



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

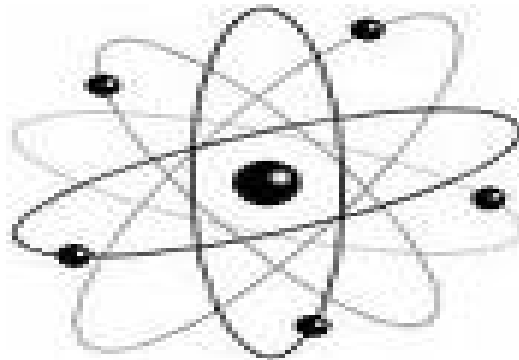


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique énergétique et énergie renouvelable



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**L'effet du taux de dopage par le titane sur
les propriétés des couches minces de ZnO
élaborées par spray pneumatique**

Présenté par:

ghedjemis Samra

Devant le Jury Composé par :

CHALA Abdelouahad

RAHMANE Saâd

ATTAF Abdallah

Professeur

Professeur

Professeur

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire

2017-2018





Remerciement

Nous exprimons tout d'abord, nos profonds remerciements et louanges à ALLAH, le miséricordieux, le tout puissant et le plus clément qui nous aide et nous donne le courage de tout faire

Nous voudrions tout d'abord remercier notre directeur de mémoire, monsieur le professeur SAAD RAHMENE. Nous le remercions de nous avoir orienté vers ce sujet pour sa réalisation comme mémoire de fin d'étude, il a pris le temps nécessaire pour nous éveiller à la recherche, montrant constamment une très grande rigueur et précision durant une année. Il a été toujours disponible, toujours de bonne humeur, il n'a cessé de nous soutenir et de nous encourager dans tous les moments. Un très grand merci pour lui avec toute notre reconnaissance.

Nos remerciements vont ensuite à CHALA ABDELOUAHAD qui a accepté d'être président de jury de notre mémoire. Nos remerciements également à ATTAF ABDALLH qui a aussi accepté d'être examinateur de ce modeste travail.

Nous tenons tous particulièrement à remercier la demoiselle HAFIDA ATTOUCHE, nos remerciements s'adressent aussi à tous nos collègues de physique avec lesquels nous avons partagé ces années.

Et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à ma chère maman,
qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude
pour leur amour, encouragement et soutien
tout au long de mes études, que dieu la bénisse.*

A mes chères sœurs surtout à ma sœur Fatiha.

A tous mes collègues de promotion.

A tous ceux que j'aime et m'aiment.

Ghedjemis Samra

Table des matières

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	III
Introduction générale.....	2
Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO	
I.1.Introduction	5
I.2.Couches minces.....	5
I.3.Les oxydes transparents conducteurs (OTCs)	5
I.3.1.Définition	5
I.3.2.Critères de choix d'un OTC.....	6
I.3.3. Les propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTCs)	7
I.3.3.1.Propriétés électriques des OTC.....	7
I.3.3.2.Propriétés optiques.....	9
I.4.L'oxyde de zinc.....	11
I.4.1.Propriétés cristallographiques	12
I.4.1.1.Structure cristalline de ZnO	12
I.4.1.2.Structure électronique des bandes.....	13
I.4.2.Propriétés électriques	14
I.4.3.Propriétés optiques et luminescence.....	15
I.4.4.Propriétés chimiques et catalytiques.....	16
I.4.5.Effet piézoélectrique de ZnO.....	17
I.4.6.Les propriétés mécaniques.....	17
I.4.7.Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO.....	18
I.5.L'intérêts des couches minces de ZnO.....	18
I.6.Dopage en semi-conducteur	19
I.6.1.Conduction dans les semi-conducteurs	19
I.6.2.Les dopants du ZnO.....	21
I.6.2.1.Dopage n du ZnO.....	21

I.6.2.2.Dopage p du ZnO	21
I.7.Application des couches minces de ZnO.....	22
I.7.1.Cellules photovoltaïques.....	22
I.7.2.Capteur piézoélectrique.....	23
I.7.3.Capteur de gaz.....	24

chapitreII: Techniques de dépôts et de caractérisation des couches minces

II.1.Introduction.....	26
II.2.Méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO.....	26
II.2.1.Dépôts physiques en phase vapeur(PVD).....	26
II.2.1.1.La pulvérisation cathodique.....	27
II.2.1.2.Ablation laser	28
II.2.1.3.L'évaporation sous vide	28
II.2.2.Dépôts chimiques en phase vapeur CVD.....	30
II.2.2.1.Sol-Gel.....	30
II.2.3.Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive ou spray.....	31
II.2.3.1.Principe général du procédé spray.....	32
II.2.3.2.Modes d'atomisation.....	33
II.2.3.2.1.Spray ultrasonique.....	33
II.2.3.2.2.Spray électrostatique.....	34
II.2.3.2.3.Spray pneumatique.....	34
II.2.3.2.4.Processus du dépôt par spray	34
II.2.3.2.4.1.Génération de l'aérosol.....	34
II.2.3.2.4.2.Transport de l'aérosol	35
II.2.3.2.4.3. Décomposition chimique.....	35
II.3.Techniques de caractérisation des couches minces.....	37
II.3.1.Diffraction des rayons X	37
II.3.1.1.définition	38
II.3.1.2.Principe de mesure de diffraction de rayon X.....	38
II.3.1.3.Loi de Bragg	38

II.3.1.4.Détermination de la taille des grains et les contraintes.....	40
II.3.1.4.1.Détermination de la taille des grains	40
II.3.1.4.2.Les contraintes	41
II.3.2.La microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
II.3.2.1.Le principe	42
II.3.3.La spectroscopie (UV-VISIBLE)	43
II.3.3.1.Gap optique	44
II.3.3.2.Désordre (l'énergie d'Urbach)	45
II.3.3.3.L'indice de réfraction.....	47
II.3.4.Méthode de quatre points	47

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1.Introduction.....	49
III.2.Procédure expérimentale.....	49
III.2.1.Montage expérimental utilisé.....	49
III.2.2.Préparation des substrats	50
III.2.2.1.Nettoyage des substrats	50
III.2.3.Préparation des solutions	50
III.2.4.Conditions expérimentales.....	51
III.2.5.Etapes d'élaboration des films de ZnO :Ti.....	52
III.2.6.Génération de gouttelettes	54
III.2.7. Réaction chimique sur le substrat	54
III.3. Résultats expérimentaux.....	55
III.3.1.L'adhérence	55
III.3.2.L'épaisseurs des films et la vitesse de croissance.....	55
III.3.3.Propriétés structurales	57
III.3.3.1.Détermination des distances inter réticulaires.....	58
III.3.3.2. Détermination la taille de grain et les contraintes.....	59
III.3.4.Caractérisation microstructurale.....	61
III.3.5.Caractérisations par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS)	61

III.3.6.Propriétés optiques.....	62
III.3.6.1.L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach	64
III.3.7.Propriétés électriques.....	66
Conclusion.....	69
Références.....	71

Introduction générale

Introduction générale

Les TCO sont des matériaux oxydes transparents conducteurs, employés comme substrats dans de nombreuses applications : cellules solaires en couches minces (organiques inorganiques), LCD, écrans plats, dispositifs électro-chromes, vitrages bâtiments, etc. C'est pour ça ils sont très considérables dans le domaine de recherche technologique.

Nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base à cause de ces propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques, en plus il est relativement facile à déposer et peu couteux.

L'objectif de ce travail de mémoire est de métriser la synthèse des films d'oxyde de zinc par la technique spray pneumatique et d'étudier l'effet de la concentration de dopage par le titane sur les propriétés structurales, optiques et électriques, dans le but d'améliorer les propriétés de nos films.

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

Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (OTC) et particulièrement sur les couches minces de ZnO (propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications.

Le deuxième chapitre expose, en premier lieu, quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxyde de zinc, et en particulier la technique de synthèse "spray". Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail tel que: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie UV-Visible et la technique quatre pointes.

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.

A la fin de ce mémoire, nous présenterons une conclusion générale qui englobera les principaux résultats obtenus où nous envisagerons des perspectives à ce modeste travail.

Chapitre I
Généralités sur les couches minces
de ZnO

I.1.Introduction

Dans ce premier chapitre, nous donnons un rappel sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), une description de matériau étudié qui est l'oxyde de zinc (ZnO) dans son aspect fondamental, à savoir les propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Puis nous présentons, les intérêts des couches minces de ZnO et leur dopage en semi-conducteurs. Enfin, quelques applications d'oxyde de zinc sous forme de couches minces.

I.2.Couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

- conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple , pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- Economique : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologiques [1].

I.3.Les oxydes transparents conducteurs (OTCs)

I.3.1.Définition

L'Oxyde Transparent Conducteur (Transparent Conductive Oxides : TCO) est un matériau défini par une forte conductivité électrique d'environ $10^3(\Omega\text{cm})^{-1}$ [2], combiné avec une forte transparence optique dans le visible et proche infrarouge. La recherche a montré que, ses deux caractéristiques sont fortement liées à l'épaisseur et la surface de la couche déposée [3].

Historiquement, la première coexistence de la double propriété de conductivité électrique et transparence a été observée en premier lieu par K. Badeaker en 1907 [4] sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO, après cette première observation la recherche

devient vraiment intensive à partir des années 80. Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs dégénérés de type n à grand gap (3.4 eV), peuvent être symbolisés par MO avec **M** un atome de métal et **O** un atome d'oxygène. Ces dernières années quelques OTC dopés p sont étudiés (CuAlO_2) [5,6].

En principe les porteurs libres dans les OTCs sont des donneurs natifs en particulier les atomes de métal en position interstitielle et/ou des sites d'oxygène vacants, et leurs concentration peut varier entre 10^{19} à 10^{21}cm^{-3} [7]. D'une manière générale les TCO présentent des propriétés instables dans le domaine des hautes températures, ceci peut être évité en utilisant des OTCs dopés tels que : $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ZnO:Al , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInOx , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, etc. Grâce à la grande disponibilité de sa matière première et sa non toxicité, de zinc occupe actuellement une place de choix parmi les oxydes prometteurs pour se substituer aux oxydes transparents conducteurs [8].

I.3.2. Critères de choix d'un OTC

Pratiquement plusieurs critères influencent le choix d'un OTC, tels que la méthode de dépôt, la non toxicité, la dureté des couches, l'adhérence, l'épaisseur, la température de dépôt, et le coût de fabrication. Pour une application photovoltaïque, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ainsi que celui qui présente un bon facteur de mérite. Pour comparer les OTCs, Haacke [9] en 1976 a défini un rapport entre la transmittance (T) et la résistance surfacique (R_s), appelé facteur de mérite (F) s'exprimant en Ω^{-1} , donné par la relation :

$$\mathbf{F = T / R_s} \quad \mathbf{(I.1)}$$

$$\mathbf{R_s = \rho / d} \quad \mathbf{(I.2)}$$

Où ρ : résistivité.

d : épaisseur.

I.3.3. Les propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTCs)

I.3.3.1. Propriétés électriques des OTCs

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 [10].

❖ La largeur de la bande interdite des OTCs

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I.1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts [11].

Tableau I.1 : Largeur des bandes interdites de quelques OTCs.

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

❖ La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

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

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{I.3})$$

σ : Conductivité électriques.

n : Densité de porteurs de charges.

μ : Mobilité des porteurs de charges.

q : Charge électrique élémentaire de l'électron.

L'inverse de la conductivité est la résistivité ρ .

❖ La résistance surfacique : R_s (Ω)

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 ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde.

$$R_s = \rho/d$$

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

✓ Les OTCs 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 [12] des niveaux qui s'ionisent. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

✓ Le dopage des OTCs

✚ 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. l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium(Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In) [11].

✚ Dopage type p

Les TCOs à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCOs de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur

certaines 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 [11].

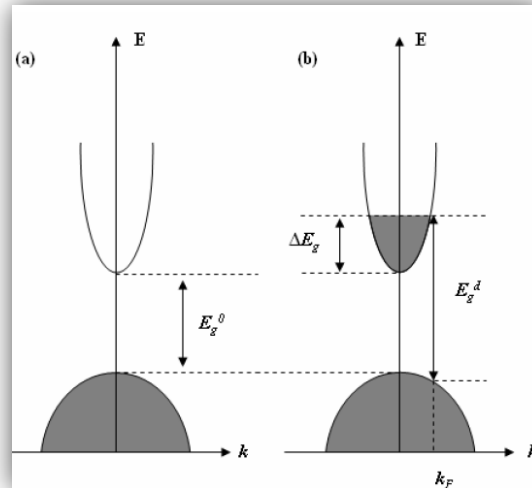


Figure I.1: Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé (Les parties grisées représentent les états occupés).

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.3.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques principales d'un matériau sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

➤ Facteur de transmission

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Φ_T) et l'intensité de la lumière incidente à la surface (Φ_0) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \text{ et } T_{\%} = 100.T \quad (\text{I.4})$$

✓ **Facteur de réflexion**

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (ϕ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \text{ et } R_{\%} = 100 .R \quad (\text{I.5})$$

✓ **Facteur d'absorption**

L'absorbance optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ_A) et l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0).

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \text{ et } A_{\%} = 100.A \quad (\text{I.6})$$

La conservation de flux est donnée par la relation suivante :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (\text{I.7})$$

En divisant la relation par ϕ_0 , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad (\text{I.8})$$

✓ **Coefficient d'absorption**

Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation de Berr-Lambert :

$$T = (1-R).e^{-\alpha d} \quad (\text{I.9})$$

Où :

T : Coefficient de transmission.

R : Coefficient de réflexion.

d : Epaisseur du film considéré.

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

✓ Coefficient d'extinction k

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant un milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde.

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (\text{I.10})$$

I.4. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTCs). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines. Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif.

Il se présente sous forme de minéral [13]. C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient (sa couleur rouge par exemple, est dû à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent) et en fonction de son écart à la stœchiométrie

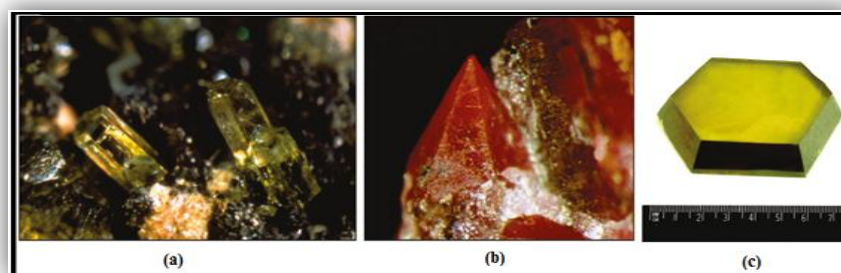


Figure I.2 : ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermale (c) [14].

I.4.1. Propriétés cristallographiques

I.4.1.1. Structure cristalline de ZnO

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

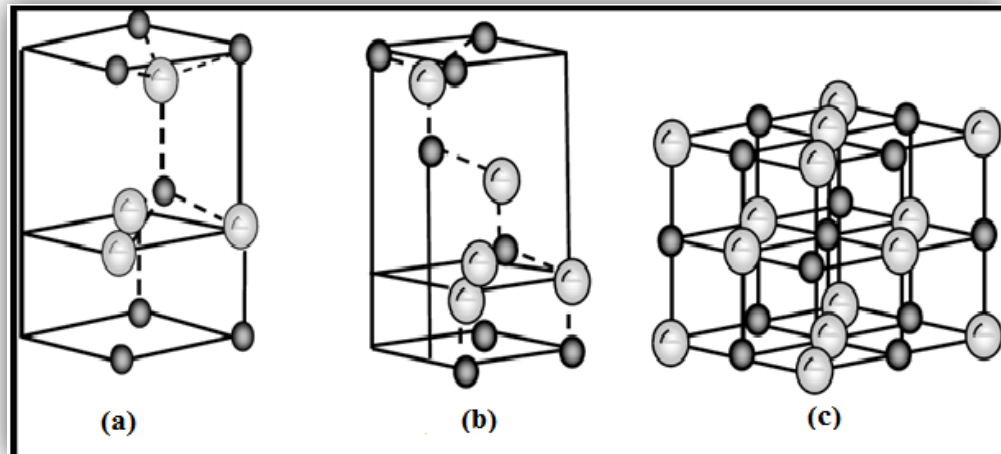


Figure I.3 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite, (b) zinc blende, (c). rocksalt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène [15].

