

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences exactes et science de la nature

et la vie

Département : science de la matière

Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة  
قسم: علوم المادة  
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Physique**

**Option : Sciences des matériaux**

**Elaboration et caractérisation des couches minces de  
ZnO dopées cobalt et indium**

Présenté par :

**Mr. Said BENRAMACHE**

Soutenue publiquement le 13/12/2012

**Devant le jury composé de :**

Dr. Abdelhamid CHARI	Professeur	Président	Université de Constantine
Dr. Boubaker BENHAOUA	Maitre de Conférences 'A'	Rapporteur	Université d'El-oued
Dr. Abdelouahed CHALA	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Mohamed Saleh AIDA	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. Saad RAHMANE	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra



*DfDreAeF*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À L'Alger,*

*Mes parents pour leur soutien  
moral.*

*À mes parents,  
À mes frères et soeurs,  
À ma famille,*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

# Remerciements

*Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de physique de l'Université d'El-oued et DRX de l'université de Biskra.*

*Je remercie vivement Monsieur **Boubaker BENHAOUA**, Maître de Conférences à l'université d'El-oued pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelhamid CHARI**, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Mohamed Saleh AIDA**, Professeur à l'Université de Constantine, Monsieur **Abdelouahed CHALA**, Professeur à l'Université de Biskra, Monsieur **Zakaria BOUMERZOUG**, professeur à l'Université de Biskra et Monsieur **Saad RAHMANE**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail..*

*Je tiens vivement à exprimer mes remerciements **B. GASMI, A. GUETTAF** et **F. CHABANE** pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de physique de l'Université d'El-oued.*

# Elaboration and Characterization of ZnO Thin Films Doped with Cobalt and Indium

## *Abstract*

Zinc oxide (ZnO) is a binary semiconductor material with direct band gap (3,37 eV) because of their good optoelectronics properties, ZnO films find several applications such as: solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waves guides... etc. ZnO thin films can be prepared by several techniques, such as: spray, thermal evaporation, reactive sputtering, sol gel, laser ablation... etc.

In the present work and in the order to obtain conducting transparent layers, ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique on glass substrates. Our interest is on the optimization of the parameters influence as a molarity, growth time and substrate temperature on the physical properties of ZnO thin films.

On the other object is to improve the quality of these films in the study of the doping level influence and substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. One has used two sources of dopants;  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{InCl}_3$ . Each time, the doping level was varied from 0 to 4 % by weight.

The DRX analyses indicated that undoped ZnO films deposited at different conditions have polycrystalline nature and hexagonal wurtzite structure with (002) preferential orientation and the maximum average crystallite size of 33.28 nm for the ZnO thin deposited at 350 °C for 2 min to deposition and in an concentration of 0.1 mol/l. are optimal conditions regardless the starting solution. The optical transmittance spectra showed transmittance higher than 80 % within the visible wavelength region. Hence, the values of the gap were found to be between 3.11 to 3.25 eV with the deposition parameters. The minimum resistivity of the ZnO films is 0.13  $\Omega\cdot\text{cm}$ .

The analysis by the method of X-ray diffraction revealed that CZO and IZO films crystallize in the hexagonal wurtzite structure of ZnO with a preferential orientation along the (002) plane with the maximum average crystallite size of ZnO:In and ZnO:Co were 45,78 and 55,46 nm, respectively. Transmission spectra and optical absorption indicates that the CZO films are highly transparency in the visible range and low absorption for IZO films. The band gap energy of the thin films increased after doping Co from 3.25 to 3.36 eV, which result in narrowing the conduction band and the valence band. And decrease for the IZO from 3.25 to 3.18 eV. The electrical conductivity of ZnO films improved with increasing in the doping level of 7.63 and 7.82 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup> of CZO and IZO, respectively.

As a result, the crystallinity, the optical and electrical properties of IZO thin films are improved with annealing temperature can be influenced by oxygen diffusion with annealing temperature.

**Key Words:** *ZnO; Co; In; thin films; TCO; ultrasonic spray method.*

---

# Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées cobalt et indium

## Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,37 eV). Vu leurs bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes ...etc. Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser...etc.

Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre. Notre intérêt consiste à optimiser la qualité des films minces de ZnO par les études de l'influence des paramètres des conditions tel que (molarité, temps de dépôt et température de substrat) sur les propriétés physiques.

D'autre objet est l'étude d'améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants et la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. Pour cela, nous avons utilisé deux sources des dopants ( $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{InCl}_3$ ). A chaque fois, le taux de dopage a été varié de 0 à 4% en poids.

Les spectres de diffraction des RX montrent que les films de ZnO déposés avec différents conditions de la déposition sont fortement texturés et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002) ce qui confirme la structure de wurtzite de ZnO de maximum taille des cristallites de 33,28 nm pour le film de ZnO déposé à 350 °C pendant deux minutes de déposition à une concentration de 0,1 mol/l. ces conditions très forts pour obtenir de films ZnO avec de bonne propriétés. La transparence dans nos films varie entre 40 et 85 % et les valeurs du gap optique sont entre 3,07 et 3,25 eV ceci en fonction des paramètres de dépôt. La résistivité minimale dans ces films est de 0,13  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,

L'analyse par la méthode de diffraction des rayons X révèle que les films CZO et IZO cristallisent dans la structure hexagonale Wurtzite typique de ZnO avec une orientation préférentielle suivant le plan (002). Les spectres de transmission et d'absorption optiques montrent que les films de CZO est forts transparentes dans le visible par contre les films IZO est faible absorption. A partir des ces spectres nous avons déduit les gaps optiques  $E_g$  des films de ZnO :Co et ZnO :In. Selon les conditions d'élaboration les valeurs des gaps obtenues augmentent après dopage de cobalt de 3,25 à 3,36 eV peut être expliquée par la réduction des bandes de valence et conduction. La diminution des gaps pour les films ZnO :In de 3,25 à 3,18 eV. La conductivité électrique a été améliorée avec le dopage nous avons obtenu de valeurs maximale de 7,63 et 7,82 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> pour correspondant de 2 % wt Co et 4 %wt In à 350 °C.

Il en résulte que la cristallinité, les propriétés optique et électriques des films de IZO sont améliorées avec la température de recuit peut être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit.

**Mots Clés :** ZnO, Co, In, Couche mince, TCO, Méthode de Spray ultrasonique.

---

# ***SOMMAIRE***

---

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	02
----------------------------	----

## *Chapitre I*

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FILMS MINCES DE TCO ET LES TECHNIQUES DE DÉPÔT**

I.1 Introduction.....	06
I.2 Couches minces.....	06
I.2.1. Fabrication d'une couche mince.....	07
I.2.2. Caractérisation de la couche mince.....	08
I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	08
I.3.1. Propriétés structurales.....	09
I.3.2. Structure électronique de bande.....	11
I.3.3. Propriétés électriques.....	12
I.3.4. Propriétés optiques et luminescence.....	13
I.3.5. Propriétés chimiques et catalytiques .....	14
I.4. Intérêts des couches minces de ZnO.....	15
I.5. Dopage en semi-conducteur .....	16
I.5.1. Conduction dans les semi-conducteurs .....	16
I.5.2. Modification de la structure en bandes d'énergie.....	17
I.6. Différentes techniques d'élaboration de ZnO .....	19
I.6.1. Dépôts chimiques en phase vapeur .....	19
I.6.2. Dépôts physiques en phase vapeur .....	20
I.6. Conclusion.....	23
Références .....	23

## *Chapitre II*

# **ELABORATION DES COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

II.1. Introduction.....	27
II.2. La technique de spray ultrasonique .....	27
II.2.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides.....	27
II.2.2. Montage expérimental utilisé .....	28
II.2.3. Expérimentation .....	29
II.2.3.1 Choix du substrat de dépôt .....	29
II.2.3.2. Préparation des substrats.....	29
II.2.3.3. Préparation des solutions .....	30
II.3. Conditions expérimentales .....	32
II.4. Dépôt des couches .....	33
II.5. Les paramètres modulables .....	34
II.6. Techniques de caractérisation .....	35
II.6.1. Caractérisation structurale.....	35
II.6.1.1 Diffraction de rayon X .....	35
II.6.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains .....	36
II.6.2. La spectroscopie UV-visible .....	38
II.6.3. Caractérisation électrique .....	39
II.7. Conclusion.....	41
Référence.....	42

## *Chapitre III*

# **CONDITIONS OPTIMALES D'ÉLABORATION DE FILM MINCE DE ZNO**

III.1 Introduction.....	44
III.2. Evaluation de la concentration du précurseur de zinc .....	44
III.3. Influence de temps de dépôt sur la qualité des films de ZnO .....	46
III.3.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	46
III.3.2. Analyses par spectrophotomètre.....	49

III.3.3. Mesure propriétés électriques.....	53
III.4. Influence de la température du substrat sur la cristallinité des films de ZnO.....	53
III.4.1. Propriétés structurales.....	53
III.4.2. Propriétés optiques.....	55
III.4.3. Propriétés électriques.....	57
III.5. Discussion.....	58
III.6. Conclusion.....	58
Références .....	59

### *Chapitre IV*

## **DÉPÔTS DES FILMS DE ZNO DOPÉS EN COBALT**

IV.1 Introduction.....	61
IV.2. Série de films de ZnO dopés cobalt en fonction de la concentration.....	61
IV.2.1 Propriétés structurales.....	61
IV.2.2 Propriétés optiques.....	63
IV.2.3 Propriétés électriques.....	66
IV.3. Série de films de ZnO dopés cobalt en fonction de la température du substrat .....	67
IV.3.1 Propriétés structurales.....	67
IV.3.2 Propriétés optiques.....	69
IV.3.3 Propriétés électriques.....	71
IV.4. Discussion.....	72
IV.5. Conclusion.....	72
Références .....	73

### *Chapitre V*

## **DÉPÔTS DES FILMS DE ZNO DOPÉS EN INDIUM**

V.1 Introduction.....	75
V.2. Série de films de ZnO dopés indium en fonction de la concentration.....	75
V.2.1 Propriétés structurales.....	75
V.2.2 Propriétés optiques.....	77
V.2.3 Propriétés électriques.....	79

V.3. Série de films de ZnO dopés indium en fonction de la température du substrat avant et après recuit.....	81
V.3.1 Propriétés structurales.....	81
V.3.2 Propriétés optiques.....	85
V.3.3 Propriétés électriques.....	88
V.4. Discussion.....	89
V.5. Conclusion.....	89
Références .....	90

## *Chapitre VI*

### **ETUDE COMPARATIVE**

VI.1 Introduction.....	92
VI.2. Evolution des propriétés structurales.....	92
VI.2.1. Etude en fonction de la température du substrat.....	92
VI.2.2. Etude en fonction du dopage.....	93
VI.3. Evolution des propriétés optiques.....	95
VI.3.1. Etude en fonction de la température du substrat.....	95
VI.3.2. Etude en fonction du dopage.....	96
VI.4. Evolution des propriétés électriques.....	97
VI.4.1. Etude en fonction de la température du substrat.....	97
VI.4.2. Etude en fonction du dopage.....	98
VI.5. Conclusion.....	99
Références .....	100
 Conclusion générale.....	 102

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semiconducteur faisant partie de cette famille de TCO, il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [2]. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz conducteurs [3], les diodes électroluminescentes [4], réacteurs photocatalytiques [5] les fenêtres optiques dans les cellules solaires [6]. Les films de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation [7], dépôt chimique en phase vapeur [8], sol gel et spray pyrolyse [9].

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [10,11].

L'objectif de notre travail, on a fait :

- L'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre;
- L'optimisation de la qualité des films minces de ZnO par les études de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physiques des couches ( température, temps, molarité );
- L'amélioration de la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices.

Pour étudier ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films par diffraction X afin de déduire l'évolution de leur

microstructure. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La caractérisation électrique a été portée sur la mesure de la conductivité électrique et l'étude du mécanisme de transport dans nos films.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en six parties comme suit :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les techniques classiques utilisées pour le synthétiser en couches minces. Après, une attention particulièrement réservée à son application en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO).

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration de ce travail de thèse. En premier lieu, nous avons détaillons les conditions de dépôts de couches minces de ZnO non dopé et dopé cobalt et indium pour chacune des plusieurs séries étudiées. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

La troisième chapitre englobe toute l'étude des films minces de ZnO. En effet, l'obtention des transparences conductive est réalisée à l'aide des couches minces de ZnO. Il est donc important d'étudier et de comprendre l'influence des conditions de croissance des films minces du matériau non dopé. Pour cela, nous étudierons l'influence de la molarité, de la température du substrat et du temps de dépôt sur la croissance.

L'étude des dépôts d'une couche de ZnO dopé au cobalt et un film de polycristallin fait l'objet du quatrième chapitre. Cette propriété est optimisée par l'effet de la température du substrat et l'effet du dopage de ces couches déposées par spray ultrasonique sur leurs propriétés optiques, structurales et électriques reste un passage obligé pour la compréhension des phénomènes physiques.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats des propriétés structurelles, optiques et électriques de couches mince de ZnO dopé indium, que nous discutons leur évolution en fonction des paramètres de dépôt adoptés durant la préparation de films.

Le dernier chapitre présente les études comparative des nos résultats obtenus sur les couches minces obtenues.

**Références**

- [1] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie ». n° 06/Janvier 2012. Pages 25 à 27.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.
- [3] S. Wei, J. Lian, H. Wu, Materials Characterization 61 (2010) 1239 – 1244.
- [4] L. Castaneda, A. Maldonado, A.E. Morales et al. Materials Science in Semiconductor Processing 14 (2011) 114–119.
- [5] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1779–1782.
- [6] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 1639–1645.
- [7] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Thin Solid Films 517 (2009) 6305–6309.
- [8] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, Vacuum 83 (2009) 540–543.
- [9] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Applied Surface Science 255 (2008) 2353–2359.
- [10] M. Tomakin, Superlattices and Microstructures 51 (2012) 372–380
- [11] A. Abdel Aal, S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, Materials Science and Engineering C 29 (2009) 831–835.

*CHAPITRE I*  
*ETUDE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*  
*SUR LES FILMS*  
*MINCES DE TCO ET*  
*LES TECHNIQUES*  
*DE DÉPÔT*

---

## I.1 Introduction

Les nanomatériaux semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].

L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.

L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que ; les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique. En plus de cela le ZnO possède le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons ( $E = 60 \text{ meV}$ ) de tous les semi-conducteurs [2-4]. Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [5].

## 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 technologique.

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, post déposition qui recuit la température, types des substrats etc. [6]. Il a déjà été observé que les propriétés optoélectroniques de spray ultrasons les films ZnO sont influencées pour une grande part par l'épaisseur du film et la température du substrat [7]. Surtout, pour un film du polycrystalline, les pores microscopiques limite apparentées qui dépendent de l'épaisseur cinématographique, contrôlent les propriétés de la photoconduction [7]. Pour un film, l'épaisseur peut être variée par le temps de dépôt et aussi par la concentration de la solution. Aussi la température du substrat a un effet sur la couche lors de la croissance.

