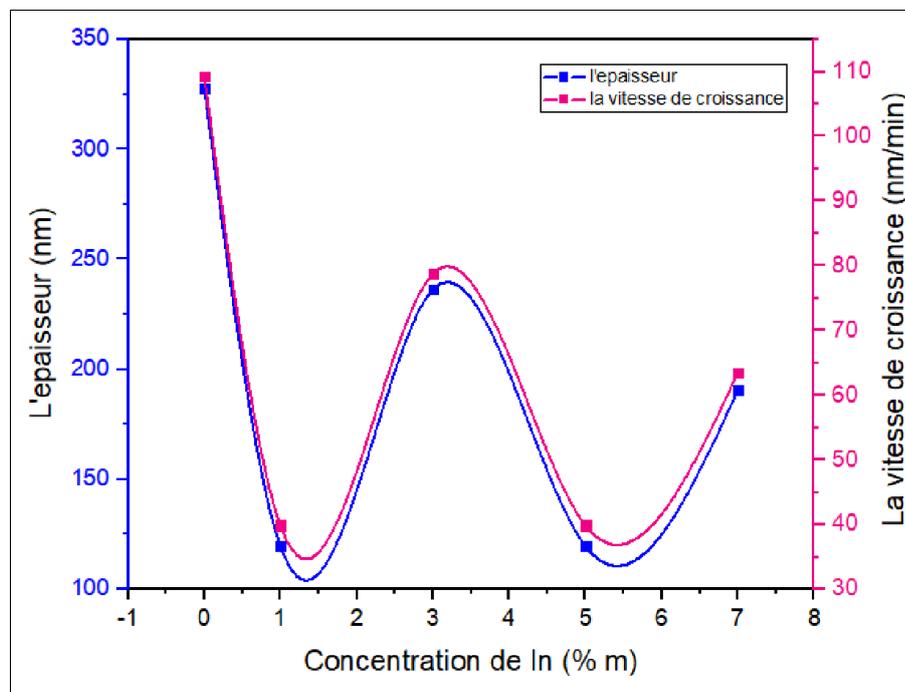


Figure III.5 Variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de ZnO :
In en fonction du taux de l'indium.

III.2.3 Etude structurale

III.2.3.1 Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales des films ZnO:In ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku-Type Mini Flex 600 (LPCMA Univ-Biskra), avec anode en cuivre ayant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $K\alpha$ (Cu) = 1.5418 Å, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 15 mA, à température ambiante.

L'analyse des spectres de DRX a pour but de préciser la structure des couches, identifier les pics de diffractions (hkl) ainsi que le type du réseau cristallin et de déterminer la taille des cristallites...Etc

La figure (III.6) représente les diffractogrammes des rayons X des films de ZnO en fonction du taux de dopage.

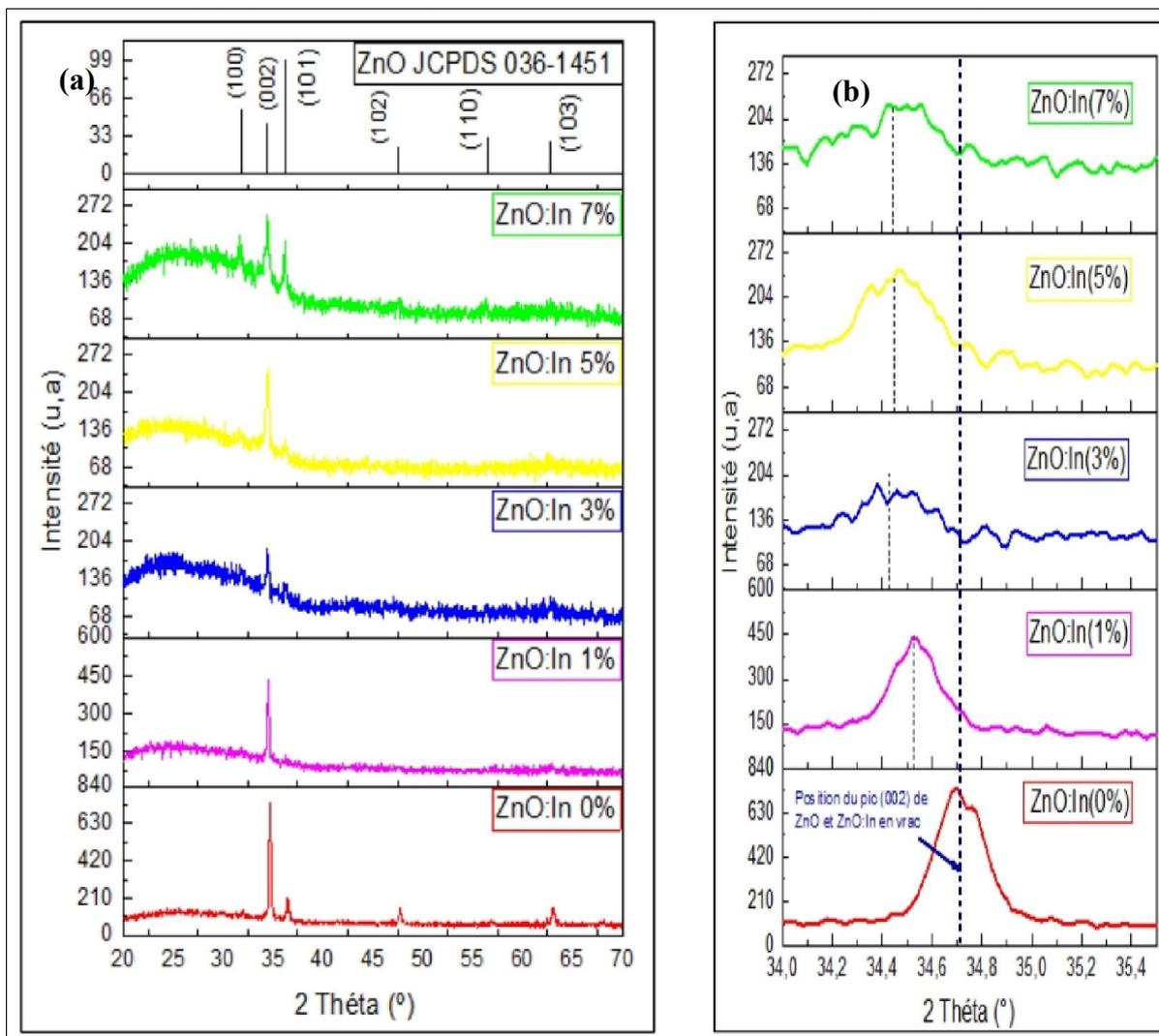


Figure III.6 Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopé à différentes concentrations d'Indium (a), Décalage du pic(002).(b)