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 10Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [10].

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3.24982 \text{ \AA}$ et $c = 5.20661 \text{ \AA}$ dans la structure de type Wurtzite de groupe d'espace P63mc, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, où les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions : Zn: $0, 0, 0$; $1/3, 2/3, 1/2$; O: $0, 0, \mu$; $1/3, 2/3, \mu + 1/2$ avec $\mu = 0,375$.

La façon la plus simple de voir la cellule unitaire est de regarder le tétraèdre, représentée sur la Fig.I.4, 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 [16].

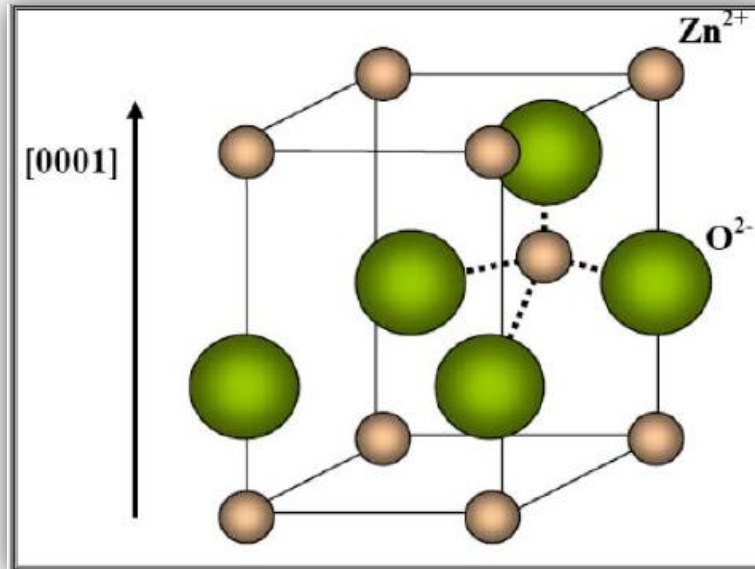
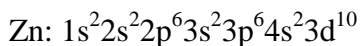
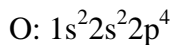


Figure I.4 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc [10].

I.4.1.2. 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 FigI.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes, résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que 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 [17].

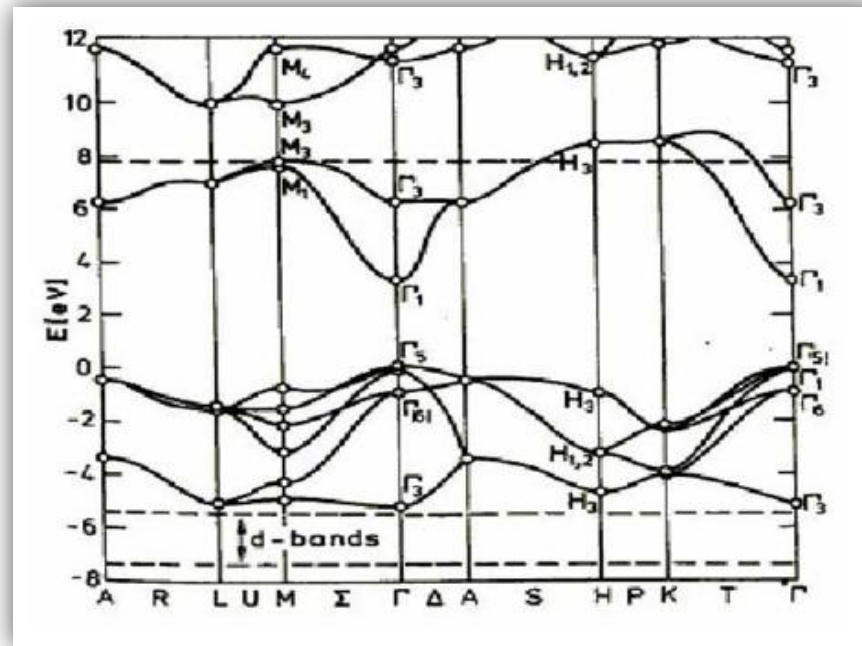


Figure I.5 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [18].

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 [15].

I.4.2. Propriétés électriques

Du point de vue de la micro-électronique, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, qui a des propriétés électriques très intéressantes. Les travaux de recherche [19] expliquent la grande conductivité des couches de ZnO purs qui allant de 10^{-4} à $10^5 \Omega \text{ cm}$ par la forte concentration en porteurs libres (électrons) d'environ de 10^{18} m^{-3} , traduit en des lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [20]. Ceci peut être

attribué à la déviation à la stœchiométrie ou à la présence des défauts dans la structure. Les auteurs M. D. McCluskey et al et K. Vanheusden et al montrent que les lacunes d'oxygène et de zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [21]. De plus, d'autres travaux avancent que la présence des électrons libres peut être due à l'hydrogène interstitiel comme un défaut donneur peu profond [22]. En fait, les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration, qui sont généralement déterminées par la technique d'effet Hall. Le tableau suivant regroupe la résistivité et la concentration des électrons libre des couches ZnO en fonction de la méthode et les conditions de dépôt.

Tableau I.2 : Propriétés électriques du ZnO.

Méthode de Dépôt	Température du substrat (°C)	Type	ρ ($\Omega.cm$)	$n(cm^{-3})$	Réf
Spray	500	N	1.62×10^{-1}	6.8×10^{15}	[23]
	450	N	6.00×10^4		[24]
	350	N	2.70×10^3		[25]
CVD	500	N	3.07×10^{-3}	7.41×10^{20}	[26]
	320	N	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	[27]
	140	N	7.31×10^{-4}		[28]
PLD	400	P	3	1.6×10^{17}	[29]

D'après ce tableau les propriétés électriques de ZnO sous forme de couches minces dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration. De plus, la technique Spray a montré qu'elle est susceptible de donner des films de ZnO avec des propriétés électriques comparables à celles obtenues en utilisant des méthodes plus sophistiquées (CVD).

I.4.3. 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 [30]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son

coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [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 OTC (transparent conductive oxide (TCO)). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. 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 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. 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 [17].

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 [17].

I.4.4. Propriétés chimiques et catalytiques

Grâce à ses propriétés surfaciques sous forme de couche mince, l'oxyde de zinc possède des propriétés très intéressantes pour des applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet les propriétés électriques de ce matériau varient en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [16]. L'aptitude d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, du dopage du semi-conducteur (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc.). L'oxyde de Zinc a également les propriétés catalytiques,

notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Il peut être utilisé comme capteur chimique des gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [32].

I.4.5. Effet piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques [33].

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique.

I.4.6. Les propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un

important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique.

I.4.7. Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS). En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion à insérer).

Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO - type n au ferromagnétisme pour ZnO - type p [34].

I.5. L'intérêts des couches minces de ZnO

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- ✓ Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques [35]. De plus, ils sont utilisés dans les varistances et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [36].
- ✓ Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à

l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm) un photo courant est généré.

- ✓ En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression.
- ✓ Leurs propriétés chimiques leur confère la particularité de détection de gaz, nous citons l'exemple du gaz de méthane qui est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO₂. C'est pourquoi des recherches récentes sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al ont démontré que le ZnO en couche mince est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste [1].

I.6. Dopage en semi-conducteur

I.6.1. Conduction dans les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [37].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

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

On a toujours la loi d'action de masse: $p.n=ni^2$

- ✓ le dopage de **type N**, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés.
- ✓ le dopage de **type P**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Atomes donneurs et accepteurs

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

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

L'atome inséré est dit **donneur** (d'électron). C'est un dopage **N**.

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

Si l'énergie d'ionisation ΔE est inférieure à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante.

I.6.2. Les dopants du ZnO

I.6.2.1. Dopage n du ZnO

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène).

Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels qu'Al [38], Ga [39], In [40] ...etc. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO.

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

I.6.2.2. Dopage p du ZnO

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les OTC tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n [41], depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de OTC de type p grâce à différents dopages. L'avènement de OTC de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des OTC à structure delafossite comme CuAlO₂.

I.7.Applications des couches minces de ZnO

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

I.7.1.Cellules photovoltaïques

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu.

Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [40,42] comme le montre l'exemple suivant d'une photopile à base de CIGS [Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium] (Fig I.6).

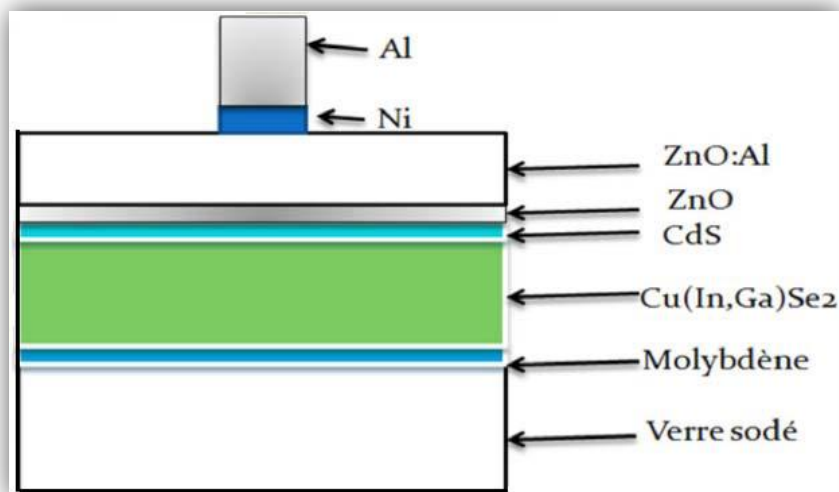


Figure I.6 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.

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

I.7.2. Capteur piézoélectrique

L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa structure cristallographique non centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes. Ceci dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche. De plus, l'application d'un champ électrique externe au matériau provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont de bons candidats pour la fabrication des différents dispositifs électroniques (redresseurs, filtres, résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images). De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [40,42]. Le schéma de la fig I.7 montre un exemple de résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) réalisé à partir d'un film mince de ZnO, est composé de deux électrodes interdigitées déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est engendrée à la surface de la couche de ZnO en raison de l'application de la différence de potentiel aux électrodes.

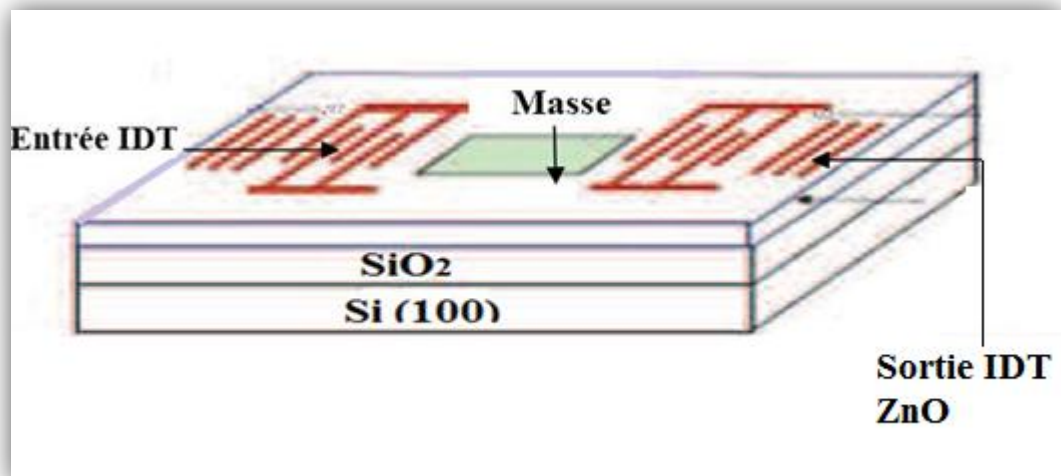


Figure I.7: Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [42].

I.7.3. Capteur de gaz

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leurs composition, de leurs morphologie ou de leurs état de surface.

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [42].

Chapitre II
Techniques de dépôts et de
caractérisation des couches minces

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons quelques méthodes de dépôt de couches minces selon la voie physique et chimique et nous présentons aussi quelques méthodes de caractérisation de couches minces comme (diffraction de rayon x, spectroscopie UV-Visible-NIR, microscopie électronique à balayage et quatre points).

II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles :

- Méthodes d'élaboration par voie chimique CVD
- Méthodes d'élaboration par voie physique PVD

Parmi les méthodes chimiques, nous citerons : le dépôt chimique en phase vapeur CVD [1], le procédé Sol-Gel et la technique pulvérisation chimique réactive (spray).

Pour ce qui est des méthodes physiques, les plus connues sont : l'évaporation sous vide [43], la pulvérisation [1] et l'ablation laser [44]. Nous allons présenter dans ce qui suit toutes les familles de dépôt des couches minces.

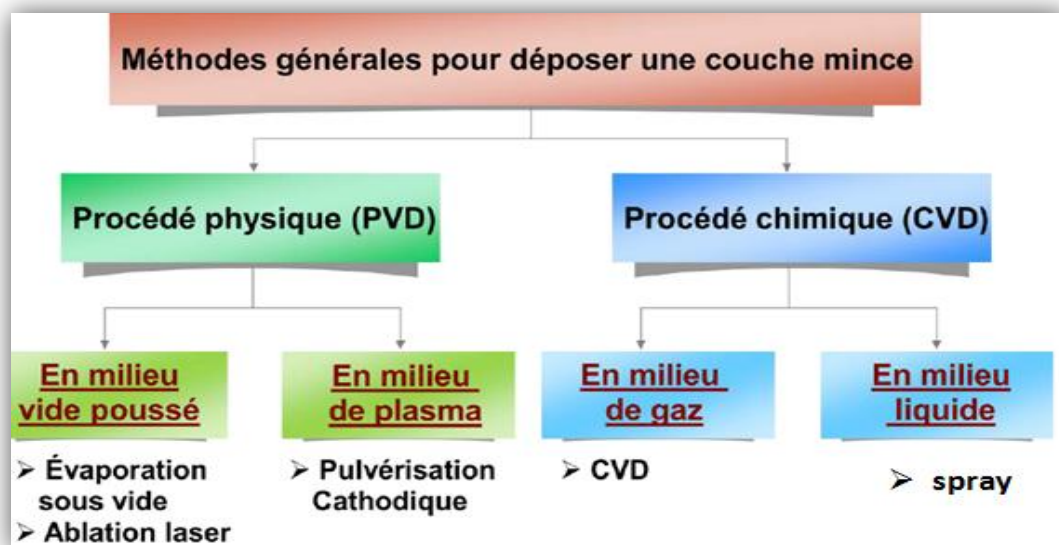


Figure II.1 : Les différentes techniques de dépôts de ZnO [1].

II.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

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

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

II.2.1.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique fut la première technique commercialisée, il y a plus d'une cinquantaine d'années. C'est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, permet de déposer tous les types de matériaux (simples ou composés, réfractaires ou non, alliés ou non, conducteurs ou diélectriques) qui acceptent une mise sous vide.