### **I.2.1 Fabrication d'une couche mince**

La première méthode pour fabriquer des couches minces fut par voie humide : une réaction chimique entre une solution et le substrat. Un exemple célèbre est le miroir d'argent : réduction d'ions  $Zn^{2+}$  (par exemple solution d'oxyde de zinc ZnO) par des sucres.

Actuellement les principales techniques utilisées sont :

- la déposition sous vide : le matériau à déposer est sublimé, ou fondu puis vaporisé, et il va se condenser sur le substrat ;
- la réaction en phase gazeuse : méthode similaire à la voie liquide, mais la réaction se fait entre un gaz et le substrat ;
- la projection plasma : une haute tension est établie dans un gaz ce qui crée un plasma ; les ions accélérés viennent s'implanter sur la surface;
- l'ablation laser;
- la déposition par voie Sol-gel.

### **I.2.2 Caractérisation de la couche mince**

Un des problèmes est d'estimer l'épaisseur de la couche mince. Si elle laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche mince-substrat).

Lorsque cela se prête, on peut utiliser les rayons X :

- par diffractométrie de rayons X :
  - méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ;
  - méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Beer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;
- par spectrométrie de fluorescence X : soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche

Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, on peut utiliser la microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'avoir des images de la surface et de profil. On obtient ainsi l'épaisseur mais aussi des renseignements sur la microstructure. Toutes les autres propriétés physiques de la couche peuvent être utilisées : résistance, masse (on mesure la différence de masse entre le substrat nu et la pièce après dépôt)...

### **I.3 Propriétés de l'oxyde de zinc**

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

C'est une matière attirante et prometteuse pour beaucoup d'applications dans surface appareils de la vague acoustiques (a VU) [2], électrode transparent [1], bleu et ultraviolet (UV) émetteurs légers [6], fenêtres cellules solaires [2], sondes du gaz [8], appareil photovoltaïque [6], température de la chambre lasers ultraviolets [2].

### II.3.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [9,10], représentée dans la figure 1, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = b = 3,252 \text{ \AA}, \quad c = 5,219 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [11].

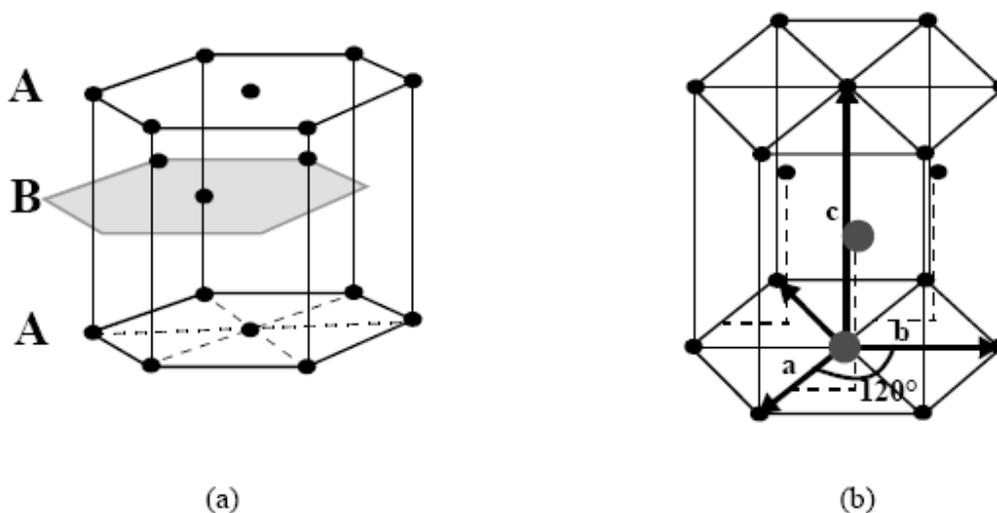
$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

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

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde 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 [12].

Le ZnO possède une structure hexagonale compacte (Joussot-Dubien 1962) [12]. Deux schémas correspondant à cette structure sont représentés à la figure I.1.

Cette structure consiste en un empilement de type ABAB de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure I.1 (a)). Le réseau atomique suit donc le schéma hexagonal simple, mais possède une base formée de deux atomes identiques (les 2 ronds gris sur la figure I.1 (b)).



**Figure 1.1 :** Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [12], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [12].

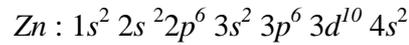
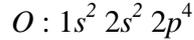
Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

**Tableau 1.1 :** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> : 0,70 Å	O <sup>2-</sup> : 1,32 Å (Pauling) [18]
	Zn <sup>2+</sup> : 0,78 Å	O <sup>2-</sup> : 1,24 Å (Goldsmith) [19]
	Zn <sup>2+</sup> : 0,60 Å	O <sup>2-</sup> : 1,38 Å (Shannon) [20]

### I.3.2 Structure électronique de bande

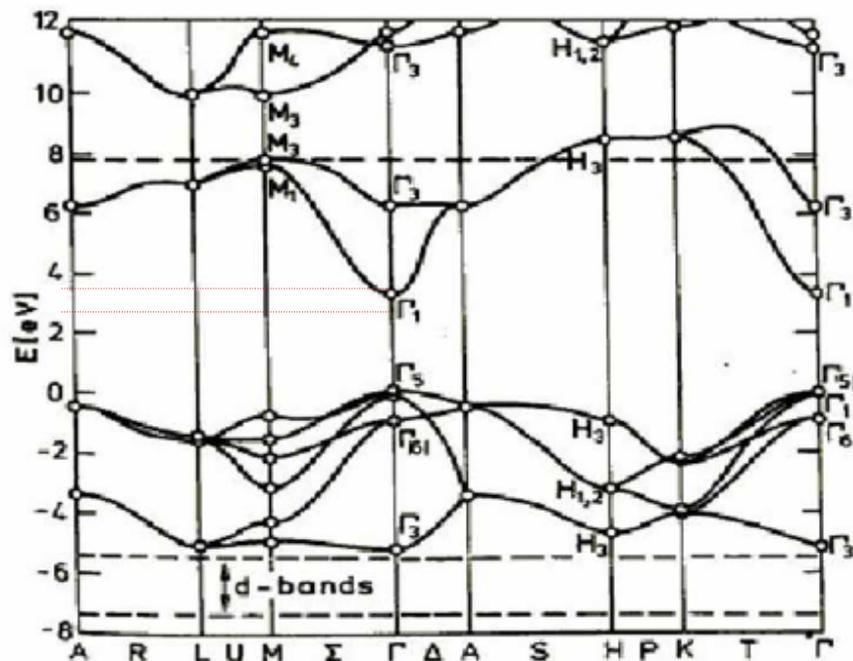
On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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 figure 1.2 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  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [13].



**Figure I.2:** Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de  $O6+$  (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [14])

### I.3.3 Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup> qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante [15]. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [13]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [16,17]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [18] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

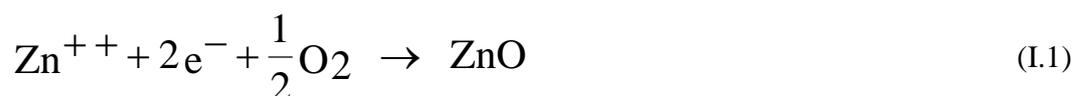
Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [18]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10<sup>20</sup> atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Ω.cm) [19].

Une conductivité élevée (> 5.10<sup>3</sup> Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [20].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup>.v/s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de » 200 cm<sup>2</sup>.v/s.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [21].

### I.3.4. Propriétés optiques et luminescence

Le tableau I.2 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence [22] ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission noté DAP résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li. La présence des ions de  $Fe^{+3}$  donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que  $H_g$  par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas de  $H_g$  l'étude réalisé par Fons et al [23] a montré la présence d'une bande d'émission situé entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

*Tableau I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO.*

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al. a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [24,25], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [26,27], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp(-E_a / KT_r) \quad (I.2)$$

Avec :  $T_r$  : température de recuit,  $E_a$  : énergie d'activation = 1.035eV.

D'autre part Guillen et al [28] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ( $E_g=3.3\text{eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [14]. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda=385\text{nm}$  ( $E_g=3.3\text{eV}$ ).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [29]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [28,30]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [31,32]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [33].

### **I.3.5. Propriétés chimiques et catalytiques :**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [34].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) [35,36]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [37], ou encore l'oxydation des phénols [38]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [39].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [40].

#### I.4 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 se 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 [41,42]. De plus, ils sont utilisés dans les varistors 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 [43].
- 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 photocourant 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 [44], 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 CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi des recherches récentes sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [45] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

## I.5. Dopage en semi conducteur :

### I.5.1. 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 [46].

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: 
$$\bar{p} \bar{n} = n_i^2 \quad (I.3)$$

- 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 (AsGa) : 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  $\Delta E$  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.5.2 Modification de la structure en bandes d'énergie

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (Figure I.3), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Lors d'un dopage P (Figure I.3), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

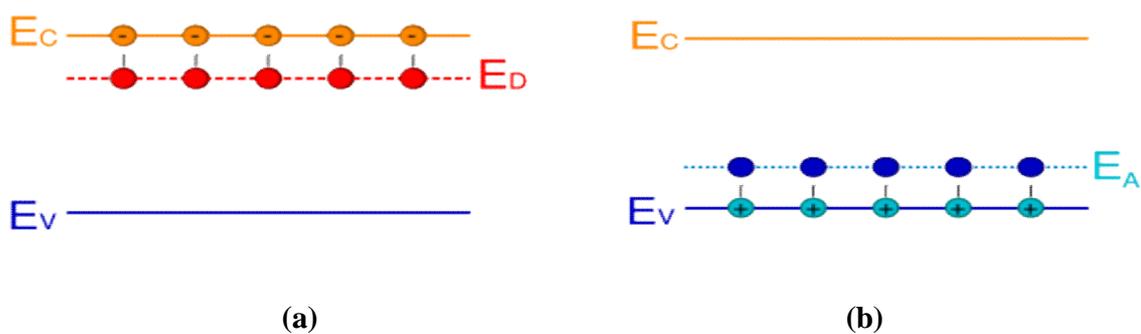


Figure I.3: représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.

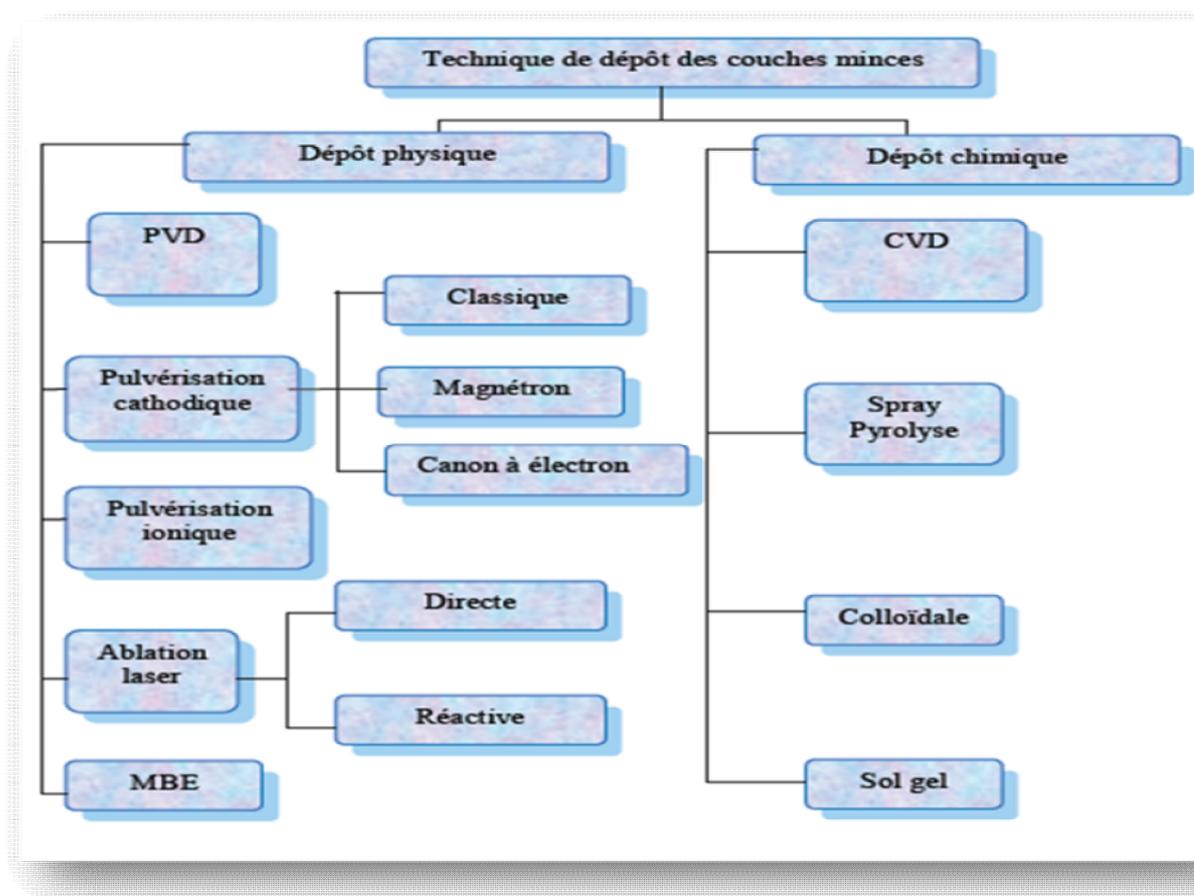


Figure I.4: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

## I.6 Différentes techniques d'élaboration de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode par Sol-gel, technique qui a été choisie pour ce travail.

### I.6.1 Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [47] ou à basse pression [48] ;
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [49,50] ;
- le dépôt par couche atomique (ALD) [51] ou epitaxiée (ALE) [52] et la photo-ALE [53] ;
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [54], la photo-CVD [55], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [56].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

### I.6.2 Dépôts physiques en phase vapeur

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.

- **L'évaporation sous vide** (Figure I.5)

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. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [24] dans le but d'augmenter sa vitesse.

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 [25]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

- 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 toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [22,26,27]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [22,57].