En comparant nos résultats avec la fiche JCPDS N° de carte (00-036-1451) du ZnO figure (III.6 a), on peut déduire que ces films sont de nature polycristalline et présentent une structure hexagonale de type wurtzite. Dans l'ensemble des films, On observe plusieurs directions de croissance(100),(002), (101), (102), et (103)qui correspondent avec l'angle 2θ autour de 31° , 34° , 36° , 47° et 62° respectivement avec différentes intensités. On peut remarquer que l'orientation préférentielle qui est le plan à haute densité et à faible énergie de surface est selon (002) [2]. On peut observer qu'aucun pic de diffraction supplémentaire lié à l'indium ou à ses composés n'a été détecté dans les spectres de DRX ce qui confirme l'incorporation des ions In^{+3} dans le réseau de l'oxyde de zinc sans changer sa structure cristalline [4,5]. Il est à noter que l'intensité du pic de diffraction (002) a diminué de manière significative, ce qui indique que la cristallisation du film mince ZnO : In s'était détériorée Figure (III.6 a), du à l'inclusion des ions d'indium In^{3+} de rayon (0,84 Å) dans le réseau du

ZnO qui non seulement était plus grand, mais qui a aussi substitué l'ion Zn^{2+} (0,74 Å) lors du dopage à l'indium. L'excès d'ions d'indium avec l'augmentation du taux du dopant crée une ségrégation de ceux-ci dans les joints de grains ce qui entrave la croissance latérale des grains, entraînant la formation de cristallites à faible taille, orientées selon (002) et déplaçant ainsi les pics vers les petits angles. Figure (III.6 b) [5,6].

III.2.3.2 Paramètres de maille:

Pour déterminer les distances interréticulaires d_{hkl} on utilise la loi de Bragg (II.1). Les constantes de réseau hexagonale (a) et (c) des films minces du ZnO non dopé et dopé à différent taux d'Indium sont déterminées à partir de l'équation (II.3) pour le pic le plus intense qui correspond à l'orientation préférentielle selon (002). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeur du paramètre de maille et la distance inter réticulaire pour les couches minces de ZnO : In.

Dopage wt % In	2θ (°)	d_{hkl} (Å) (002)	c (Å)	a (Å)
0%	34,712	2,584	5,168	3,226
1%	34,532	2,597	5,194	3,242
3%	34,435	2,604	5,209	3,251
5%	34,455	2,603	5,206	3,249
7%	34,451	2,603	5,206	3,245

Pour avoir une idée claire de cette variation, nous avons tracé la courbe de variation de variation des paramètres de maille a et c en fonction du taux de dopage comme illustré dans la figure (III.7).

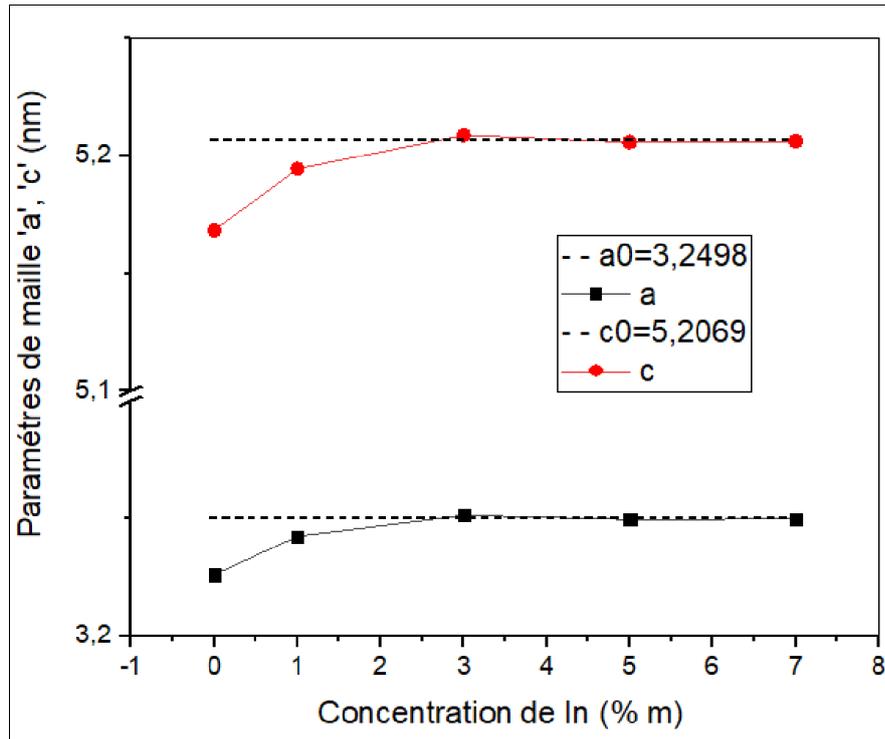


Figure III.7 Variation des paramètres de maille a et c en fonction du taux d'indium.

D'après la figure (III.7), nous avons distingué que les paramètres de maille a et c expérimentaux (Tableau III.4) sont inférieurs aux valeurs théoriques ($a_0=3,2495\text{\AA}$) et ($c_0=5,2069\text{\AA}$), et plus la proportion de dopage augmente, plus les valeurs expérimentales se rapprochent des valeurs théoriques.

