



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

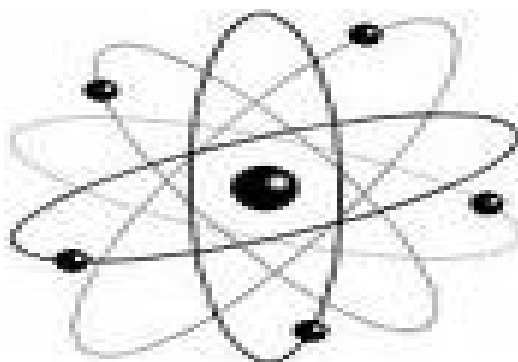


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

***L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés  
des couches minces de ZnO élaboré par spray***

Presenté par:

***Allag Abdel Krim***

Devant le Jury Composé par :

Abdelouahab Zerarka

Saâd Rahmane

Nadia Lehraki

Professeur

M.C. « A »

M.A.A

Université Mohamed Khider- Biskra

Université Mohamed Khider- Biskra

Université Mohamed Khider - Biskra

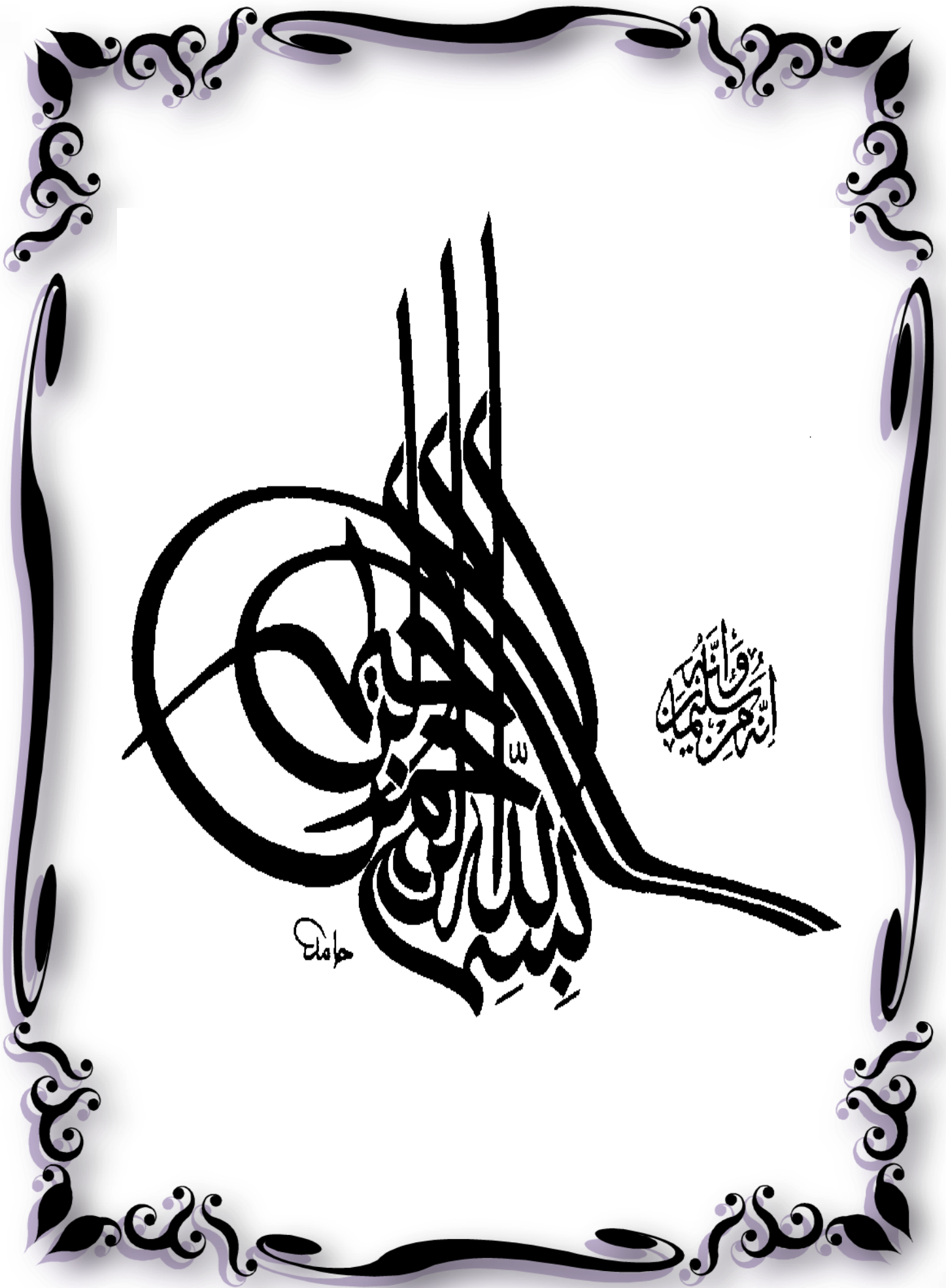
Président

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire

2012-2013



# Dédicace

Je dédie le présent mémoire :

- ❖ A ma mère pour ces affections et amours,
- ❖ A mes soeurs et frères pour leurs encouragements et leurs soutiens,
- ❖ A Toute ma famille,
- ❖ A tous mes amis,

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

# Remerciements

Premièrement, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

La grand merci à mon encadreur **Dr. Saâd RAHMANE** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement l'ingénieur **Ibrahime Gassmi**, notre collègue **thabet A.aziz** et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **Rouana Mohamad**, l'ingénieur à l'université de Jijel et **Boutaoui Neureddine** Professeur à l'université de Jijel, pour leur contribution aux mesures électrique.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **M.S. AIDA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Constantine.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **Ben Houa Boubaker**, Professeur de la Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie à l'université d'El oued.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades Mekkaoui Amer, A. sehame, B.youssef et A.rahil pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du Filière de PHYSIQUE qui ont attribué à ma formation.

Enfin je tien à exprimer mes reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel...

# Sommaire

Dédicaces	
Remerciement	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

## Chapitre1: recherche bibliographique

I-1- Couches minces.....	1
I-1 -1)- Définition d'une couche mince .....	1
I-1 -2)- Techniques de dépôt des couches minces.....	1
I-1 -3)-Les étapes pour déposer une couche mince.....	2
I-1 -4)- Formation et croissance d'une couche mince.....	4
I-1-5)-Propriétés des couches minces .....	6
I-2- Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	7
I- 2- 1)- Définition d'un matériau TCO.....	7
I- 2- 2)-Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	7
I- 2- 3) - Les propriétés d'oxydes transparents conducteurs (TCO).....	9
I- 2- 4)- Applications des oxydes transparents conducteurs.....	14
I-3 -OXYDE DE ZINC.....	14
I-3 -1)- Le choix du ZnO .....	14
I-3 -2)-propriétés de ZnO .....	14
I-3 -2-1)-Propriétés cristallographiques.....	15
I-3 -2-2)-Propriétés électriques et dopage .....	17
I-3 -2-3)-Propriétés optiques et luminescence.....	19
I-3 -3)-Applications de l'oxyde de zinc.....	19
I-3 -4)-Différents type de défauts dans le ZnO.....	21
I-3 -5)-Les dopants du ZnO .....	21

## Chapitre2: La technique d'élaboration et les méthodes de caractérisations de couches

II-1)-technique de spray.....	22
II-1 -1 )- Choix de la technique .....	22
II-1 -2 )-définition .....	22
II-1 -3 )-Pulvérisation.....	22

II-1 -4 )-La pyrolyse.....	23
II-1 -5 )-Principe général du procédé spray.....	24
II-2)- Les méthodes de caractérisations de couches minces de ZnO.....	24
II-2 -1)- Diffraction des rayons X .....	24
II-2 -1-1)-définition .....	24
II-2 -1-2)- Principe de mesure de diffraction de rayon X.....	25
II-2 -1-3)- Loi de Bragg.....	26
II-2 -1-4)- Détermination de la taille des grains et des contraintes.....	27
II-2 -2)- Spectroscopie UV-Visible .....	28
II-2 -2-1)- définition .....	28
II-2 -2-2)- Les spectres de transmittance .....	30
II-2 -2-2-a)-Détermination du coefficient d'absorption .....	31
II-2-2-2-b)-Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	31
II-2 -3)- microscopie électronique à balayage (MEB) .....	32
II-2 -4)- Mesure de la résistivité (conductivité) électrique .....	34

### **Chapitre 3: partie expérimentale**

III -1)-Procédure expérimentale.....	36
III -1-1)- Montage expérimental utilisé.....	36
III -1-2)-Préparation des substrats .....	37
III -1-2- 1)-Choix du substrat de dépôt .....	37
III -1-2-2)- Nettoyage des substrats.....	37
III -1-3)-Préparation des solutions.....	38
III -1-4)- Dépôt des couches.....	39
III -1-5)-Génération de gouttelettes.....	40
III -1-6)- Réaction chimique sur le substrat.....	40
III -2)-Resultants et discussions.....	41
III -2-1)-Caractérisation structurale.....	42
III -2-1-1)-Détermination des distances inter réticulaires.....	43
III -2-1-2) Détermination de la taille de grain.....	45
III -2-1-3)- Détermination des contraintes.....	46
III -2-2)- Caractérisation microstructurale.....	47
III -2-3)- Caractérisation électriques.....	48
III -2-4)- Caractérisation optiques.....	49

# Liste des Figure

Figure I -1- Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	2
Figure I -2- Diagramme des étapes du procédé de déposition de couches minces.....	2
Figure I -3- les modes de croissance de couches minces.....	6
Figure I -4- Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle.....	7
Figure I -5 : Variation de la mobilité du ZnO en fonction de la concentration des porteurs libres.....	10
Figure I -6- Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.....	11
Figure I-7 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur.....	13
Figure I -8- Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.....	15
Figure I -9- Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	16
Figure I -10- Structure des bandes d'énergie de ZnO.....	17
Figure II-1 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.....	24
Figure II -2 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.....	25
Figure II -3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	26
Figure II-4 : diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE).....	27
Figure II-5 : Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir du spectre de diffraction des rayons X.....	28
Figure II -6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	29
Figure II-7 : spectrophotomètre UV-Visible 1800 (université El oued).....	29
Figure II-8: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	30
Figure II -9 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.....	32
Figure II -10: Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage.....	33
Figure II -11: Microscope Electronique à Balayage(MEB).....	33
Figure II -12: Méthode des quatre pointes.....	34
Figure - II -13: appareil des quatre pointes.....	35
Figure III -1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.....	36
Figure III -2: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de ZnO:Al.....	39

Figure III-3-spectres de diffraction des rayons X obtenus pour les films avec différentes concentration de dopage (0-8%).....	42
Figure III-4- fiche ASTM de ZnO.....	43
Figure III-5- La variation de la taille des grains des couches de ZnO avec la concentration du dopage.....	45
Figure III-6- La variation des contraintes des couches de ZnO avec la concentration du dopage.....	46
Figure III-7-Micrographies MEB de la surface de couche de ZnO (a) non dopé (b) dopé Al 2%(c) dopé Al 3%(d) dopé Al 4%.....	47
Figure III-8- La variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction du pourcentage de dopage.....	48
Figure III-9-variation de la transmittance des films de ZnO dopés et no dopés en fonction de la longueur d'onde.....	50
Figure III-10- détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche minces de ZnO.....	51
Figure III-11- La variation le gabe optique et l'énergie d'Urbach de ZnO en fonction du pourcentage de dopage.....	52



# Liste des Tableaux

Tableau I.1. Facteurs de qualité $\sigma / A$ pour quelques TCO.....	8
Tableau I -2 Largeur des bandes interdites de quelques TCO.....	9
Tableau III -1: les conditions expérimentales.....	41
Tableaux III-2- représente les (hkl) et les $d_{hkl}$ des couches.....	44



# **Introduction générale**



# Introduction générale

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

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Pour obtenir des films de TCO, plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (dépôt physique en phase vapeur) [2,3] et CVD (dépôt chimique en phase vapeur) [4,5]. Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces de TCO dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse.

La technique de spray pyrolyse permette la possibilité d'obtention des couches minces de ZnO avec les propriétés requises pour différentes applications et aussi quand le grand secteur des films est nécessaire.

La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales de ZnO non dopé et dopées par aluminium en couches minces déposées sur un substrat de verre par la technique d'élaboration « spray pyrolyse », on utilisent une solutions de chlorure de zinc comme source de zinc et chlorure d'aluminium comme source de dopage en tant que précurseur dissous dans l'eau distillée. Dont le but d'améliorer la conductivité

électrique de nos films, nous avons étudié l'influence de la concentration de dopage sur les propriétés optique, structurale et électrique des couche mince d'oxyde de zinc.

Après avoir élaboré les échantillons, nous passons à les caractériser optiquement par la technique de spectroscopie UV-Visible, structurellement par la diffraction des rayons X et électriquement par la méthode quatre pointes ainsi que la morphologie de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB).

En plus d'une introduction générale sur le sujet, le manuscrit est divisé en trois chapitres distincts :

- **Dans le premier chapitre**, on fait une recherche bibliographique sur les couches minces « définition, techniques de dépôt ... » et sur les TCOs « définition, propriétés... » et particulièrement l'oxyde de Zinc.
- **Le deuxième chapitre**, est consacré à la description de la technique d'élaboration des couches minces «Spray pyrolyse», ainsi que les méthodes de caractérisations des couches minces de ZnO:Al utilisées dans ce travail.
- **Le troisième chapitre**, présente la description de différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde zinc par notre système (spray pneumatique), et regroupe les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail sur l'effet de la concentration de dopage et les discussions correspondantes.

Enfin ce manuscrit se terminera par une conclusion générale.



# ***Chapitre 1: Recherche Bibliographique***



Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur

- Les couches minces.
- Les oxydes transparents conducteurs et particulièrement le ZnO.

### **I-1- Couches minces**

#### **I-1 -1)- Définition d'une couche mince :**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limite reste de l'ordre du  $\mu m$ , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité. Ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [6]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [6].

#### **I-1 -2)- Techniques de dépôt des couches minces :**

Les propriétés physiques des TCOs ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique. Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont: l'électro-dépôt par synthèse électrochimique et sol-gel. Par voie vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que: la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé "PLD", tandis que la PECVD, MOCVD, spray pyrolyses, sont des méthodes chimique « CVD ».

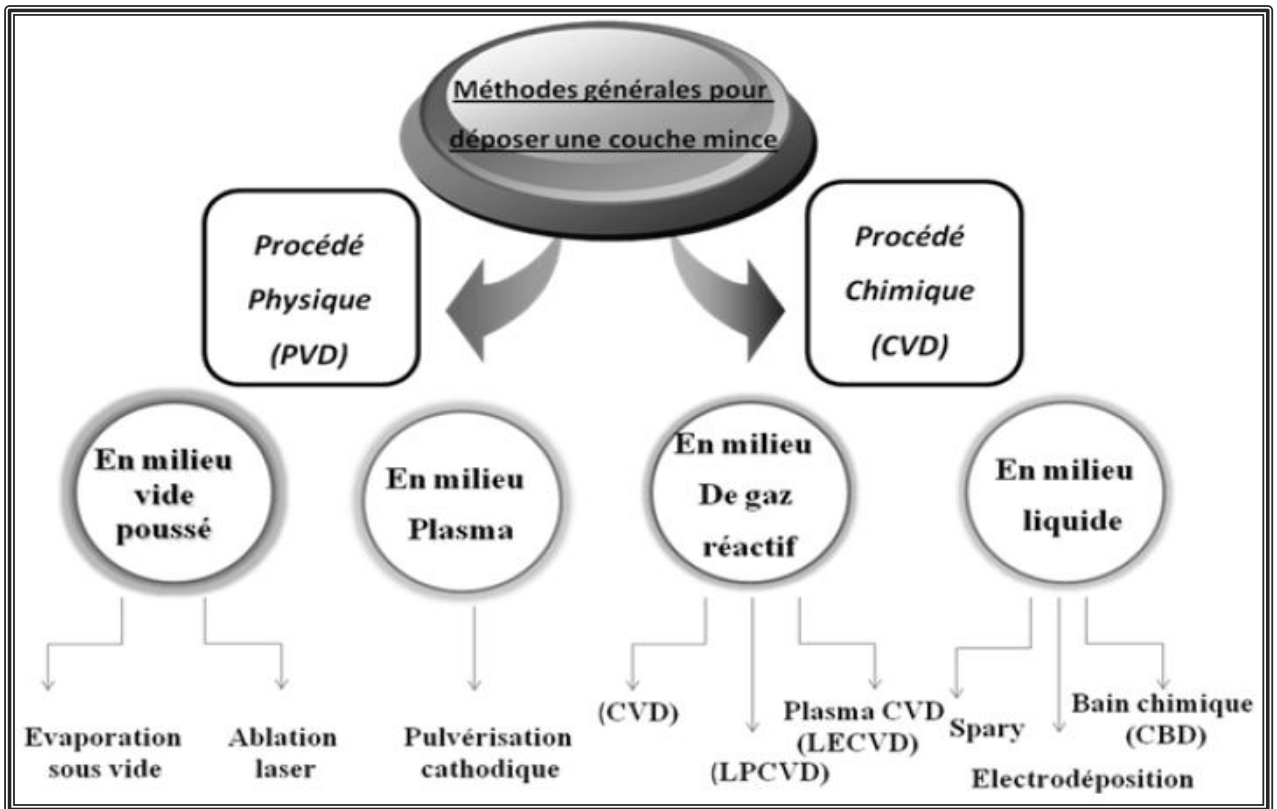


Figure - I -1- Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [7].