Dans cette méthode (Fig II.2), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [45]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [45].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

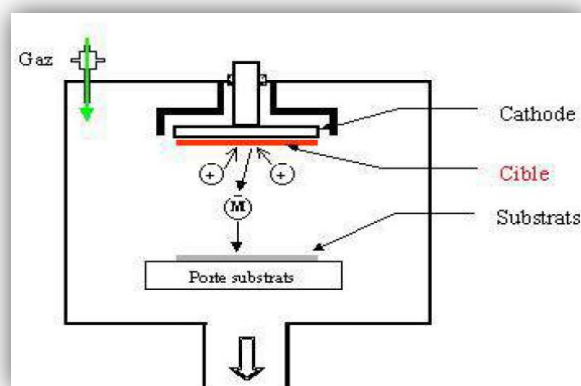


Figure II.2 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [1].

II.2.1.2. Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [46]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [47].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

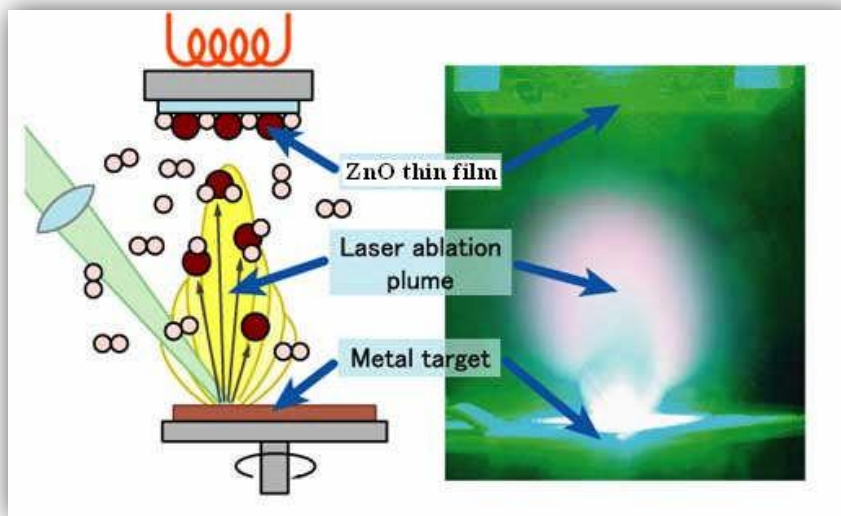


Figure II.3 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

II.2.1.3. L'évaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique (Fig II.4). Dans le but d'augmenter la vitesse du dépôt de film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [45]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu

adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [48]. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [1] :

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée parce qu'il développe ainsi des matériaux très pur et comme beaucoup plus pur que la pression est basse, ce qui est le cas pour le processus de l'épithaxie par jet moléculaire [49]. Toute fois, il n'est pas convenable pour la fabrication de films hors de l'équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce processus est aussi bien adapté à l'évolution des couches ZnO. En effet différents films minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [45].

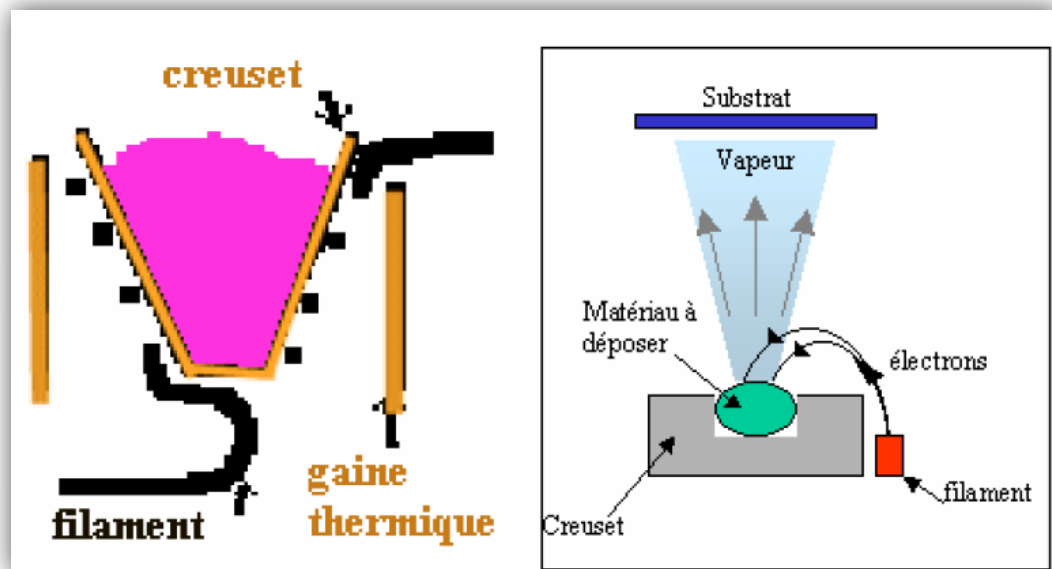


Figure II.4 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

II.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur CVD

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique [50].
- MOCVD (MO de Metal-Organic précurseur) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs [50].
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnetron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD [50].
- ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [50].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [47].

II.2.2.1. Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (al oxydés, acétates,...). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (fig II.5). Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince

liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

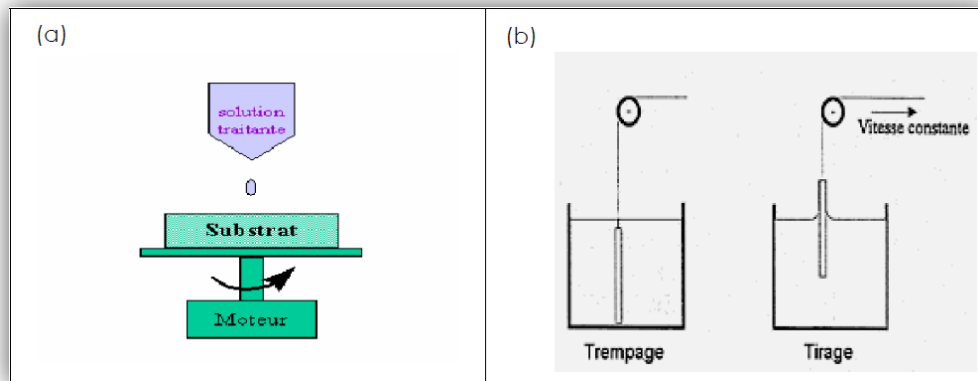


Figure II.5 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excé de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour le dip-coating.

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films de ZnO intrinsèque ou dopé en utilisant des solvants tels que methoxyethanol ou éthanol / propanol [51].

Cette technique présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite pas d'équipement lourd comme il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants du film (Zn, O, Al,...) par le biais du dosage des précurseurs. En contrepartie la stœchiométrie finale de la couche est assez délicate à obtenir. Le principal inconvénient de cette technique est l'épaisseur faible de dépôt qui est de l'ordre (50 nm) après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectué afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelure car les premiers couches déposées subissent tout les recuits successif d'évaporation contrôler l'orientation cristallographique.

II.2.3. Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive ou spray

La méthode de pulvérisation chimique réactive dit "spray" elle a été connue depuis le

16^{ème} siècle [52]. Actuellement cette technique est employée pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques (TiO_2 , MgO , SnO_2), en vue d'applications dans différents domaines [53,54].

II.2.3.1.Principe général du procédé spray

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots :

"**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation."**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

La méthode spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [55].

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition) [56]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [4], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50Torr [57].

Généralement l'épaisseur de la couche déposée par cette méthode dépend de la concentration du précurseur, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt.

Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer :

- Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- Vitesse de dépôt importante.
- Très faible consommation d'énergie.
- Équipement très simple, peu coûteux et rentable.

Cette technique suit quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la différence principale provient de la génération de l'aérosol (un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux). La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être divisée en trois étapes principales :

- Génération de l'aérosol : Des gouttelettes plus fines sont générées par l'atomiseur à la sortie du bec.
- Transport de l'aérosol : le transport des espèces pulvérisée vers le substrat s'effectue par un gaz comprimé (l'air comprimé), champ électrostatique.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

Un système typique du spray pyrolyse contient généralement un pulvérisateur, une solution de précurseur, un système de chauffage et un thermocouple qui permet la détection de la température (fig II.6).

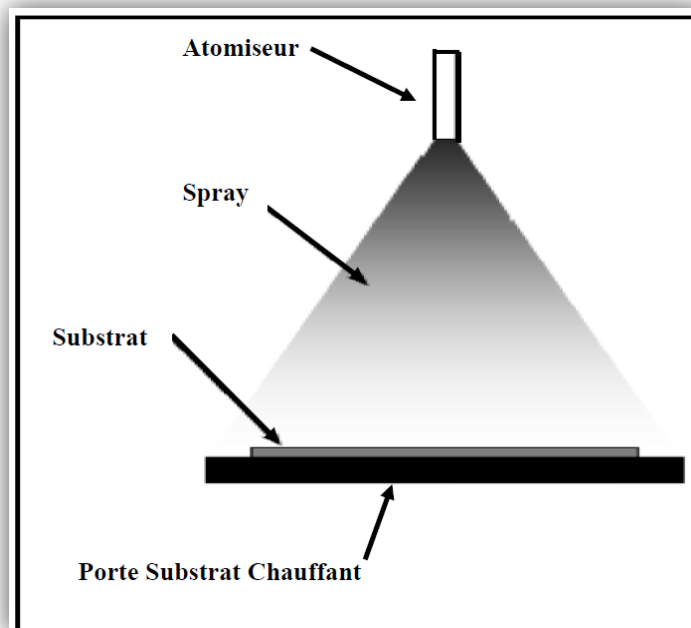


Figure II.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

II.2.3.2. Modes d'atomisation

Un atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribue dans l'air. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [58], ultrasonique [59], électrostatique [60], etc.

II.2.3.2.1. Spray ultrasonique

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui

sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

II.2.3.2.2.Spray électrostatique

La pulvérisation électrostatique est basée sur l'exploitation d'un champ électrostatique important (d'ordre de quelques KV) pour générer un aérosol à partir d'un précurseur en solution partant du bec d'un gicleur (nozzle) pour aller vers un substrat. Dans ce cas la génération de spray peut être appliquée de deux façons différentes. La première est de générer des gouttes par l'utilisation d'un générateur ultrasonique puis, l'expédier électriquement avec l'application d'une différence de potentiel. Dans la seconde, la génération de l'aérosol ce fait par l'application d'une différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes électriquement chargée. Dans ce cas, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué [61]. Sous l'effet de la force électrique les espèces pulvérisées attirées par le substrat chauffé et sont reliées à la masse [62].

II.2.3.2.3.Spray pneumatique

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important [43].

II.2.3.2.4.Processus du dépôt par spray

Plusieurs processus se produisent simultanément durant l'élaboration d'une couche mince par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition de précurseur sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche.

II.2.3.2.4.1.Génération de l'aérosol

L'atomisation de la solution se fait par l'une des méthodes décrites ci-dessus. Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur (bec) lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air. Il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires.

II.2.3.2.4.2. Transport de l'aérosol

Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray. Le transport de l'aérosol est une étape qui peut être sujette de nombreuses phénomènes et de nombreuses grandeurs d'influence, parmi ceux-ci : les forces qui s'exercent sur les particules solides ou liquides d'un aérosol tel que, les forces gravitationnelles, électrostatique ou encore thermo-phorétique [63]. Ces forces ont tendance à influencer la trajectoire des particules, mais aussi leurs sites d'évaporation.

Au cours du dépôt, les espèces pulvérisées peuvent être transportées sous la pression d'un gaz jusqu'au substrat, ce mode de conduction 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, généralement l'argon et l'azote sont les gaz inertes les plus utilisés, tandis que l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. En effet, durant le transport de l'aérosol, des gouttelettes restent dans l'air et les autres s'évaporent en se transformant en poudre formant la couche mince à déposer (fig II.7).

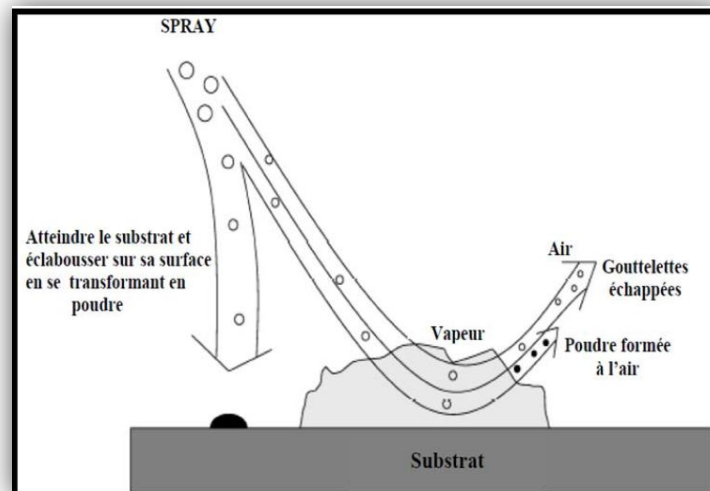


Figure II.7 : Transport de l'aérosol [64].

II.2.3.2.4.3. Décomposition chimique

Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chauffé à des températures appropriées, plusieurs procédés ont lieu simultanément : évaporation du solvant résiduel, diffusion des gouttelettes, et décomposition des sels. En effet, la température du substrat est le paramètre le plus influent sur le processus d'élaboration. Tandis que la concentration de la

solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film [55]. Les auteurs, Viguie et Spitz ont proposé les processus décrits dans la fig II.8, qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [4].

- **Dans le régime de basse température (processus I)**

Les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent. Dans cette gamme de la température l'aérosol atteint la surface de substrat à l'état liquide, ce qui engendre un étalement de la gouttelette le long de la surface. Ceci dut à une évaporation trop tard lors du procédé. Ce procédé promet des couches pouvant être épaisses et survenir par conséquent où hautes porosités, rugueux ou non adhérent et des craquelures peuvent apparaître.

- **A des températures plus élevées (processus II)**

Dans ce cas l'évaporation du solvant et/ou des précurseurs est situé au bon moment pendant le vol de la gouttelette et avant de frapper la surface du substrat. Il en résulte des précipités secs qui se décomposent et subissent à des réactions chimiques nécessaires pour former la couche du matériau désirée. Ce procédé promet des couches pouvant être denses et présentant une excellente adhérence aux substrats.

- **A des températures encore plus élevées (processus III)**

L'évaporation de solvant se produit avant le contact avec la surface de substrat chaud, le précurseur passe en phase gazeuse sans décomposition. La vapeur ainsi produite au cours de ce processus s'adsorbe et diffuse à la surface, puis subit à des réactions chimiques pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.

- **A des très hautes températures (processus IV)**

Dans ce cas l'évaporation du précurseur se produit avant d'atteindre le substrat, et par conséquent des fines particules solides de produits sont déroulées en phase vapeur. Le dépôt obtenu présente une forte porosité et possède une faible adhérence au substrat.