De plus, les valeurs expérimentales pour l'oxyde de zinc pur et l'oxyde de zinc dopé à 1 % d'indium sont inférieures aux valeurs théoriques, ce qui indique que les couches ont subi un stress de compression le long des axes (a) et (c).

Cependant, pour le taux de 3 % de dopage, nous constatons que la valeur expérimentale est supérieure à la valeur théorique. Cela peut être expliqué par la dilatation des couches, car les atomes d'indium ont remplacé les atomes de zinc. Il est important de noter que le diamètre de l'atome d'indium (0,84 nm) est plus grand que le diamètre de l'atome de zinc (0,74 nm), ce qui a entraîné une augmentation de l'épaisseur, comme nous l'avons trouvé précédemment.

Pour les proportions de 5 % et 7 %, nous remarquons une convergence importante vers les valeurs théoriques.

Ce type de contrainte de compression et dilatation se produit généralement en présence de défauts et de distorsions dans la structure du réseau causé par l'incorporation des

ions dopants qui provoque une augmentation de la distance interréticulaires (voir tableau III.4) [7,8].

III.2.3.3 Détermination de la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ)

La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de la largeur à mi-hauteur tirée des spectres de la DRX.

Nous avons calculé la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (002) pour les films de ZnO par l'utilisation de formule de Scherrer (II.2) et la déformation par la relation (II.4).

La largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) est une mesure de la largeur d'une distribution ou d'une courbe à mi-hauteur de son pic. Figure (III.8)

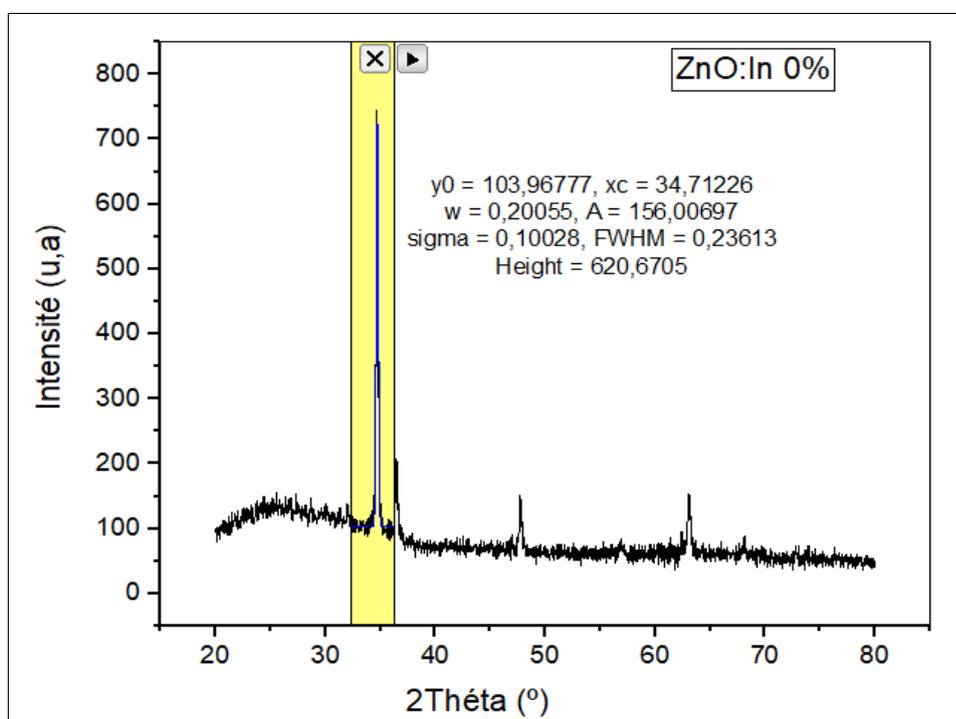


Figure III.8 Calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour l'échantillon ZnO : In 0%
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs de taille des cristallites, la déformation et la densité des dislocations pour les couches minces de ZnO dopé à différents taux d'Indium.

Dopage wt % In	2 θ (°) (002)	FWHM β (°)	Taille des cristallites (nm)	Déformation ($\times 10^{-5}$)	Dislocation ($\times 10^{13}$ lignes/m ²)
0%	34,712	0,236	35,276	98,34	80,36
1%	34,533	0,231	35,992	96,38	77,20
3%	34,435	0,338	24,643	140,77	164,67
5%	34,455	0,350	23,769	145,94	177,002
7%	34,451	0,424	19,631	176,71	259,49

Pour avoir une idée claire de cette variation, nous avons tracé la courbe de variation de la taille des cristallites et de la déformation en fonction du taux de dopage comme illustré dans la figure (III.9).

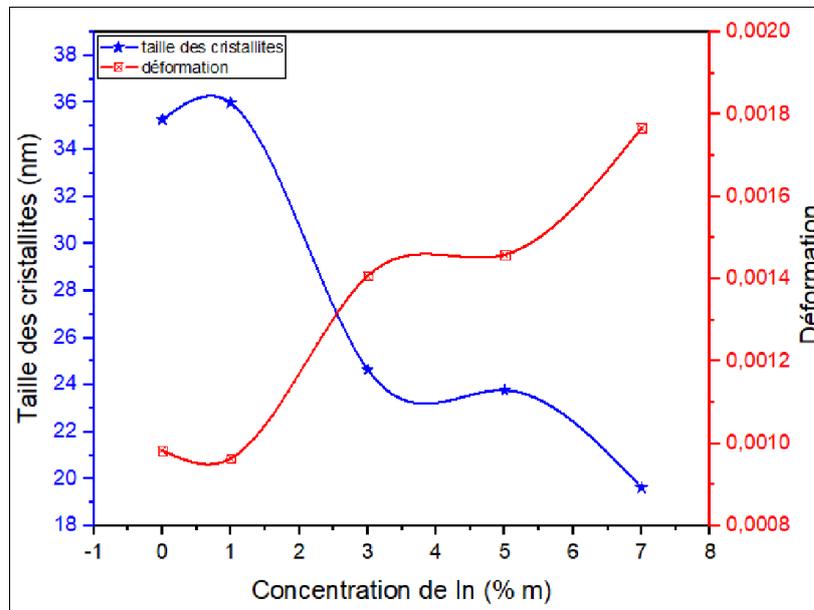


Figure III.9 Variation de la taille des cristallites et la déformation des films de ZnO : In pour différentes concentrations d'indium.