I-1 -3)-Les étapes pour déposer une couche mince :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la (Fig. I -2)

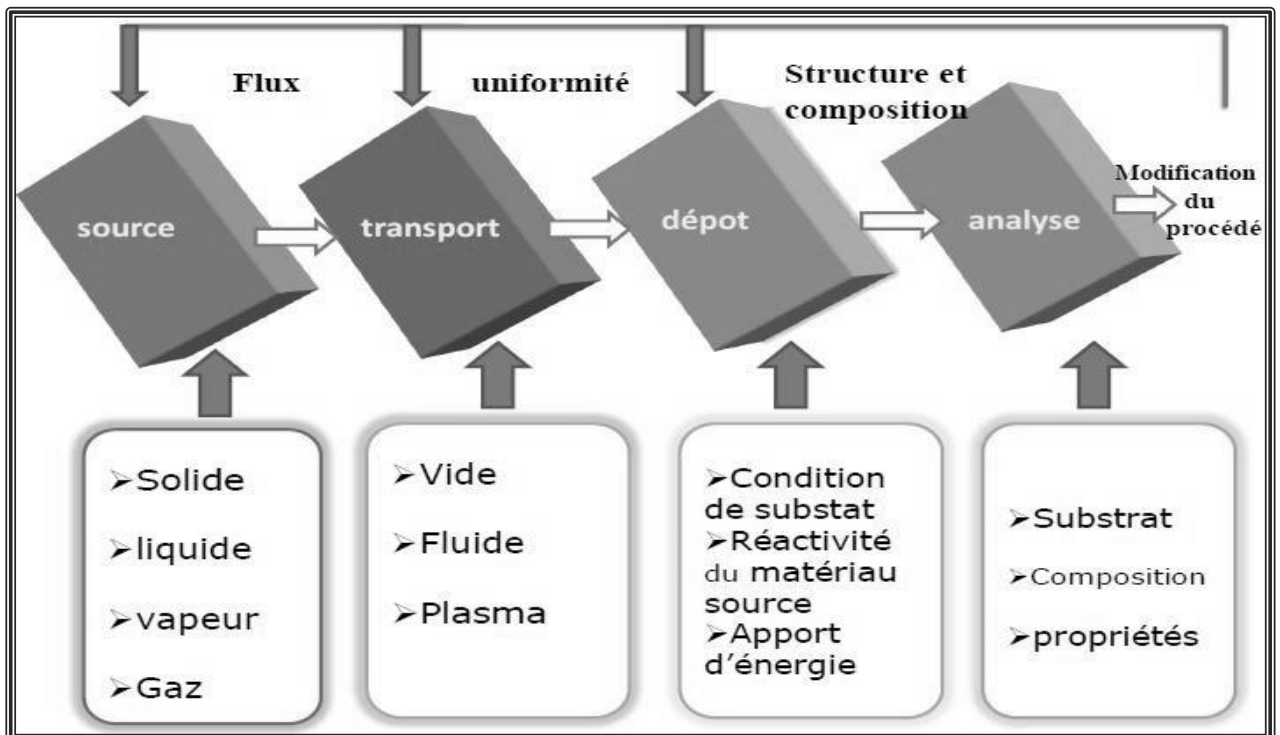


Figure - I -2- Diagramme des étapes du procédé de déposition de couches minces [8]

### A- La source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition ". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD " Chemical vapor deposition " [9].

### B- Le transport :

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide. Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [9].



### **C- Le dépôt :**

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "*Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive*", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs" [9].

### **D- L'analyse :**

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes.

Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

#### **I-1 -4)- formation et croissance d'une couche mince:**

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [10].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

#### **A-La condensation**

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente  $E_i$  (avant le choc) et  $E_{ac}$  (après le choc). Le choc peut être élastique ( $E_i = E_{ac}$ ) ou inélastique ( $E_{ac} < E_i$ ).

Si après le choc, l'énergie  $E_{ac}$  est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

### **B- La nucléation**

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

### **C- La coalescence**

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly cristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [11].

### **D-La croissance**

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [12] schématiquement illustrées sur la (Fig. I -3).

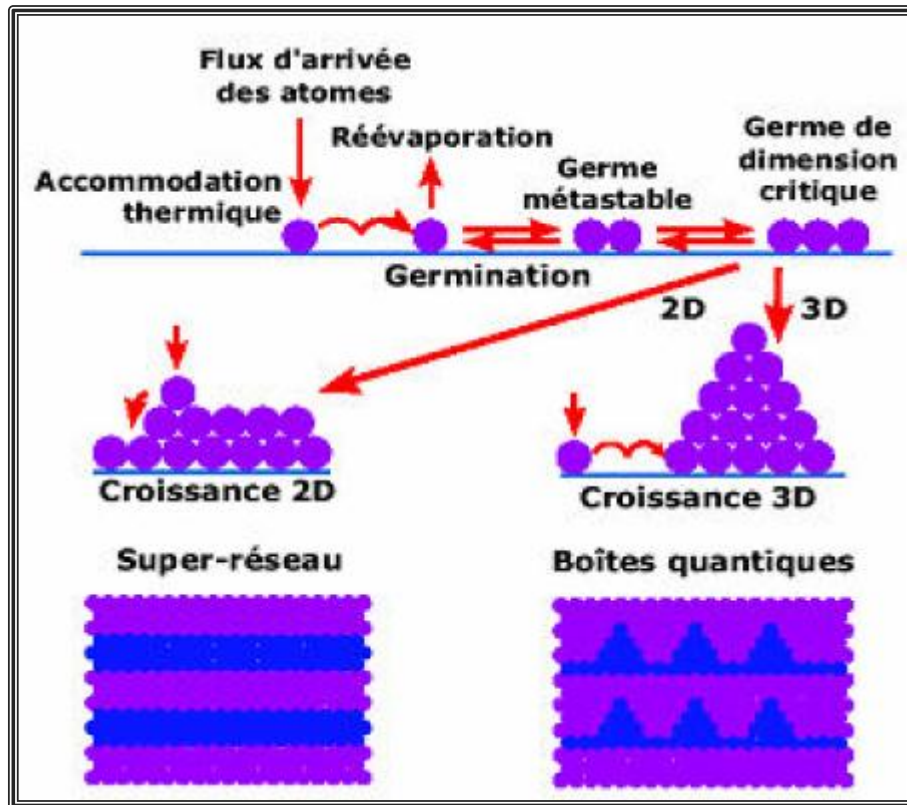


Figure -I-3- les modes de croissance de couches minces [13].

#### I-1-5)-Propriétés des couches minces :

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfacique dans l'établissement des propriétés physique de ces objets .d'ailleurs c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physique des couche mince différent de manière significative de celles des corps massique. L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deus faces d'une couche mince. Par conséquent, l'effet de frontières des grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut généralement sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En général, les couche mince utilisées dans les applications pratique sont poly cristallines; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (Fig. I -4) [14].

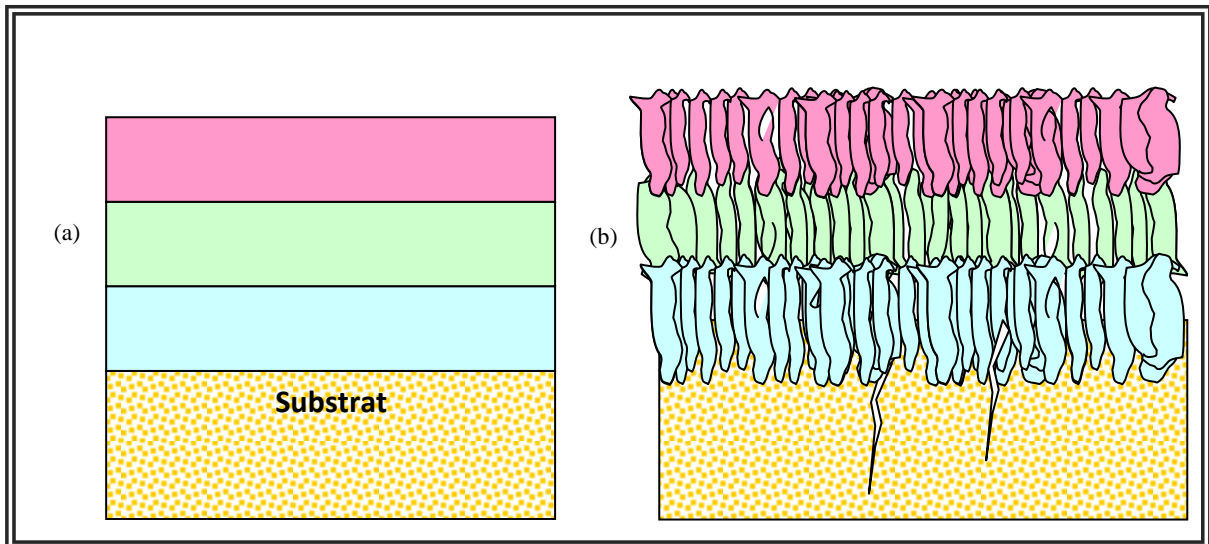


Figure -1 -4- Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle [14].

## I-2- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

### I- 2- 1) Définition d'un matériau TCO:

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. 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 TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [15]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [15].

### I- 2- 2)-Critères de choix des oxydes transparents conducteurs:

Le facteur de qualité  $Q$  d'une couche mince TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et le coefficient d'absorption dans le visible  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) [15]

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = - \left( \frac{1}{R_s \text{Ln}(T + R)} \right) \quad (\text{I-1})$$

Avec  $R_s$  est la résistance surfacique, T la transmission totale dans le visible et R la réflectivité totale dans le visible.

Le tableau I.1 donne quelques facteurs de qualité pour des TCO obtenus par CVD, Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le  $Cd_2SnO_4$  ont les meilleurs facteurs de qualité.

Matériau	Résistance carré ( $\Omega/\square$ )	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO : F	5	0.03	7
$Cd_2SnO_4$	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
$In_2O_3$ : Sn	6	0.04	4
$SnO_2$ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
$SnO_2$ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

**Tableau I.1. Facteurs de qualité  $\sigma / A$  pour quelques TCO [15].**

A côtés des propriétés électriques et optiques, d'autres critères influent sur le choix des matériaux et de sa méthode de dépôt. La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres relatifs au matériau, sa toxicité, ses propriétés de gravure et ses coûts de production, doivent être pris en considération. Dans le domaine des couches minces, la fréquence du plasma, l'homogénéité du dépôt et sa rugosité de surface, les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, l'adhérence au substrat et les traitements thermiques minimum nécessaires sont également importants. Enfin les propriétés de surface des TCO peuvent jouer un rôle déterminant sur les performances des dispositifs optoélectroniques.

### I - 2- 3) - Les propriétés oxydes transparents conducteurs (TCO)

#### I- 2- 3-1) Propriétés électriques des TCO

Les études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n. Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [16,17].

#### ❖ La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I -2). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts [16].

Le TCO	Le gap (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3,6-4,2)
ZnO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
TiO <sub>2</sub>	(3-3,2)

Tableau I -2 : Largeur des bandes interdites de quelques TCO

#### ❖ La conductivité électrique : $\sigma$ ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>

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

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{I-2})$$

L'inverse de la conductivité est la résistivité  $\rho$ .

#### ❖ La résistance surfacique : $R_s$ ( $\Omega$ .)

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur Propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique  $R_s$  connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde

$$R_s = \rho/d \quad (\text{I-3})$$

❖ *La mobilité  $\mu$ :*

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue comme l'illustre la figure (I -5) [18].

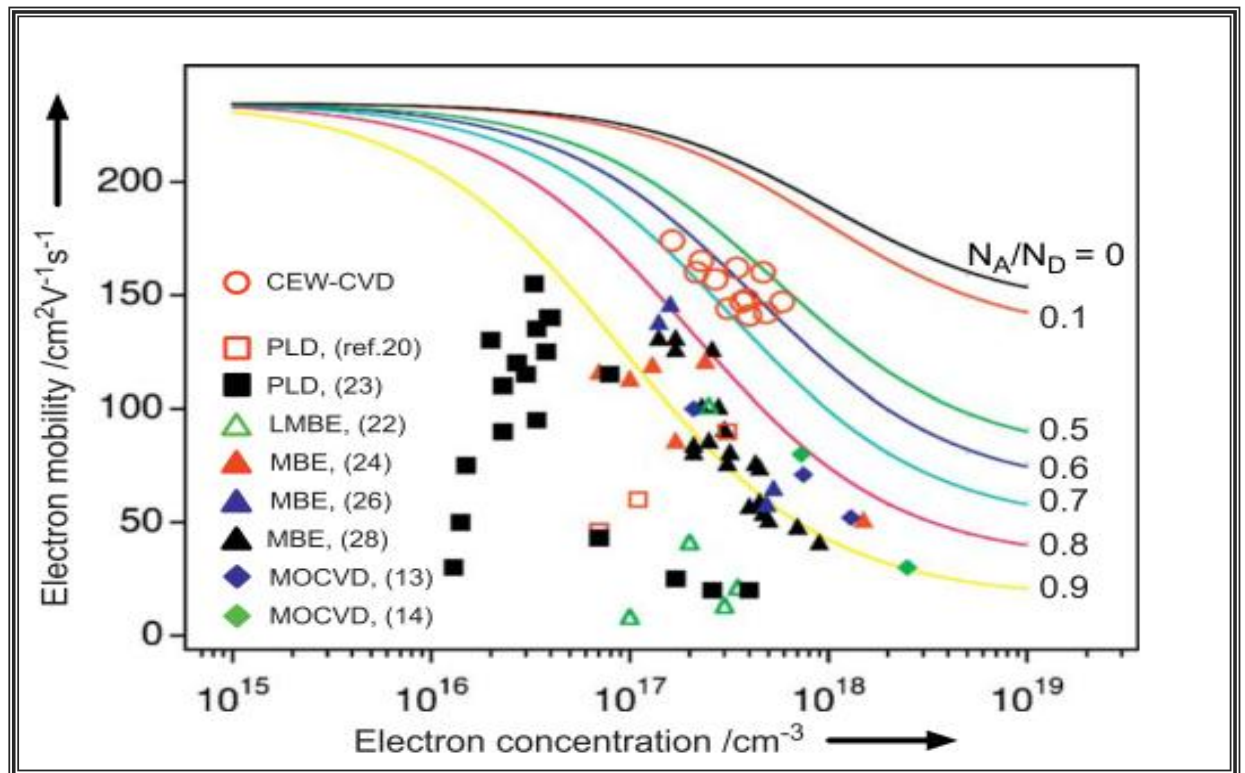


Figure - I -5 : Variation de la mobilité du ZnO en fonction de la concentration des porteurs libres

## ❖ Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

## ✓ Les TCO intrinsèques

Les oxydes transparents et conducteurs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction [19,20]. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

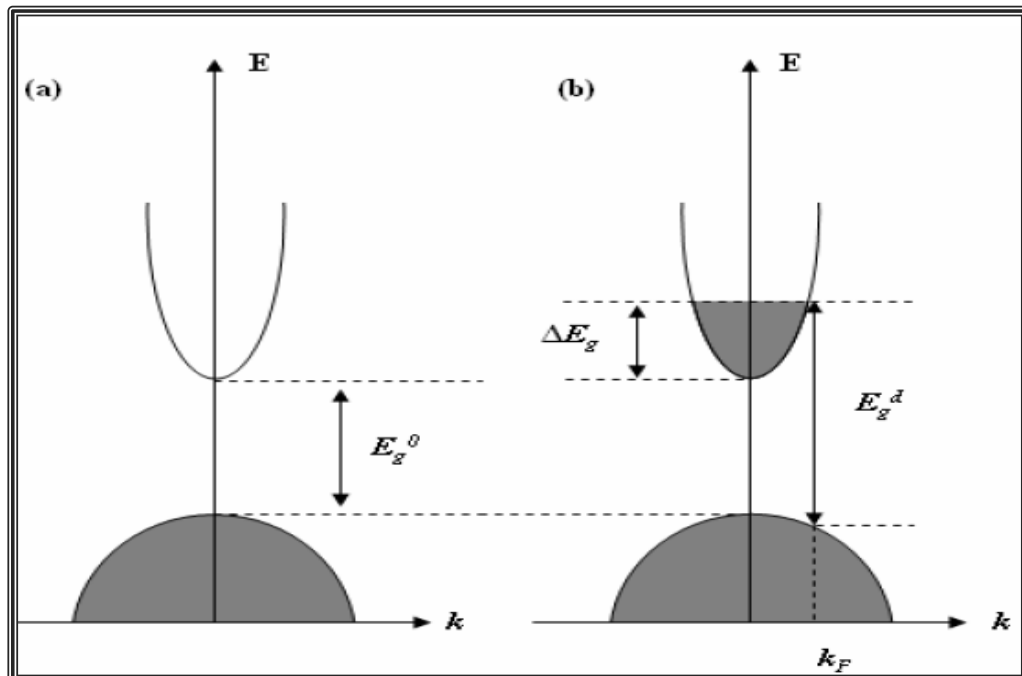
✓ **Le dopage des TCO.**

**Dopage type n :**

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In) [16].

**Dopage type p**

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium azote Al-N et par l'azote N [16].



**Figure - I -6- Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé (Les parties grisées représentent les états occupés) [1].**

Ou:  $E_g^d$  : est la valeur du gap du matériau intrinsèque  
 $E_g^0$  : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.