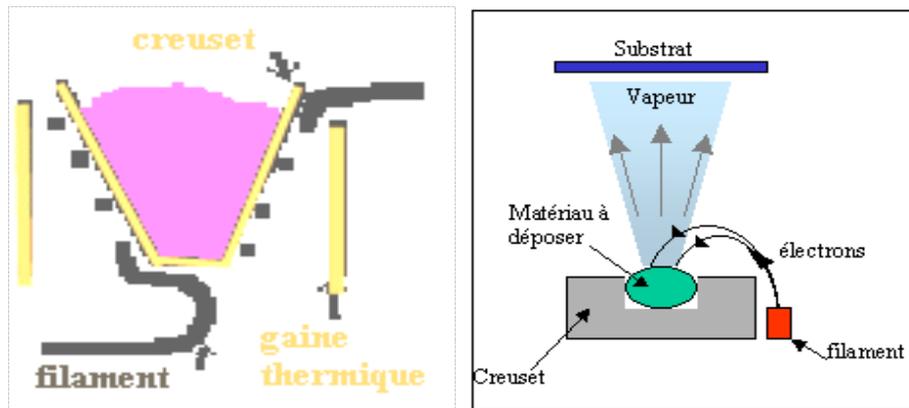


Figure I.5: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

- **La pulvérisation cathodique:**

Dans cette méthode (Figure I.6), 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) [58,59]. 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 stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [29].

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.

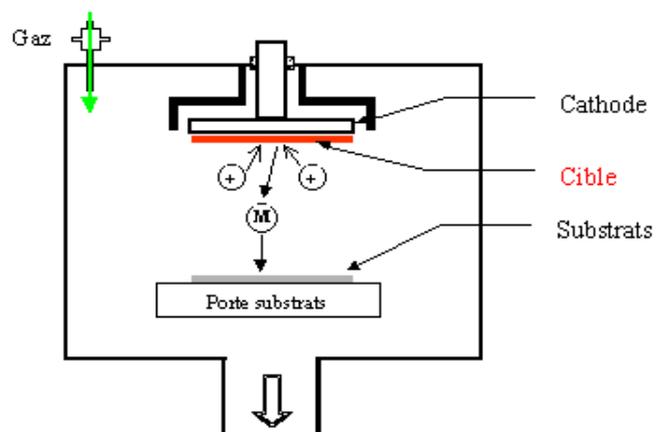


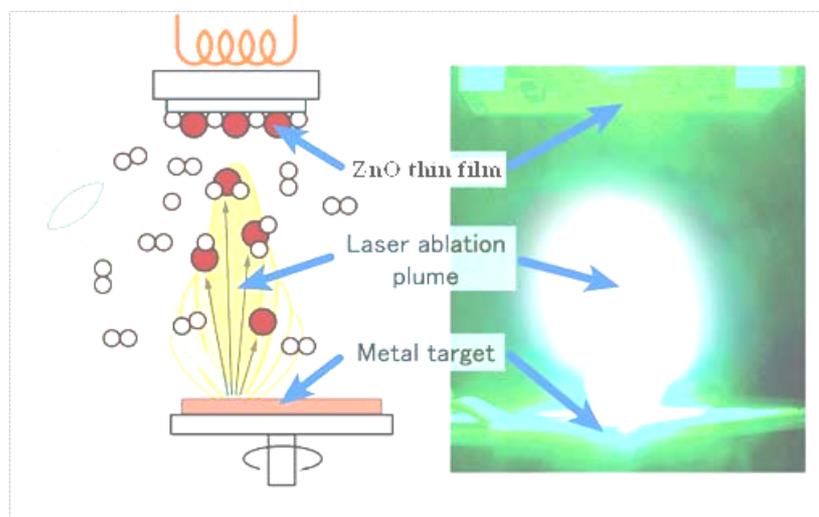
Figure I.6: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

- **L'ablation laser**

L'ablation laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) (Figure I.7) 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 [58]. 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 [29].

Tomasini *et al.* [23] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [24].



**Figure I.7 :** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

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 que nous allons présenter ci-dessous.

## I-7 Conclusion

L'oxyde de zinc existe comme on vient de le voir sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule ; il a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, pyroélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

## Références

- [1] M.A. Kastner, *Physics Today* 24 (1993) 46–51.
- [2] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* 411 (2002) 60–64.
- [3] A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227 (2005) 471–475.
- [4] A. Umar, S. Lee, Y.S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227 (2005) 479–483.
- [5] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.* 943 (2001) 943–946.
- [6] K. Zine Ali, Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger, (2003).
- [7] Ayadi Meriem, Thèse de magister Université de Skikda, (2006).
- [8] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 127–135.
- [9] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518–3522.
- [10] L. Ma, X. Ai, X. Huang, S. Ma, *Superlattices and Microstructures* 50 (2011) 703–712.
- [11] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.* 38 (2002) 1349–1353.
- [12] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [13] V.A. Coleman, C. Jagadish. *Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications* Gainesville. FL, USA, 206, p. 1–20.
- [14] W.H. HIRSCHWALD et al. *Current Topics in Materials Science* 7 (1981) 143–482.
- [15] T. Jiu, H. Liu, H. Gan, Y. Li et al. *Synthetic Metals* 148 (2005) 313–319.
- [16] V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5447–5451.
- [17] M. Ohtsu. *Progress in Nano-Electro Optics VII*. Tokyo, 2002, p.73–108.
- [18] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019–15024.

- 
- [19] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics* 38 (1995) 533–536.
- [20] Y. Igasaki and H. Saito, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2190–2195.
- [21] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229 (2002) 911–914.
- [22] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley & Sons, second ed. 1981.
- [23] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [24] A. Benzagouta, *Thèse de doctorat, Université de Constantine* (2004).
- [25] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467–472.
- [26] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4* (1989), 1655–1660.
- [27] D. Dijkkamp, Y.H.M. Lee, W.L. Mc, *Appl. Phys.Lett.* 51 (1987) 619–623.
- [28] C. Guillen, J. Herrero, *Vacuum* 84 (2010) 924–929
- [29] Y. Jiang, *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud* (1992).
- [30] S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, *Optical Materials* 19 (2002) 461–469.
- [31] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, *Vacuum* 84 (2010) 1280–1286.
- [32] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1082–1084.
- [33] C. Guillén, J. Herrero, *Vacuum* 84 (2010) 924–929.
- [34] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) (2002).
- [35] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2981–2985.
- [36] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.* 70 (1997) 2230–2234.
- [37] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.* 57 (1953) 2850–2854.
- [38] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 820–823.
- [39] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 428–432.
- [40] Y. Iida, *AIST Today* 3 (2003) 14–17.
-

- [41] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4694–4699.
- [42] J. B. Baxter, E.S. Aydil, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 (2006) 607–610.
- [43] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, *Mater. Lett.* 57 (2002) 998–1003.
- [44] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, *Sensor. Actuat. Chem. B* 114 (2006) 114–118.
- [45] P. Bhattacharyya, P. K. Basu, H. Saha, S. Basu, *Sensors and Actuators B* 221 (2007) 121–128..
- [46] J.L. Santailier «Journée thématique INP Grenoble - Minatec ».
- [47] S. Abed, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse* (2005).
- [48] C. H. Lee, L. Y. Lin, *Thin Solid films, App. Surf. Sci.* 92 (1996) 163–166.
- [49] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France (2002).
- [50] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phys.I. III France* 4 (1994) 1243–1251.
- [51] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 (2000) 243–246.
- [52] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9–15.
- [53] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438–445.
- [54] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell.*
- [55] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society* 33 (1996) 219–224.
- [56] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72–77.
- [57] D. Vaufrey , *Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512* (2003).
- [58] Pere Roca i Cabarrocas, *Thèse de Doctorat, Paris VII* (1988).
- [59] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.

*CHAPITRE II*  
*ÉLABORATION DES*  
*COUCHES MINCES*  
*ET TECHNIQUES DE*  
*CARACTÉRISATION*

---

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique ». Celle ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [1,2]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [3]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite.

## II.2. La technique de spray ultrasonique

### II.2.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides

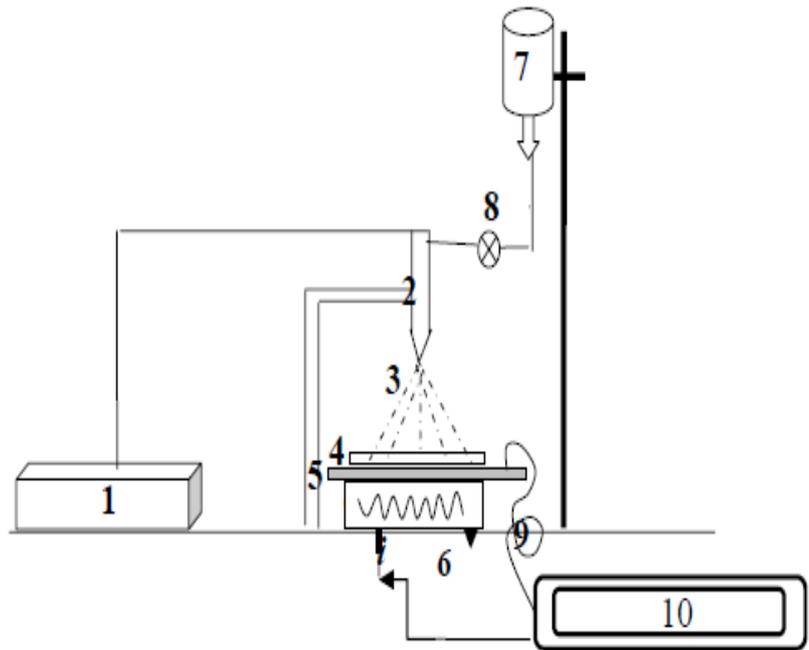
La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [4]. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- très faible consommation d'énergie.

### II.2.2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

- 1-Un générateur ultrason de 50 KHZ,
- 2-Un atomiseur (nozzle),
- 3- Le jet.
- 4- Substrat,
- 5- Porte substrat,
- 6- Résistance,
- 7- Flacon porte solution,
- 8- Contrôleur de débit,
- 9- Thermocouple et
- 10-Régulateur de température.



*Figure II.1 Le dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique.*

#### Description du rôle des éléments du montage :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.

- Un flacon porte solution : alimente par gravité un nozzle à faible débit.
- Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz : qui permet de transformer la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution source : Acétate de Zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la solution utilisée a une grande pureté chimique.

### II.2.3. Expérimentation

#### II.2.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- ✓ Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ( $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé  $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [5,6] et pour des raisons économiques.

#### II.2.3.2. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'oeil, 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).

Pour effectuer une étude opto-electrique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin 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 :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

### II.2.3.3. Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures en métal ....ets.) sont dissous dans le éthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé :

Acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ), On a comme matériau source que nous avons dissous dans du éthanol avec une concentration (de 0.5 à 0.1M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé plusieurs séries de couches dont l'une est dopée en Indium et en Cobalt. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau II.1.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets suivants :

- L'effet de la précurseur molarité de l'oxyde de zinc;
- L'effet de temps de dépôt des couches minces de ZnO;
- L'influence de la température du substrat de chaque dépôt des films minces;
- L'influence de chaque dopant (In, Co) de sa concentration (0 - 4%) dans la solution de départ;
- L'effet de recuit à une température de 500 °C pendant deux heures pour les couches minces de ZnO :In après la déposition.

➤ **L'acétate de zinc :**

**Propriétés physiques [7] :**

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire :  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

Masse molaire : 219,50 g/mol

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/cm<sup>3</sup> à 20°C

Point de fusion : 237°C

➤ **Les sources des dopages :**

Nous avons utilisé deux sources de dopants :

- Une source en cobalt :  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$
- Une source en indium :  $InCl_3$

✚ Chlorure de cobalt hexahydrate ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ):

Le chlorure de cobalt est le composé chimique de formule  $CoCl_2$ , bien que l'on appelle, aussi, ainsi l'hexahydrate.  $CoCl_2$  est bleu tandis que  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  est rose foncé. A cause de ce changement franc de couleur et la facilité de le sécher et de l'humidifier, le chlorure de cobalt est utilisé comme indicateur de la présence d'eau.

**Propriétés physiques [7] :**

Nom systématique : Chlorure de cobalt hexahydrate

Formule moléculaire :  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

Masse molaire : 237.93 g/mol

Apparence : rose cristal

Densité : 1,924 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C

Solubilité dans l'eau : 43.6 g/100 mL (0 °C)

: 45 g/100 mL (7 °C)

: 52.9 g/100 mL (20 °C)

: 105 g/100 mL (96 °C)

Point fondant : 86 °C

Le point d'ébullition : se décompose à 1049 °C

✚ le Chlorure d'Indium ( $\text{In Cl}_3$ ) :

Le chlorure d'indium est le composé chimique dont la formule est  $\text{InCl}_3$ . Ce sel incolore trouve quelque usage dans la synthèse organique comme un Lewis acide. C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium.

**Propriétés physiques [7] :**

Formule moléculaire :  $\text{In Cl}_3$

Masse molaire : 221.18 g/mol

Apparence : petits cercles rouges

Densité : 3.46 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C

Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique

Point fondant : 586 °C

Le point d'ébullition : 800 °C (idéalisé 498 °C dans un vide)

### II.3. Conditions expérimentales

Pour élaborer les couches minces de ZnO non dopé et dopés cobalt et indium, une solution de molarité 0.1 mol/l a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol ou (par l'addition de l'acétate de zinc dihydraté de l'chlorure de cobalt hexahydrate ou Chlorure d'Indium). Après agitation magnétique pendant quelques minutes à la température ambiante, la solution est devenue blanche. L'ajout goutte à goutte du HCl, augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique à une température de 70 °C pendant 2 h. La solution finale est transparente et homogène.

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces sont représentées sur le tableau II.1 :

Tableau. II. 1 : Tableau récapitulatif des 3 séries de dépôt.

Solution	Précurseur molarité	Dopage (%. wt)	Temps de dépôt (min)	Température du Substrat (°C)	Recuit °C
Acétate de Zinc (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn.2H <sub>2</sub> O)	0,05 - 0,075 et 0,1	0	2	350	
			1, 2, 3 et 4	350	
	0.1	0	2	300, 350 et 400	
Dopé à <i>In</i>	0.1	2	2	350	
		3	2	300, 350 et 400	500
		4	2	350	
Dopé à <i>Co</i>	0.1	1	2	350	
		2	2	300, 350 et 400	
		3	2	350	

#### II.4. Dépôt des couches

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

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En 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, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

## II.5. Les paramètres modulables :

Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous nous sommes attelés à étudier l'influence des différents paramètres agissant directement sur le dépôt de la couche mince. La mise au point des différents paramètres de dépôt a nécessité plusieurs essais.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat néanmoins la température et le temps de recuit après déposition restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

**Molarité :** Comme toute réaction chimique, la précurseur molarité de la solution est sensible à son solubilité et stœchiométrie. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous avons choisi la gamme de 0.05 0.1 mol/l.