Dans le tableau III.5 et la figure (III.9) nous avons rapporté la variation de la taille des cristallites, la déformation pour le pic (002) en fonction de dopage par l'Indium.

On peut remarquer une légère augmentation pour un taux de dopage égale à 1% ou la taille des cristallites atteint la valeur de 35.992 nm, Cette augmentation est suivie d'une diminution pour des concentrations entre 1 et 7% d'indium ou la valeur des cristallites varie entre 35.992 et 19.631nm. On peut interpréter l'augmentation par l'amélioration de la cristallisation pour des faibles taux d'indium. Cependant la diminution est peut-être dû à la dégradation de la qualité cristalline (diminution de l'intensité du pic (002) figure III.8 a) à cause de l'augmentation des centres de nucléations qui freine le mécanisme de croissance et favorisant ainsi la formation de cristallites de faible taille, avec l'augmentation du taux de dopage ce qui est en accord avec d'autres travaux [9,10]

La déformation est l'un des facteurs les plus importants qui affectent négativement les propriétés structurales, qui résulte du décalage géométrique aux frontières inters phase entre réseaux cristallins de films et de substrat [11]. Ces déformations peuvent provoquer des contraintes dans les films. Les valeurs de déformation de films ZnO : In calculées pour le pic (002) sont données dans le tableau III.5, il est claire que la déformation augmente de manière continue à partir de $96.38 \cdot 10^{-5}$ à $176.70 \cdot 10^{-5}$ avec l'augmentation du taux dopage.

La valeur de la densité des dislocations, qui donne le nombre de défauts dans le film, a été calculée à partir des valeurs de la taille des cristallites D par la relation (II.5).

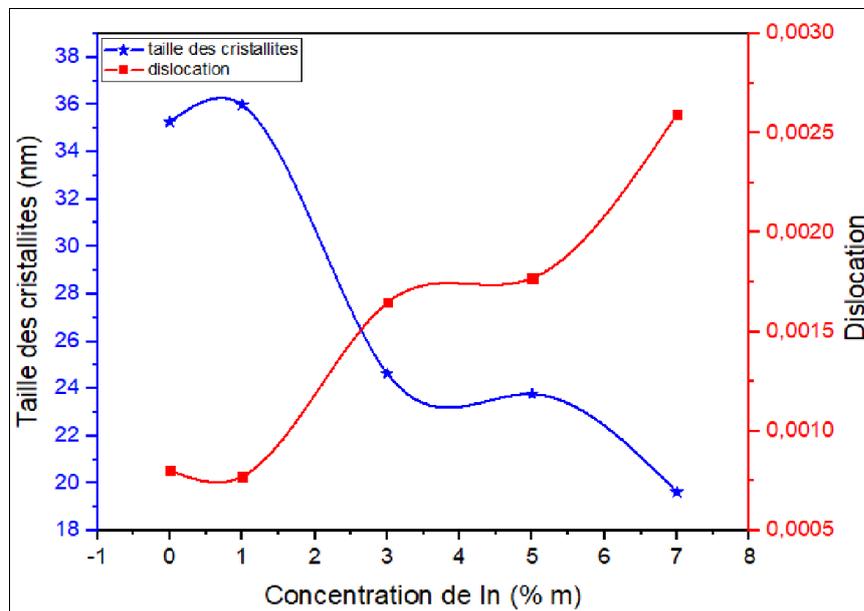


Figure III.10 Variation de la taille des cristallites et la densité de dislocations des films ZnO : In.

Il est clair que la densité de dislocations augmente avec l'augmentation de la concentration d'indium.

Lorsque la taille des grains diminue, la densité de dislocations a tendance à augmenter de $77.20 \cdot 10^{13}$ à $259.49 \cdot 10^{13}$ lignes/m². Les dislocations peuvent rencontrer plus

de blocages, tels que les limites et les joints de grains (ils sont des zones de discontinuité et renferment une très grande densité de défauts cristallins et d'impuretés), ce qui réduit leur mobilité et les maintient confinées à l'intérieur du grain. Si la taille des cristallites diminue, le nombre du joint de grains augmente, de sorte que les défauts augmentent fortement.

On peut conclure que de plus en plus d'atomes de dopant sont incorporés dans le réseau de ZnO avec l'augmentation de la concentration de dopant, plus les paramètres de réseau, la taille des cristallites, la densité de dislocations et la déformation du réseau des films sont affectés. Il en résulte une modification de la morphologie des films, comme le montrent les observations au microscope électronique.

III.2.4 Caractérisations morphologiques

L'analyse qualitative par la spectrométrie 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, l'indium comme présenté par le tableau III.6 ce qui confirme l'incorporation de l'indium dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc. Les autres pics visibles, c'est-à-dire les pics de Si et de Cl sont apparus dus respectivement au substrat à base de silicium sur laquelle l'échantillon a été déposé et les précurseurs utilisés ($ZnCl_2$ et $InCl_3$), ce pendant la présence du pic d'Ag, est due à la couche mince d'argent déposée sur la surface des échantillons lors de l'analyse par MEB.

Les pourcentages atomiques des éléments Zn, O et In pour les différentes couches minces ZnO : In sont regroupés dans le tableau III.6

Tableau III.6 Pourcentage atomique de zinc, d'oxygène et d'indium selon l'EDS pour différentes concentration d'indium.