### I- 2- 3-2) Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et  $\alpha$  (coefficient d'absorption).

#### ❖ Le facteur de transmission T :

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

$$T = I_t / I_0 \quad \text{et} \quad T\% = 100.T \quad (\text{I-4})$$

#### ❖ Le facteur de réflexion R:

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

$$R = I_R / I_0 \quad \text{et} \quad R\% = 100.R \quad (\text{I-5})$$

#### ❖ Le facteur d'absorption A:

$$A = I_A / I_0 \quad \text{et} \quad A\% = 100.A \quad (\text{I-6})$$

La conservation du flux donne les relations:  $I_0 = I_A + I_R + I_t$

#### ❖ Le coefficient d'absorption $\alpha$ :

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

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (\text{I-7})$$

avec T et R : transmission et réflexion du film TCO

$\alpha$  étant le coefficient d'absorption du film, il est lié au coefficient d'extinction k par la relation:

$$K = \alpha \lambda / 4 \pi \quad (\text{I-8})$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$  et le gap  $E_g$ .

La figure (I -7), représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption avec la longueur d'onde d'une couche fine de SnO<sub>2</sub> dopé Fluor d'épaisseur 1,14  $\mu\text{m}$ . Ce spectre est réalisé après les études faites par E. Elongovan [1]. Il a limité les spectres de transmission et de réflexion de l'oxyde d'étain dopé fluor par deux longueurs d'ondes pour lesquelles la transmission du rayonnement à travers la couche SnO<sub>2</sub> est minimale.

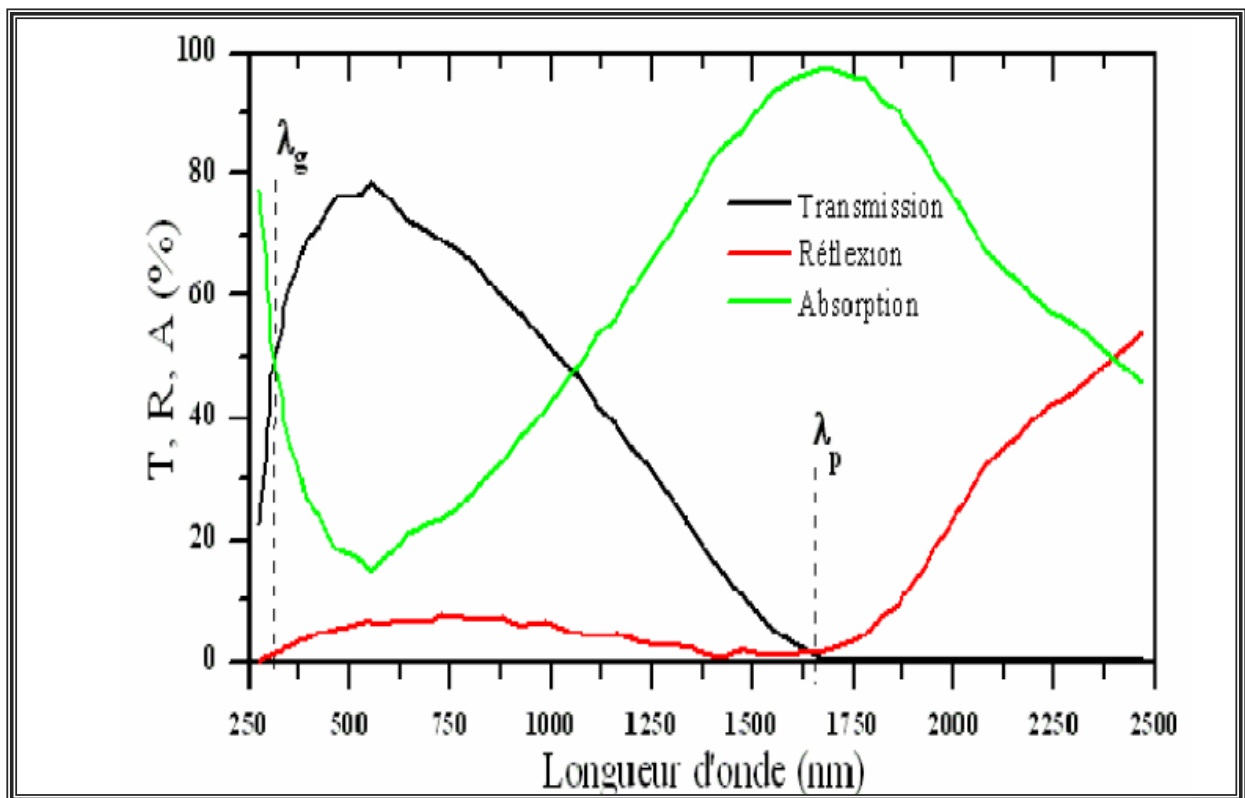


Figure -I -7 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur [1].

### **I- 2- 4)- Applications des oxydes transparents conducteurs:**

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- ✚ écrans plats.
- ✚ fenêtre antigel .
- ✚ fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...).
- ✚ Protection électromagnétique.
- ✚ cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application [21].

### **I-3 -OXYDE DE ZINC :**

#### **I-3 -1)- Le choix du ZnO :**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [23]. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [22].

#### **I-3 -2)-propriétés de ZnO :**

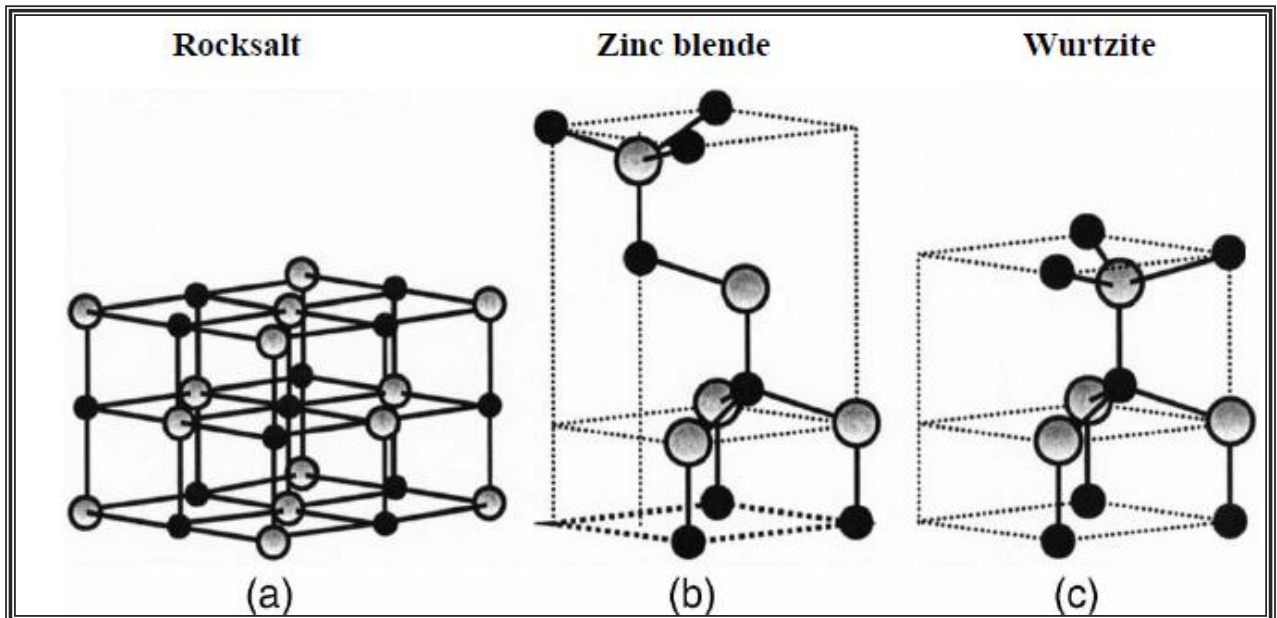
Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques, courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectroniques, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces.

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique [24].

### I-3 -2-1)-Propriétés cristallographiques

#### I-3 -2-1-1)-Structure cristalline de ZnO :

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois forme: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl), ( Fig. I -8).



**Figure -I -8- Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite, (Atomes de zinc en gris et oxygène en noir).**

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, 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 [17].

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  $P6_3mc$ , numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, où les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions :

$$\text{Zn: } 0,0,0 ; 1/3,2/3,1/2$$

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

La façon la plus simple de voir la cellule unitaire est de regarder le tétraèdre, représentée sur la Fig. I -9, dont la base et les sommets sont constitués de quatre atomes d'oxygène. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe c. les molécules d'oxydes maintiennent donc,

dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [25].

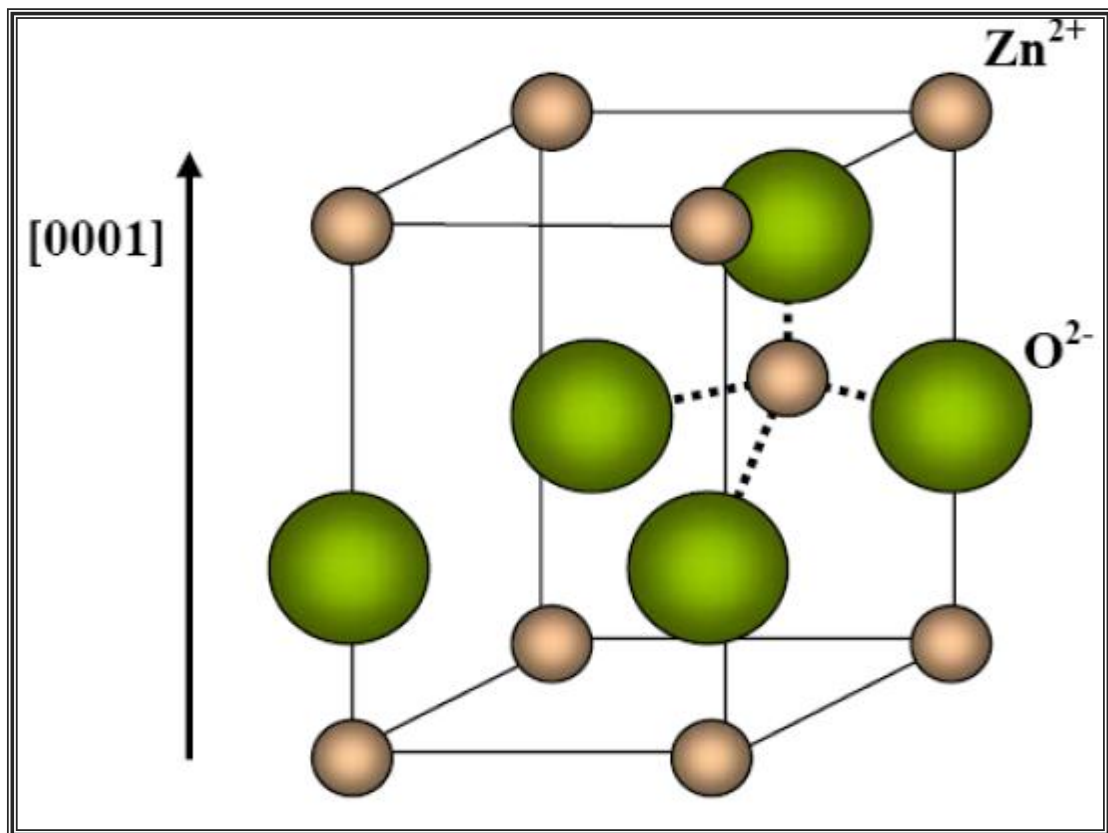
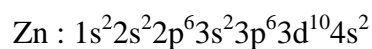
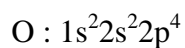


Figure -I -9- Structure cristalline de l'oxyde de zinc [17].

### I-3 -2-1-2)-Structure électronique des bandes:

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



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 Fig. I -10 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 le 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. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV [26].

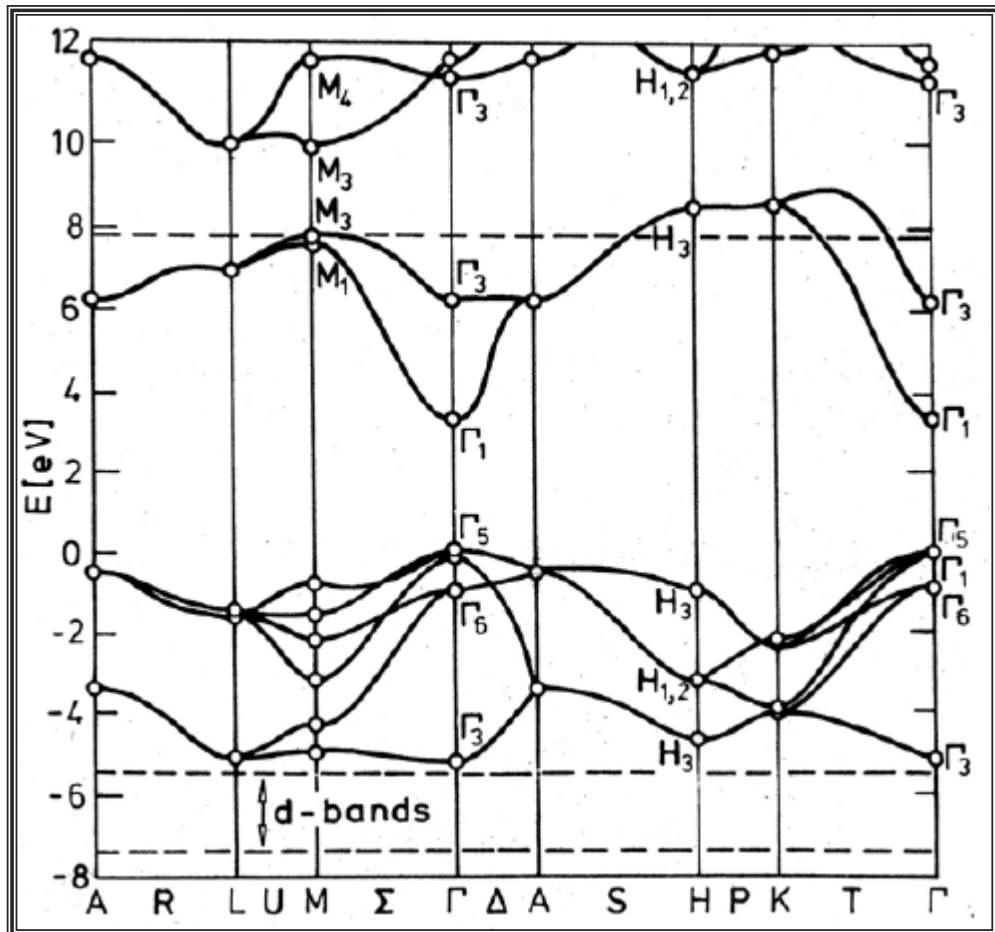


Figure -1 -10- Structure des bandes d'énergie de ZnO [27].

Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [23].

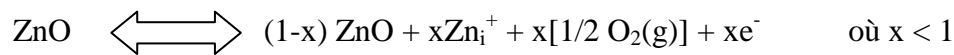
### I-3 -2-2)-Propriétés électriques et dopage :

La structure de bande l'oxyde de zinc qui est un semi conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$ , a été calculé par de nombreux auteurs et d'après [28,29], ZnO possède une bande interdite directe de largeur de 3,3 eV environ, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à

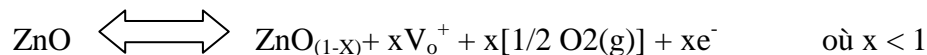
large bande interdite. Suivant le mode de préparation et le taux de dopage, la valeur de bande interdite et en conséquence les propriétés électriques peuvent être modifiées largement.

Deux défauts structuraux pouvant créer des bandes permises dans la bande interdite et assurer la conduction électrique au sein du matériau:

\* Soit s'écartent de la stœchiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ( $Zn_i$ ):



\* ou par la création de lacunes anioniques d'oxygène ( $Vo$ ):

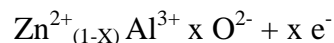


- Soit par substitution cationique, en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente :

\* éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) , en substituant sur les sites Zn.

\* éléments du groupe VII (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène .

Par exemple pour l'aluminium qui est le dopant le plus utilisé, la réaction de substitution est comme suit:



En substituant les atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes de l'un de ces groupes (III, IV ou VII) on obtient du ZnO de type n.

Il est intéressant de noter que les semi-conducteurs à large gap tels que : ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n).

La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que ( $Zn_i$  et  $Vo$ ).

On obtient le ZnO de type p soit :

- par la création des lacunes de zinc.
- par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc,
- Ou par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène. [17]

### **I-3 -2-3)-Propriétés optiques et luminescence :**

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [30-31]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [17].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [32]. Fons et *al.* [33] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

### **I-3 -3)-Applications de l'oxyde de zinc**

#### **➤ Utilisation de poudres de ZnO:**

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de



sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30 % ajoutée, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques, l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations à haute tension [25].

➤ **Utilisation 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.

En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière.

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).

Des films de ZnO peuvent servir également de pièges et capteurs chimiques sensibles dans des détecteurs de gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour nombreuses réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène.

Pour protéger les polymères contre la photo dégradation et augmenter leur durabilité, Mostaghfir et al [34] ont déposés des films de ZnO par pulvérisation cathodique sur des polymères.