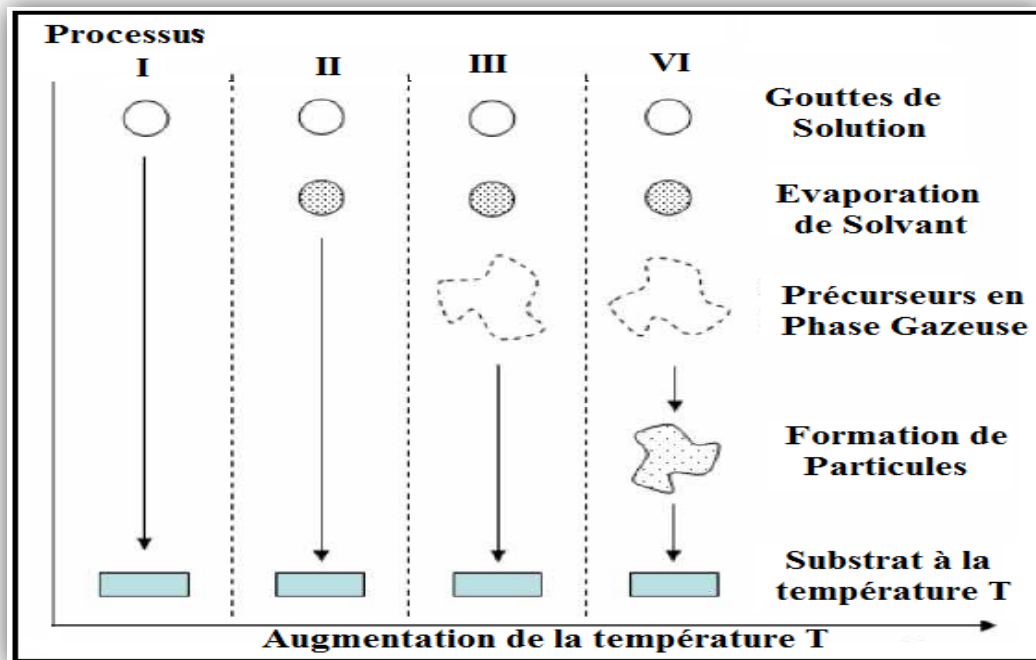


Figure II.8 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [64].

II.3. Techniques de caractérisation des couches minces

Les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux sont assez diversifiées du fait que les besoins de la recherche menés sur les matériaux sont aussi très diversifiés. On va citer dans la partie suivante celles les plus couramment utilisées :

- ✓ La diffraction de rayon X (DRX) pour la caractérisation structurale.
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation morphologique.
- ✓ La spectrophotométrie UV- VIS pour l'étude des propriétés optiques.
- ✓ La technique de quatre points pour les mesures électriques.

Donc pour l'étude de ZnO non dopé et dopé titane, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et étudier l'influence du dopage par le titane. C'est dans ce but que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

II.3.1. 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.3.1.1.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 dates 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 [12].

II.3.1.2.Principe de mesure de diffraction de rayon X

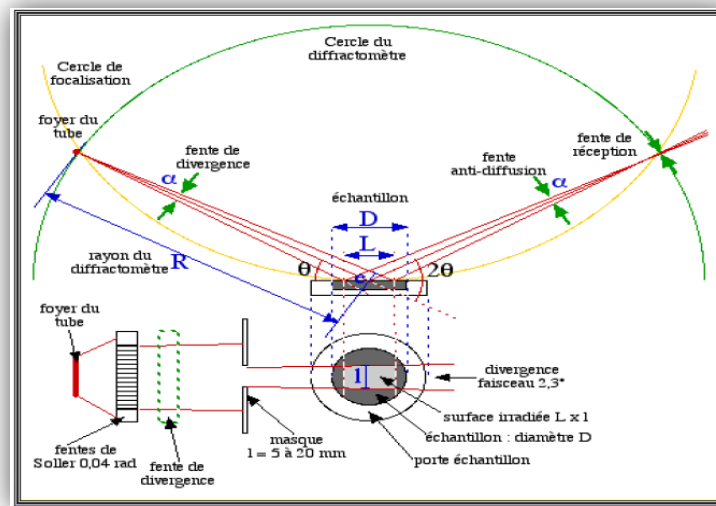


Figure II.9 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X [16].

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: $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse [12].

II.3.1.3.Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal (Fig II.10), 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 :

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

Avec n : entier, ordre de diffraction.

d (hkl) : équidistance des plans (hkl).

θ : demi-angle de déviation.

λ : longueur d'onde des rayons X.

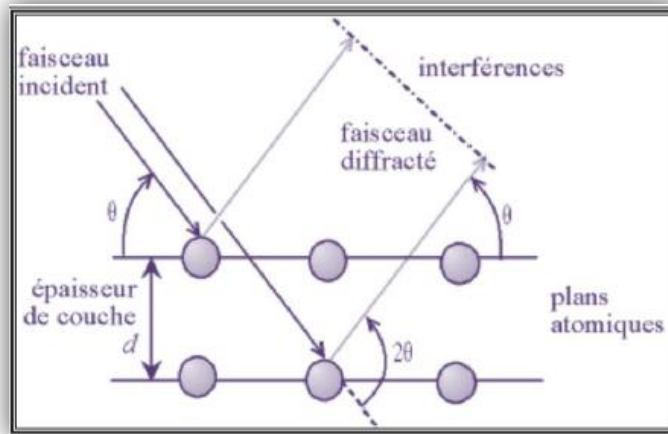


Figure II.10 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

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 θ) et leurs intensités relatives [66]. Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type :

- BRUKER - AXS type D8 ADVANCE (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 \AA , avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA.



Figure II.11 : diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE).

II.3.1.4. Détermination de la taille des grains et les contraintes

II.3.1.4.1. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [12]

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

Où :

D : la taille moyenne des cristallites, β : le FWHM (la largeur à mi-hauteur).

θ : l'angle de diffraction, λ : la longueur d'onde de la raie Cu $K\alpha$.

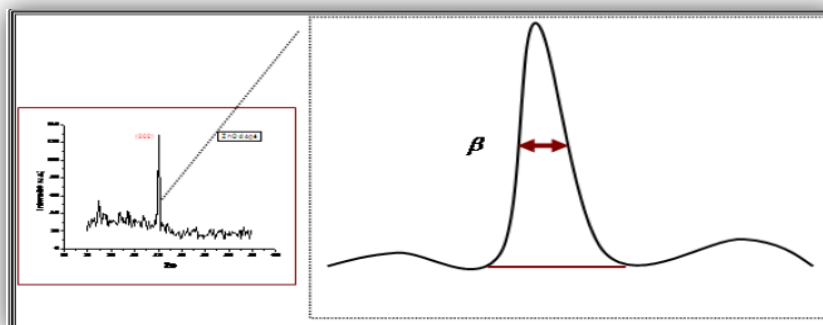


Figure II.12 : Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X.

II.3.1.4.2. Les contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [17].

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

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

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

a et c étant les paramètres de maille en (Å°).

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

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques $C_0=5.206$ Å° paramètre de maille de ZnO [67].

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

$$\sigma = \left[2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) \cdot c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right] \cdot e_{zz} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$$c_{33}^{couverte} = \frac{0.99 c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (\text{II.5})$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{II.6})$$

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 [68].

II.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

II.3.2.1. Le principe

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (Fig II.13). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

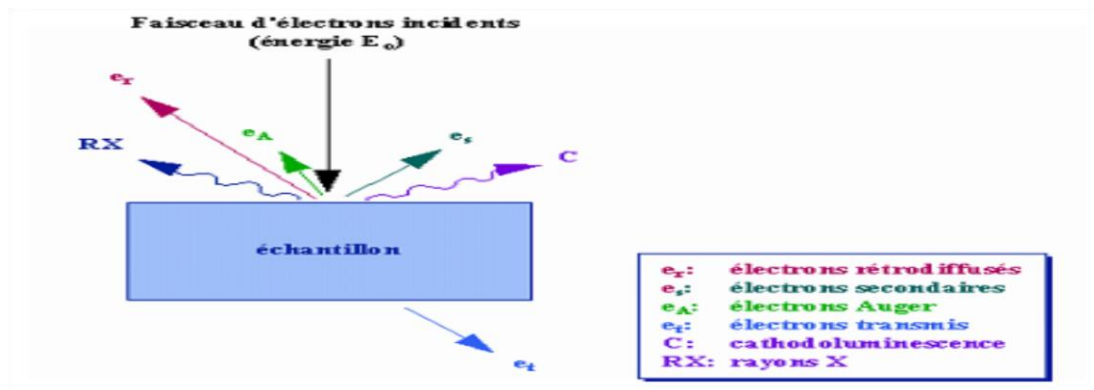


Figure II.13 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (fig II.14) [69].

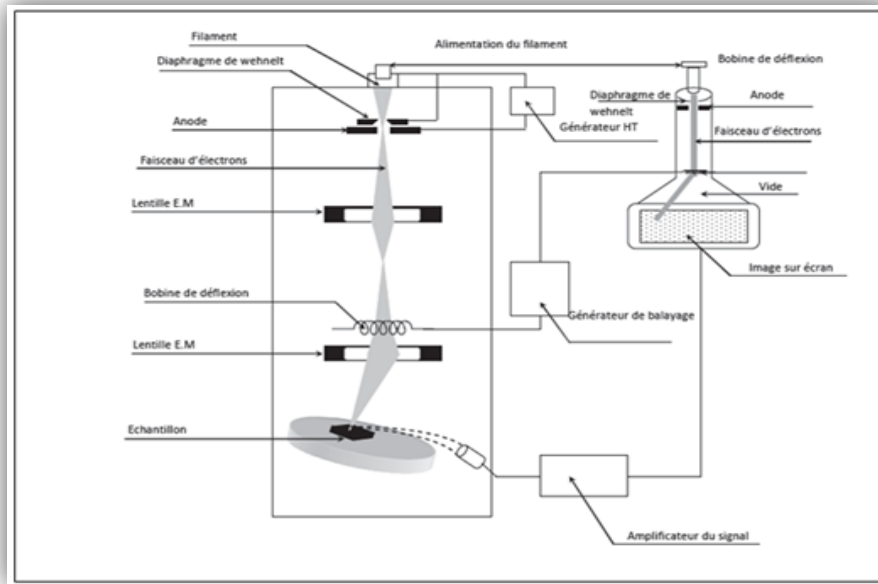


Figure II.14 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [70].

II.3.3. La spectroscopie (UV-VISIBLE)

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interférences dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Le principe de fonctionnement est représenté sur la (fig II.15).

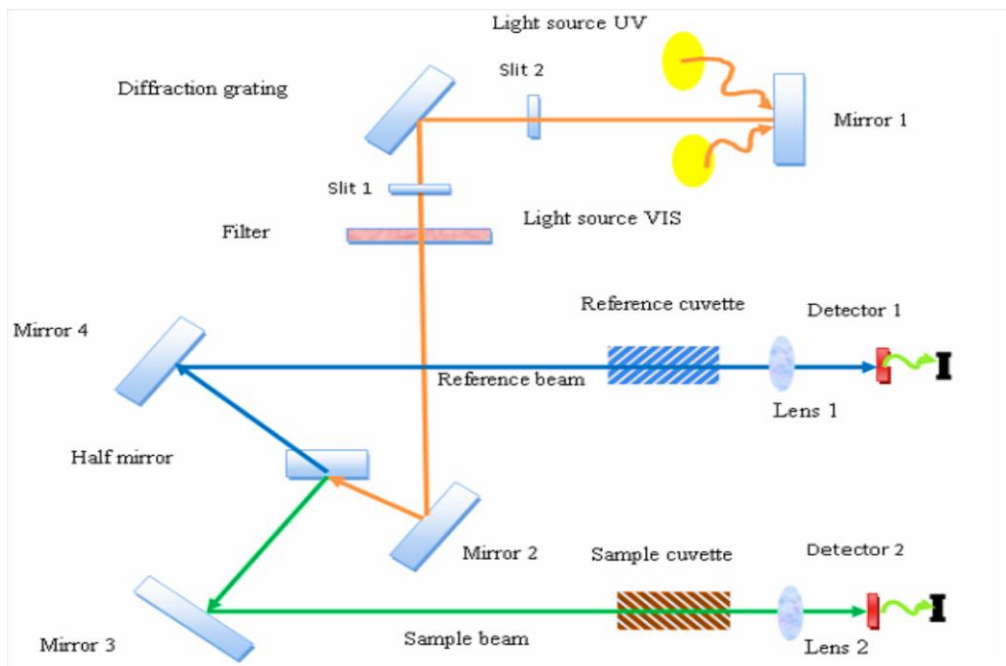


Figure II.15 : le principe de fonctionnement de l'UV-visible [69].

A l'aide d'un spectromètre on peut mesurer les propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...), le spectromètre de transmission utilisé dans notre travail est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (jasco V-770) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre – la couche), ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans la domaine spectrale et l'autre pour verre- couche; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 250$ nm à 2500 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (fig II.16).

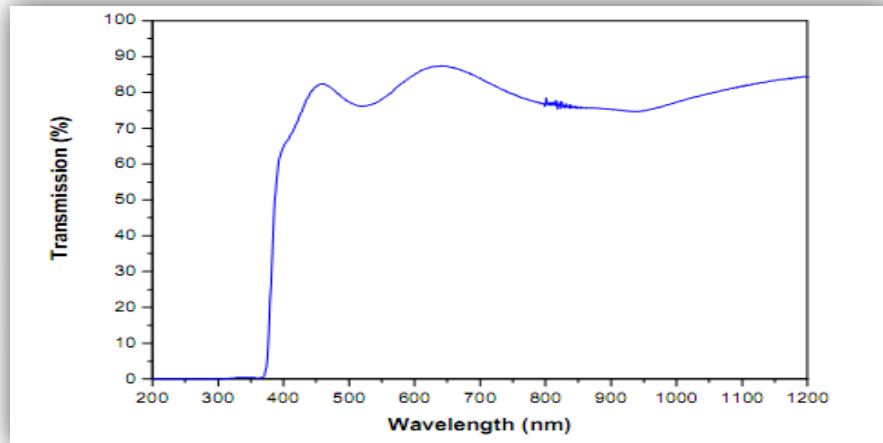


Figure II.16 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc; $M: 0.15$ mol/l, $T=350^{\circ}\text{C}$ [69].

II.3.3.1. Gap optique

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (\text{II.7})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.9})$$

Et si l'on exprime T (λ) en %, cette expression devient:

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

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

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha > 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation (II.11) :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

A: constant.

E_g [eV]: gap optique.

$h\nu$ [eV]: L'énergie d'un photon.

On balayant tout le domaine d'énergie on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g , (fig II.17):

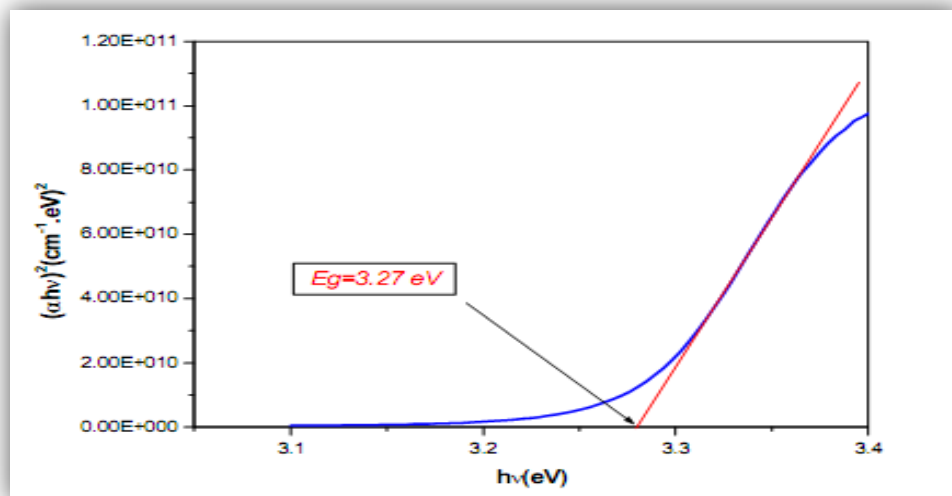


Figure II.17 : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO.