**Temps de dépôt :** Pour arriver à l'épaisseur désirée le temps de dépôt est varié entre 1 et 4 min.

**La température du substrat :** La théorie de la méthode spray ultrasons indique que la croissance de films déposés dépend essentiellement du rapport de la température du substrat avec la température de fusion du matériau déposé. Dans notre travail la température du substrat a été variée entre 300 et 400 °C.

### Taux de dopants

L'étude bibliographique révèle que l'opération de dopage présente un intérêt applicatif, mais également fondamentale dans les divers domaines technologiques.

Le paramètre dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type du dopant, Sa concentration dans la solution et sur origine afin d'obtenir des couches ZnO suffisamment transparentes et conductrices. Dans notre étude la concentration des dopants (Co et In) a été variée entre 0 et 4 % wt dans la solution de départ.

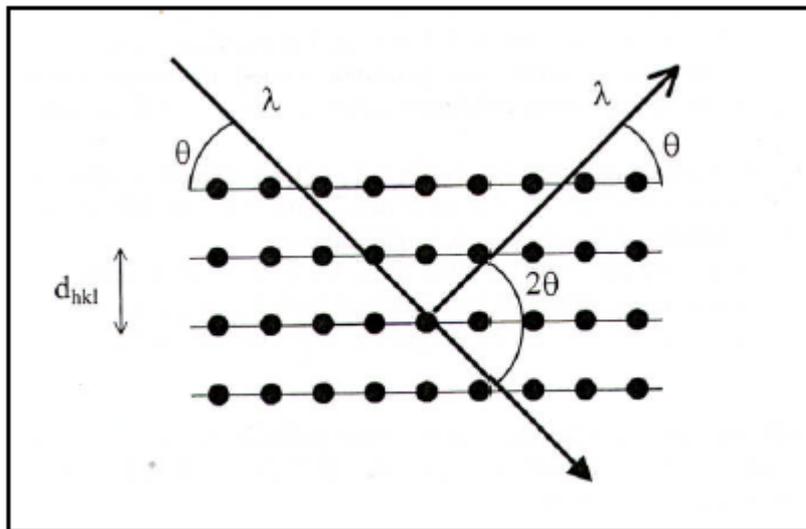
**Recuit :** Un recuit à une plus haute température permet de cristalliser la phase désirée et coalescence des cristallites de films. Les films obtenus (IZO) ont subi des recuits sous air dans un four tubulaire à une température de 500 °C pendant 2 h ; pour voir l'effet du recuit après dépôt sur les propriétés optiques et électrique de ZnO.

## II.6 : Techniques de caractérisation

### II.6.1 : Caractérisation structurale

#### II.6.1.1 : Diffraction de rayon X

Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard  $\theta - 2\theta$  en géométrie classique de Bragg-Brentano (figure II.5). C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Le détecteur effectue un angle  $2\theta$  alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle  $\theta$ .



*Figure II.2* Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ( $\theta - 2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta - \theta$ ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure II.6), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



**Figure II.3** Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

On utilise un faisceau incident la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) obtenue par un monochromateur germanium.

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que [8] :

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X.

### III.6.1.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. 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 réticulaire  $d$  intervenir les 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 suivante [9] :

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

$a$  et  $c$  étant les paramètres de maille.

De 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 à la valeur théorique  $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [10] :

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) \varepsilon_{zz}, \quad (\text{II.3})$$

Avec  $C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - \varepsilon_{zz})^4}$  et  $\varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$ ,

Où  $C_{ij}$  les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

$$C_{11} = 209,7 \text{ GPa}, C_{12} = 121,1 \text{ GPa}, C_{13} = 105,1 \text{ GPa}, C_{33} = 210,9 \text{ GPa}$$

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [11,12]

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où :  $G$  est la taille des grains ( $[G] = \text{nm}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.7).

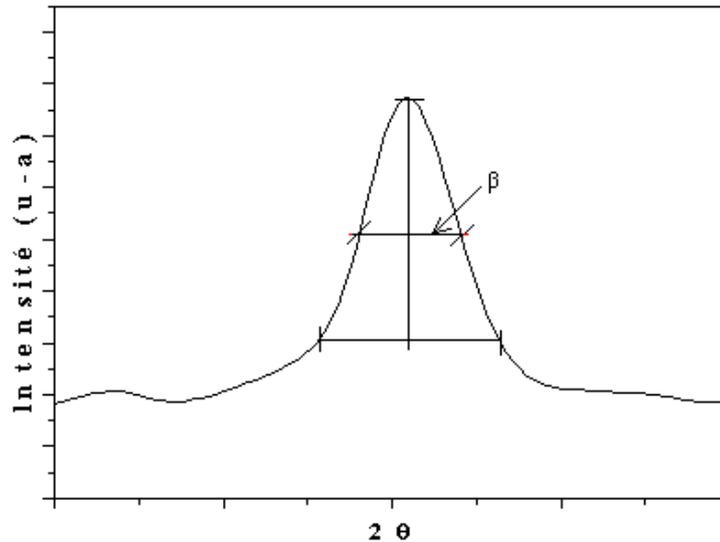


Figure II.4 Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X

### III.6.2. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.8, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200–800nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction

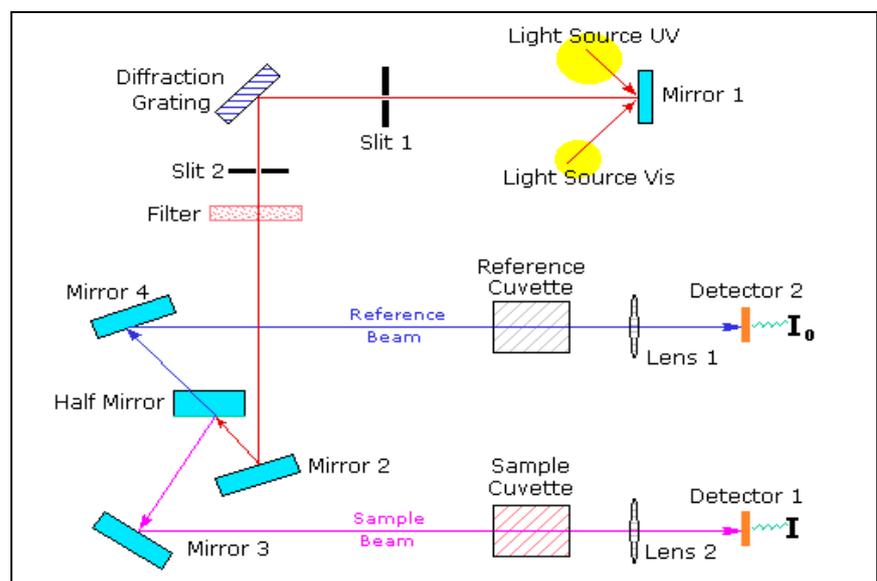


Figure II.5 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.



*Figure II.6 Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible*

### II.6.3. Caractérisation électrique

Pour connaître directement la résistance surfacique  $R_S$ , nous avons employé un dispositif quatre pointes, modèle JIPELEC SRM 200. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure II.10. Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $U$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e.  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.5})$$

où :  $\rho$  : la résistivité de la couche et  $d$  l'épaisseur.

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

(II.5), nous avons la formule (II.6) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) d = R_S d \quad (\text{II.6})$$

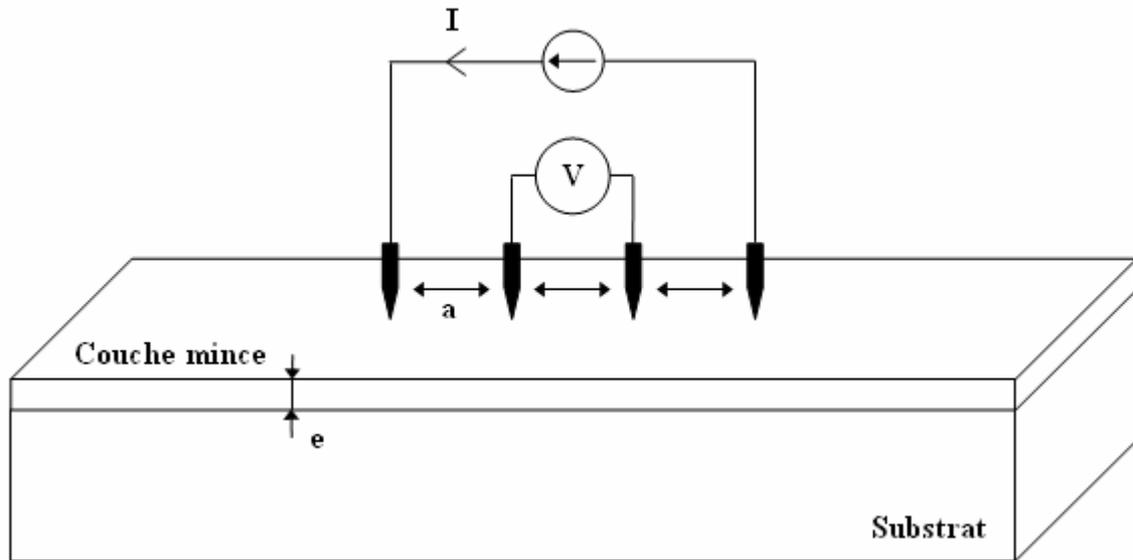


Figure III.7 Schéma d'un dispositif quatre points.

### Mesure de l'épaisseur:

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.11). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [13,14] :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{II.7})$$

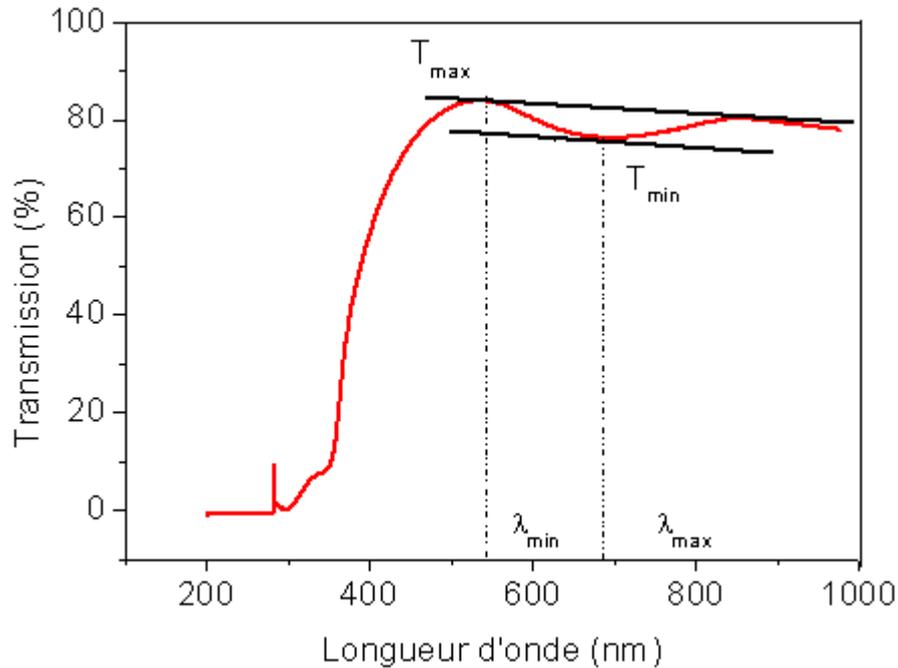
Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

$S$  : indice de réfraction du substrat

et  $N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.9})$$



**Figure II.8** Spectre de transmission d'une couche mince ZnO non dopé préparé à 400 °C pendant 2 min de déposition

## II.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisé pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électrique des films élaborés.

**Références**

- [1] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2006).
- [2] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat (2007).
- [3] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [4] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [5] R. Singh, K. Rajakanan, D. E. Brodie and J. H. Morgan, IEEE Transaction on electron devices, Vol. ED 27(4), (1980) p.656.
- [6] I. Irodov, Problème de physique général, ed. Mir- Moscou, (1983).
- [7] V.A. Coleman, C. Jagadish. Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville. FL, USA, 206, p. 1–20.
- [8] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, Solid State Sciences 13 (2011) 251–256.
- [9] D. Raoufi, T. Raoufi, Applied Surface Science 255 (2009) 5812–5817.
- [10] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [11] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [12] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.
- [13] T. Güngör, Journal of Research in physics 27 (1998) 9 – 14.
- [14] T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys (2002) 269-275.

*CHAPITRE III*  
*CONDITIONS*  
*OPTIMALES*  
*D'ÉLABORATION*  
*DE FILM MINCE DE*  
*ZNO*

---

---

### III.1 Introduction

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Dans cette partie nous montrons l'effet de plusieurs paramètres sur la croissance des couches minces de ZnO. Les espèces étudiées sont les précurseurs de zinc, le temps du dépôt et la température du substrat.

### III.2 Evaluation de la molarité de zinc

L'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé pour le dépôt des films minces de ZnO, comme précurseur des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Même s'il y a eu des études sur l'influence de  $[\text{Zn}^{+2}]$  sur les propriétés structurales, optiques et électriques du dépôt [1], l'effet de la concentration de ces ions sur la croissance des films n'a pas encore été étudié de façon systématique. Dans cette partie, plusieurs dépôts en fonction de  $[\text{Zn}^{+2}]$  ont été étudiés.

Les conditions opératoires utilisées sont présentées en le chapitre précédent, la concentration de  $[\text{Zn}^{+2}]$  variant entre 0.05 et 0.1 mol/l pour tous les dépôts. La température du substrat est fixée à 350 °C pendant 2 min de temps du dépôt.

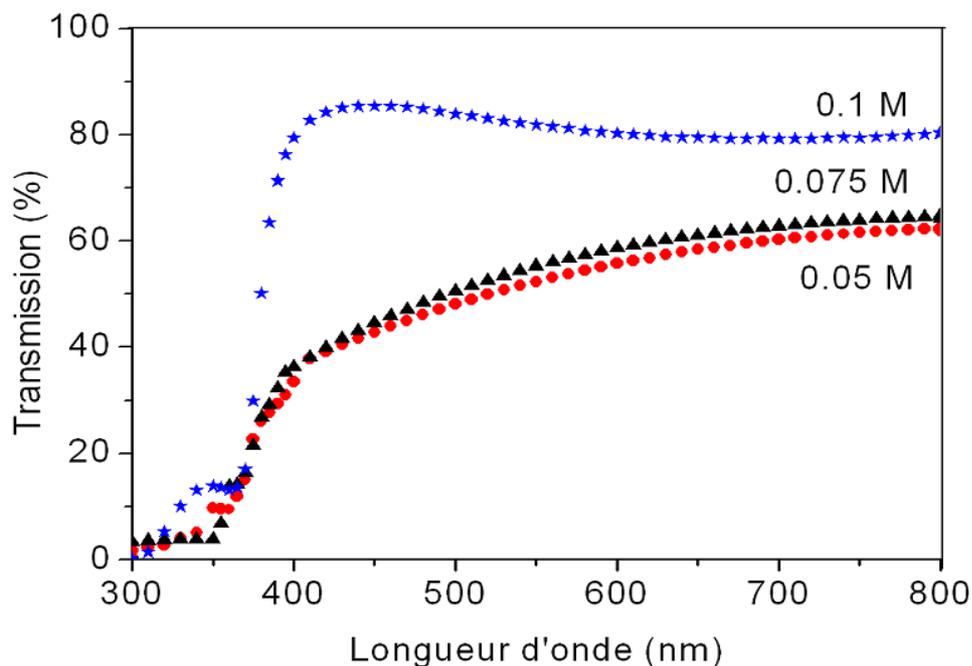
Nous avons choisi cette gamme de concentration, car pour des valeurs inférieures à 0.05 M, aucun dépôt de ZnO n'est observé. Cela est dû à la très faible quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  présents.