In wt %	0	1	3	5	7
Zn (at %)	13,73	24,93	6,39	49,87	88,23
O (at %)	86,27	72,42	91,11	47,61	8,74
In (at %)	/	2,64	2,50	2,52	3,04

L'analyse par microscope électronique à balayage permet d'identifier les caractéristiques structurales des couches d'oxyde de zinc, telles que la distribution des grains, la rugosité de la surface, les tailles et types de grains, comme illustré dans la figure (III.11).

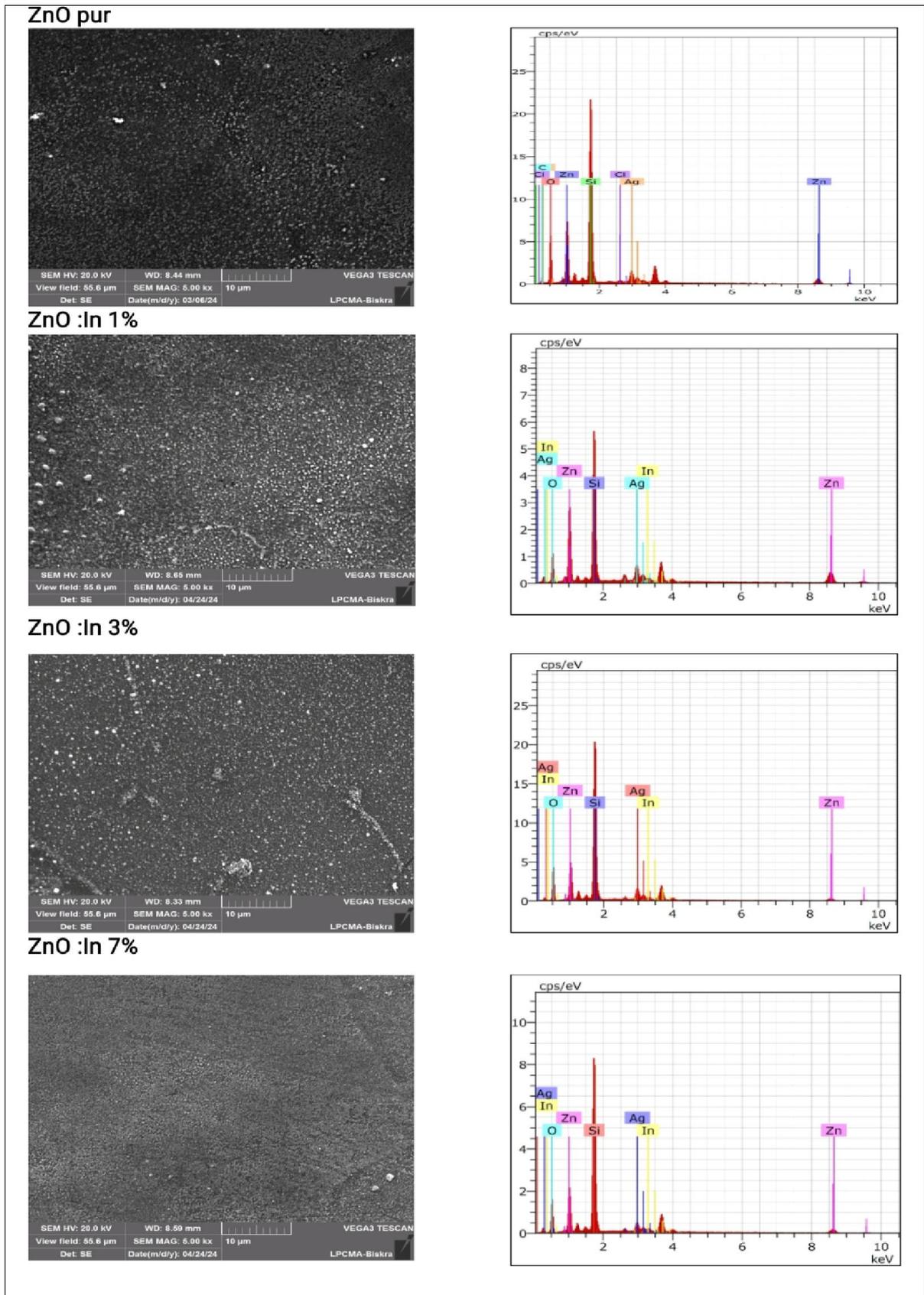


Figure III.11 Spectres EDS et images du microscope électronique à balayage (MEB) des couches minces d'oxyde de zinc pour différentes concentrations d'indium.

La figure (III.11) montre que la morphologie des films minces ZnO :In dépend de la concentration du dopage à l'indium. Les films minces de ZnO dopé à l'indium étaient composés de grains de différentes tailles couvrant uniformément l'ensemble du substrat sans aucune fissure ou pores. Comme on peut le voir, la taille des grains diminue avec l'augmentation du dopage à l'indium, cela signifie qu'un plus grand nombre de centres de nucléation ont été produits, entraînant la formation d'un grand nombre de petits grains à une concentration de dopage plus élevée, ce qui justifie la variation morphologique dépendante de la concentration de dopage ce qui est en accord avec les résultats de DRX.

III.2.5 Propriétés optiques

III.2.5.1 Analyse des spectres UV-Visible

Les propriétés optiques des films ZnO dopé par l'Indium 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 300 nm à 800 nm. Les spectres de transmittance de nos échantillons ZnO : In avec différent taux d'indium sont présentés dans la figure (III.12).