II.3.3.2. Désordre (l'énergie d'Urbach)

Spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la

liaison Zn-O, Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins sont délimitées par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (fig II.18), cet écart est connu sous le nom de désordre [69].

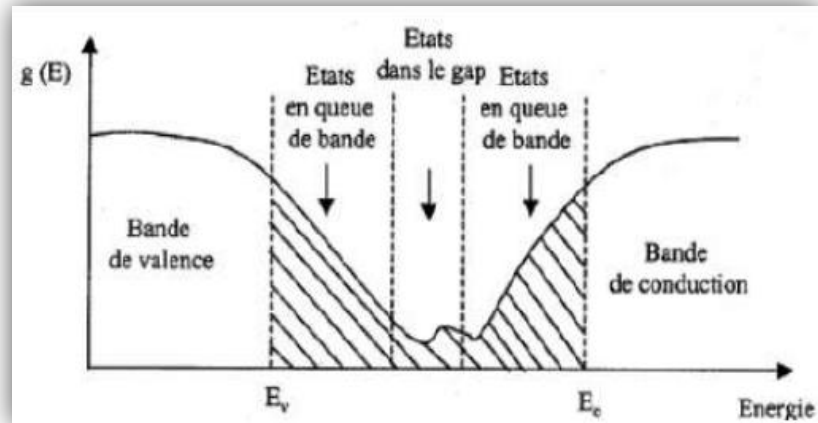


Figure II.18 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

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

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

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (fig. II.19), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} [69].

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

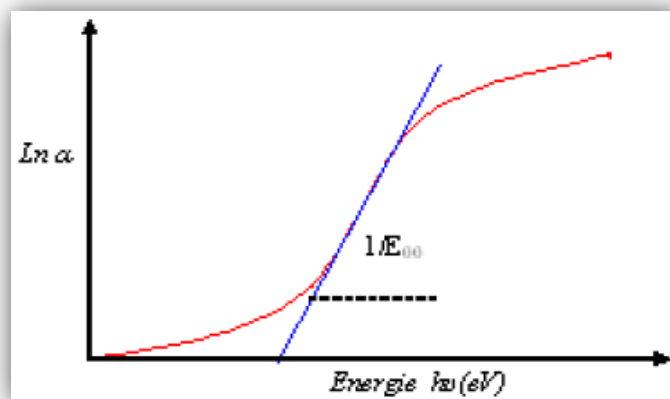


Figure II.19 : Détermination de l'énergie d'Urbach.

II.3.3.3.L'indice de réfraction

Ravindra et al ont proposées une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimer selon la relation [71] :

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad (\text{II.14})$$

II.3.4.Méthode de quatre points

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont en suite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points (Fig II.20). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contacts.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes [72].

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R_s \times d \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$R_s = \frac{\pi \Delta V}{\ln 2 I} \quad (\text{II.16})$$

R_s : la résistance carrée et d : l'épaisseur de la couche.

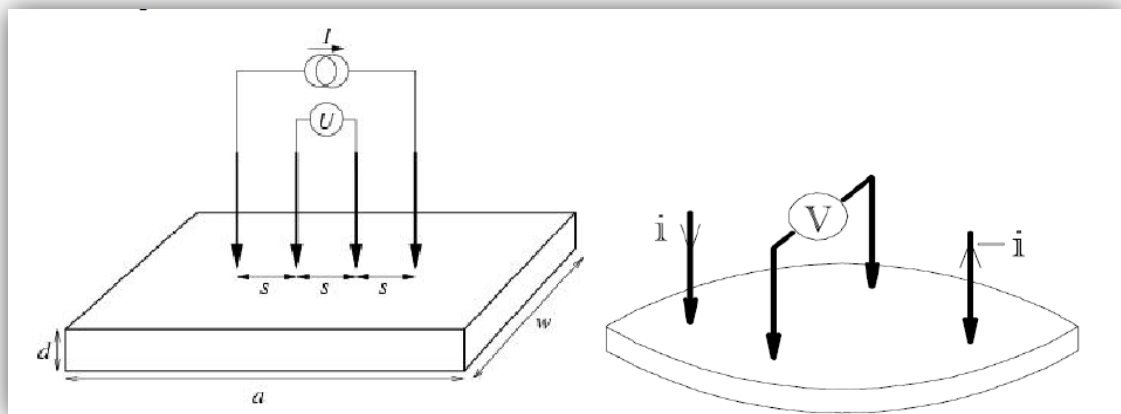


Figure II.20 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes [72].

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1.Introduction

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 dopées et dopées en titane avec différentes concentrations du dopant.

III.2.Procédure expérimentale

III.2.1.Montage expérimental utilisé

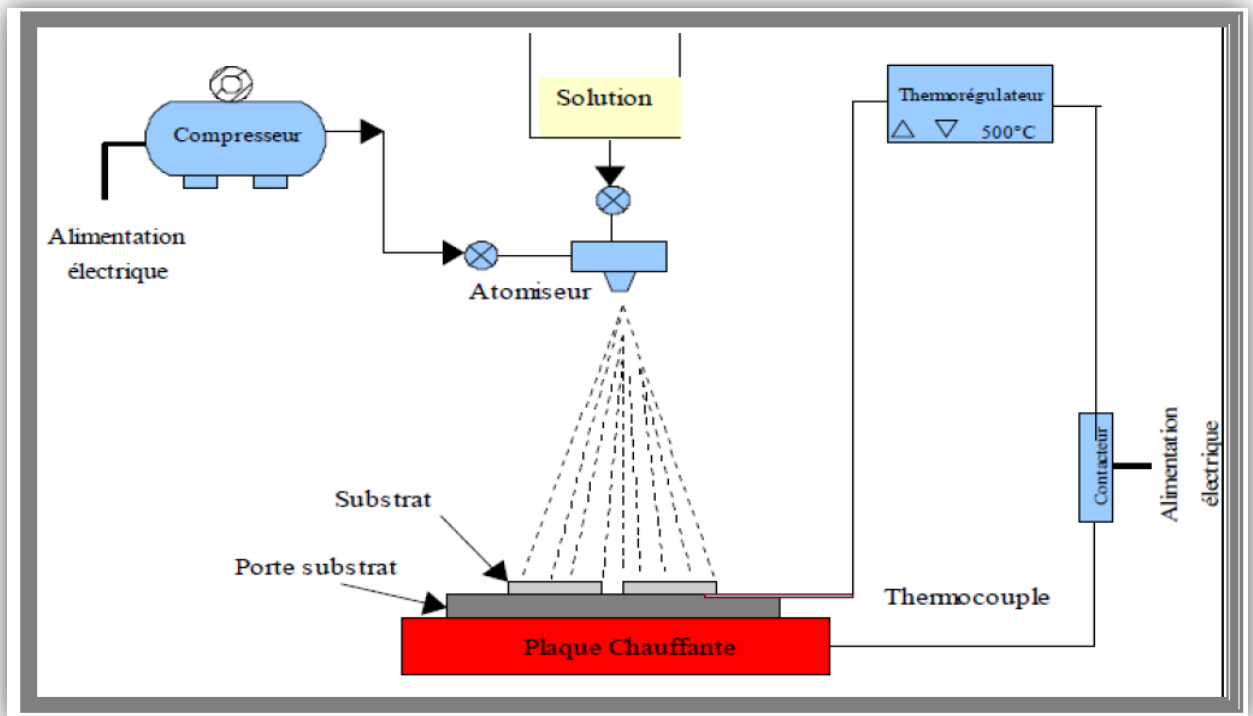


Figure III.1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

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 de 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 régulateur 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.2.2.Préparation des substrats

III.2.2.1.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 minutes.
- ❖ 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 En fin, séchage dans le four à 50 °C.

III.2.3.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 (0.05 mol/l). En plus de la couche mince de ZnO non dopée, nous avons préparé une série de couches dopées par le titane, le chlorure de titane (TiCl_3) est la source de titane.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet de titane (comme dopant), de sa concentration (0-10%) avec un pas de 2% 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^3

Point de fusion : 290°C

Point d'ébullition: 732°C

➤ **chlorure de Titane**

Formule chimique : TiCl_3

Etat physique : liquide

Masse molaire: 154.23 g/mol

Apparence : rouge violet

Masse volumique: 1.2 g/mol

Fer(Fe) : 0.2%

III.2.4. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO : Ti sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau III.1 : les conditions expérimentales.

Echantillon	Concentration du dopant (Ti%)	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)	Pression d'air (bar)	Molarité de la solution (Mol /l)	Température du substrat (°C)
Non dopé	0	3	30	1	0.05	370
Dopé Ti	2	3	30	1	0.05	370
	4	3	30	1	0.05	370
	6	3	30	1	0.05	370
	8	3	30	1	0.05	370
	10	3	30	1	0.05	370

III.2.5. Etapes d'élaboration des films de ZnO : Ti

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation du substrat et de la solution et se présente en plusieurs étapes :

- ❖ On place le substrat au-dessus d'une plaque chauffante.
- ❖ On chauffe le substrat jusqu'à la température choisie.
- ❖ Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie.
- ❖ Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé.
- ❖ la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique.
- ❖ À la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante.

Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous.

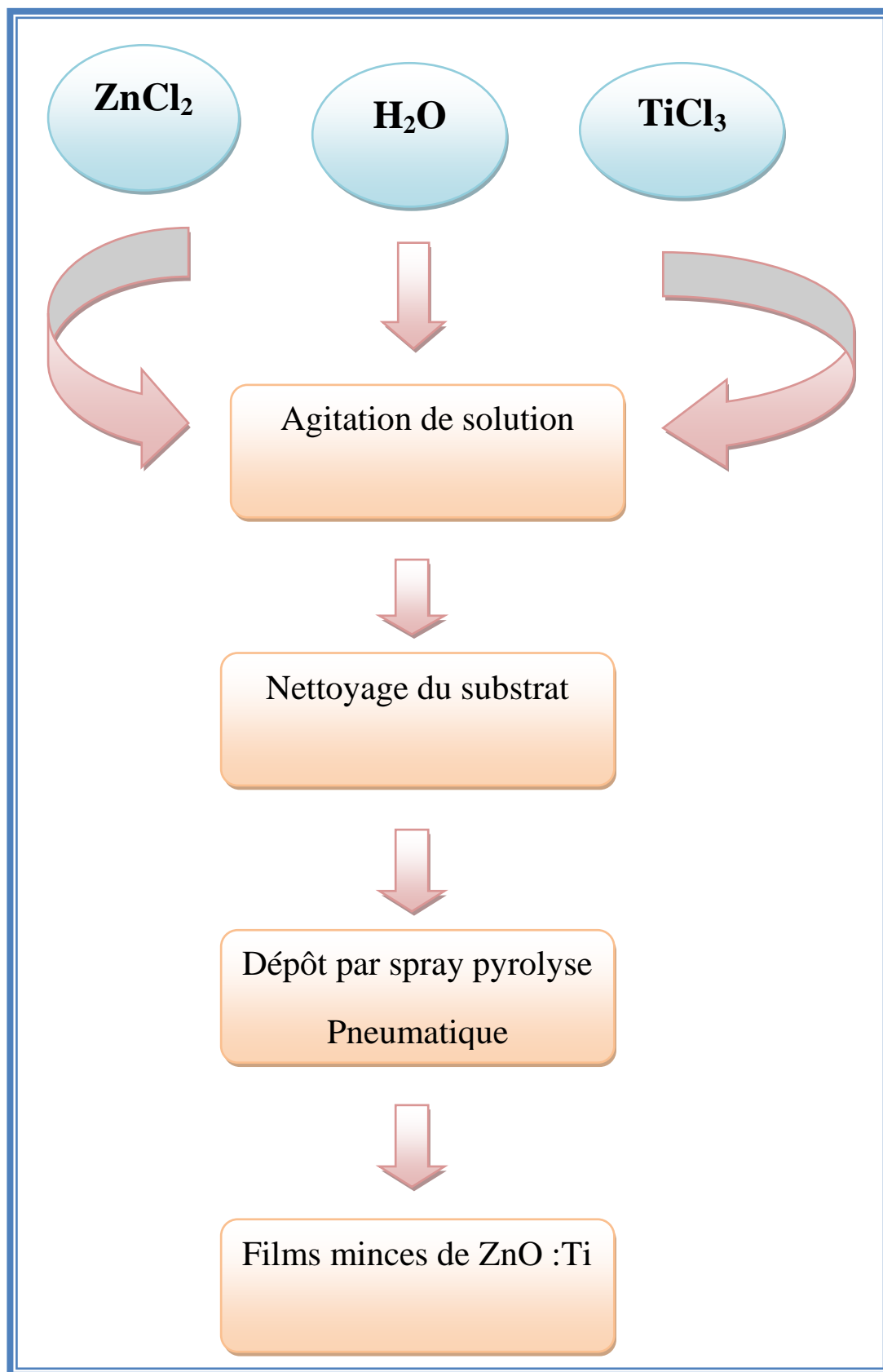


Figure III.2 : les étapes de déposition des couches minces de ZnO :Ti.

III.2.6. 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 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 est 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'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ 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 N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [10].

III.2.7. Réaction chimique sur le substrat

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (370°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 ZnCl₂ 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 [10].



III.3. Résultats expérimentaux

Les couches de ZnO non dopées sont conductrices en raison de leur déséquilibre stœchiométrique. Un excès de zinc, ou un déficit d'oxygène, provoque une conductivité de type n. Ceci rend souvent les couches d'oxyde non dopées très sensibles aux conditions extérieures. En effet, celles-ci peuvent influencer considérablement l'équilibre stœchiométrique de ces couches, par la diffusion de molécules d'oxygène ou autres phénomènes.

Par contre, comme les propriétés électriques des couches de ZnO dopées sont principalement influencées par les effets du dopant, la variation de l'équilibre stœchiométrique est alors complètement masquée par celui-ci. Le dopage est un moyen permettant de modifier (augmenter) la conductivité de l'oxyde. Pour ce faire, on remplace lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé (ZnO) par des atomes étrangers.

Ces impuretés sont généralement de conduction immédiatement supérieure (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes substitués. Chacun de ces atomes impuretés donne un électron libre et est donc considéré comme un atome donneur.

Ceci, dans la conception électronique, a pour effet l'apparition de niveaux intermédiaires dans la bande interdite, près de la bande de valence. L'écart existant entre la limite de la bande de valence et le niveau donneur introduit s'appelle l'énergie d'activation de l'impureté et est équivalent à son énergie d'ionisation.

Dans ce paragraphe et pour cette étude de l'effet du dopage sur les propriétés des films de ZnO, une série d'échantillons a été préparé avec différentes concentrations de Ti (de 2 à 10 %) dans la solution de départ ($\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) [10].

Pour cette étude, six échantillons ont été préparés avec différents taux de dopage de Ti.

III.3.1. L'adhérence

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la résistance inter-faciale d'un film sur un substrat: on a utilisé la méthode du scotch test, qui a montré que nos films ont une bonne adhérence.

III.3.2. L'épaisseurs des films et la vitesse de croissance

On calcule l'épaisseur 'd' en utilisant la méthode gravimétrique:

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{s}\rho} \quad \text{(III.1)}$$

Où : **m** : est la masse de la couche déposée.

S : Est la surface de l'échantillon.

ρ :Est la densité de la couche.

On a calculé la vitesse de croissance par la relation ci-dessous :

$$V = \frac{d}{t} \quad \text{(III.2)}$$

Ou : d : est l'épaisseur de la couche (cm).

t : est le temps de dépôt (min).

Figure III.3, reporte les épaisseurs et les vitesses de dépôt mesurées en fonction de la concentration de titane.