**I-3 -4)-Différents type de défauts dans le ZnO :**

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

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

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....). [35]

**I-3 -5)-Les dopants du ZnO :****I-3-5-1)-Dopage n du ZnO :**

Il y a deux groupes des dopants de type n :

**Groupe III: Al, Ga, In**

- En substitution sur les sites Zn.

**Groupe VII : Cl, I**

- En substitution sur les sites O.

**I-3-5-2)- Dopage p du ZnO :****Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.**

- Lacunes des sites Zn

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

- Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).

**L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.**

- $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $Zn_3N_2$ .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO.

Non intentionnellement dopé le ZnO, est un semi-conducteur de type n.

Type n :

- ✚ Zn en site O.
- ✚  $Zn_i$  en site interstitiel.
- ✚ Lacune O,  $V_o$ .
- ✚ Présence de H

En général les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p. (sauf pour ZnTe) [36].



---

---

***Chapitre2: La technique d'élaboration et les méthodes de caractérisations de couches***

---

---



Nous présentons dans cette partie, la technique d'élaboration de couche mince utilisée dans notre travail et en présentant également dans ce qui suit les techniques de caractérisation des couches minces telles que : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la méthode de quatre pointes et la spectrophotométrie UV-Visible.

### **II-1)-Technique de spray:**

#### **II-1 -1)- Choix de la technique :**

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux [2] et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence [25]. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes.

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

#### **II-1 -2)-définition :**

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

**Spray : est** un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

**Pyrolyse :** on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. [17,37]

#### **II-1 -3)-Pulvérisation:**

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

##### **☒ La pulvérisation pneumatique:**

La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

### ⊗ La pulvérisation ultrasonore :

L'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

#### **II-1 -4 )-La pyrolyse:**

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Fig- II-1).

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

**Schéma B :** le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

**Schéma C :** le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

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

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [17].

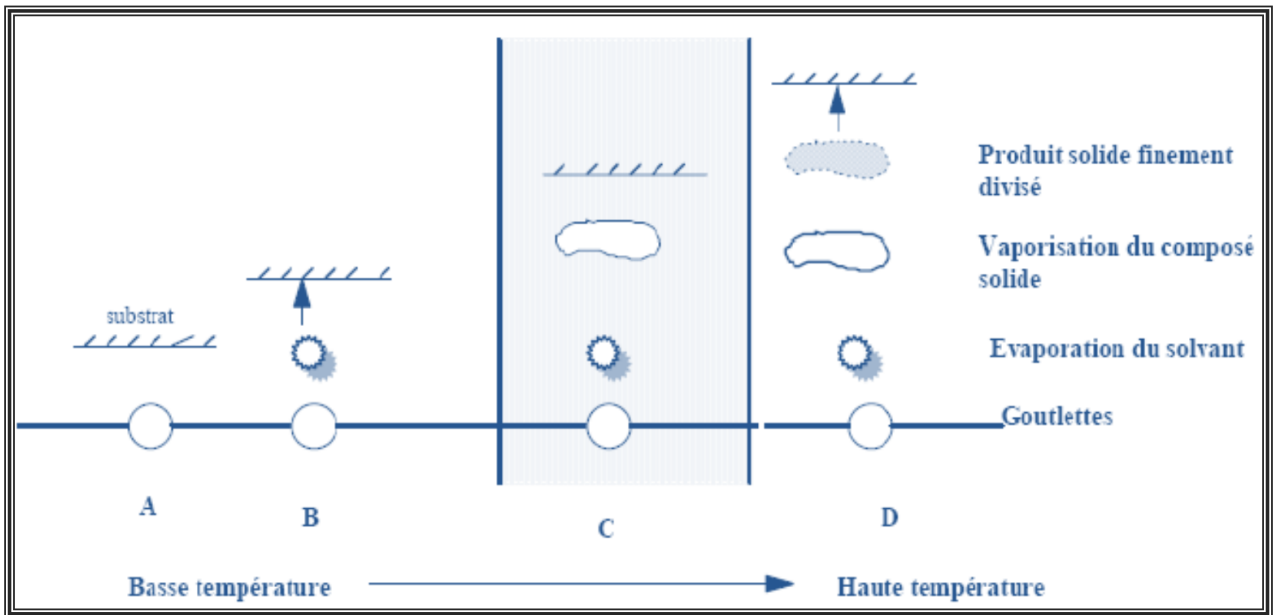


Figure -II-1 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

### II-1 -5)-Principe général du procédé spray:

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans un enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 torrs. La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

- 1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne
- 2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat

### II-2)- Les méthodes de caractérisations de couches minces de ZnO:

#### II-2 -1)- Diffraction des rayons X :

Cette caractérisation a pour but d'étudier la structure cristalline des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes des dépôts.

#### II-2 -1-1)-définition :

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Elles ont pris leur essor à partir de 1912 date à laquelle M.von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de

diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes [38].

II-2 -1-2)- Principe de mesure de diffraction de rayon X:

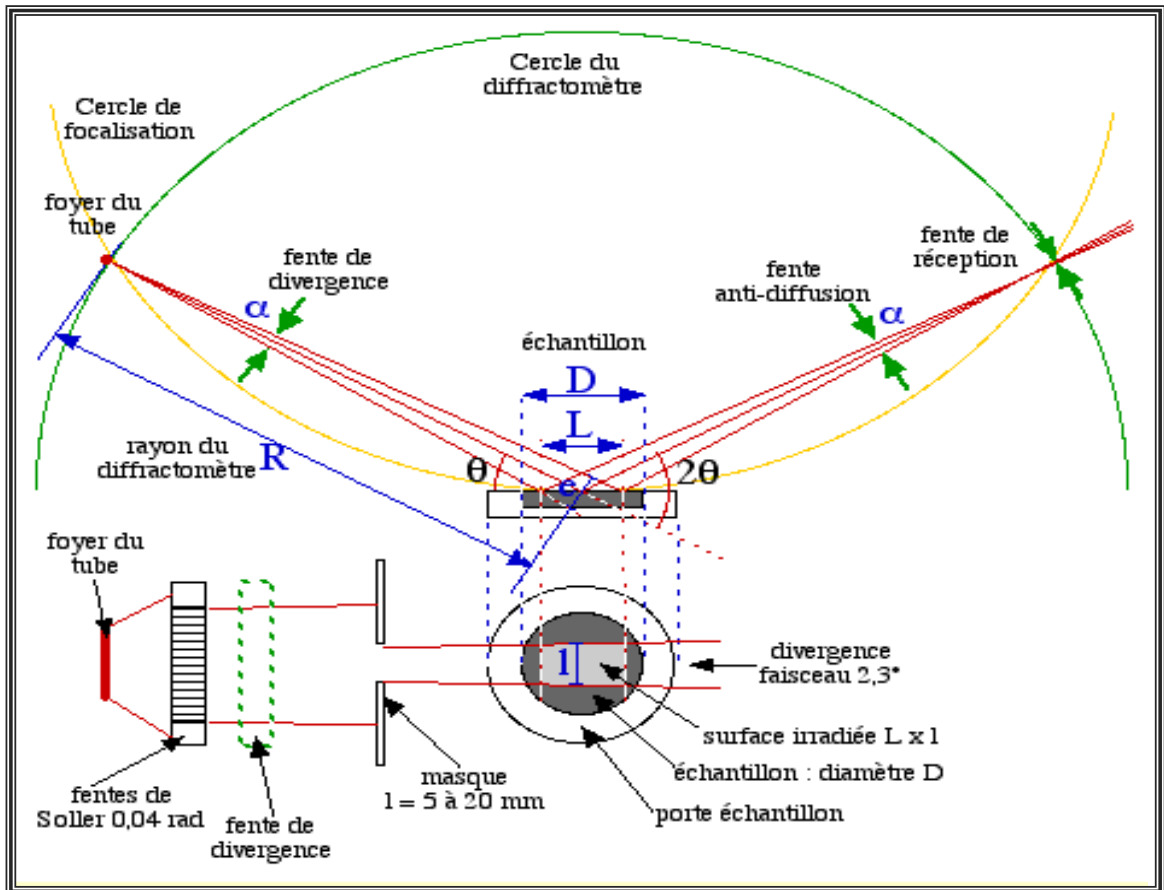


Figure - II -2 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X [25].

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction:

$$I = f(2\theta) \text{ qui sont la base de l'analyse [39].}$$

II-2 -1-3)- Loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans les quelles on a du signal Figure -II-3, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans, alors les interfaces sont conductrices si :

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

Avec  $n$ : entier, ordre de diffraction

$d_{(hkl)}$  : équidistance des plans (hkl)

$\theta$ : demi-angle de déviation

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

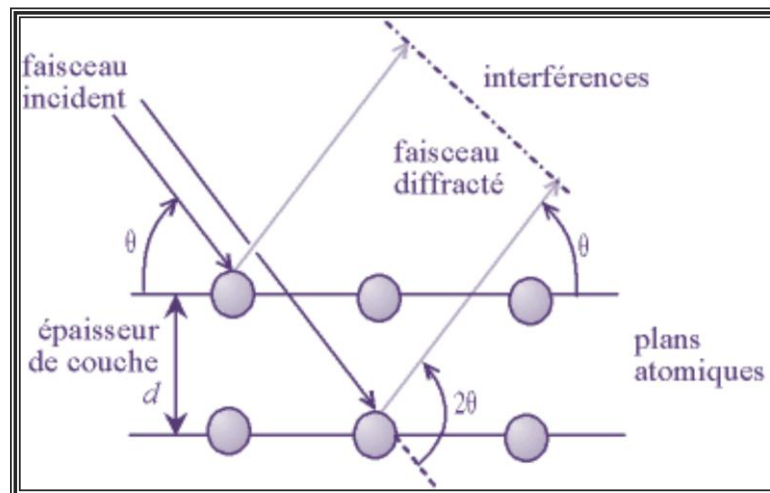


Figure -II -3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques.

Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle  $\theta$ ) et leurs intensités relatives [37]. Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type :



- BRUKER - AXS type D8 ADVENCE (université Med Khider Biskra); les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA.



**Figure -II-4 : diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE)**

#### **II-2 -1-4)- Détermination de la taille des grains et les contraintes:**

##### **II-2 -1-4-a)- Détermination de la taille des grains :**

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [13,40]

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II-2})$$

Où :

$D$  : la taille moyenne des cristallites

$\beta$ : le FWHM (la largeur à mi-hauteur)

$\theta$  : l'angle de diffraction

$\lambda$  : la longueur d'onde de la raie  $\text{Cu K}\alpha$ .

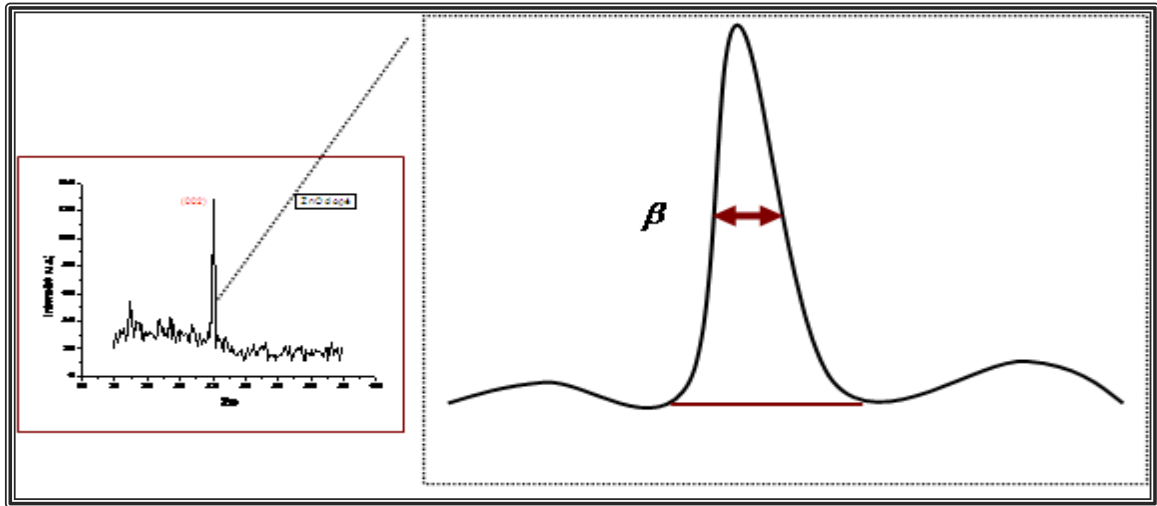


Figure -II -5 : Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du spectre de diffraction des rayons X.

#### II-2 -1-4-b)- Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille  $c_0$  pour un cristal non contraint devient  $c$  pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [41]:

$$\sigma = \left[ 2c_{13} \cdot \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right] e_{zz}, \quad (II-3)$$

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

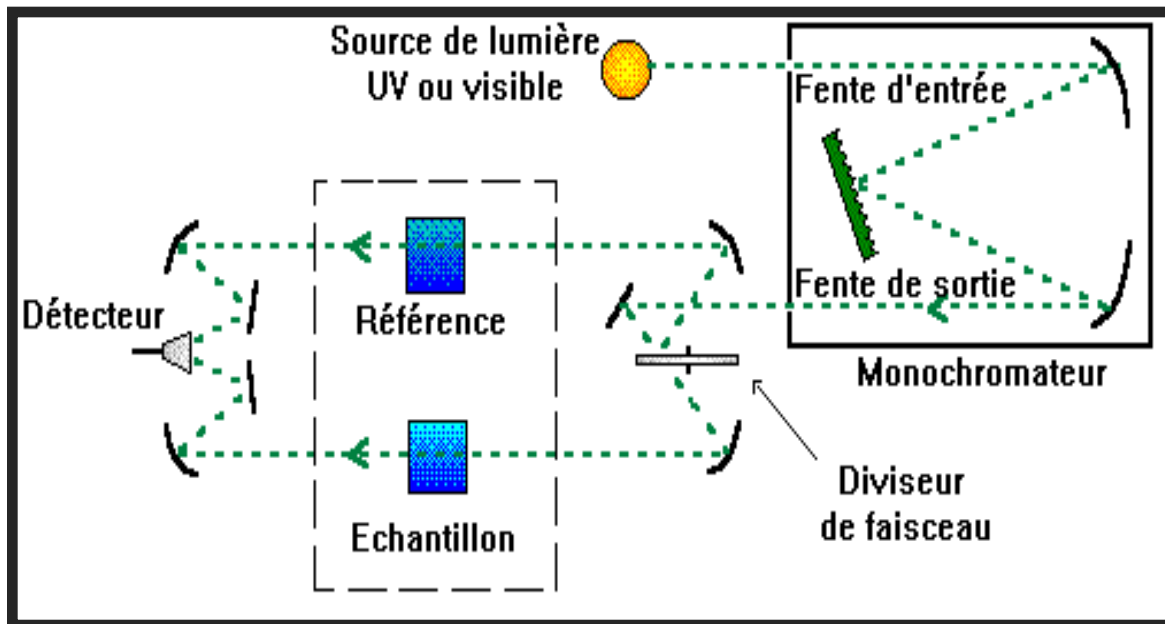
Pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa [25].

#### II-2 -2)- Spectroscopie UV-Visible :

##### II-2 -2-1)- définition :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Fig. I -6, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la

variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800nm).En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [24].



**Figure -II -6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.**



**Figure-II-7 : Spectrophotomètre UV-Visible1800 (université El oued)**

II-2 -2-2)- Les spectres de transmittance :

Le coefficient de transmission, ou transmittance T, est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente.

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la (Fig- II -8), où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

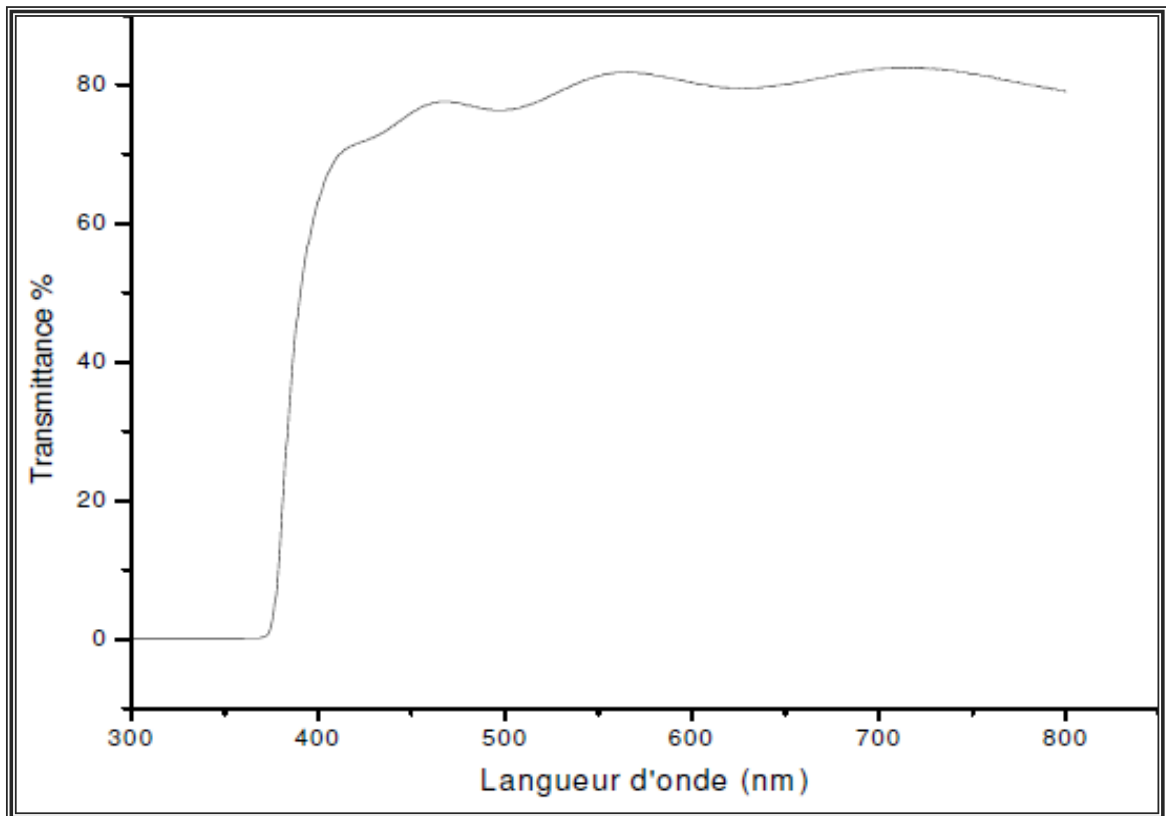


Figure -II-8: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde

**II-2 -2-2-a)-Détermination du coefficient d'absorption :**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de *Bouguer Lambert-Beer* ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [42].