Les spectres de transmission des couches minces de ZnO élaborées sur des substrats de verre pour différentes concentrations sont mesurés par spectrophotométrie UV. La figure III.1 montre les spectres de transmission des films minces de ZnO est aussi présenté pour comparaison. La transmission des films augmente avec la concentration de 0,05 à 0,1 M. Comme on peut le voir d'absorption des films augmente jusqu'à 0,1 M avec une limite d'absorption brusque à 380 nm environ.

Le tableau III.1 regroupe l'estimation la transmission moyenne de chacune dépôt de 400 à 800 nm, des gaps et le calcul des énergies d'Urbach.

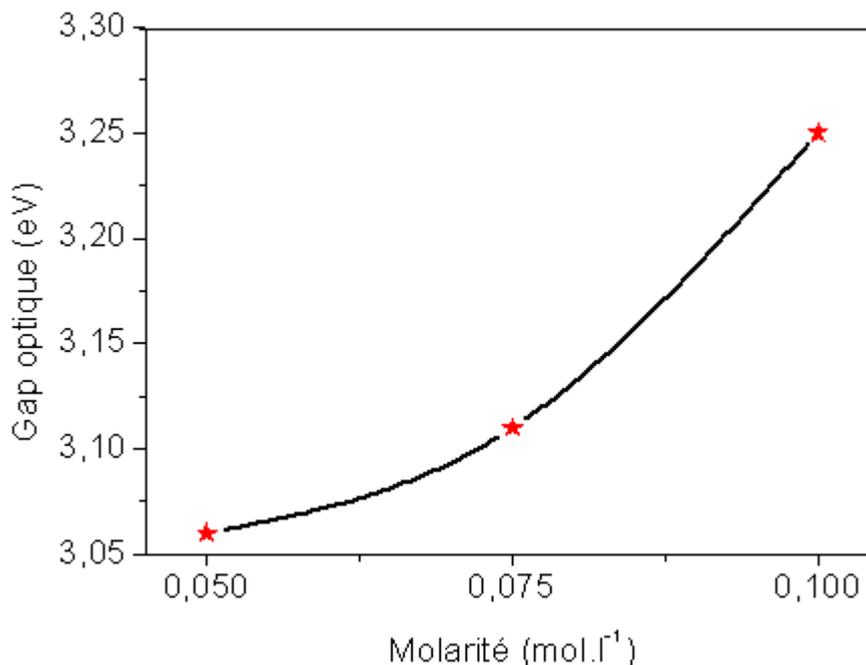
Molarities (mol/l)	0.05	0.075	0.01
$T$ (%)	52	55	85
$E_g$ (eV)	3.06	3.11	3.25
$E_u$ (meV)	432	418	209

**Tableau III.1** Variation de paramètres optiques des films ZnO en fonction de la molarité.



**Figure III. 1** Spectres de transmission des couches minces de ZnO en fonction de la molarité de  $[Zn^{+2}]$ .

La figure III.2 montre la variation du gap optique des couches ZnO et CZO en fonction de la molarité de  $[Zn^{+2}]$ . A partir de cette figure, on constate une augmentation du gap optique de 3.06 à 3.25 eV quand la concentration de  $[Zn^{+2}]$  en solution croit de 0,5 à 0,1 M. L'augmentation du gap optique avec la molarité est probablement provoquée par d'absorption des films.



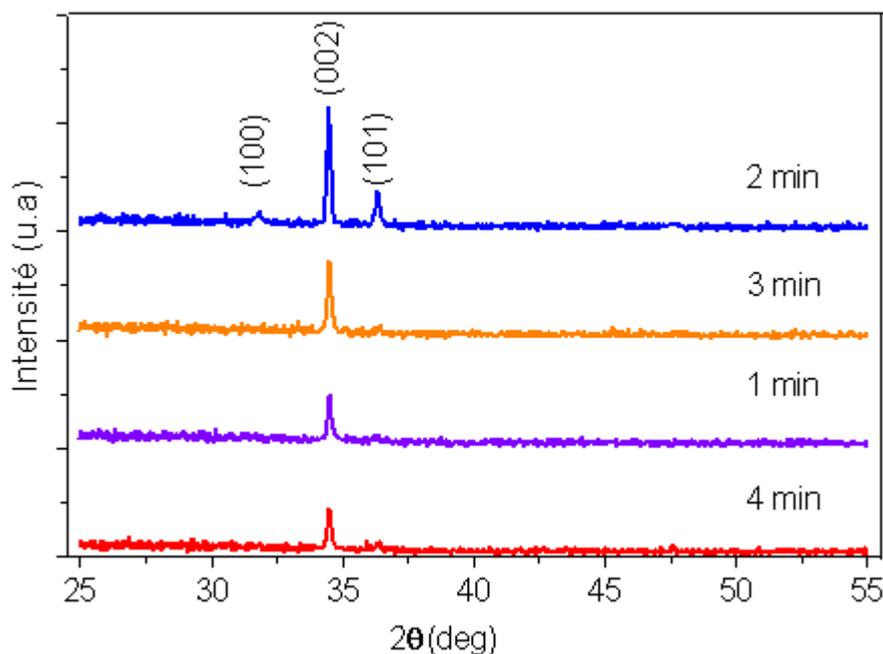
**Figure III. 2** la variation d'énergie de band gap de ZnO en fonction de la molarité de  $[Zn^{+2}]$ .

### III.3 Influence de temps de dépôt sur la qualité des films minces de ZnO

#### III.3.1 Analyses par diffraction des rayons X

La structure cristalline des films de ZnO déposés sur des substrats de verre a été étudiée pour les conditions expérimentales conduisant à la croissance de films denses, lisses et stœchiométriques. La Figure III. 3 représente des diagrammes de diffraction pour des films de ZnO déposé à température de 350 °C et formés à différentes temps de dépôt (Figure III.3) montrent que quelle que soit le temps, aucune phase parasite n'est détectée. Tous les pics de diffraction appartiennent à la phase hexagonale (structure wurtzite) de la couche de ZnO [2]. Dans cette analyse nous avons observé les trois plans suivants: (100), (002) et (101) sont détectées pour le dépôt à 2 minute. D'ailleurs, une seule phase correspondent le plan (002) est présenté à tous les films. Les spectres montrent que tous les films sont orientés le long de la direction (002) à cause de leur forte intensité, l'orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire au substrat. Le film déposé à 2 minutes a une intensité plus grande et sont mieux définis, ce qui dénote une cristallinité bien avancée.

Les différentes valeurs des angles de diffraction de pic (002) pour nos dépôts sont rassemblées dans le Tableau III.2. La valeur du paramètre de maille  $c$  est aussi mesurée à partir de diffraction des rayons X, en utilisant l'équation (III.1) [3]:



**Figure III.3 :** Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO en fonction du temps de dépôt à une température du substrat de 350 °C.

$$d_{hkl} = \left( \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.1})$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l) et  $a$  et  $c$  étant les paramètres de maille. Les résultats sont montrés dans le tableau III.2.

On peut définir le coefficient de dilatation  $\varepsilon_{zz}$  qui d'évaluer les paramètres de maille de la surface du dépôt. On peut suivre l'évolution du paramètre de maille dans le plan au cours de la croissance de la couche mince, et le comparer au paramètre de maille du substrat de ZnO. Dans la pratique, on définit le coefficient de dilatation du film de ZnO comme [4]:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \% \quad (\text{III.2})$$

où,  $c_0$  est le paramètre de maille d'un échantillon de ZnO et  $c$  est le paramètre de maille d'échantillons contraints. En utilisant la formule (III.1):

La taille des cristallites  $G$  (002), en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par [5]:

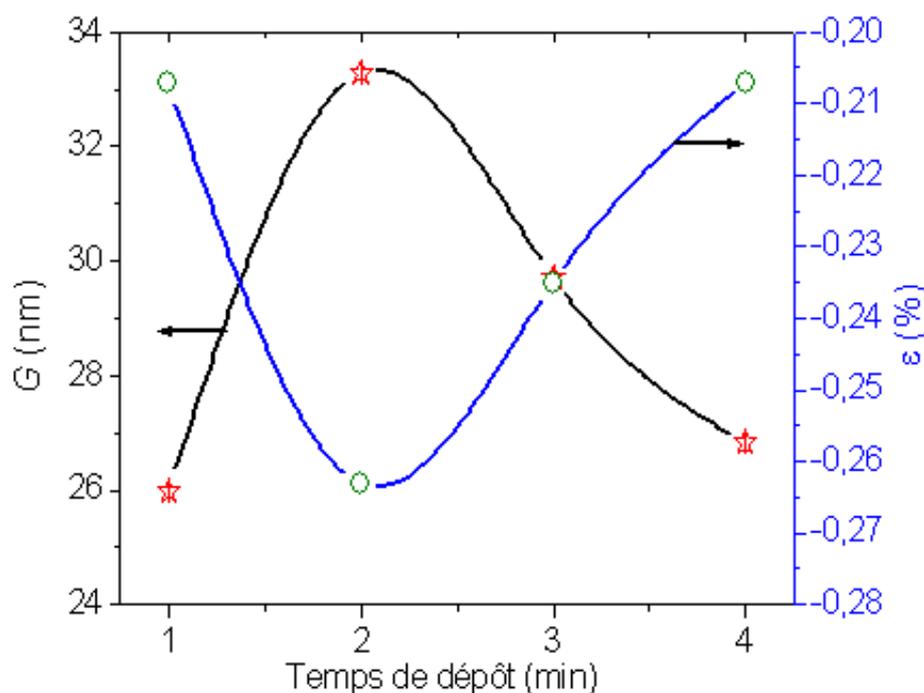
$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.3})$$

Avec  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic,  $\lambda$  est la longueur d'onde dans la même unité que  $\beta$  et  $\theta$  est l'angle correspondant au pic considéré.

Une estimation de propriété structurale a été faite en utilisant la relation de Scherrer. Ces caractérisations sont regroupées dans le tableau III.2.

Temps de dépôt (min)	$2\theta$ (deg)	$\beta$ (deg)	$G$ (nm)	$c$ (Å°)	$a$ (Å°)	$\varepsilon$ (%)
1	34,50	0,32	25.99	5.1952	3.2452	-0.207
2	34,52	0,24	33,28	5.1923	3.2434	-0,263
3	34,51	0,28	29.72	5.1938	3.2443	-0.235
4	34,50	0,31	26.83	5.1952	3.2452	-0.207

**Tableau III.2** les paramètres des mailles  $a$  et  $c$ , FWHM  $\beta$ , la taille de cristallite  $G$  et le coefficient de dilatation  $\varepsilon$  du pic (002).



**Figure III. 4** Variations de la taille de cristallite et le coefficient de distorsion en fonction du temps de dépôt pour des couches minces de ZnO

---

Dans la Figure III.4 nous avons rapporté la variation de la taille de cristallite et le coefficient de dilatation en fonction du temps de dépôt. Comme on peut le voir, la taille des cristallites a augmenté pour les couches minces de ZnO déposées entre 1 à 2 min, dans cette région, la valeur du coefficient de dilatation est diminuée. La diminution de cette valeur lorsque le temps de dépôt croît montre le coefficient de dilatation le long de l'axe c. L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et l'orientation de l'axe c des couches minces de ZnO [6]. L'augmentation du coefficient de dilatation avec la diminution de la taille de grain des films de ZnO déposés entre 2 et 4 min; indique la détérioration de la cristallinité de films minces de ZnO [6].

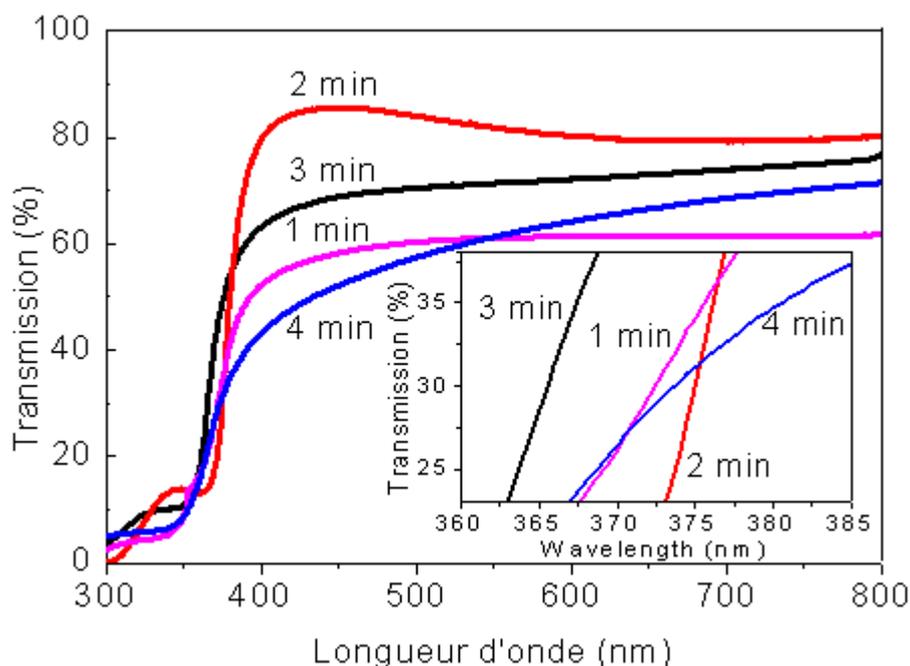
### III.3.2 Analyses par spectrophotomètre

La figure III.5 présente la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt (de 1 à 4 min).

Dans le domaine de longueurs d'ondes situé entre 400 et 800 nm, la transmission varie entre 60 et 88 %. Le domaine des longueurs d'onde  $\lambda$  inférieure à 400 nm correspond à l'absorption fondamentale.

Les films déposés à 2 et 3 min. montrent les transmissions les plus grandes parce que la réaction chimique pour former le ZnO sera complète donc plusieurs éléments volatiles sont éliminés.