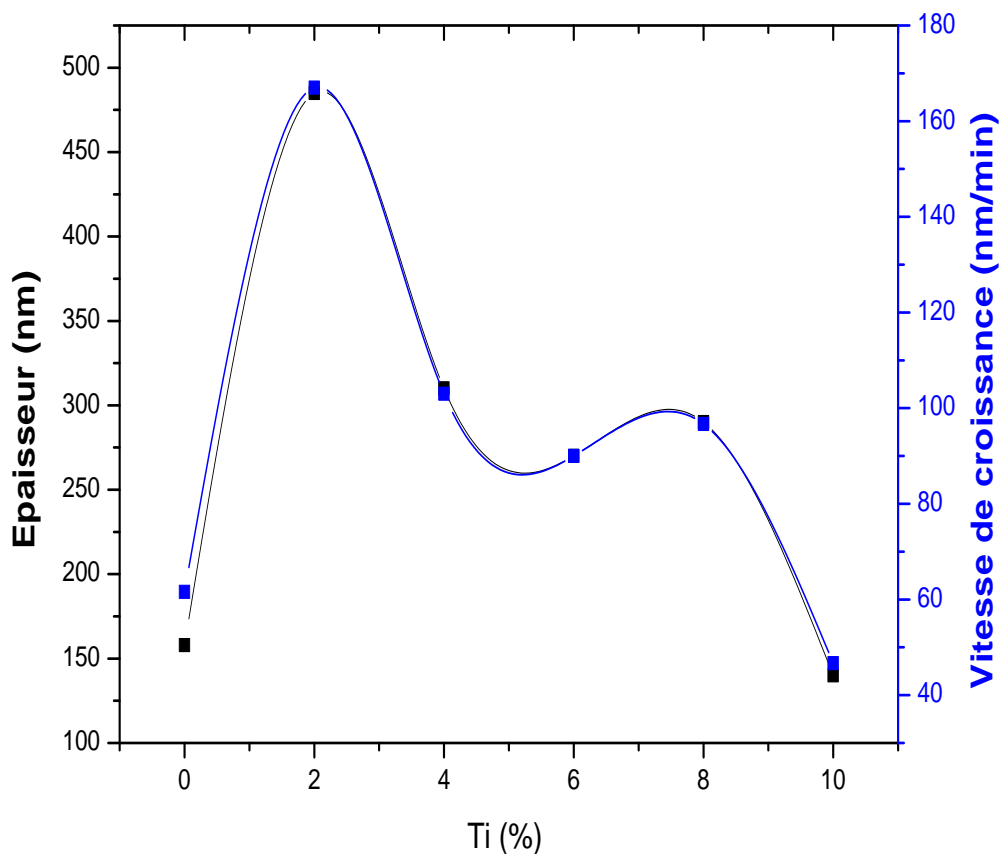


Figure III. 3 : variation de l'épaisseur et de la vitesse de croissance avec le taux de dopage.

Nous distinguons, la même variation de l'épaisseur et le taux de croissance, une augmentation de la vitesse de dépôt au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente, après le pourcentage 2% une diminution de la vitesse de croissance avec l'augmentation du pourcentage de dopage, où pratiquement en revient à l'état initial. Donc

l'effet du dopage est remarquable au début pour les faibles concentrations où l'épaisseur augmente. Donc le taux de dépôts est uniquement fixé par les conditions de dépôt : molarité, température de substrat et temps de dépôt, cela signifie également que l'influence du dopant (titane) sur la vitesse de croissance des films n'est pas remarquable pour les concentrations élevée, résultats similaire trouver par [10].

III.3.3. Propriétés structurales

La caractérisation structurale des films minces de ZnO :Ti a été faite à l'aide d'un diffractomètre (mentionnée dans le chapitre II), et par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM (1986) , N°36-1451) d'oxyde de zinc, qui est représenté dans la Figure III.4.a on a pu identifier les pics de diffractions, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin...etc.

La figure III.4.b, montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO:Ti en fonction du pourcentage du dopant (0 à 10%). A partir de la comparaison entre les résultats obtenus et la fiche ASTM de ZnO. On peut déduire que nos films sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite. L'analyse des diffractogrammes montre que les films étudiés sont bien cristallisés selon l'orientation préférentielle (002), qui est situé autour de l'angle 34° selon l'axe cristallographique 'c' perpendiculaire au substrat, ce qui signifie une direction de croissance orthogonale. Notant également qu'aucune phase TiO₂ n'est détectée dans les diffractogrammes de rayons X, qui indique que les atomes de titan remplacent le zinc. Un comportement semblable a été rapporté ailleurs dans les littératures [73,74].

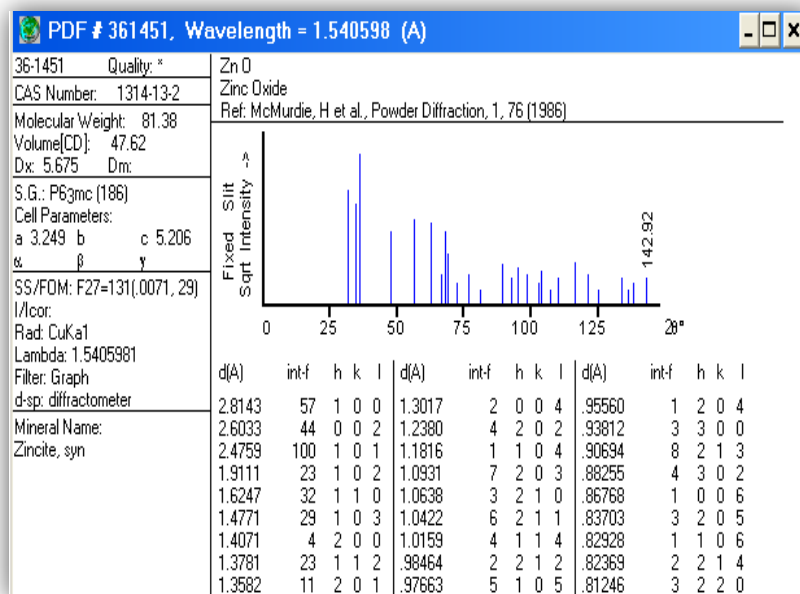


Figure III.4.a : fiche ASTM de ZnO.

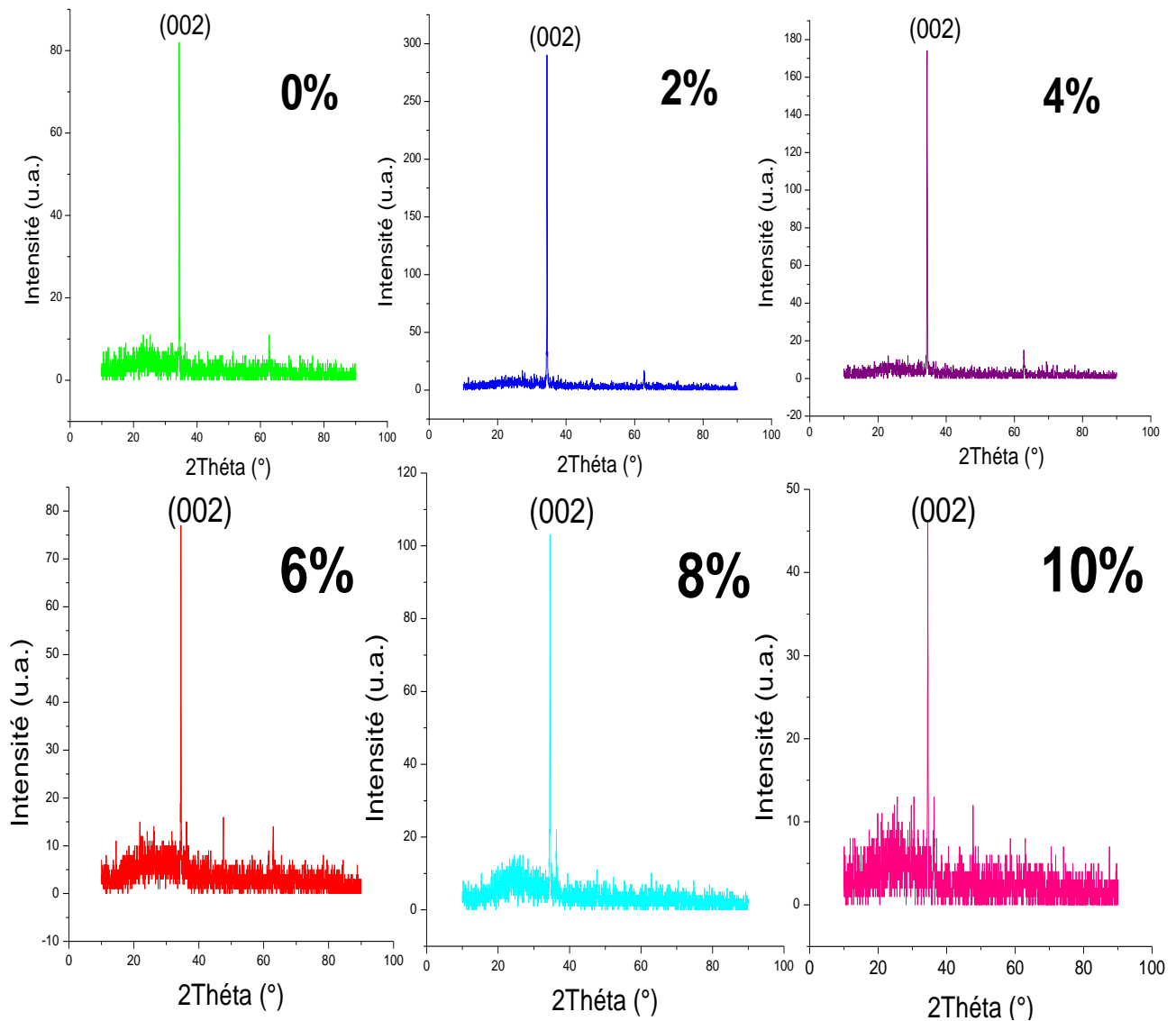


Figure III.4.b : Diffractogrammes X des films de ZnO:Ti pour différentes concentration de dopage.

En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002). La position, l'intensité et l'affinement du pic (002) varie avec la variation de la concentration du dopant (0-10%).

III.3.3.1. Détermination des distances interréticulaires

On utilisant la **loi de Bragg** on a pu déterminer les distances interréticulaires d (hkl).

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 on applique la relation:

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

Avec

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63 \quad (\text{III.4})$$

Tableaux III.2 : présentation des propriétés cristallines de chaque couche.

Les échantillons	2θ (°)	FWHM (°)	a (Å)	C (Å)	d _{hkl} (Å)	hkl
0%	34.4566	0.1722	3.1937	5.2057	2.6028	002
2%	34.4421	0.1181	3.1950	5.2078	2.6039	002
4%	34.4520	0.1370	3.1941	5.2064	2.6032	002
6%	34.5037	0.1181	3.1894	5.1988	2.5994	002
8%	34.5064	0.1771	3.1892	5.1984	2.5992	002
10%	34.5027	0.1722	3.1895	5.1990	2.6195	002

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 la croissance de la couche.

III.3.3.2. Détermination la taille des cristallites et des contraintes

Les données tirées du pic (002), permettent de déduire la taille des grains et les contraintes pour nos échantillons, les résultats sont reportées dans le tableau III.3 :

Tableau III. 3 : la représentation de la taille des grains et les contraintes des couches.

Les échantillons	D (nm)	σ (GPa)
0%	48,36587	0,00998
2%	70,51696	0,16082
4%	60,79035	0,03632
6%	70,52926	-0,61345
8%	47,03278	-0,93856
10%	48,37063	-0,60174

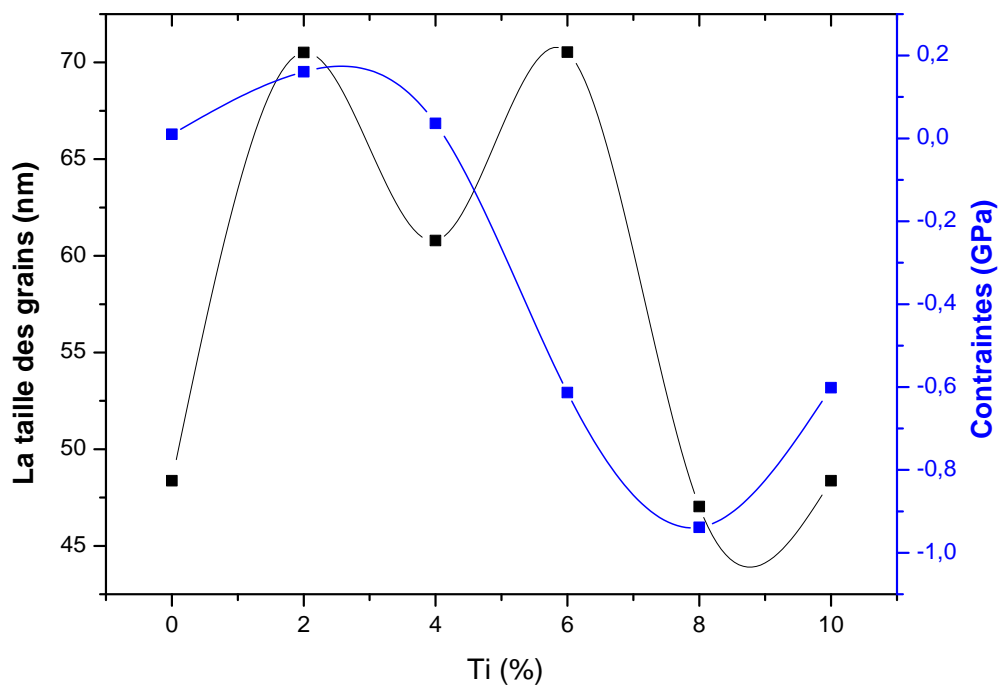


Figure III.5 : Influence de dopage titane sur la taille des grains et les contraintes.

Nous remarquons que les valeurs de la taille de grains évoluent entre 47.03278 et 70.52926 nm et les valeurs des contraintes évoluent entre -0.93856 et 0.16082 GPa. La valeur maximale trouvée de la taille de grain 70.52926 nm correspond à un pourcentage de 6% d'Ti.

On remarque que les contraintes, en générale, 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 à la diminution des joints des grains [75].

III.3.4. Caractérisation microstructurale

Nous avons réalisé une étude microstructurale des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au dopage de ZnO. La micrographie de la surface de la couche obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) est représentée dans la (fig III.6).

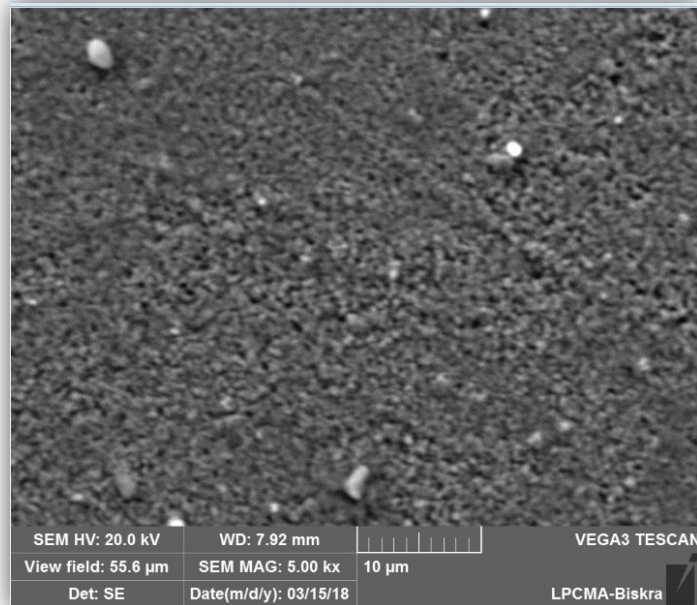


Figure III.6 : Micrographies MEB de la surface de couche de ZnO dopé Ti 4%.