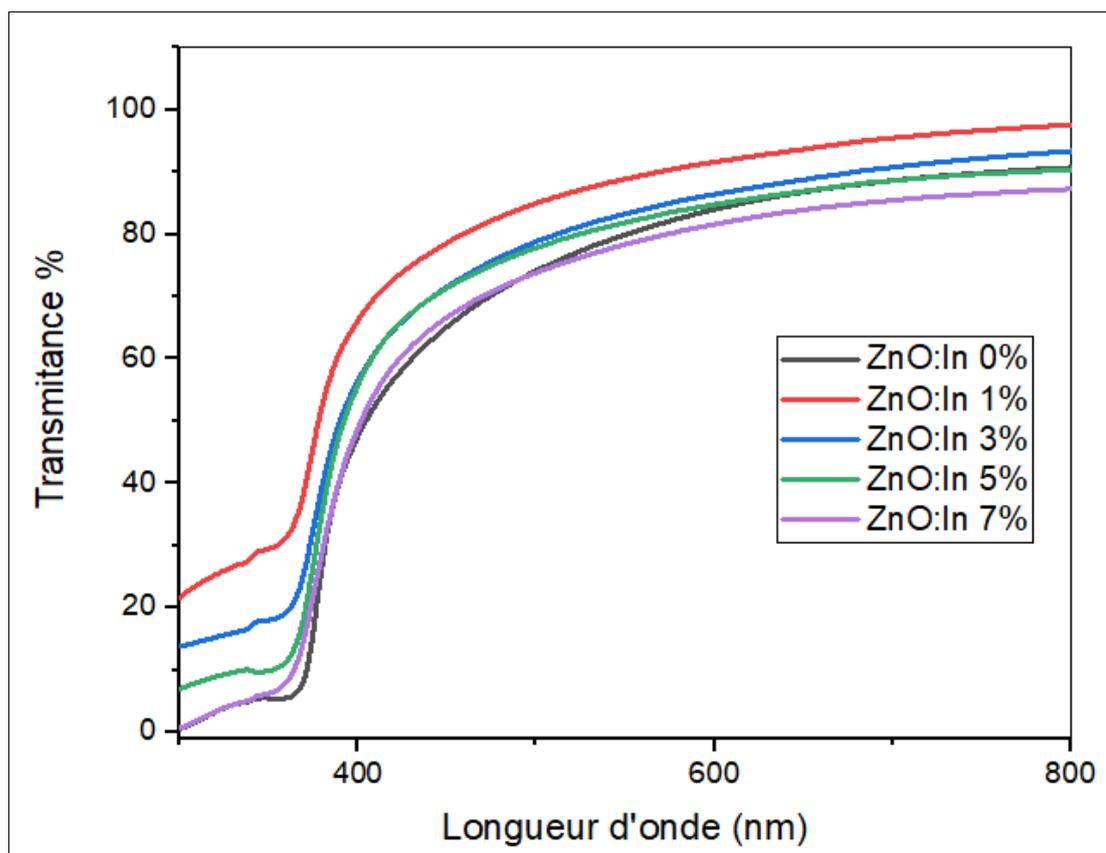


Figure III.12 Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO dopé à différents taux d'indium.

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

- La première dans le domaine du U.V ($300 < \lambda < 370$) : Une région de forte absorption qui est due à la transition électronique inter bande, cette région est exploitée pour déterminer l'énergie de la bande interdite.
- La deuxième région correspond à une forte transmittance ($400 < \lambda < 800$) : La valeur de la transmission varie entre 78 % et 94%.

Comme on peut le voir dans la figure ci-dessus, que la valeur de la transmittance moyenne de l'oxyde de zinc pur est de 84%, ou elle s'améliore considérablement avec un dopage de 1% d'indium, où la valeur de transmission, atteint les 94%. Cela peut s'expliquer par la diminution de l'épaisseur lors du dopage à ce taux, comme nous l'avons expliqué précédemment ainsi qu'à l'amélioration de la qualité cristalline (Résultat DRX).

En revanche, avec une augmentation du taux de dopage, on observe une réduction de la transmittance (aux environs de 78%), pour l'oxyde de zinc dopé à l'indium à un taux de 7%. Cette diminution de la transmittance peut être due à l'augmentation de la dispersion des photons par les défauts cristallins créés par le dopage [12,13].

III.2.5.2 Mesure de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

En utilisant les spectres de transmittance, nous avons pu déterminer le gap optique E_g et le désordre E_u de nos films, en suivant les méthodes décrites en détail dans le chapitre précédent. En se basant sur la valeur calculée du coefficient d'absorption α , nous avons déduit la valeur du gap optique en observant la courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, figure (II.14).

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III. 7

Tableau III. 7 Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach des films ZnO : In pour différents taux d'indium

Dopage In (wt%)	E_g (eV)	E_u (eV)
0%	3,251	0,1327
1%	3,221	0,2255
3%	3,215	0,2296
5%	3,247	0,1962
7%	3,246	0,2136

L'énergie de gap correspond à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. En revanche, l'énergie d'Urbach quantifie l'élargissement de la distribution des

états électroniques localisés près du gap. Elle sert à évaluer le degré de désordre ou de défauts dans un matériau, pouvant ainsi influencer sur l'énergie de gap de ce matériau.