La longueur d'onde correspondante à la limite de l'absorption fondamentale (insert) varie entre 365 et 385 nm [6], correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. L'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde supérieure à 400 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains et les dislocations [7].



**Figure III.5** Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO en fonction du temps de dépôt à la température du substrat de 350 °C.

### Détermination du gap optique

Pour avoir plus d'informations sur la structure électronique de notre couche. On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par les formules suivantes [6]:

$$A = \alpha d = -\ln T \quad (\text{III.4})$$

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad / \quad A = \alpha d \quad (\text{III.5})$$

Avec :

$A$  : est l'absorbance de films,

$d$  : est l'épaisseur de films,

$T$  : est la transmission de films,

$C$  : est une constante,

$E_g$ : est le gap optique exprimé en eV,

$H\nu$ : est l'énergie d'un photon en eV.

En traçant le produit  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  ( figure III.6 a), et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers  $(Ah\nu)^2 = 0$  [6], on peut calculer la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre l'exemple de la figure III.6 a.

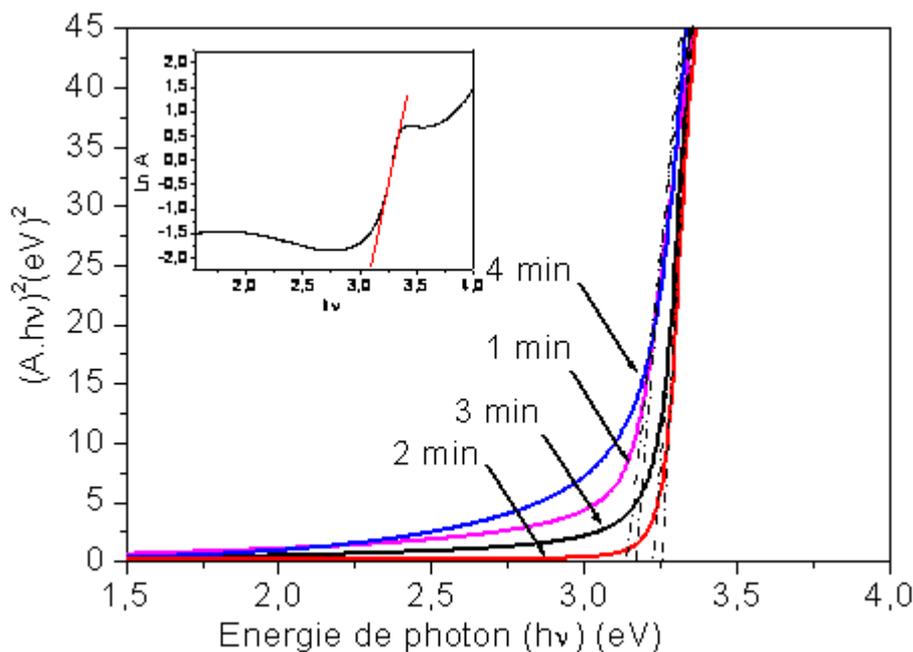
Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression de l'absorbance de films est de la forme [9] :

$$A = A_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.6})$$

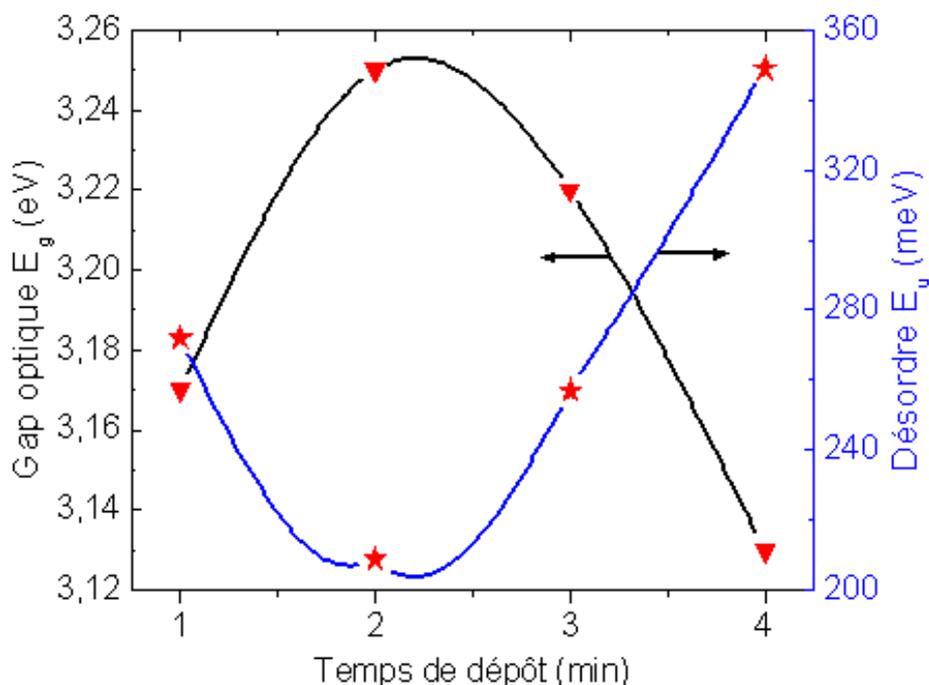
En traçant  $\ln A$  en fonction de  $h\nu$ , comme l'insert de la figure III.6, on peut déterminer la valeur de  $E_u$ .

Temps de dépôt (min)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	$\rho$ ( $\Omega$ .cm)
1	3.17	272	0.157
2	3.25	209	0.131
3	3.22	257	0.135
4	3.13	349	0.140

**Tableau III.3** Gap Optique  $E_g$ , énergie d'Urbach  $E_u$  et la résistivité électrique  $\rho$  des films minces de ZnO ont été mesurés en fonction du temps de dépôt.



**Figure III. 6** La variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation de une couche mince de ZnO. L'insert pour déterminer l'énergie d'urbach



**Figure III.7:** la variation, en fonction du temps de dépôt, du gap optique et du désordre des couches minces de ZnO.

La figure III.7 montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les films du ZnO préparés à différents temps du dépôt, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. De ceci on constate que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre. Comme il est montré sur l'insert de la figure III.5, une augmentation dans la largeur des queues de bandes cause une réduction dans le gap optique.

Le gap optique est élevé au temps de 2 min, à ce temps les deux réactions hétérogène et homogène sont complétées. En conséquence, la valeur du désordre est élevée. La valeur du gap optique diminue, ce résultat concorde avec ceux rapportés dans la littérature [10,11].

De même nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont proches à celles trouvées par d'autres auteurs (0,07-0,11 eV), Zebbar et al. [12] ont interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de  $E_u$  montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore [6]. Moualkia et al. [13] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

### III.3.3 Mesure les propriétés électriques

La Figure III 8, montre l'évolution de la résistivité des films de ZnO en fonction du temps de dépôt. Cette courbe montre que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation du temps de dépôt et atteint sa valeur minimale de  $0.13 \Omega\text{cm}$  à un temps de 2 min, ensuite elle augmente de nouveau. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation du temps de dépôt peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) et diminution de la mobilité de porteurs [14].

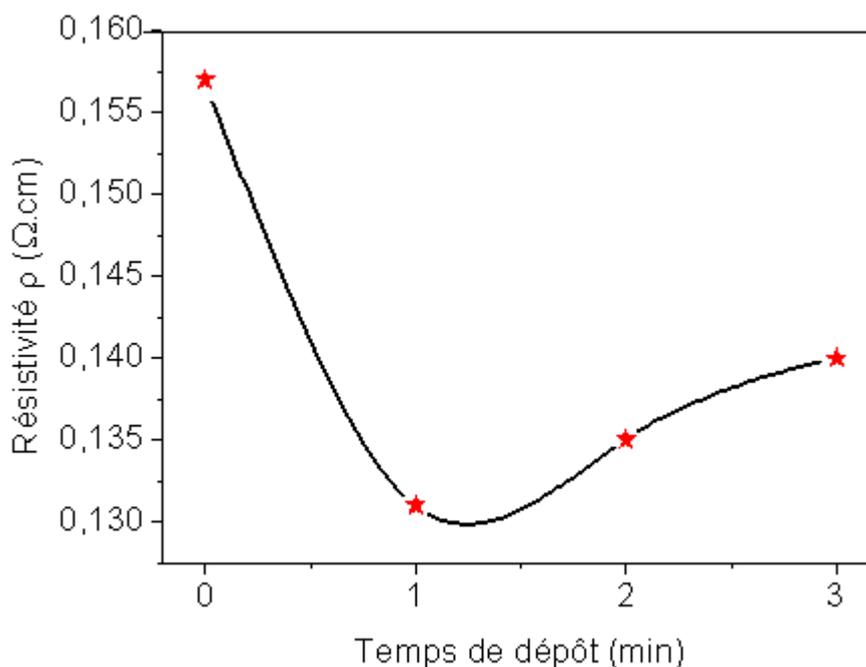
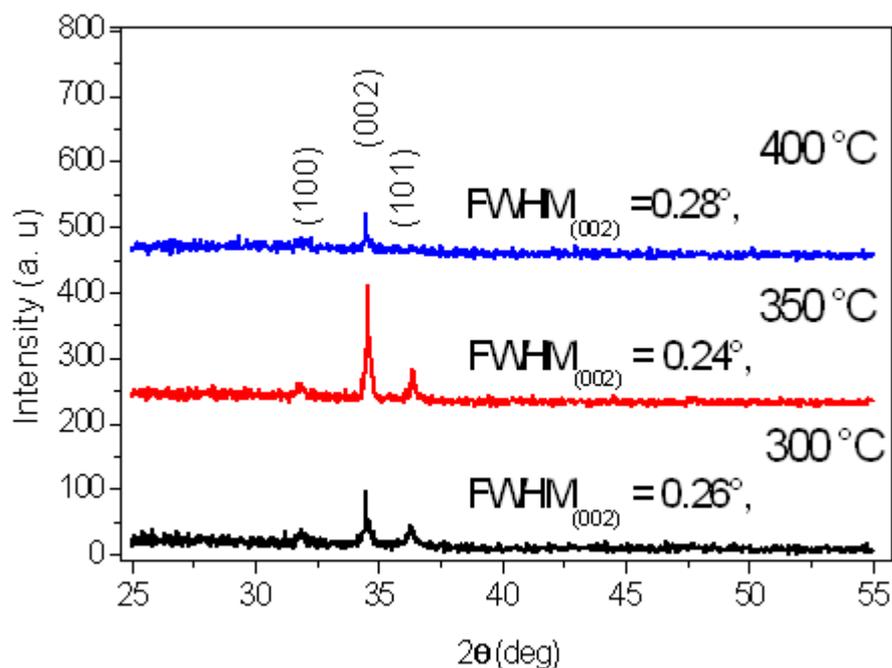


Figure III. 8 Résistivité électrique des films de ZnO en fonction du temps de dépôt.

## III.4 Influence de la température du substrat sur la cristallinité des films de ZnO

### III.4.1 Propriétés structurales

La figure III.9 représente les diagrammes de diffraction des rayons X pour des films de ZnO déposés à diverses températures du substrat (300, 350 et 400 °C) sur des substrats de verres. Trois pics sont observés et identifiés avec les raies de diffraction de la structure wurtzite du ZnO: (100), (002) et (101) avec des intensités variables [6,7,15]. En revanche, le pic relatif à l'orientation (002), observé autour de  $34^\circ$ , est le plus intense. Ce résultat découle



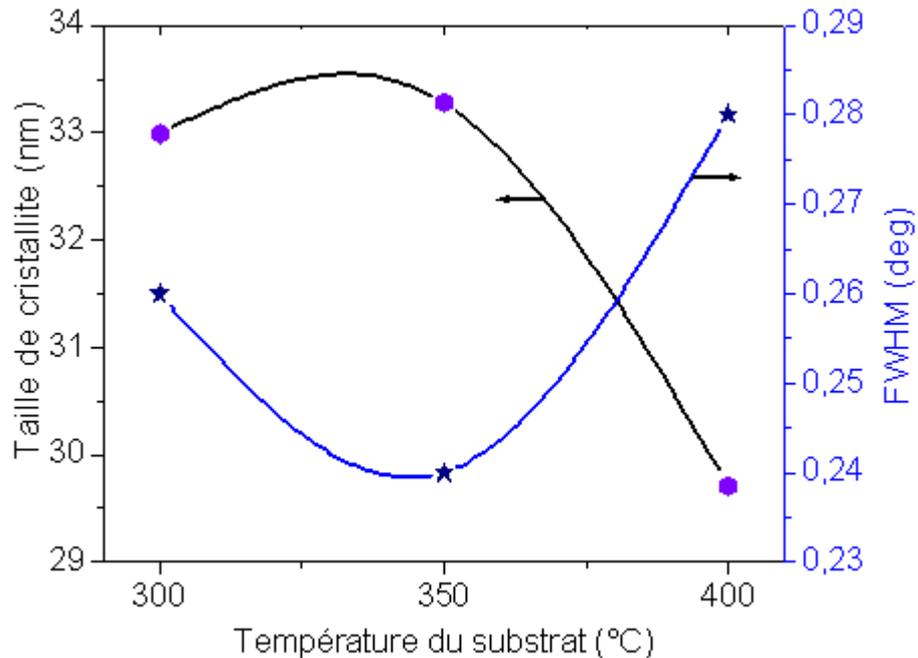
**Figure III. 9** Spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO en fonction de la température du substrat.

du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c. En augmentant la température du substrat (de 300 °C à 350 °C), et plus la hauteur des pics de diffraction augmente tandis que leur largeur diminue indiquant une amélioration de la cristallinité du film [15]. De la même façon que la diminution de la température du substrat (de 350 °C à 400 °C), indiquant une détérioration de la cristallinité du film [6]. Ce résultat montre que la température du substrat influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films de ZnO.

Temperature (°C)	300	350	400
$2\theta_{(002)}$ (°)	34.46	34.52	34.48
$d_{(002)}$ (Å)	2.6005	2.5962	2.5991
c (Å)	5.2011	5.1923	5.1981
FWHM (°)	0.26	0.24	0.28
G (nm)	31.99	33.28	29.71
$\varepsilon$ (%)	-0.094	-0.263	-0.152

**Tableau III.4 :** Variation des paramètres structuraux des films minces ZnO en fonction de la température du substrat.

Pour vérifier l'évolution de la qualité cristalline des couches minces de ZnO avec la température du substrat, nous avons utilisé la taille de cristallite a été déterminée à partir des spectres DRX et les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic correspondant aux plans (002) du ZnO ont été réalisées. Cette résultats sont indiqués dans (tableau III.4) et (Figure III.10), la taille de cristallite évolue dans le sens inverse de la FWHM. L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et l'orientation de l'axe-c des couches minces de ZnO [6].