L'observation au MEB a montré une rugosité élevée de la surface de cette couche de ZnO et qui ne présentent aucune anomalie structurale en surface. La morphologie extérieure indique aussi une distribution uniforme (homogène) du matériau déposé.

III.3.5. Caractérisations par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS)

On a utilisé la spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) pour vérifier la composition chimique de film mince de ZnO : Ti. Le spectre EDS de même échantillon observé par MEB de ZnO : Ti est illustré dans la fig III.7.

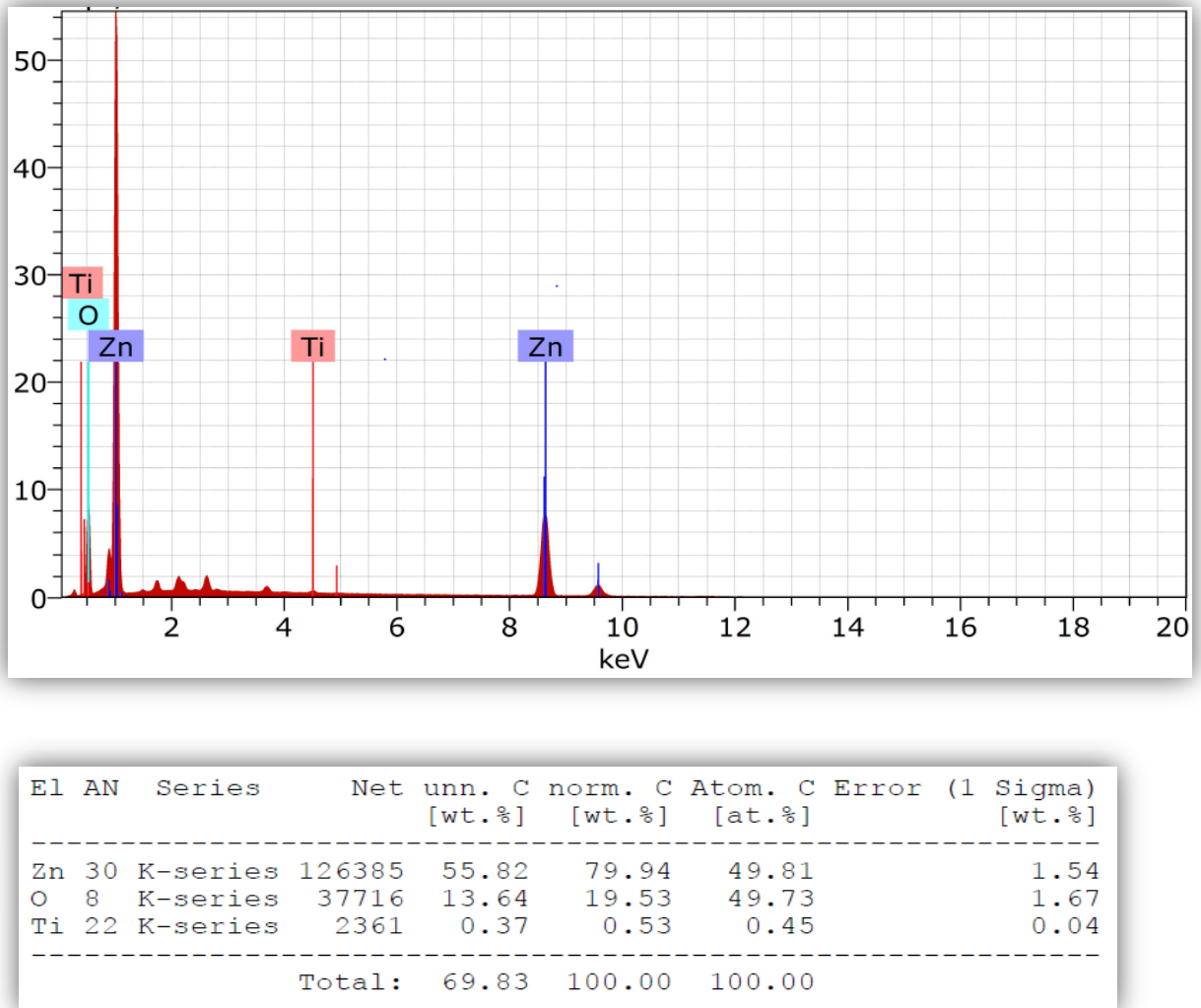


Figure III.7 : Spectre EDS de film de ZnO dopé Ti 4%.

Les pics de Zn, O et Ti peut être clairement observé dans le spectre EDS. L'étude EDS révèle que les pics Zn, O et Ti sont les éléments essentiels de la couche mince de ZnO : Ti et le processus de dopage par le Ti dans la présente étude a été atteint.

III.3.6. Propriétés optiques

La caractérisation optique de nos couches minces de ZnO:Ti a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible dont la gamme spectrale de longueur d'onde est de 280 nm jusqu'à 1100 nm. Les spectres de transmittance de nos échantillons de ZnO :Ti sont illustrés dans la fig III.8 :

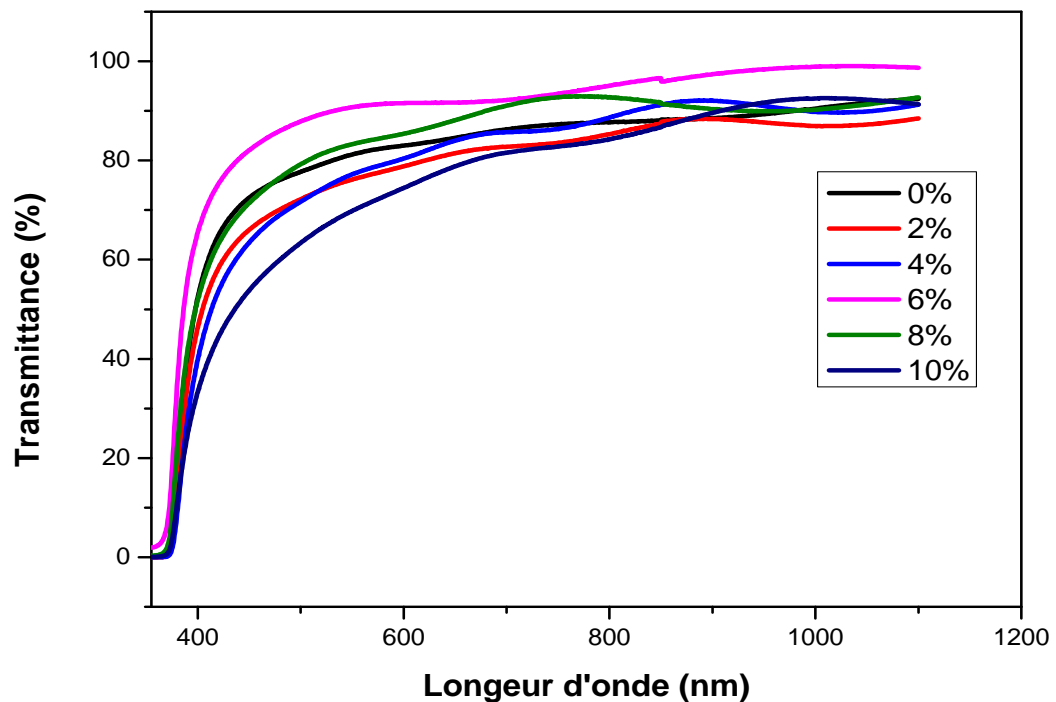


Figure III.8 : Spectres de la transmittance des films de ZnO dopés et non dopés en fonction de la longueur d'onde.

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

- ✚ Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, la valeur de la transmission est entre de 65 à 98%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs, confère aux couches minces de ZnO, dopé et non dopé obtenus, on observe des franges d'interférences. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses.
- ✚ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO dopés et non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap [46].

On remarque que la transmittance moyenne dans la région de UV-vis des couches minces de ZnO:Ti diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage de 0 et 2 %, après

elle augmente légèrement. Cette variation de la transmittance moyenne des films est expliquée d'une part par l'augmentation de l'épaisseur des films ce qui est en accord avec la loi de Beer-Lambert, d'autre part par la dégradation de la qualité cristalline.

III.3.6.1. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_u des films de ZnO:Ti suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. La variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) est représentée dans la fig III.9. L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies permet la détermination du gap optique.

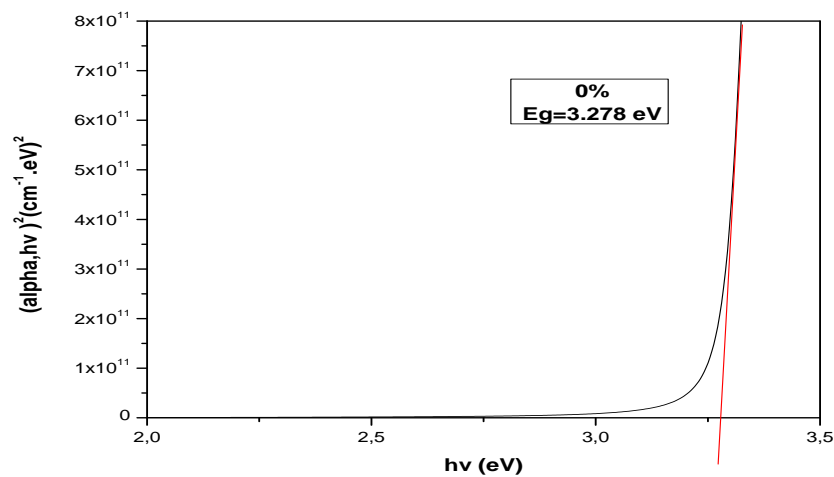


Figure III.9 : Détermination de l'énergie du gap à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ZnO:Ti.

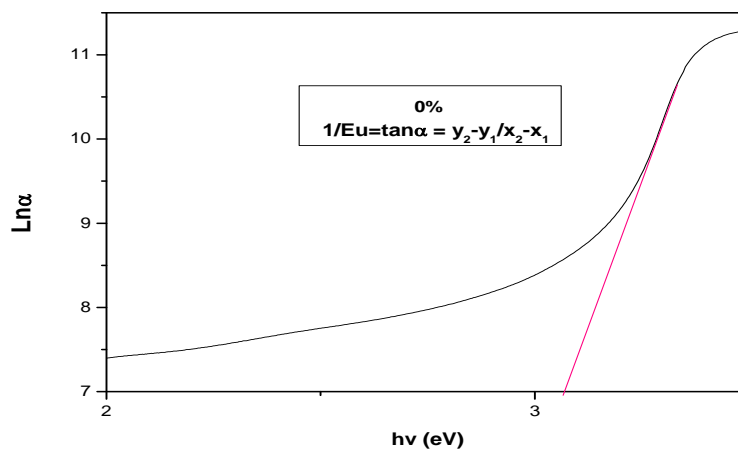


Figure III.10 : Détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ZnO:Ti.

La variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de taux de dopage est illustrée dans la fig III.11.

La valeur de l'énergie d'Urbach varie dans l'intervalle de [0.0526 à 0.1eV] et la valeur de gap optique varie dans l'intervalle de [3.26 à 3.3 eV], les valeurs trouvées sont en bon accord avec la littérature [75].

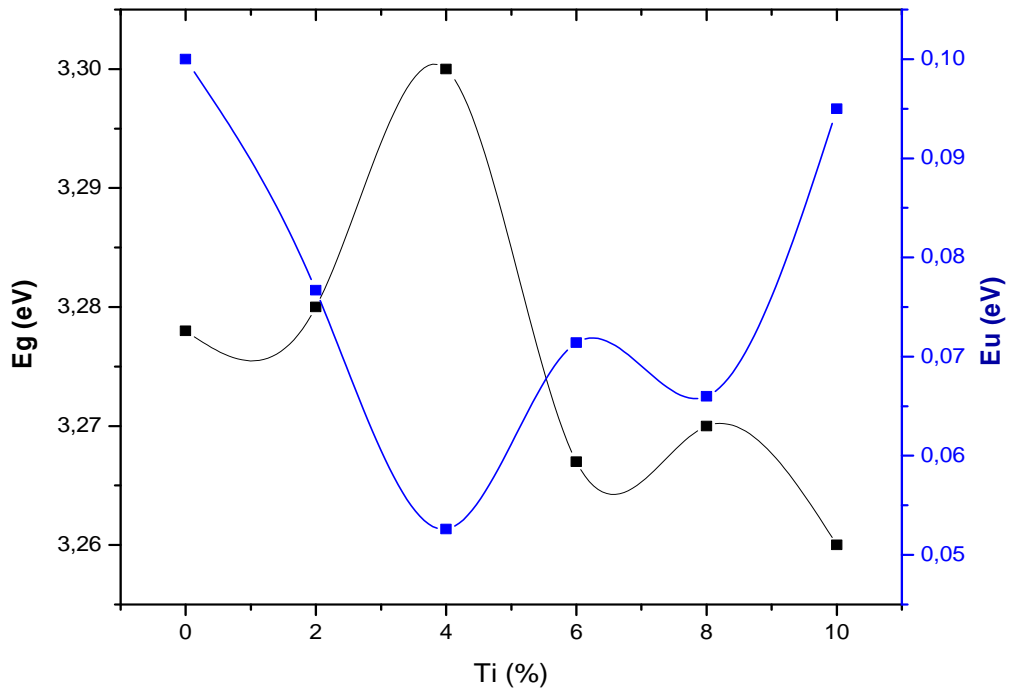


Figure III.11 : Présentation de la variation des deux grandeurs (gap optique et l'énergie d'Urbach) avec le taux de dopage.

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach (Fig III.11), cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queues de bandes de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes étrangers (dopants) augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique [75].

III.3.7. Propriétés électriques

A l'aide de la méthode quatre points, on a pu mesurer la résistivité et la résistance de nos couches de ZnO : Ti. La résistivité et la résistance surfacique a été mesurée à l'aide de relations mentionnées dans le chapitre précédent.



Figure III.12 : Image de l'appareil de quatre points (Université Mohammed Khider-Biskra).

A l'aide de la méthode quatre points, on a pu mesurer la résistivité et la résistance surfacique de nos couches de ZnO dopées et non dopées. Les résultats obtenus sont représentés dans la fig III.13. Ces valeurs sont comparables avec les valeurs des auteurs [12].

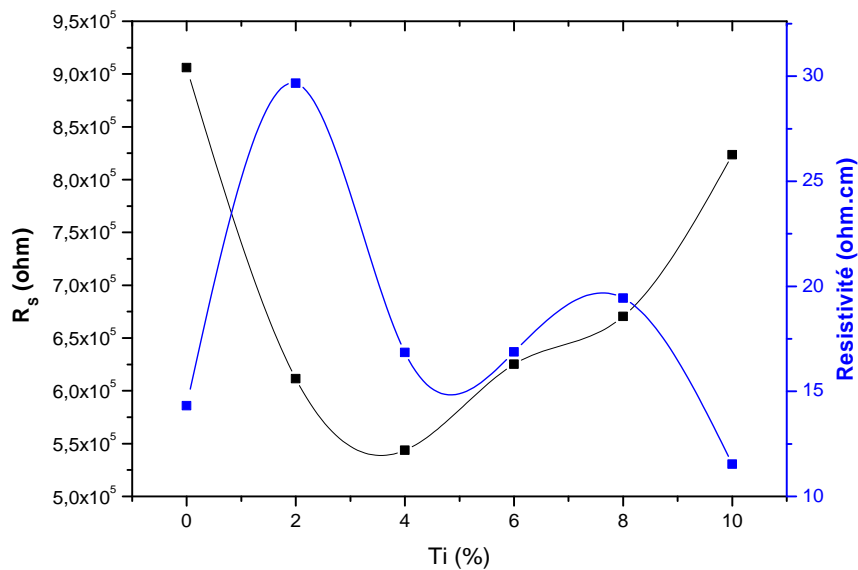


Figure III.13 : La variation de la résistivité et la résistance surfacique de ZnO : Ti en fonction du pourcentage de dopage.