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{(II-4)}$$

Si on exprime la transmittance  $T$ , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{(II-5)}$$

Où :  $d$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

**II-2-2-2-b)-Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :**

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [43,44].

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad \text{(II-6)}$$

$A$  : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  [eV] : l'énergie d'un photon

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 :  $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$ ) et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$

jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ ,

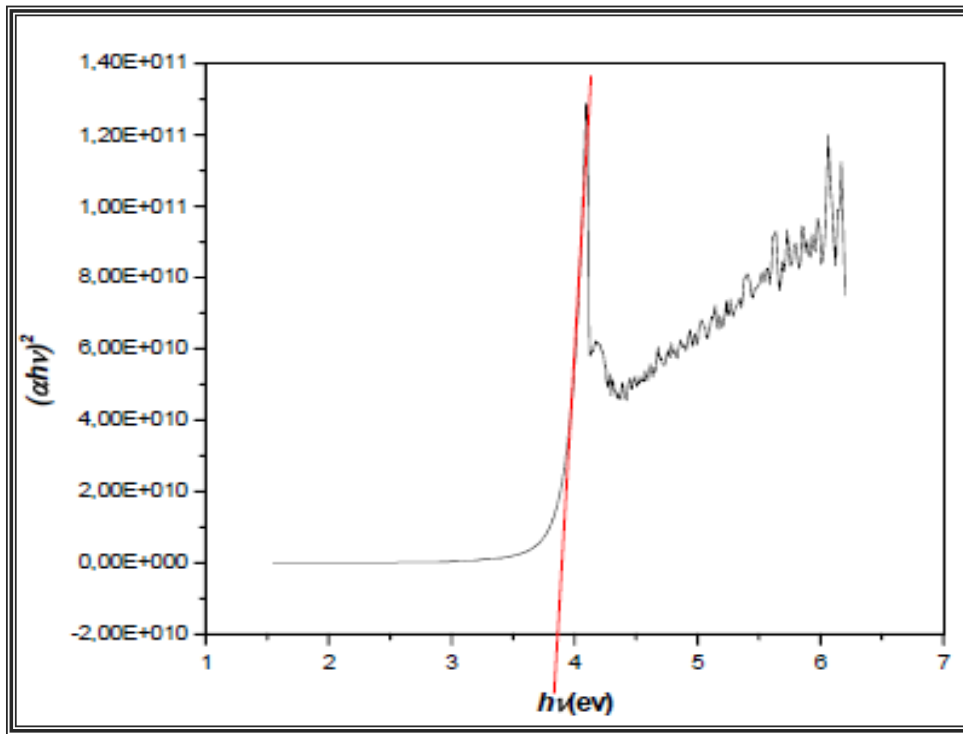


Figure - II - 9 : Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

[45]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II-7})$$

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$  :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II-8})$$

### II-2 -3)- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [46].

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à

électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du Principe est illustrée sur la (Fig- II -10)

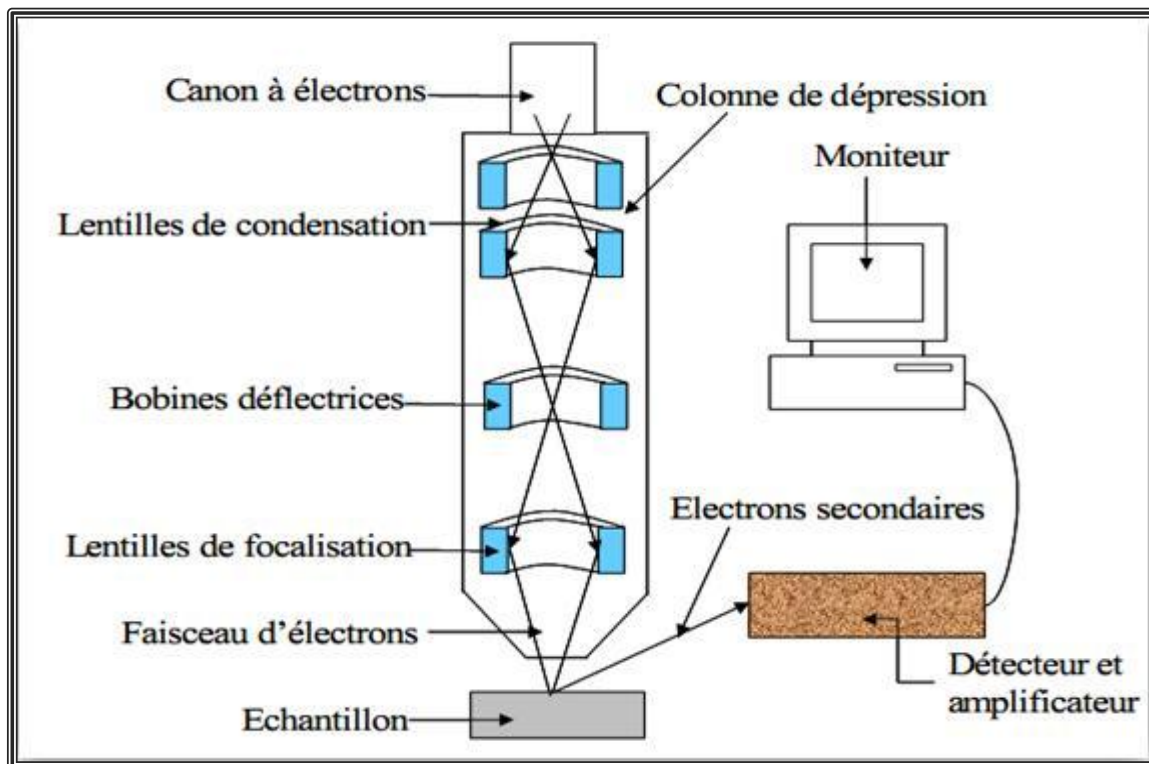


Figure - II -10: Vue schématique du Microscopie Electronique à Balayage [46].

- Pour nos études nous avons utilisé l'appareil de type « JEOL, model JSM 6390LV » de l'université Med Khider Biskra



Figure - II -11: Microscopie Electronique à Balayage(MEB)

II-2 -4)- Mesure de la résistivité (conductivité) électrique :

➤ La méthode de quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart  $s$  entre les pointes étant de 1 mm. La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur massif. Elle consiste en quatre pointes alignées (Fig- II -12), équidistantes d'une distance  $s$  petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. On envoie un courant  $I$  entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la ddp  $V$  entre les pointes 2 et 3, le rapport  $V/I$  est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon [17].

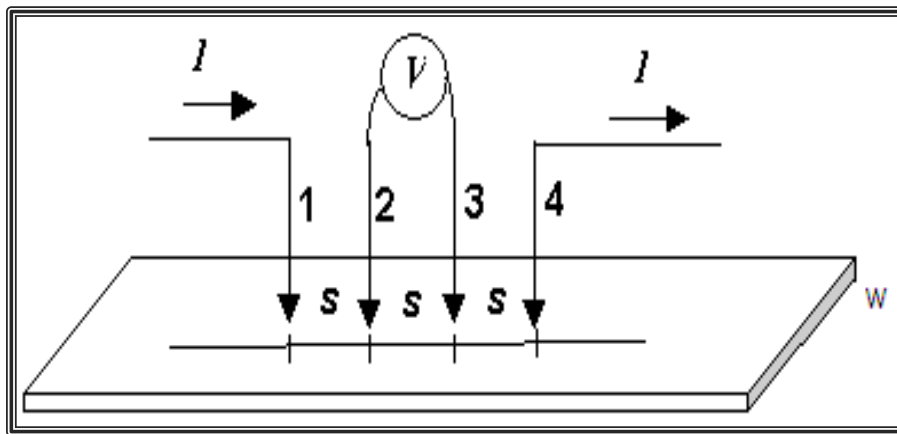


Figure - II -12: Méthode de quatre pointes.

On mesure le rapport  $\Delta V/i$ . Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur  $w$  est petite devant  $s$ ), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques.

La densité de courant à une distance  $r$  de la pointe vaut :

$$J = i/2\pi r w \tag{II-9}$$

La chute de potentiel entre  $r$  et  $r+dr$  vaut :  $dV = -(\rho i)/(2\pi r w) dr$ ,  $\rho$  étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du courant injecté en (1) vaut :

$$V'_{32} = \int_s^{2s} -(\rho i)/(2\pi w r) dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w)$$



De même la ddp entre 3 et 2 résultant du courant  $i$  extrait en 4 vaut:

$$v''_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w)$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi / \ln 2) w (\Delta V / i) = 4,53 w (\Delta V / i) (\Omega \text{cm}) \quad (\text{II-10})$$

### ➤ EQUIPEMENTS/LOGICIELS UTILISES

- Testeur à quatre pointes en lignes Jandel
- Source de courant Keithley 224 (courant compris entre  $\pm 10\text{nA}$  et  $\pm 100\text{mA}$ ) connecté aux deux pointes externes.
- Voltmètre numérique Hewlett-Packard 3478A connecté aux deux pointes internes.



Figure - II -13 : appareil des quatre pointes (université Jijel).



---

---

***Chapitre3: partie expérimentale***

---

---



Dans ce chapitre, on va exposer les étapes principales de notre travail qui sont l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé et dopé avec différentes concentrations du dopant.

### III -1)-Procédure expérimentale

#### III -1-1)- Montage expérimental utilisé:

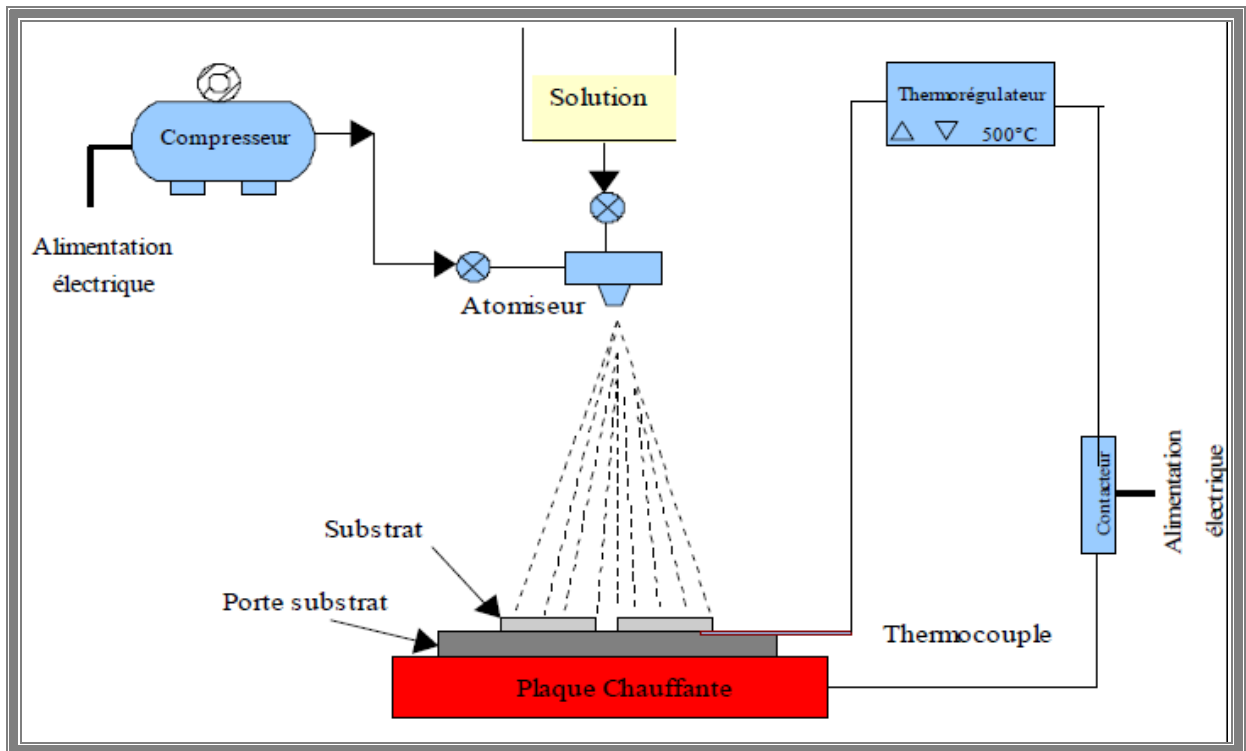


Figure - III -1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse

Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition :

- ❖ **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ❖ **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- ❖ **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- ❖ **Un porte substrat:** C'est un plateau (de fer) de diamètre 20 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- ❖ **Résistance:** Pour chauffer le substrat.

- ❖ **Une porte solution** : c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- ❖ **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.

### III -1-2)-Préparation des substrats :

#### III -1-2- 1)-Choix du substrat de dépôt :

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

#### III -1-2-2)- Nettoyage des substrats :

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

Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ❖ Utiliser les papiers.
- ❖ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant quelques mn.
- ❖ Rinçage par l'eau distillée.

- ❖ Lavage dans l'éthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain En fin, séchage dans le four à 50 °C

### III -1-3)-Préparation des solutions :

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de Zinc ( $ZnCl_2$ ) comme matériau source de ZnO que nous avons dissous dans l'eau distillée (dissolvant) avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince de ZnO non dopée, nous avons préparé une série de couche dopée par Aluminium (la source d'aluminium  $AlCl_3$ ).

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet d'Aluminium (comme dopant), de sa concentration (1-8%) dans la solution de départ, sur les diverses propriétés des couches minces de ZnO.

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

#### ➤ Chlorure de zinc :

Apparence : solide de forme variable, hygroscopique et blanc

La formule moléculaire :  $ZnCl_2$

Etat physique : Solide

Masse moléculaire : 136.301 g/mol (Cl 52.02%, Zn47.98%)

Densité : 2.9g/cm<sup>3</sup>

Point de fusion : 290°C

Point de ébullition : 732°C

#### ➤ Chlorure d'Aluminium:

Formule moléculaire:  $AlCl_3$

Masse molaire: 133,341 g/mol (Al 20,23 %, Cl 79,76 %)

Apparence: solide jaune pâle

Solubilité dans l'eau: 43.9 g/100 ml (0°C), 46.6 g/100 ml (30°C)

T° fusion: 463 K (190°C), sous une pression de 2,5 atm

T° ébullition: 351 K (178°C) (sublimation)

Masse volumique:  $2,40 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>

### III -1-4)- Dépôt des couches

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

On place le porte substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts ( $400^{\circ}\text{C}$ ).

On fixe le débit de la solution, la pression de compresseur, Le temps de dépôt, la distance entre bec-substrat...etc et on varie la concentration du dopant (1-8%).

La (Fig. III -2) représente les étapes de dépôt des couches minces d'oxyde de Zinc dopées par l'aluminium.