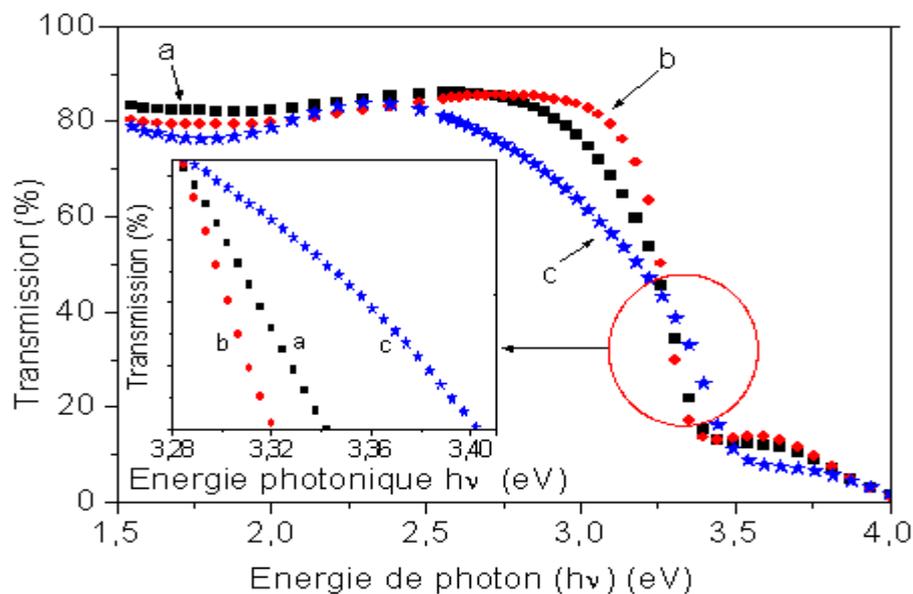


**Figure III. 10** Variation de la taille des cristallites en fonction de la température du substrat pour des couches minces de ZnO

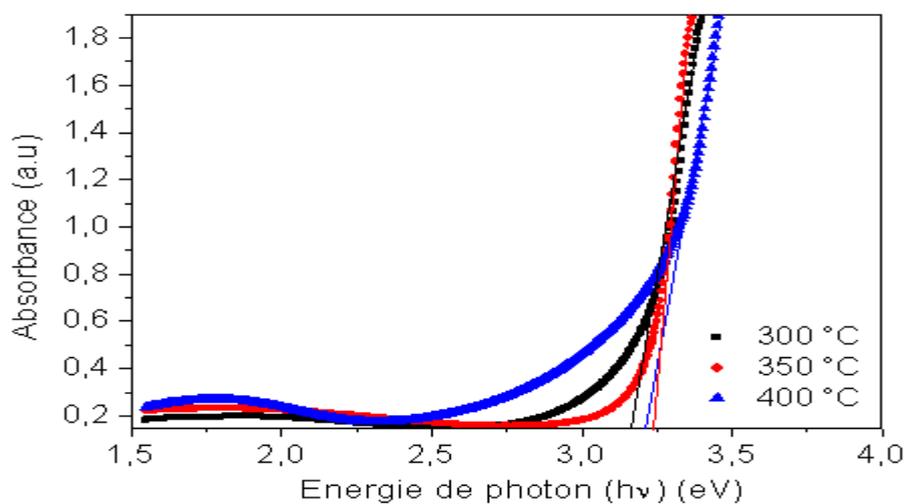
#### III.4.2 Propriétés optiques

La transmission optique mesurée en fonction de l'énergie des photons est représenté sur la figure III.11, représente des spectres typiques de la Transmission des couches de ZnO relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 1.55 - 4 eV, dans des films déposés à différentes températures de substrat entre 300 et 400 °C et à partir de la solution de acétate de zinc. Nous pouvons distinguer que le maximum de la Transmission est situé dans la gamme du visible qui varie entre 80 % jusqu'à 85 %, ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [16,17]. On remarque que la transparence et l'absorption des films augmentent en fonction de l'augmentation de la température du substrat (insert de la figure III.11), à cause du fait que

lorsqu'on augmente la température du substrat la réaction chimique pour former le ZnO sera complète.



**Figure III.11** Spectres de Transmission des films minces de ZnO en fonction de la température du substrat.

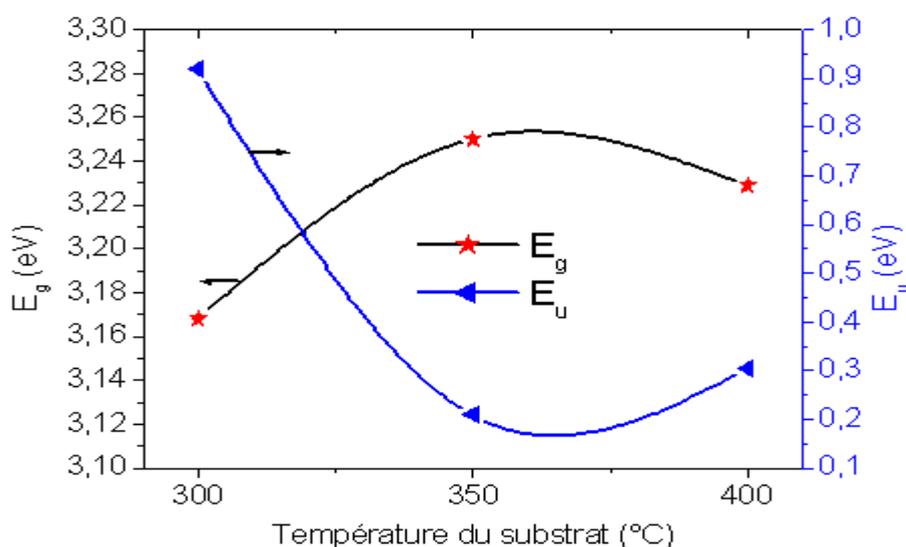


**Figure III.12- a** la variation de  $A$  en fonction de  $h\nu$  pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation de une couche mince de ZnO.

$T_s$ °C	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	$\rho$ ( $\Omega$ .cm)
300	3.168	918	0.135
350	3.250	209	0.131
400	3.229	304	0.152

**Tableau III.5** : Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces ZnO en fonction de la température du substrat.

Figure III.12 présente les propriétés optiques de films minces de ZnO en fonction de la température du substrat, (a) détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $A$  en fonction de  $h\nu$  pour des couches minces de ZnO et (b) représente l'évolution du gap optique ainsi que du désordre avec les différentes températures de substrat entre 300 et 400 °C des films du ZnO, préparées à partir de la solution du acétate de zinc. Nous notons une croissance de la largeur de la bande interdite avec l'élévation de la température du substrat. Cette augmentation est due à l'augmentation de la taille des cristallites (Figure III.10). Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt du point de vue structure cristalline. Ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs et est expliqué par l'effet Burstein-Moss [18].

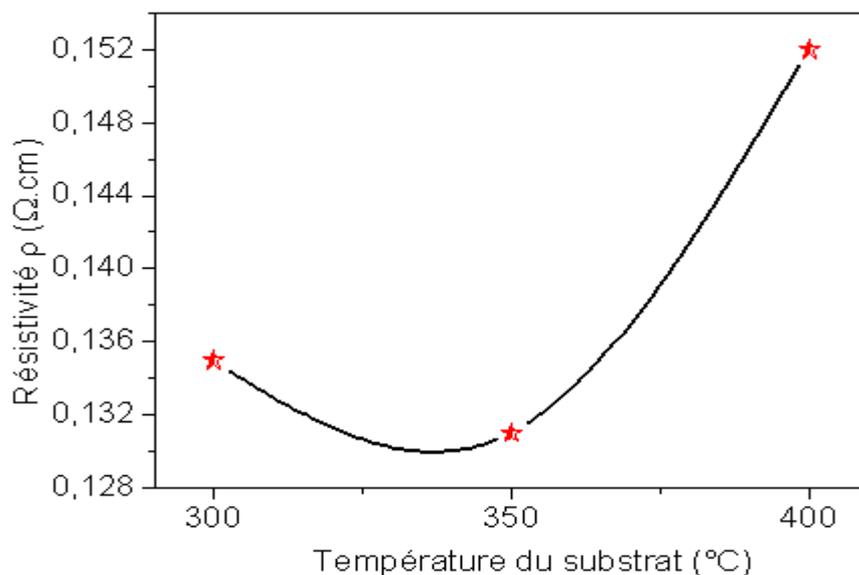


**Figure III. 12-b** Variation du gap optique et désordre en fonction de la température du substrat

### III.4.3 Propriétés électriques

La Figure III.13 montre l'influence de la température du substrat sur la résistivité électrique des couches minces de ZnO. Il est clair que l'augmentation de la température du substrat de 300 à 350 °C provoque une diminution de la résistivité de 0,135 à 0,131  $\Omega$ .cm ensuite elle augmente légèrement pour atteindre la valeur de 0,15  $\Omega$ .cm pour une température de substrat de 400 °C.

Dans le cas du présent travail, et comme il a été mentionné précédemment sur la figure III.10., la taille des cristallites avec la température de substrat et par suit les joints de cristallites diminuent. Par conséquent l'augmentation de la largeur de la bande interdite (figure III.12b) est attribuée à la diminution des centres de diffusion, ce qui engendre une diminution de la résistivité électrique (figure III.13) [7].



**Figure III. 13** Variation la Résistivité électrique des films de ZnO en fonction du temps de dépôt.

### III.5 Discussion

Cette première étude nous a permis de déterminer les conditions optimale de dépôt. Nous avons sélectionné des conditions expérimentaux sont les suivants :

- ✓ La molarité d'acétate de zinc est de 0,1 mol/l ;
- ✓ Le temps de dépôt est de 2 minute ;
- ✓ La température du substrat est de 350°C.

Car cet échantillon à la plus grande taille des cristallites et surtout la plus faible résistivité. Ces conditions est donc fixée pour la suite de ces travaux.

### III.6 Conclusion

Nous avons réalisé par la technique de spray ultrasonique des couches minces d'oxyde de zinc sur des substrats en verre chauffés à des différentes températures du substrat. Ainsi ; nous avons montré, par diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  que ces films sont orientés préférentiellement selon l'axe c suivant la direction (002) ce qui confirme la structure de wurtzite. Nous avons étudié l'effet des différents paramètres expérimentaux tels que la molarité, le temps de dépôt et la température du substrat sur les propriétés des films d'oxyde de zinc, pour cela nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons que nous avons caractérisées sur le plan structural, optique, et électrique. L'effet de chaque paramètre sur ces propriétés est déterminé en faisant varier successivement chacun des paramètres expérimentaux en gardant les autres constants.

**Références**

- [1] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Current Applied Physics* 12 (2012) 1283-1287.
- [2] S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, N. Hadj Zoubir, *Thin Solid Films* 519 (2010) 5–10.
- [3] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A. Sanchez Juarez, *Synthetic Metals* 161 (2011) 1509– 1516.
- [4] A. Djelloul, M.S. Aida, J. Bougdira, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 2113–2117.
- [5] N. Bouhssira, M.S. Aida, A. Mosbah, J. Cellier, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3282–3286.
- [6] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [7] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, *Journal of Semiconductors* 09 (2012) 093001-1.
- [8] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, *Thin Solid Films* 520 (2012) 3485–3489.
- [9] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1082–1084.
- [10] S. Abed, M.S. Aida, K. Bouchouit, A. Arbaoui, K. Iliopoulos, B. Sahraoui, *Optical Materials* 33 (2011) 968–972.
- [11] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, *Applied Surface Science* 252 (2006) 5594–5597.
- [12] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K.Mokeddem, A.Hafdallah, M. Kechouane, M.S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 229–234.
- [13] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1259–1262.
- [14] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267–7270.
- [15] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 1062–1070.
- [16] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 293– 296.
- [17] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 144–149.
- [18] A. Mosbaha, M.S. Aida, *Journal of Alloys and Compounds* 515 (2012) 149– 153.

*CHAPITRE IV*  
*DÉPÔTS DES FILMS*  
*DE ZNO DOPÉS EN*  
*COBALT*

---

---

## IV.1 Introduction

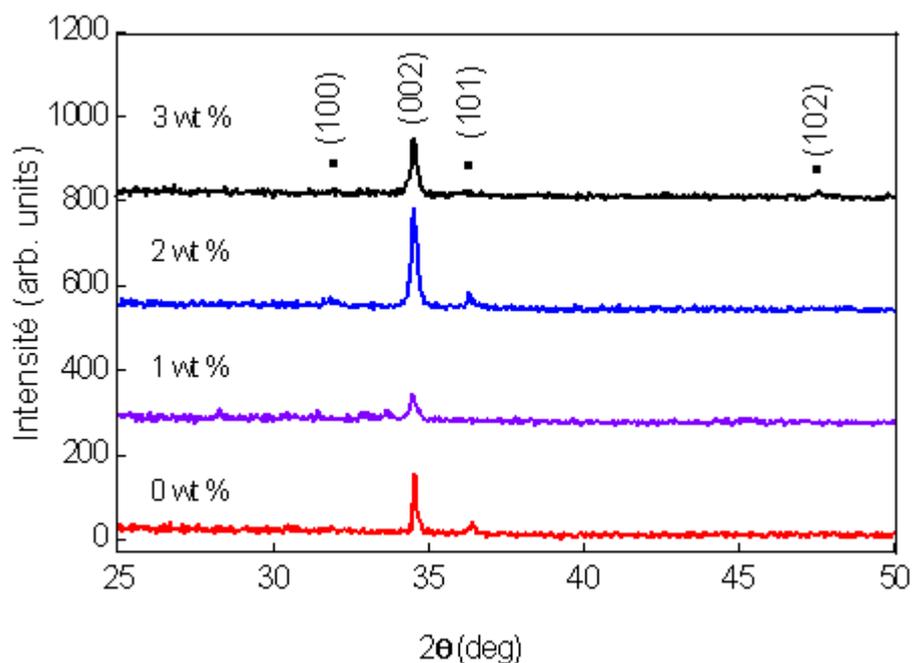
Dans ce chapitre, des couches minces de ZnO dopés cobalt ont été déposées par la technique de spray ultrasonique, à partir d'une solution d'acétate de Zinc avec une concentration de 0.1 mol/l, sur des substrats en verre chauffés à un temps de deux minute. L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet du taux du dopage par le cobalt et l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO:Co.

## IV.2 Série de films de ZnO dopés cobalt en fonction de la concentration

### IV.2.1 Propriétés structurales

La température du substrat dans cette partie est fixée à 350 °C. La concentration de cobalt est variée de 0 wt % à 3 wt %.