On remarque d'après la Fig III.13 une diminution de la résistance surfacique des films ZnO:Ti avec l'augmentation du dopage jusqu'à 4 %. La diminution de la résistance surfacique est due probablement à l'augmentation du nombre de porteurs libres (les électrons), car avec l'augmentation de la concentration de Ti dans la solution, il y'a plus d'atomes de titane donneurs c'est ce qui génère plus d'électrons libres, ceci est en bon accord avec l'augmentation de E_g . Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, c'est l'effet « Burstein-Moss ». Au delà de 4 %, il y a une augmentation de la résistance surfacique, ce qui est interpréter par la diminution de la mobilité des porteurs de charges, ce qui est expliquée par la diminution de la taille des grains, par conséquence l'augmentation des joins de grains, avec l'augmentation du pourcentage du dopage. On constate (figure III.11) que le désordre dans le gap a la même tendance, ce résultat est en bon accord avec les résultats de DRX.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce projet de fin d'étude entre dans le cadre de la science des matériaux. Il porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopé par le titane et non dopés. Pour ce faire, on a utilisé la technique spray pyrolyse pneumatique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et disponibilité au niveau du Laboratoire de Physique de Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra.

L'objectif de notre travail a été de maîtriser la déposition des couches minces de TCO et en particulier l'oxyde de zinc par la technique de spray pneumatique. Ainsi que l'étude de l'influence du dopage par le titane sur les propriétés optiques, électriques et structurales des couches de ZnO afin d'optimiser ce paramètre pour obtenir un TCO de qualité.

Pour déterminer les propriétés structurales on s'est servi par la diffraction des rayons X (DRX), pour l'étude des propriétés optiques on a utilisé la spectroscopie UV-Visible, ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie et enfin la méthode des quatre points pour 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 [47.03278 à 70.52926 nm] et [-0.93856 à 0.16082 GPa] respectivement.

- Les propriétés optiques des couches minces de ZnO sont aussi influencées par le pourcentage de dopage. La transparence de nos couches dans la gamme visible varie de 65 à 98%. La largeur de la bande interdite déduite est autour de [3.26 - 3.3 eV] et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [0.0526 à 0.1eV], 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 résistance surfacique varie avec la concentration du dopant dans la solution. La valeur minimale (optimale) de la résistance surfacique obtenue 543607.4914 Ω est pour le pourcentage de dopage 4%. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) et l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges, causée par l'augmentation de la taille des grains.

Références

- [1] **S.Benramache**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université Mohamed khider-Biskra, 2012.
- [2] **A.Hafdallah, F.Ynineb, W.Daranfed, N.Attaf et M.S.Aida**, « Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique », Revue Nature & Technologie, pp.25-27, 2012.
- [3] **S.Rahmane, M.S. Aida, M.A. Djouadi, and N. Barreau**, « Effects of thickness variation on properties of ZnO:AL thin films grown by RF magnetron sputtering deposition », Elsevier Superlattices and Microstructures, vol.79, pp148-155, March 2015.
- [4] **S.Boulmelh**, « Elaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de Magister, Université de frères Mentouri Constantine, 2015.
- [5] **A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Mason, R.P.H. Chang, and T.J. Marks**, « Chemical and thin- film strategies for new transparent conducting oxides », MRS Bulletin, vol.25, pp.45-51, 2000.
- [6] **K. Nomura, H.Ohta, A. Takagi, T.Kamiya, M. Hirano and H. Hosono**, « Room-temperature fabrication of transparent flexible thin- film transistors using amorphous oxide semiconductors », Nature, vol.432, pp.488-492, 2004.
- [7] **H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç**, « Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices », Superlattices and Microstructures, vol.48, pp.458-484, 2010.
- [8] **A. DOUAYAR**, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) », Thèse de Doctorat, Université Mohammad V -Agdal, 2013.
- [9] **G. Haacke**, « New figure of merit for transparent conductors », J. Appl. Phys, vol. 47, no. 9, pp.4086, 1976.
- [10] **S.Rahmane**, « Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra, 2008.
- [11] **K. Lagha-Menouer**, « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

- [12] **A.K. Allag**, « L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO élaboré par spray», Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2013.
- [13] **W. Y. Liang and A. D. Yoffe**, «Transmission Spectra of ZnO Single Crystals», Phys. Rev. Lett. vol.20, pp.59-8, 1968.
- [14] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>.
- [15] **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.
- [16] **A. moustaghfir**, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate». Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 2004.
- [17] **Z. Sofiani**, «Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO», Thèse de Doctorat, Université d'Angers- Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [18] **S.Abed**, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse», Mémoire de Magister, Université de frères Mentouri-constantine.
- [19] **X. L. Xua, S. P. Lau, and J. S. Chena**, «Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature» Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 4, pp.617-620, 2001.
- [20] **W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, and J. Xu**, «Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing» Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, vol.169, pp.59, 2000.
- [21] **K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt**, «Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors» Appl. Phys. Lett. vol.68, pp.403-405, 1996.
- [22] **C. G. V. d. Walle**, «Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide» Physical Review Letters, vol.85, pp.2012, 2000.
- [23] **J.-H. Lee, B.-W. Yeo, and B.-O. Park**, «Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis» Thin Solid Films, vol.457, pp.333-337, 2004.
- [24] **A. Zaier, F. Oum Elaz, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar and M. S. Aida**, «A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route» Materials Science in Semiconductor Processing, vol.12, pp.279-284, 2009.
- [25] **T. P. Rao, M. C. S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman and C. Sanjeeviraja**, «Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate

temperatures using spray pyrolysis» *Physica B: Condensed Matter* , vol.405, pp.2226-2231, 2010.

[26] **S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun**, «Properties of polycrystalline ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition », *Journal of crystal growth*, vol.281, pp.571-576, 2005.

[27] **B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim**, «Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition» vol.401, pp. 399-403, 2007.

[28] **S. Y. Myong, and K. S. Lim**, «Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H-2 posttreatment» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.86, pp.105-112, 2005.

[29] **J. Chul Lee, V. Dutta, J. Yoo, J. Yi, J. Song and K. Hoon Yoon**, «Superstrate p-i-n a-Si:H solar cells on textured ZnO:Al front transparent conduction oxide» *Superlattices and Microstructures*, vol.42, pp.369-374, 2007.

[30] **Lide D.R.**, « Handbook of Chemistry and Physics», 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, 1975.

[31] **T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol**, «Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures», vol.35, pp.193, 2000.

[32] **C. Boukaous**, «Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique ZnO pour l'analyse d'humidité», Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2014.

[33] **O.Bouchoul**, «Capteur de gaz à nanostructure », Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran « Mohamed boudiaf », 2012.

[34] **El.H.Benyahia**, «Caractérisation structural et optique des couches minces formées par agrégats des nanocristaux de ZnO», Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine.

[35] **J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube**, «Transport mechanisms in ZnO /CdS/Cu InSe₂ solar cells », *J. Appl. Phys.* vol.68, pp.4694-4699, 1990.

[36] **W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu**, «LiCo₃-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering technique for acoustic device application», *Mater. Lett.* vol.57, pp.998-1003, 2002.

[37] **J.L. Santailier**, «Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art», Journée thématique INP Grenoble - Minatec ,2007.

[38] **K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. MA**, «Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*», vol.81 (12), pp.7764-7772, 1997.

- [39] **V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V.Costa, and R. Martins**, «Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*», vol.427 (1-2), pp.401-405, 2003.
- [40] **P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R.Martins**, «Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*», vol.64, pp. 281-285, 2002.
- [41] **S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger**, «Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*», vol 63(7), pp.0752051-0752057, 2001.
- [42] **L. Yang**, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», Thèse de Doctorat, Université Littoral côte d'opale, 2012.
- [43] **S.Abed**, «Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par Nickel, Fer et Bismuth», thèse de Doctorat, Université de Mentouri Constantine, 2012.
- [44] **C. Scarlat, K. M. Mok, S. Zhou, M. Vinnichenko, M. Lorenz, M. Grundmann, M. Helm, M. Schubert, and H. Schmidt**, «Voigt effect measurement on PLD grown NiO thin», *Phys. Status Solidi C* 7, No. 2, pp.334-337, 2010.
- [45] **A.Guedri**, «Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse», mémoire de master, université de larbi tébessi-tébessa, 2016.
- [46] **A. Hafdallah**, «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de Magister, Univrsite Mentouri-Constantine, 2007.
- [47] **E.H.Benyahla**, «Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO», Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [48] **S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa**, «High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn», *Journal of Crystal Growth*, vol.240, pp.467-472, 2002.
- [49] **S. I. Ihuillier**, «Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées», Thèse de Doctorat, Université Piere et Marie Curie, Paris, 2010.
- [50] **F.Khenatcha**, «Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique», Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2011.

- [51] **N. R. S. Farley, C. R. Staddon, L. X. Zhao, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher and D. H. Gregory**, «Sol-gel formation of ordered nanostructured doped ZnO» films, *Journal of materials chemistry*, vol.14, pp.1087, 2004.
- [52] **R. R. Chamberlin, and J.S. Skarman**, «Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films» *Journal of the Electrochemical Society*, vol.113, pp.86-89, 1966.
- [53] **C.H. Chen, A.A.J. Buysman, E.M. Kelder, J. Schoonman**, «Fabrication of LiCoO₂ thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis», *Solid State Ionics*, vol.80, pp.1-4, 1995.
- [54] **C. H. Chen, E. M. Kelder and J. Schoonman**, «Electrode and solid electrolyte thin films for secondary lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 68, pp.377-388, 1997.
- [55] **H. Mathieu et H. Fanet**, «Physique des semi-conducteurs et des composants, électroniques» ISBN10 : 2-10-051643-4, 6e édition, 2009.
- [56] **K. S. Leschkes, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. Barry Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, and E.S. Aydil**, «Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices» *Nano Lett*, vol.7, pp.1793-1798, 2007.
- [57] **C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto and A. Ortiz-Conde**, «Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration» *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE*, vol.2, pp. 1156 -1161, 1991.
- [58] **B. Lokhande, and M. Uplane**, «Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films», *Applied Surface Science*, vol.167, pp. 243-246, 2000.
- [59] **S. Roy, and S. Basu**, «Improved zinc oxide film for gas sensor applications», *Materials Science Centre*, vol. 25, pp. 513-515, 2002.
- [60] **P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. Lao and Z. L. Wang**, «Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices», vol.309, pp.1700-1704, 2005.
- [61] **N. V. Avseenko, T.Y. Morozova and F. I. Ataulkhanov**, «Immobilization of Proteins in Immunochemical Microarrays Fabricated by Electrospray Deposition», *Analytical Chemistry*, vol.73, pp. 6047-6052, 2001.
- [62] **C.J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen and D.C. Martin**, «Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer» thin films. *Solid State Ionics Polymer*, vol.40, pp.7397-7407, 1999.

- [63] **C. M. Ghimbeu**, «Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques» Thèse Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2007.
- [64] **D. PEREDNIS, and L. J. GAUCKLER**, «Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis», Journal of Electroceramics, vol. 14, pp.103-111, 2005.
- [65] **A.E.Gahtar**, « Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Magister, Institut de science et technologie, 2010.
- [66] **S.Guitouni**, «Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray». Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [67] **I.Baghriche**, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique», Thèse doctorat, Université de Frères Mentouri, 2015.
- [68] **V. Srikant, D.R. Clarke**, «On the optical band gap of zinc oxide», J. App. Phys., vol. 83, pp.5447, 1998.
- [69] **Y. Benkhetta**, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2013.
- [70] **L.hibane-Boudjellal**, « Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque», Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri TIZI-OUZOU Algeria, 2017.
- [71] **N.M. Ravindra, V.K. Srivastava**, «Variation of refractive index with energy in semiconductors», Infrared Phys, vol.19, pp.603, 1979.
- [72] **S.Chelouche**, «Propriétés des fenêtrés optiques ZnO :Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de Magister, Université de Ferhat ABBAS-SETIF-, 2012.
- [73] **J-L Chung, J-C Chen *, C-J Tseng**, «Preparation of TiO₂-doped ZnO films by radio frequency magnetron sputtering in ambient hydrogen–argon gas», Appli Sur Scien, pp.255, 2008.
- [74] **H-P Chang, F-H Wang*, J-C Chao, C-C Huang, H-W Liu**, «Effects of thickness and annealing on the properties of Ti-doped ZnO films by radio frequency magnetron sputtering», Curr Appl Phys., vol.11, pp.185, 2011.

[75] **A.K. Allag, S.Rahmane**, « Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO: Al élaborées par spray pneumatique», *Courrier du savoir*, pp.119-122, 2015.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de zinc non dopées et dopées par le titane sur des substrats de verre par la méthode spray pneumatique. L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces d'oxyde de zinc, afin de les améliorer. Pour cela on a varié la concentration du dopant (**0-10%**) notons que les autres paramètres sont fixes, tels que le temps de dépôt (**3min**), la distance bec-substrat (**30cm**), la pression (**1bar**) et la température de substrat **370°C**.

Et pour étudier les caractéristiques structurales, optiques et électriques nous avons utilisé la diffraction des rayons **X** et la microscopie électronique à balayage (**MEB**), la spectrophotométrie **UV-Vis** et la méthode des quatre points. Ces caractérisations ont montré que les films ZnO sont polycristallin avec une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle (**002**), la transparence de nos couches dans la gamme visible varie de **65** à **98%**. La résistance surfacique minimale est de **543607.49 Ω**, qui est obtenue pour le pourcentage **4%** du dopant.

Mots Clés : Couches mince, ZnO , Spray pneumatique, titane , dopage , propriétés.

ملخص

قمنا في هذا العمل التطبيقي بترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك غير المطعمة والمطعمة بالتيتانيوم على مساند زجاجية بطريقة الرش بالهواء المضغوط. الهدف من هذا العمل التطبيقي هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية، البنيوية والكهربائية لأكسيد الزنك وذلك لتحسينها. من أجل ذلك قمنا بتغيير تركيز المطعم من **0%** إلى **10%** مع تثبيت الوسائط الأخرى: زمن الترسيب (**3min**)، المسافة بين مخرج البخار و المسند (**30cm**)، الضغط (**1bar**) و درجة حرارة المسند **370°C**. وبغرض دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية قمنا بإستعمال إنعراج الأشعة السينية و المجهر الإلكتروني الماسح، المطيافية في المجال المرئي و الفوق بنفسجي و طريقة الأربع نقاط. هذه التشخيصات أكدت أن هذه الشرائح متعددة البلورات ذات بنية سداسية الأوجه من نوع وردزايت مع إتجاه مفضل (**002**)، شفافية هذه الشرائح تتغير في المجال المرئي من **65%** إلى **98%** و مقاومتها السطحية الصغرى هي **49.543607 Ω** والتي كانت من أجل نسبة تطعيم **4%**.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، الرش البنوماتيكي، التيتانيوم Ti، التطعيم، الخصائص.