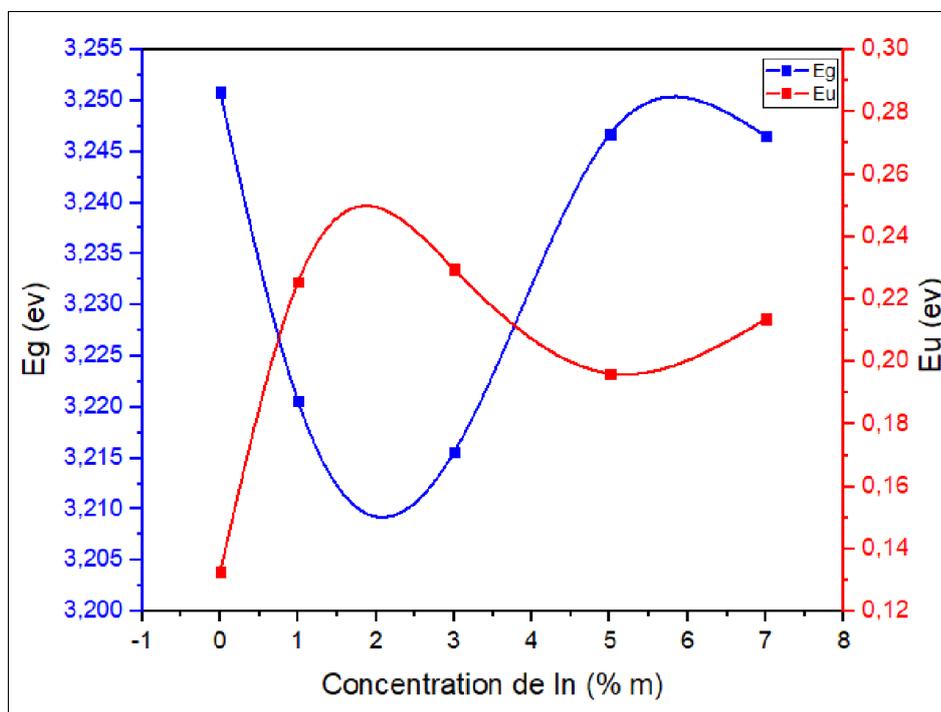


Figure III.13 Variation du gap optique et du désordre en fonction de taux du dopage pour les couches d'oxyde de zinc dopé à l'Indium.

La variation de l'énergie de la bande interdite et l'énergie d'Urbach E_u pour différentes concentrations de dopage à l'indium est illustrée dans la figure (III.13). On peut remarquer que la valeur de l'énergie de la bande interdite varie entre 3,221 eV et 3,251 eV, tandis que l'énergie d'Urbach varie entre 132.7 et 229.6 meV.

On remarque que pour le ZnO dopé à 3% d'indium, la valeur de l'énergie de la bande interdite diminue de 3,251 eV à 3,215 eV (Voir Tableau III.7), cette diminution pourrait être expliquée par la création des états localisés dans la bande interdite dans les films minces de ZnO dopés à l'Indium [14].

Une augmentation évidente de l'énergie de la bande interdite a été observée, avec l'augmentation du taux du dopage par l'indium pour des concentrations supérieures à 3%. Ce comportement a été observé par d'autres auteurs [15,16].

En général, l'augmentation de la bande interdite des films minces d'oxyde de zinc dopés à l'indium, qui se traduit par le décalage des spectres de transmittance vers les petites longueurs d'ondes (bleu shift), est associée à une augmentation de la concentration des porteurs de charges qui occupent les états les plus bas dans la bande de conduction, ce qui est bien connu sous le nom d'effet Burstein-Moss [2]. La conduction électronique requise dans les

films d'oxyde de zinc dopés à l'indium est due aux électrons itinérants induits par la substitution du zinc par les ions d'indium au dans le réseau ainsi qu'aux porteurs dérivés des lacunes d'oxygène, les électrons libres ainsi générés peuvent occuper la bande de conduction de l'oxyde de zinc, et un élargissement subséquent de la bande interdite est généralement observé.

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach la figure (III.13), cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes.

De plus, il est clairement visible que l'énergie d'Urbach augmente avec l'augmentation du taux de dopage à l'indium, ce qui indique un accroissement du désordre structural et des défauts dans les films minces d'oxyde de zinc dopés à l'indium ce qui est en accord avec les résultats du DRX.

III.2.6 Caractérisations électriques

Les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont d'un grand intérêt, en particulier pour les applications photo catalytiques et optoélectroniques. Nous notons que nous avons effectué des mesures de la résistance électrique (R_s) plusieurs fois, mais malheureusement, nos échantillons n'ont pas donné de résultats (résistivité très élevée) surtout pour le film du ZnO pur, ce qui nous a empêchés de comparer ce résultat avec les autres films dopés à l'indium, pour voir l'effet du taux de dopage sur les propriétés électriques des couches minces de l'oxyde de zinc. Cela peut être attribué au taux d'oxygène très élevé (qui est un facteur incontrôlable dans la technique Spray Pneumatique puisque l'élaboration des films se fait à l'air), présents dans les couches déposés, qui va réduire considérablement la conductivité électrique.

Références

- [1] S. Rahmane. “Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray pyrolyse et Pulvérisation Magnétron”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2008.
- [2] A. Allag. “Optimisation des conditions d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ par spray”. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2018.
- [3] F. Bouaichi. “Dopage et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc déposées par spray pyrolyse ultrasonique”. Mémoire de magister, Université Mohamed Khider, Biskra, 2010.
- [4] M. Caglar, Y. Caglar & S. Ilican. “Electrical and optical properties of undoped and In-doped ZnO thin films”. *Phys. Stat. Sol. (c)* 4, 2007, p 1340.
- [5] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang & Z. S. Hn. “Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method”. *Applied surface science*, 255, 2009, p 6308=6312.
- [6] T. Fang & S. Kang. “Effect of indium dopant on surface and mechanical characteristics of ZnO: In nanostructured films”. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 41, 2008, p 7.
- [7] V. K. Jayaraman, A. H. Gordillo & M. Bizarro. “Importance of precursors type in fabricating ZnO thin films for photo catalytic applications”. *Materials Science in Semiconductors Processing*, 75, 2018, p 36-42.
- [8] B. Sahoo, D. Behera, S. K. Pradhan, D. K. Mishra, S. K. Sahoo, R. R. Nayak & K. PC. Sekhar. “Analysis of structural, optical and electrical properties of nano-particulate indium doped zinc oxide thin films”. *Mater. Res. Express*, 6, 2019, p 1150a6.
- [9] S. Benzitouni, M. Zaabat, A. Mahdjoub, A. Benaboud & B. Boudine. “High transparency and conductivity of heavily In-doped ZnO thin films deposited by dip-coating method”. *Materials Science-Poland*, 2018.
- [10] K. Adaikalam, S. Valanarasu, A. M. Ali, M. A. Sayed, W. Yang & H. S. Kim. “Photosensing effect of indium-doped ZnO thin films and its heterostructure with silicon”. *J. Asian Ceramic Societies*, 10, 2022, p 108-119.
- [11] S. Chacko, N. S. Philip & V. K. Vaidyan. “Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films”. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204, 2007, p 3305-3315.
- [12] M. R. Prasad, M. Haris & M. Sridharan. “Investigation on Structural, Morphological, Optical and Ammonia Sensing Properties Indium Doped Nano Crystalline ZnO Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique”. *Sensing and Imaging*, 19, 2018, p 28.