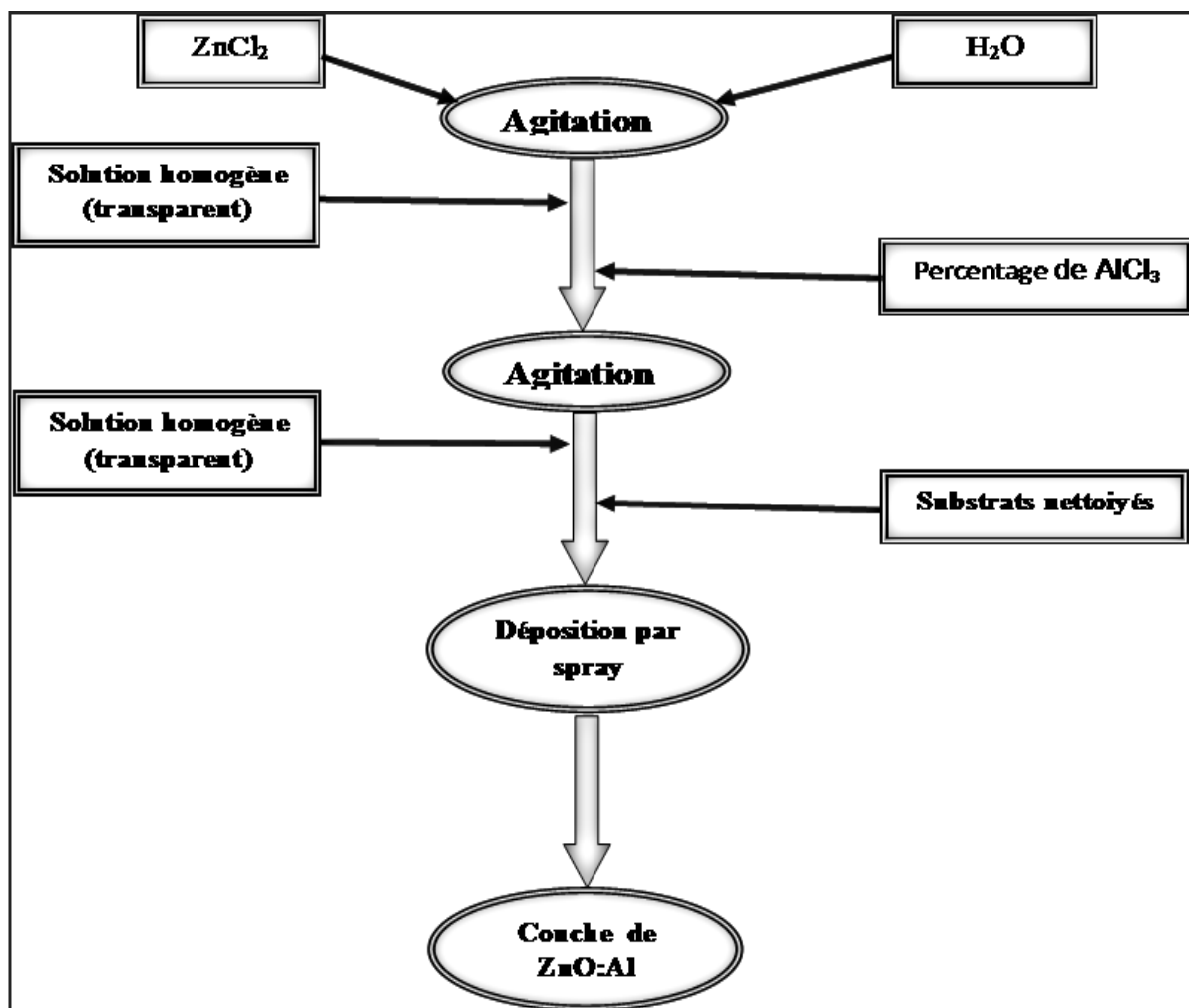


Figure. III -2: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de ZnO:Al

### III -1-5)-Génération de gouttelettes

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

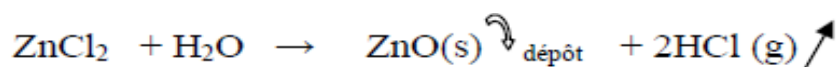
Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol), par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O<sub>2</sub> pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N<sub>2</sub> ou un gaz inerte est employés 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<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [17].

### III -1-6)- Réaction chimique sur le substrat

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (400°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent

On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de ZnCl<sub>2</sub> se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [17].



Le tableau suivant représente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de nos couches:

Echantillon	Concentration du dopant (Al at.%)	Temps de dépôt ((min)	Distance bec-substrat (cm)	Pression d'air (bar)	Molarité de la solution (Mol.l-1)	Temperature du substrat (oC)
<b>Non dopé</b>	0%	7	40	1.5	0.1	400
<b>Dopé Al</b>	1%	7	40	1.5	0.1	400
	2%	7	40	1.5	0.1	400
	3%	7	40	1.5	0.1	400
	4%	7	40	1.5	0.1	400
	5%	7	40	1.5	0.1	400
	6%	7	40	1.5	0.1	400
	7%	7	40	1.5	0.1	400
	8%	7	40	1.5	0.1	400

**Tableau III -1: les conditions expérimentales**

**III -2-Résultats et discussions**

Pour caractériser les films obtenus, qui ont une bonne adhérence, on a utilisé différentes techniques:

- ★ La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- ★ La micrographie par microscope électronique à balayage (MEB) pour mettre en évidence la surface de nos couches.
- ★ La technique de quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.
- ★ La spectrophotométrie UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales telle que la transmittance, le gap optique et L'énergie D'URBACH.

Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le deuxième chapitre.

**◆L'épaisseur**

Nous avons estimé l'épaisseur des échantillons à partir des spectres de transmission en utilisons le modèle de ([Swanepoel-1983] par le programme OriginPro 8.5.1) et par microscope électronique à balayage (MEB), les valeurs estimées sont autour de 500 nm.



### III -2-1)-Caractérisation structurale

On peut effectuer la caractérisation structurale des solides cristallins par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction RX. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un BRUKER D8 ADVANCE avec une anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de  $\lambda_{Cu} = 1.541838 \text{ \AA}$ .

A partir de la caractérisation structural et on utilise le diffractogramme, on peut obtenir des informations structurales qui caractérisent le matériau étudié, exemple :

- ✓ Détermination des distances inter réticulaires
- ✓ Déterminer la taille de grain.
- ✓ Déterminer les contraintes.

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches mince de ZnO dopées et non dopée sont présentés dans la (Figure III-3).

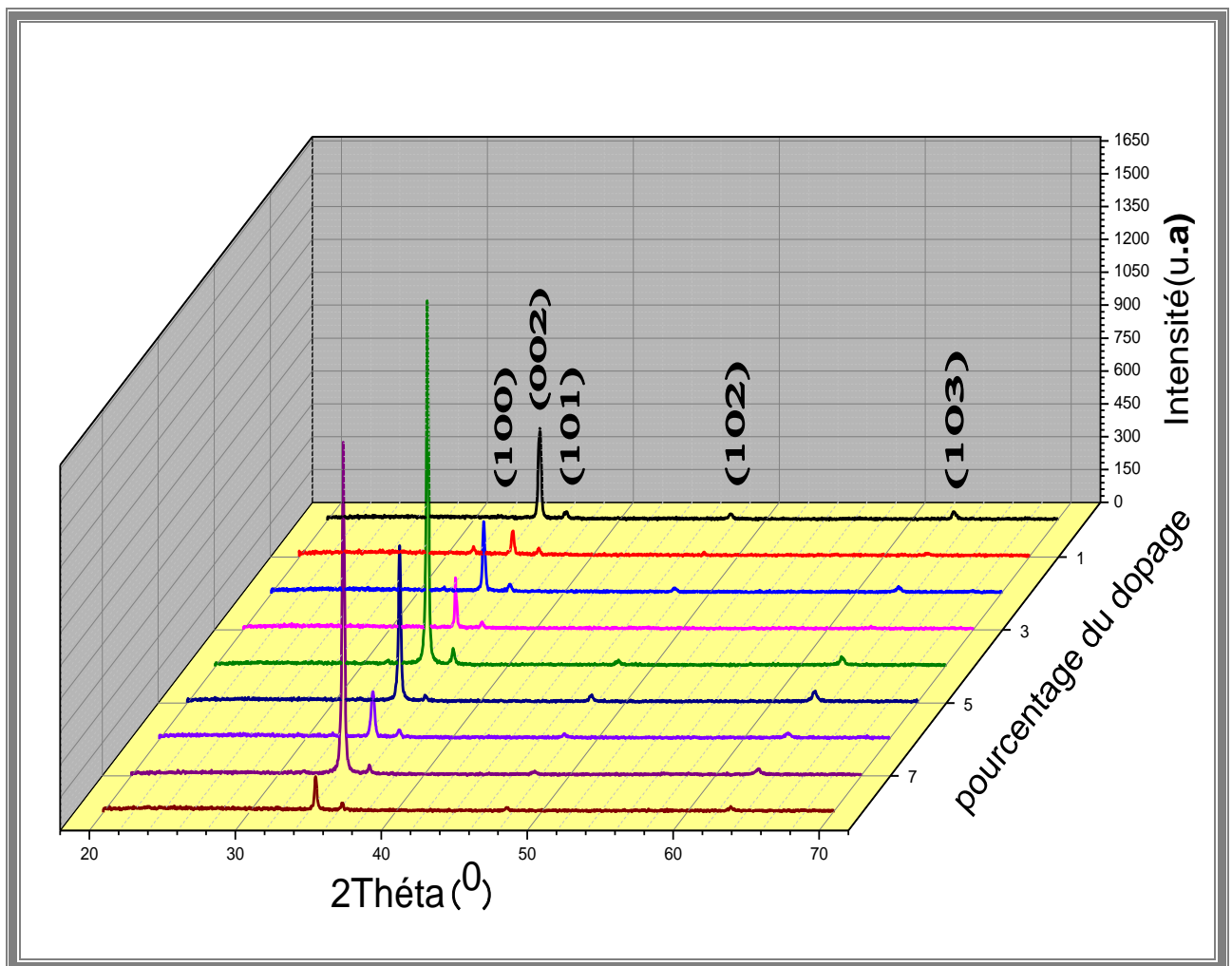


Figure - III-3- Spectres de diffraction des rayons X des films de ZnO dopés avec différentes concentrations de dopage (0-8%)

La figure III-3 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO:Al en fonction du pourcentage du dopant (0 à 8 at.%). Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [47], dans l'ensemble des films, nous observons des orientations, dans les directions (100), (002), (101), (102) et (103) avec différentes intensités.

En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle 34° et qui signifie que l'axe cristallographique C, perpendiculaire au substrat, est celui de la croissance préférentielle des couches ZnO:Al.

La position, l'intensité et l'affinement du pic (002) varie avec la variation de la concentration du dopant (0-8%).

**III -2-1-1)-Détermination des distances inter réticulaires**

Par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM d'oxyde de zinc (figure III-4) on a pue identifier les pics de diffractions, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin (tableau III-2) et on utilisons la *loi de Bragg (II-1)* on peut déterminer les distances inter réticulaires  $d_{(hkl)}$ .

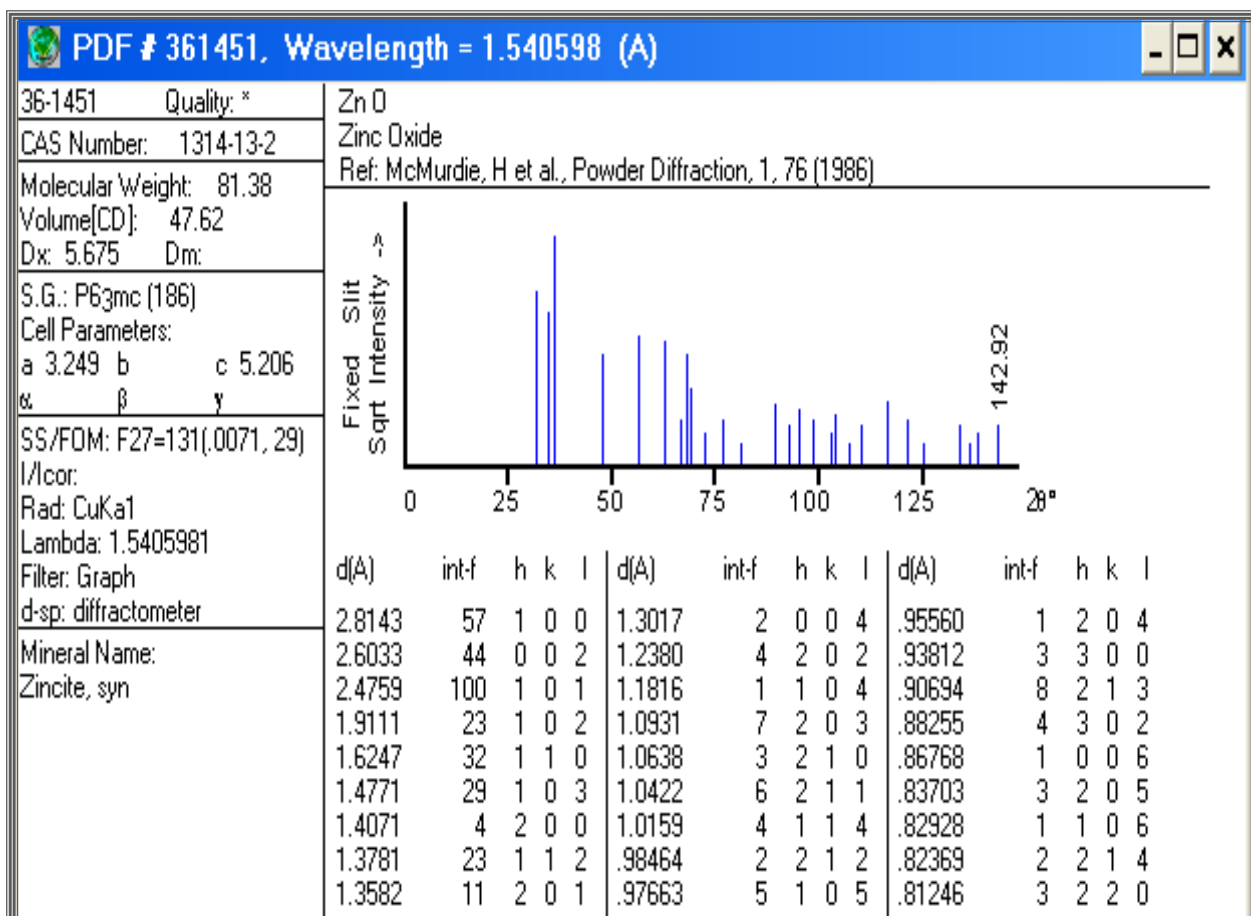


Figure. III-4- fiche ASTM n° 36-1451 de ZnO

Les échantillons	2 $\theta$ (°)	$I$ (u.a)	FWHM (°)	C (A°)	$d_{hkl}$ (A°)	hkl
<b>P<sub>0</sub>=0%</b>	34.546	406.54	0.2433	5.1884	2.5942	002
<b>P<sub>1</sub>=1%</b>	34.616	102.20	0.2101	5.178	2.589	002
<b>P<sub>2</sub>=2%</b>	34.5408	313.17	0.2042	5.1892	2.5946	002
<b>P<sub>3</sub>=3%</b>	34.5212	229.22	0.1527	5.192	2.5960	002
<b>P<sub>4</sub>=4%</b>	34.5076	1634.37	0.1946	5.194	2.5970	002
<b>P<sub>5</sub>=5%</b>	34.5356	699.99	0.2011	5.19	2.5950	002
<b>P<sub>6</sub>=6%</b>	34.541	163.00	0.2867	5.1892	2.5946	002
<b>P<sub>7</sub>=7%</b>	34.4998	1504.80	0.2034	5.1952	2.5976	002
<b>P<sub>8</sub>=8%</b>	34.5234	149.14	0.1951	5.1918	2.5959	002

Tableaux III-2- Représente les (hkl) et les  $d_{hkl}$  des couches

Pour calculer les paramètres de maille (a et c), on prend le pic le plus intense (002) qui correspond à l'orientation préférentielle selon la direction (002) de la maille hexagonale de ZnO et appliquer la relation:

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

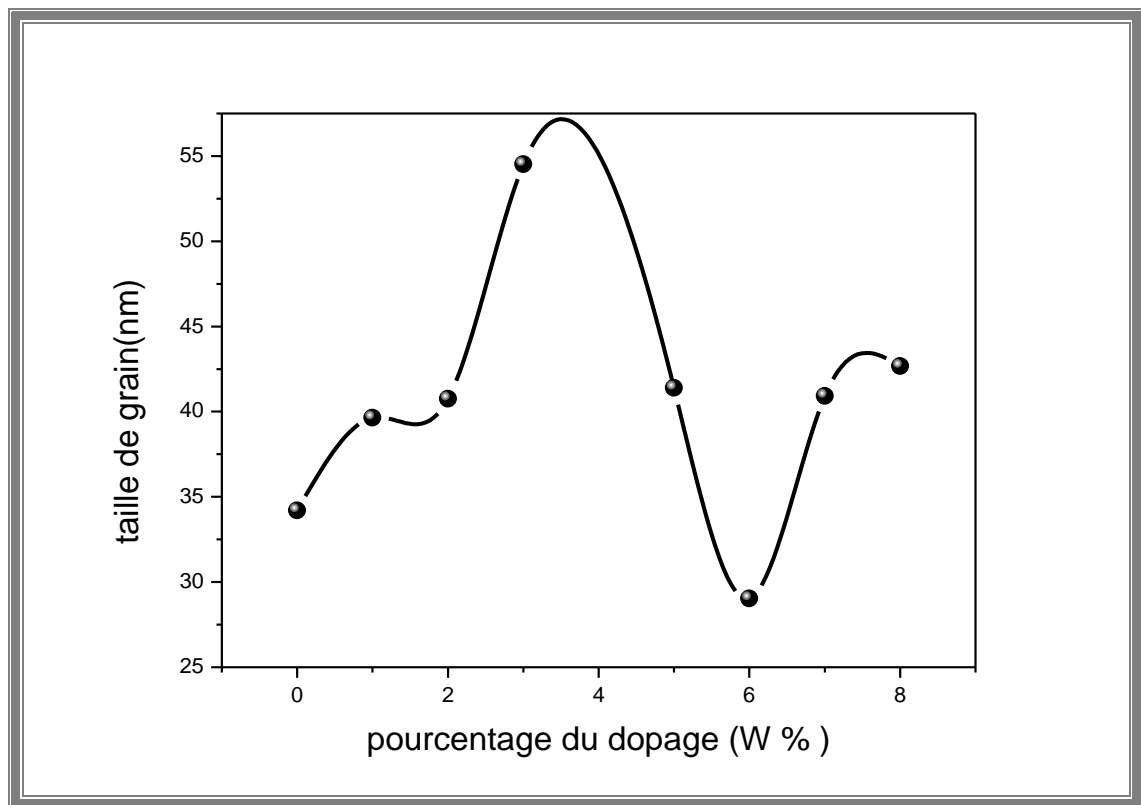
Avec  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$

Les différences dans les positions des pics, les valeurs de la distance (d) et les valeurs du constant (c), entre les résultats expérimentaux et la fiche ASTM de l'Oxyde de zinc (la référence), sont causés par les contraintes qui sont appliqués au cours de précipitation de ce matériau.