- [13] S. S. Shinde, P. S Shinde, C. H. Bhosale & K. Y. Rajpure. “Optoelectronic properties sprayed transparent and conducting indium doped zinc oxide thin films”. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 41, 2008, p 105-109.
- [14] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak & M. Altunbas. “Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis”. *Thin Solid Films*, 518, 2010, p 4076-4080.
- [15] M. Suche, S. Christolakis, N. Katsarakis, T. K. Poulos & G. Kiriakidis. “Comparative Study of Zinc Oxide and Aluminum Doped Zinc Oxide Transparent Thin Films Grown by Direct current Magnetron Sputtering”. *Thin Solid Films*, 515, 2007, p 6562-6566.
- [16] S. J. Baik, J. H. Jang, C.H. Lee, W. Y. Cho & K. S. Lim. “Extremely transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition (photo-MOCVD) using AlCl₃ (6H₂O) as new doping material, *Appl Phys Lett*, 70, 1997, p 3516-3518.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc en utilisant la technique de dépôt par Spray pyrolyse pneumatique afin d'étudier l'effet du dopage à l'indium sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques ainsi que sur les propriétés électriques.

Pour cela, cinq échantillons ont été déposés avec des concentrations d'indium de (0%, 1%, 3%, 5% et 7%) à 400°C à partir des solutions préparés avec le chlorure du zinc (ZnCl_2) et le chlorure d'indium (InCl_3).

Les propriétés structurales des films déposés ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), tandis que la spectroscopie UV-visible (UV-VIS) a été utilisée pour l'étude des propriétés optiques. Les résultats de la microscopie électronique à balayage ont permis de visualiser la microstructure des films minces déposés. D'après les résultats obtenus à travers les différentes méthodes de caractérisation effectuées et les discussions que nous avons menées, il peut être conclu que :

- ❖ Le dopage à l'indium a influencé considérablement l'épaisseur des films minces du ZnO ou sa valeur a varié de 119.63 à 327.90 nm.
- ❖ L'étude de la diffraction des rayons X a montré que tous les films préparés dans ce travail sont de nature polycristalline cristallisant dans une structure hexagonale de type wurtzite, avec une orientation préférentielle selon (002).
- ❖ L'augmentation du taux de dopage à l'indium dans ce travail a diminué la taille des cristallites de 35,992 à 19,631 nanomètres, tandis que la déformation dans les films a augmenté de 98,34 à $176,710 \cdot 10^{-5}$ dû à l'incorporation des ions d'indium dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc.
- ❖ L'étude microstructurale a révélé que la morphologie des films minces d'oxyde de zinc dépend fortement du taux de dopage ou la taille des grains diminue avec des taux élevés d'indium.
- ❖ La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm nous a montré que la transmittance des films a atteint sa valeur maximale (environ 94 %), pour une concentration de 1% d'indium.
- ❖ Les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique sont variés de 3,215 à 3,251 eV en fonction du taux de dopage, ce pendant l'énergie d'Urbach varie entre 132.7 à 229, 6 meV ce qui est attribué à l'augmentation du désordre structurelle provoqué par le dopage.

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que la couche d'oxyde de zinc déposé à une température de 400°C à une concentration de 1%

d'indium a les meilleures propriétés structurales et optiques, est peut être considéré comme les films semi-conducteur les plus prometteur pour des applications optoélectroniques et photocatalytiques.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc dopé à différent taux d'indium (0, 1, 3, 5 et 7%), élaborées par la technique Spray Pneumatique sur des substrats en verre à une température de 400°C. Pour caractériser ces échantillons, nous avons utilisés plusieurs techniques, tel que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, la Microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode quatre pointes.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que toutes les couches ont une structure cristalline hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle selon (002) le long de l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat, et que la taille des cristallites décroît de 35,99 à 19,63 nm avec l'augmentation de la concentration d'indium. Les mesures optiques ont montré que la transmittance maximale est de 94% dans le domaine visible pour un taux de dopage de 1% d'indium et que l'énergie de la bande interdite varie entre 3.215 et 3.251eV.

Mots-clés : ZnO, Couches Minces, Spray Pneumatique, Indium, Propriétés

الملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية، المورفولوجية، الضوئية والكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بتركيز مختلفة من الانديوم (0، 1، 3، 5 و 7%) والمحضرة بواسطة تقنية الرش بالهواء المضغوط على مساند زجاجية تحت درجة حرارة 400° مئوية. ولتحديد خصائص هذه العينات استعملنا العديد من التقنيات بما في ذلك انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية و المرئية، المجهر الالكتروني الماسح وتقنية الأربع نقاط. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن جميع الشرائح لها بنية بلورية سداسية من نوع وارتزيت وفق الاتجاه المفضل (002) على طول المحور c العمودي على سطح المسند، وأن حجم البلورات يتناقص من 35.99 الى 19.63 نانومتر مع زيادة تركيز الانديوم. أظهرت القياسات الضوئية أن النفاذية العظمى كانت في حدود 94% في المجال المرئي بالنسبة للعيينة المطعمه بتركيز 1% انديوم، وأن طاقة النطاق الممنوع تتراوح بين 3.215 و 3.251 الكترون فولط.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الرش بالهواء المضغوط، الانديوم، الخصائص.