### III -2-1-2) Détermination de la taille de grain

Nous avons calculé la taille des grains, des diverses couches ZnO, à partir des spectres de diffraction DRX, en utilisant la relation de *Scherrer* (II-2).

Sur la (figure III-5) nous avons rapporté l'évolution de la taille de grain calculé à partir de pic relatif au plan (002), notons que ce pic est le plus intense pour les couches de ZnO.

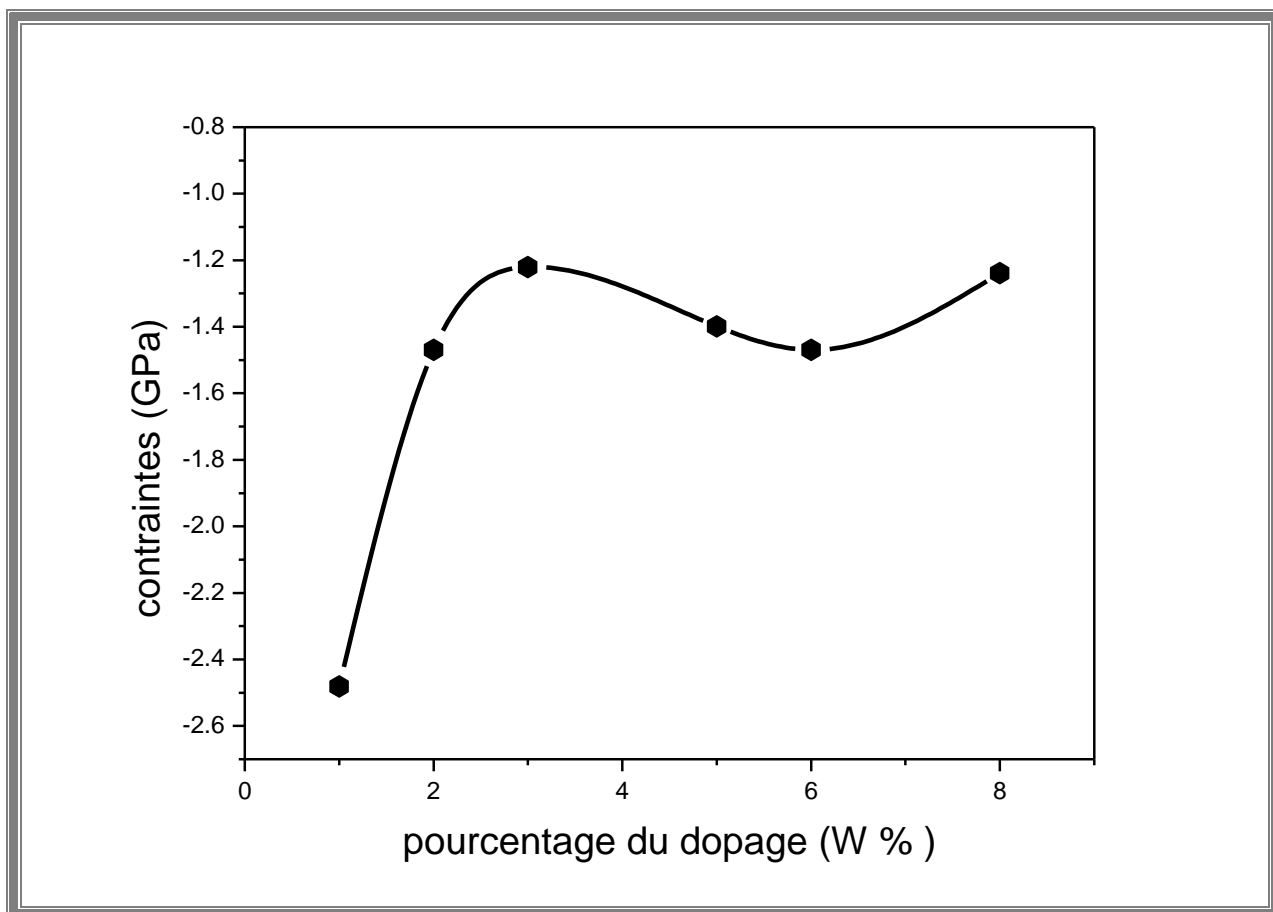


**Figure III-5- La variation de la taille des grains des couches de ZnO avec la concentration du dopage.**

On remarque une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du pourcentage de dopage jusqu'à la valeur 54.52 nm pour un pourcentage de 3%; après le pourcentage 3% une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du pourcentage de dopage jusqu'à la valeur 29.03 nm pour un pourcentage de 6%. Ensuite entre 6-8% une augmentation de la taille des grains (29.03-42.66 nm). Nous remarquons que les valeurs de la taille de grains évoluent entre 29.03 et 54.52 nm, ce qui est en bon accord avec d'autres études [35,36,45]. La dégradation de la qualité cristalline après la concentration 3% (réduction de la taille des grains) avec l'augmentation de la concentration du dopant est probablement causée par la multiplication des centres de nucléations quand le taux d'aluminium augmente.

**III -2-1-3)- Détermination des contraintes :**

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X, en exploitant le décalage de la position du pic (002). Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit différente à la position du pic de la référence de ZnO poudre indique la présence des contraintes interne dans le matériau élaboré. Les calculs ont été indiqués précédemment (chapitre II).

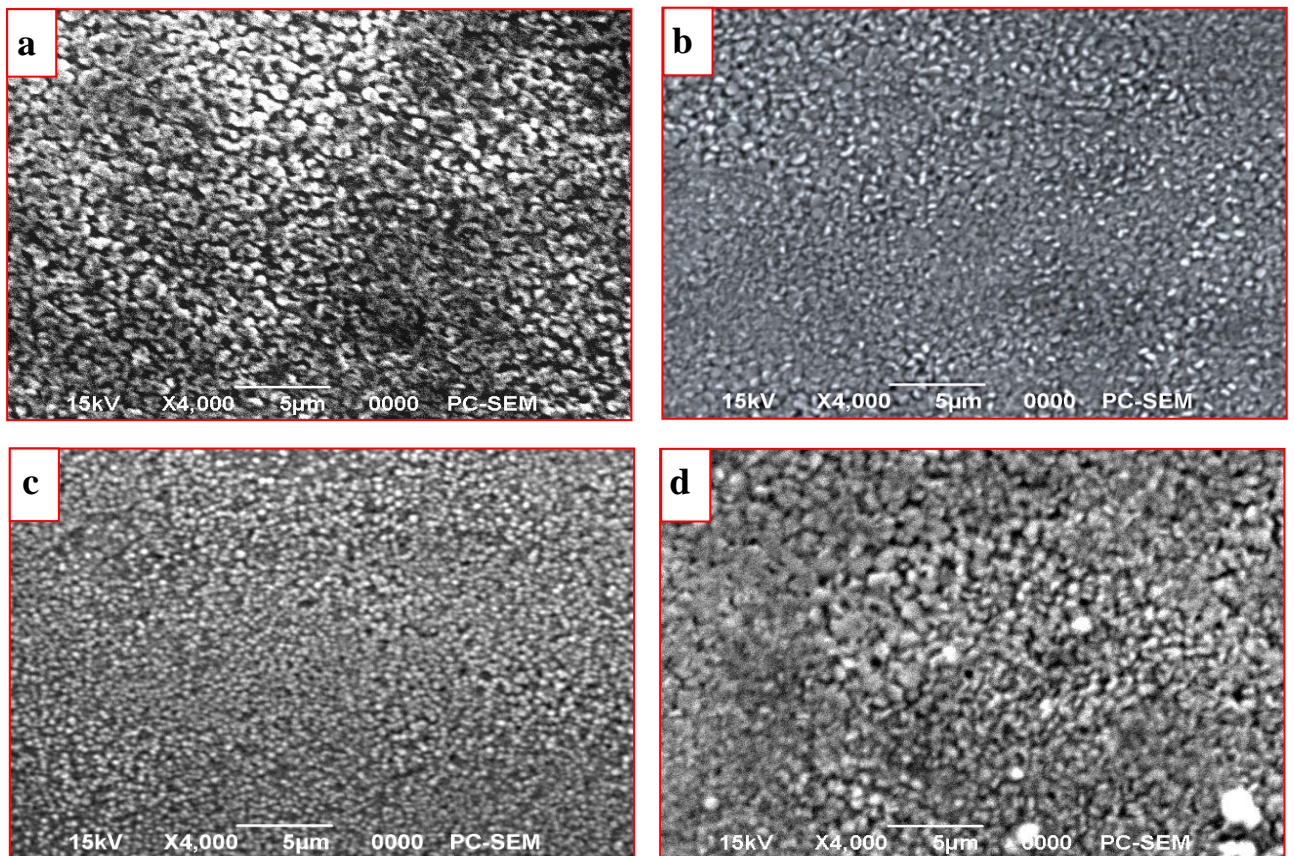


**Figure III-6- La variation des contraintes des couches de ZnO avec la concentration du dopage.**

Sur la figure (III-6) nous avons rapporté l'évolution des contraintes en fonction du pourcentage de dopant. On remarque que les contraintes ont une variation inverse à celle de la taille des grains, où autant qu'il y a une augmentation dans la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, il y aura une diminution dans les contraintes, et ça dû par la diminution des joints des grains.

**III -2-2)- Caractérisation microstructurale:**

Nous avons réalisé une étude microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement du dopant de ZnO. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans le (figures III-7).



**Figure III-7-Micrographies MEB de la surface de couche de ZnO (a) non dopé (b) dopé Al 2%(c) dopé Al 3%(d) dopé Al 4%**

Les observations au MEB ont montré une rugosité élevée de toutes les surfaces de ces couches de ZnO et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface. Les morphologies extérieures indiquent aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé.

### III -2-3)- Caractérisation électriques :

A l'aide de la méthode quatre points, on a pu mesurer la conductivité électrique de nos couches de ZnO dopé et non dopé. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-8.

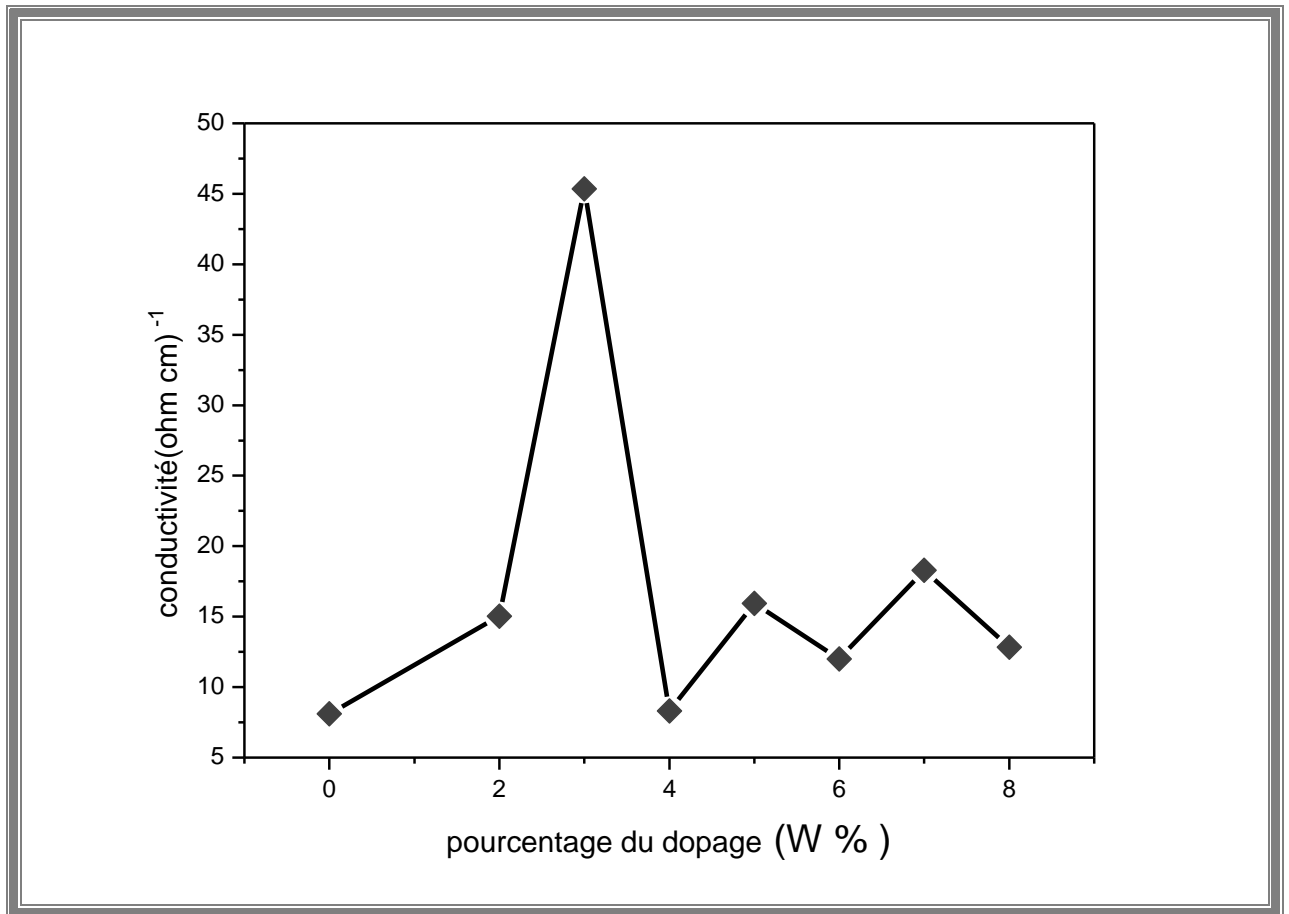


Figure III-8- La variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction du pourcentage de dopage.

On remarque d'après la figure III-8 une augmentation de la conductivité électrique des films ZnO:Al avec l'augmentation du dopage jusqu'à 3%, où elle passe de  $8.10 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour 0% à  $45.35 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour 3%; après 3% la conductivité de la couche diminue malgré l'augmentation du dopage jusqu'à la valeur  $8.30 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  pour le pourcentage 4%; après 4% la variation de la conductivité électrique devient relativement faible au tours de  $15 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

Dans un premier temps l'augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation du nombre des porteurs libres, donc les atomes d'aluminium dans le film sont électriquement actifs. Comme on peut corrélérer cette augmentation de la conductivité à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges qui est expliquée par l'augmentation de la taille des grains. Le facteur possible qui peut contribuer à la diminution de la conductivité électrique au delà de 3% est, d'une part, l'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium qui

forme des défauts neutres (la densité de défaut agit d'une façon considérable sur le mécanisme de transport des porteurs) et ces atomes ne contribuent pas par ses électrons libres à la conductivité, et d'autre part, la formation d'une phase intermédiaire diélectrique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Comme cette diminution peut être dû de la diminution dans la mobilité des porteurs de charge qui est provoquée par la diminution de la taille de grain qui provoque aussi l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints des grains.

### III -2-4)- Caractérisation optiques :

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Les caractérisations ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.

Sur les (figure III-9) sont regroupés les spectres de transmission des couches de ZnO:Al, dans la gamme des longueurs d'onde entre 300 à 900 nm. Il est clair que l'allure générale des spectres soit identique, où elle est composée de deux régions :

- Une région de forte absorption ( $T \approx 0\%$ ) pour tous les films. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 380$  nm) dans les films ZnO:Al. Cette absorption est due à la transition électronique (l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction).
- Une région de transparence appréciable située entre 380 et 800 nm, tous les spectres démontrent une moyenne transparence, la valeur de la transmission est de l'ordre de 60 % pour chaque film.



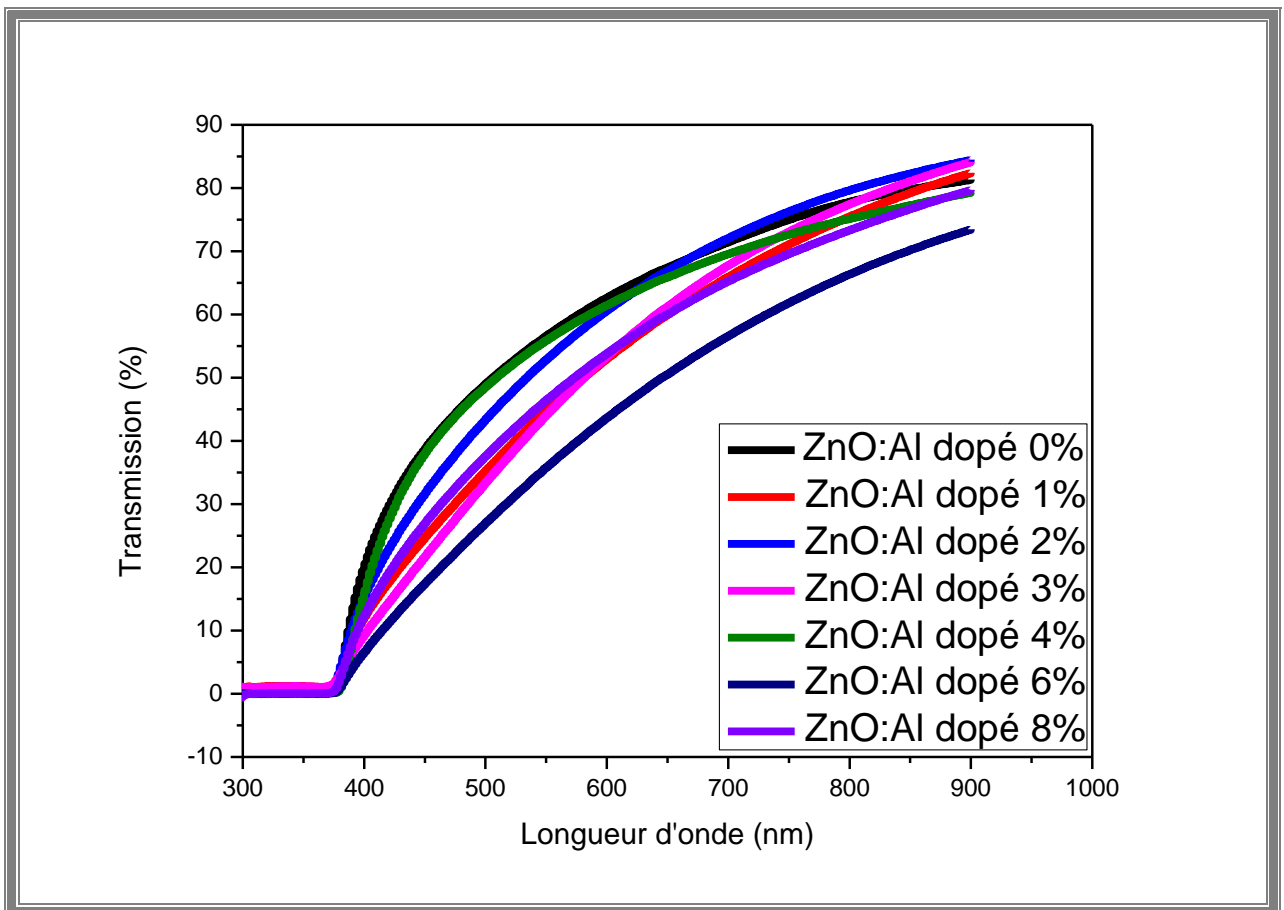


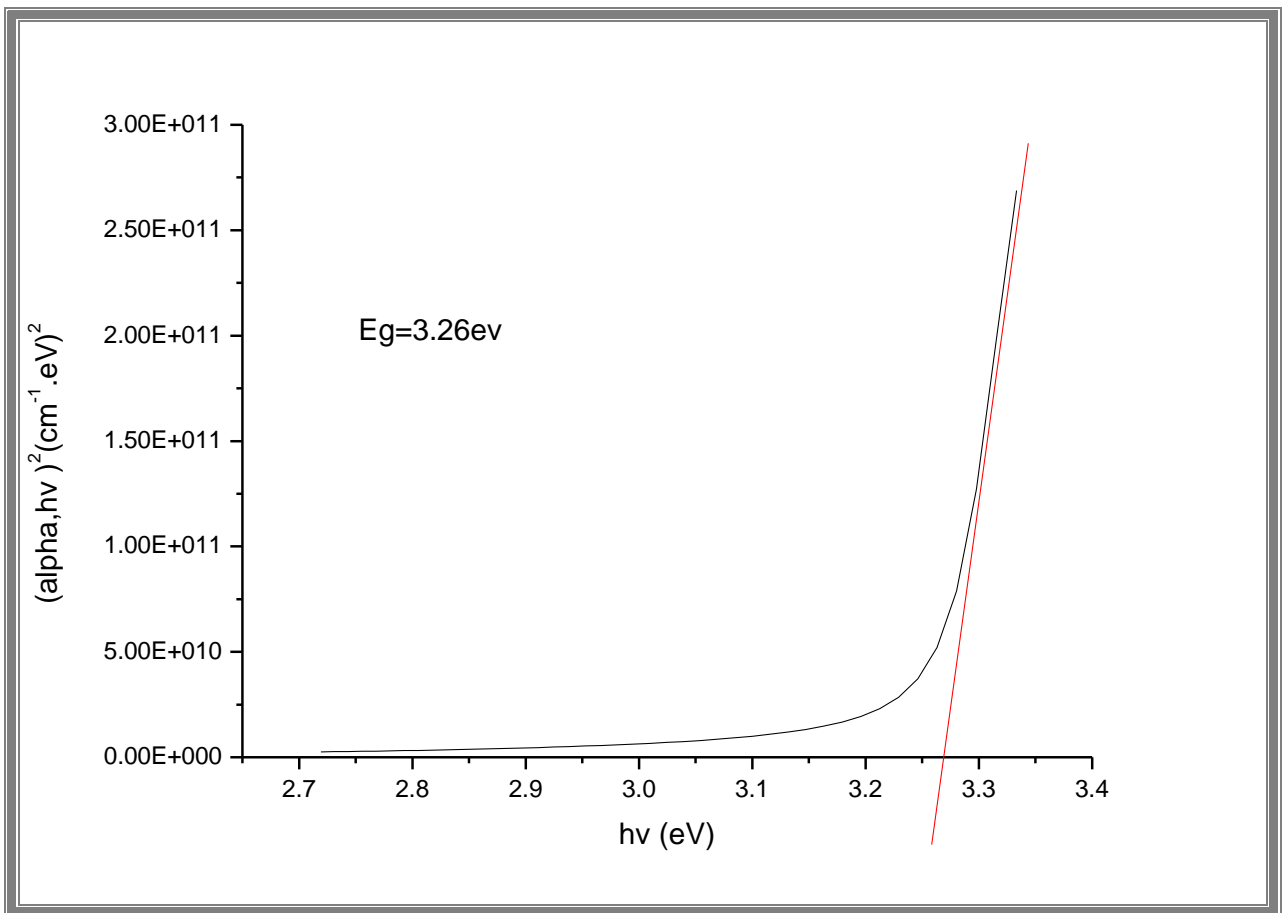
Figure III-9- Spectres de la transmittance des films de ZnO dopés et no dopés en fonction de la longueur d'onde.

#### ◆ Détermination du gap optique et l'énergie d'Urbach

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV-Visible, on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2}$$

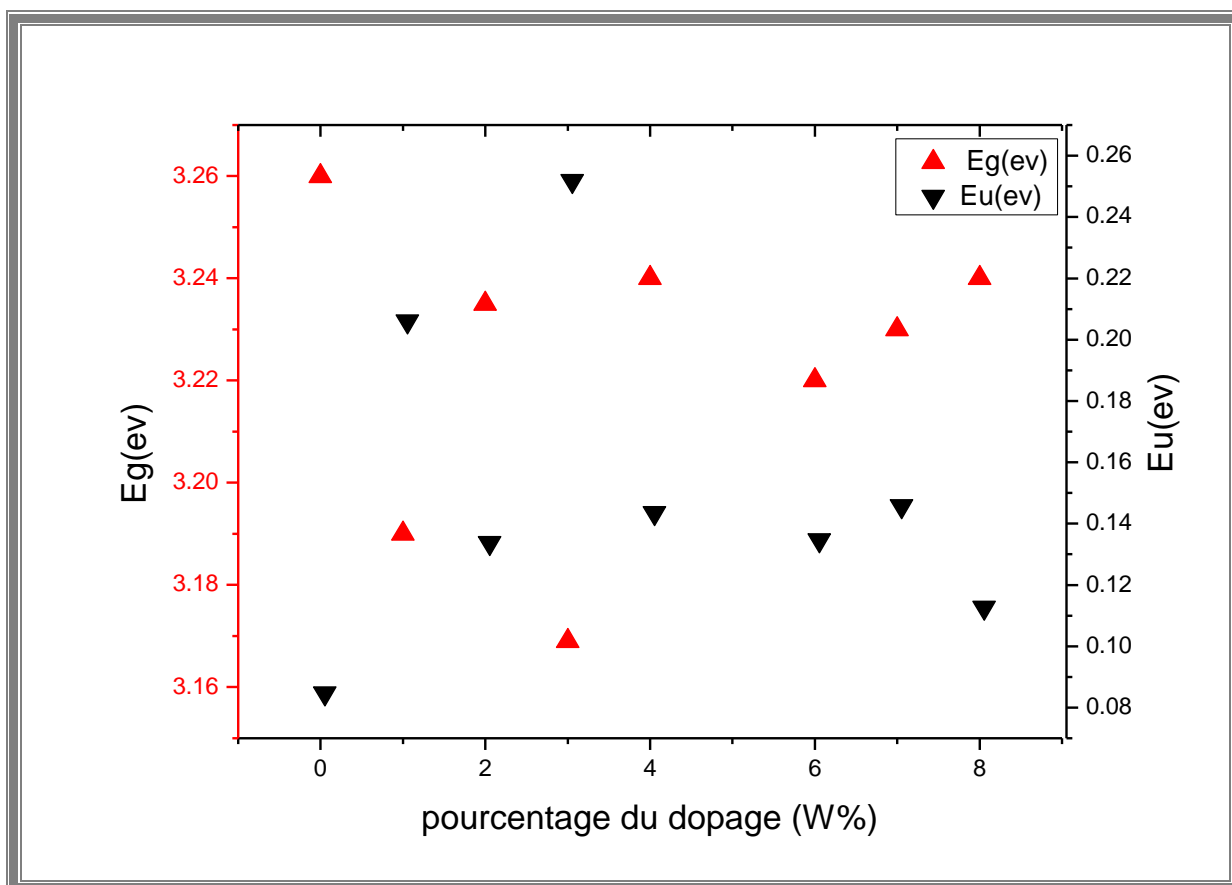
Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on continue la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , par exemple l'Echantillon ZnO non dope.



**Figure III-10- Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  pour une couche minces de ZnO.**

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau. Nous avons calculé le largeur de queue  $E_u$  dans les films dopés et non dopé on utilise la relation (II-8).

La figure (III.11) présente la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des couches de ZnO:Al en fonction du pourcentage de dopage. Les valeurs estimées (3.16 à 3.26 eV) et (0.0847 à 0.251 eV) du gap et du désordre, sont comparables à celle données par d'autres auteurs [17,48,49].



**Figure III-11- La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach de ZnO en fonction du pourcentage de dopage.**

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



# **Conclusion générale**



# Conclusion general

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude de couches minces d'oxyde de zinc dopée et non dopée. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, à partir d'une solution de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) en utilisant, la source de dopant le chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ). Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés physiques des couches minces réalisées. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) dopées et non dopées par différentes méthodes:

La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie et enfin la méthode des quatre pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches.

- L'étude structurale des films par DRX montre, qu'à partir des pics du spectre, que tous les films de  $ZnO$  non dopés et dopés obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré que la taille des grains et les contraintes varient dans l'intervalle [29.03 à 54.52 nm] et [-0.93 à -2.5 GPa] respectivement.
- Les propriétés optiques des couches minces de  $ZnO$  sont aussi influencées par le pourcentage de dopage, dans la gamme visible la transmission dans la moyenne est de l'ordre de 60 % pour chaque film. La largeur de la bande interdite déduite est autour de 3,2 eV et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [0.08 à 0.25 eV ], la variation des deux paramètres en fonction du pourcentage du dopant est en bon accord.

- Les images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de mettre en évidence la qualité des couches minces de ZnO préparées.
- Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO dopées et non dopées montrent que la conductivité varie avec l'augmentation de la concentration du dopant dans la solution. La valeur maximale (optimale) obtenue  $45.35 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  est pour le pourcentage de dopage 3%. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) et l'augmentation la taille de grain.

# Référence

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts & Métiers Paris Tech d'Angers, (2009).
- [2] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, Thin Solid Films 2000, 63, 366.
- [3] S.Rahmane, M.A.Djouadi, M.S.Aida, N.Brreau, B.Abdalla, N.Hadj Zoubir, Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties, Thin Solid Films 519 (2010) 5-10.
- [4] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, Phys. Status Solid 1995,148, 485.
- [5] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, Journal of Crystal Growth 221/1-4 (2000) 431.
- [6] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc
- [7] G .Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte solide Vitreux sous forme de Couches minces pour des Couches minces .
- [8] N. Attaf, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, (2003).
- [9] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).
- [10] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [11] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977)
- [12] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).
- [13] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11
- [14] Sarah Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, thèse de magister , université de Constantine (2010).
- [15] Adel Bouhdjar, L'effet de temps de dépositions sur les propriétés structurelles et optiques des couches minces d'Oxyde d'Indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) déposées par spray Ultrasonique, Université Mohammed Khaider " Biskra"(2012).
- [16] Kahina Lagha-Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ( 2011).
- [17] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra( 2008).
- [18] T.K. Subramanyam et al/ Crystal Reserch Technology, 35 (2000) 1193-1202

- [19] E. Fortunato, *Solar Energy & Solar cells*, 92 (2008) 1605-1610
- [20] G.M. Nam et al/ *Journal of Information Display*, 9 (2008) 8-11
- [21] M<sup>elle</sup> Boussoum Ouiza, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,( 2011)
- [22] Abdelkader Hafdallah, Etude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Thèse de magister, Université mentouri-constantine (2007).
- [23] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat(2003).
- [24] Fayssal Ynineb. Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO). Thèse de magister, Université de Constantine. 2010.
- [25] Abdellah moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. These de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004
- [26] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO, Thèse doctorat, Université d'Angers-Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [27] Chunming Jin, Growth and characterisation of ZnO and ZnO-based Alloys\_MgxZn1-XO and MnxZn1-XO, Thèse de doctorat, (2003).
- [28]Johan M. Carlsson, A First-Principles Study of Interface Systems: Electronic properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials. Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden.2002.
- [29] K. Sawadaa, Y. Shirotoria, K. Ozawaa, K. Edamotoa, M. Nakatake, *Applied Surface Science* 237 (2004) 343–347.
- [30] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [31] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [32] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li,and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [33] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [34] Mostaghfir et al. *Plasma Processes and Polymers* Volume 4, Issue S1, (2007) Pages S359 – S363.



- [35] Derbali Ammar, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), thèse de Magister, Université Mohammed Khaider " Biskra"(2010).
- [36] Bouaichi Fouad, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposée par spray pyrolyse Ultrasonique, Université Mohamed kheider-Biskra(2010)
- [37] Samira Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray. thèse de magister, université de Constantine (2010).
- [38]<http://cristallographie.free.fr?titre :diffraction des rayons X>.
- [39] <http://uatrs.cnrst.ma/parc%20d%27instrumentation/xrd-poudre1.htm>
- [40] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [41] Ben Djididi Hamza, Élaboration et caractérisation de couche mince d'oxyde d'étain, Master en physique, université Biskra, juin 2010.
- [42] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [43] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202, (2001).
- [44] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269 – 275, (2002).
- [45] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 438-445, (2003).
- [46] Ca. Matei Ghimbeu « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxides métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques » thèse docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz ,19 Novembre 2007
- [47] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [48] M.A. Martinez, J.J. Herrero, M.J. Gutierrez, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 31 (1994) 489.
- [49] S. Rahmane , M.A. Djouadi , M.S. Aida , N. Barreau , B. Abdallah , N. Hadj Zoubir. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. 519 (2010) 5–10.

## ملخص

قمنا في ه ذا العمل بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة بالألمنيوم وغير المطعمة، حيث إستعملنا كلوريد الزنك ( $ZnCl_2$ ) كمصدر للزنك و كلوريد الألمنيوم ( $AlCl_3$ ) كمصدر للتطعيم وقد استخدمنا من أجل ذلك جهاز الرش البيروليزي والمعتمد علي الرش بالهواء المضغوط (البنوماتيكي) .

والهدف من هذا العمل تحسين الناقلية الكهربائية لهذه الطبقات , نغير في تركيز الألمنيوم من 1 % إلى 8 % مع تثبيت باقي الوسائط مثل : درجة الحرارة (  $400\text{ }^\circ\text{C}$  )، تركيز المحلول المرسب (  $0.1\text{M/l}$  ) وزمن التوضع (7min).

من أجل معرفة التركيز الأفضل لتطعيم الشرائح الرقيقة المحضرة بهذا الجهاز قمنا بدراسة الخصائص البنيوية باستعمال إنعراج الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح ، الضوئية باستعمال مطيافية (uv-vis) والكهربائية باستعمال تقنية أربع نقاط (quatre points).

هذه الدراسة بينت أن العينة المطعمة بنسبة تطعيم 3% تعطي أكبر ناقلية  $45.35\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$ .

## Résumé

Dans ce travail en dépose des couches minces d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) dopées et non dopées , en utilisant chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) comme un source de  $ZnO$  et la source de dopant le chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ), nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique.

L'objectif principale de notre travail est d'améliorer les propriétés électriques de l'oxyde de zinc intrinsèque en le dopant par l'aluminium, où on a varié la concentration du dopant (1-8%) tout en fixons les autres paramètres tel que: la température de substrat à ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ), la concentration de la solution ( $0.1\text{ mole/l}$ ), et le temps de dépôt (7 min).

Pour déterminer la concentration optimale du dopant, on a utilisé la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage pour les caractérisations structurales, la spectroscopie UV-Visible pour les caractérisations optiques et la technique de quatre points pour les caractérisations électriques.

Cette étude a montrer que la concentration 3 % donne la gronde valeur de conductivité électrique  $45.35\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$ .