Nous rapportons sur la figure IV.1 les spectres de DRX relatifs à une série de couche ZnO non dopé et dopé cobalt (CZO) déposées sur des substrats de verre. Dans tous les spectres, nous constatons clairement que quatre pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à 31, 34, 36 et 47 ° qui correspondent respectivement aux pics (100), (002), (101) et (102) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO [1]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c. Des résultats similaires ont été observés par d'autres chercheurs sur des systèmes analogues [2,3]. De plus, aucun pic pouvant provenir des phases parasites.



**Figure IV.1** Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction du pourcentage de dopage Co.

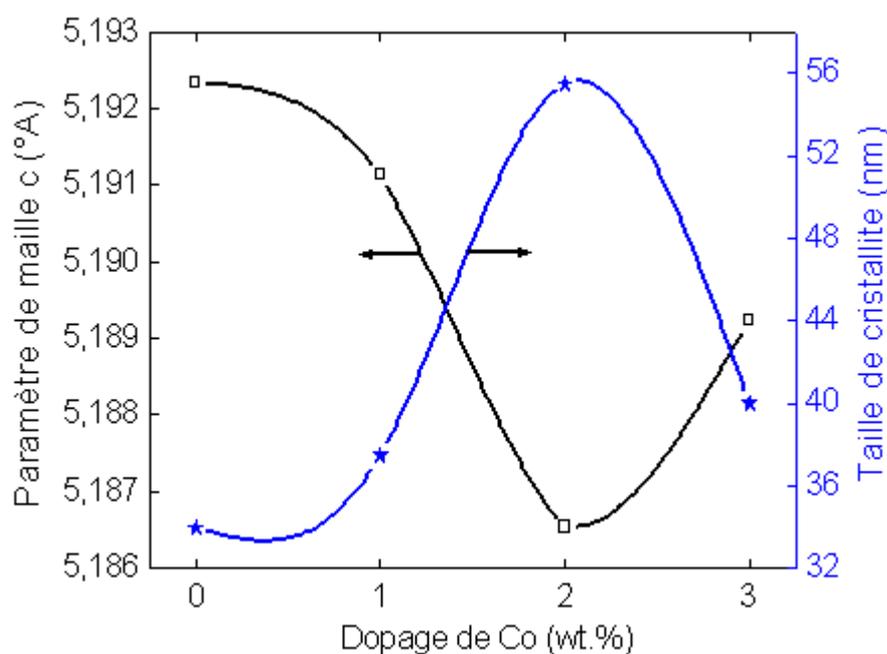
Le paramètre de maille  $c$  évolue d'une façon non négligeable avec le substrat utilisé et avec la quantité Co incorporé dans la structure. Le tableau IV.1 représente les caractérisations structurales en fonction de la teneur de dopage en cobalt pour les différents pourcentages considérés.

Co/Zn (wt %)	$2\theta$ (deg)	$\beta$ (deg)	$G$ (nm)	$c$ (Å°)	$a$ (Å°)
0	34,522	0,238	33,28	5,19234	3,2450
1	34,518	0,222	37,47	5,19114	3,2445
2	34,556	0,154	55,46	5,18654	3,2458
3	34,541	0.208	39.99	5,18924	3,2451

**Tableau IV.1** Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et CZO.

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et la formule de Debye-Scherrer, on a estimé les valeurs de la taille des cristallites et on a aussi représenté dans la figure IV.2, représente la variation de la taille de cristallite et le paramètre de maille  $c$  en fonction du pourcentage de cobalt des films CZO. On remarque que le paramètre de maille  $c$  des films CZO diminue avec l'augmentation du pourcentage de cobalt.

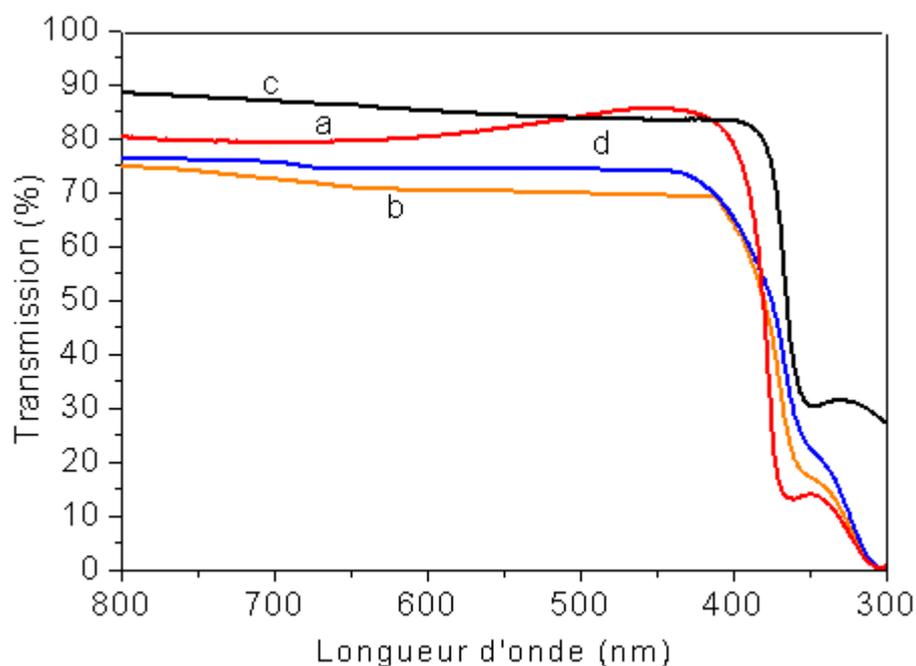
La couche mince de ZnO dopée cobalt (2 wt %) est formée de taille de cristallite plus grande, c'est-à-dire caractérisée par une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches. L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et l'orientation de l'axe  $c$  des couches minces [4]. Le paramètre de maille  $c$  augmente avec la concentration de cobalt montre que la détérioration de la cristallinité des films [5].



**Figure IV.2** Variation en fonction du taux de dopage en cobalt de la taille des cristallites et le paramètre de maille  $c$  des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat en verre.

#### IV.2.2 Propriétés optiques

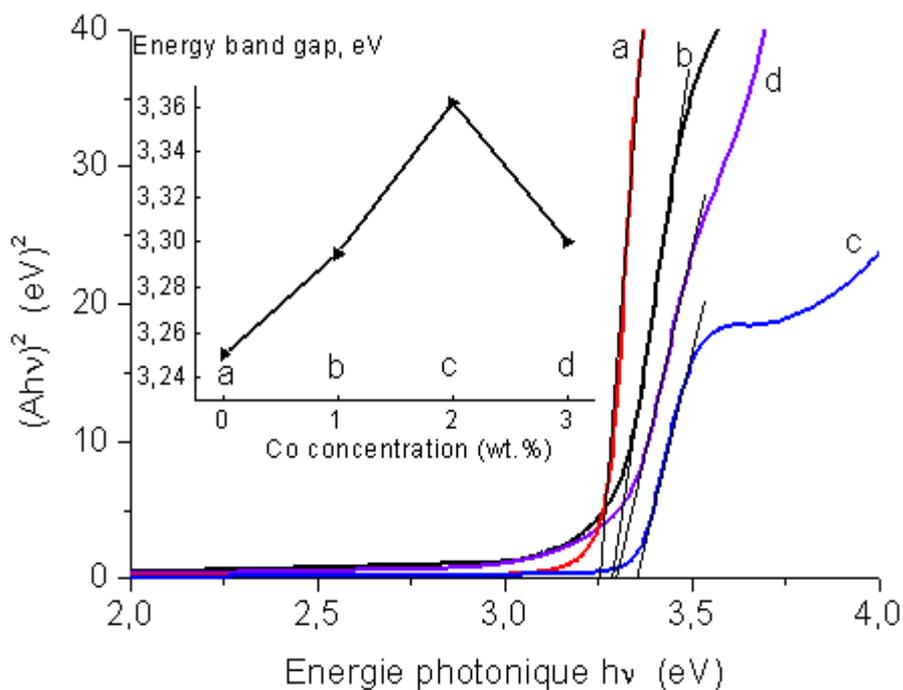
La figure IV.3 présente les spectres de transmission optique des couches de ZnO dopées Co. A partir de cette figure on remarque que toutes les couches présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 80 %. On note aussi que la couche dopée 2 (% wt) présente la plus grande transparence dans le visible.



**Figure IV.3** Spectres de transmission optique des couches de ZnO dopées Co (a :0, b :1, c :2 et d :3 % wt)

Sur la figure IV.4, présente les propriétés optiques de films minces de ZnO avec différents taux de dopage de cobalt CZO. La figure IV.4 représente la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des couches minces de ZnO et CZO [4]. L'insert montre la variation du gap optique des films ZnO dopé Co et pour différents pourcentages de dopage. Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à augmenter le gap optique. Cette augmentation du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [6].

L'augmentation du gap optique après dopage de 3,25 eV (non dopé ZnO) à 3,36 eV (ZnO dopé Co) peut être provenu des transitions actives impliquant des niveaux 3d en ions  $\text{Co}^{+2}$  et une forte interaction sp-d échange entre les itinérants sp orbitales de ZnO et le d localisée du dopant qui se traduisent par la réduction de la bande de conduction  $E_C$  et la bande de valence  $E_V$  et provoque le mouvement de haut vers le bas de la  $E_C$  et  $E_V$ , donc le



**Figure IV.4:** la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation des couches minces de ZnO et CZO. L'insert présente la variation du gap optique.

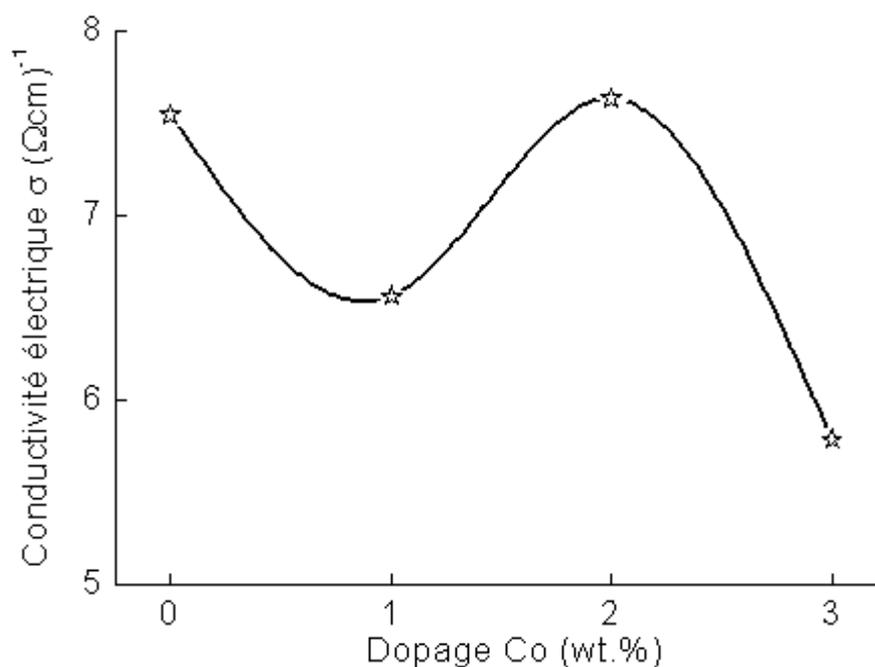
dopage Co provoque un élargissement de la bande interdite. Les mêmes phénomènes sont effectués par Talaat et al. Ils ont observé un décalage vers le bleu des bords d'absorption de 3,33 eV (non dopé ZnO) à 4,13 eV (ZnO dopé Co) [7].

Co/Zn (wt %)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	$\sigma$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>
0	3.25	209.33	7.547
1	3.28	182.76	6.582
2	3.36	108.62	7.634
3	3.30	209.56	.784

**Tableau IV.2** Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces ZnO et CZO.

### IV.2.3 Propriétés électriques

L'influence du pourcentage de dopage sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopées cobalt est représentée sur la figure IV.5. Lorsque la concentration du dopant augmente de 0 à 1 wt %, on observe que la conductivité des échantillons diminue. Comme on peut le voir, la conductivité des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant cobalt (de 1 à 2 % wt) et atteint sa valeur maximale de  $7,63 (\Omega\text{cm})^{-1}$  à une concentration de 2 % wt de cobalt. Cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions  $\text{Co}^{+2}$  donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $\text{Zn}^{+2}$  [1]. Comme confirmé par l'augmentation de la cristallinité des nos couches dans la Figure. IV.2. Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt du point de vue structure cristalline.



**Figure IV.5** variation de conductivité électrique en fonction du dopage des couches minces de ZnO dopés cobalt

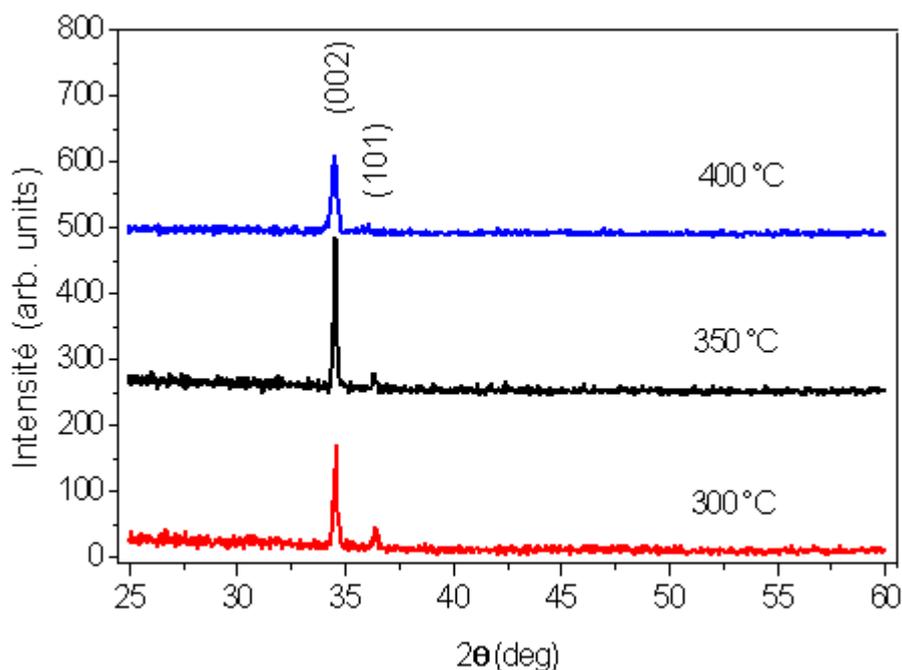
Cette première étude nous a permis de déterminer la concentration optimale de dépôt de ZnO :Co. Nous avons sélectionné la concentration de 2 % wt car cet échantillon a la plus grande taille de cristallite et surtout la plus grande conductivité. Cette concentration est donc fixée pour la suite de cette partie.

### IV.3 Série de films de ZnO dopés cobalt en fonction de la température de substrat

Pour la série des films de ZnO :Co la température du substrat est variée de 300 à 400 °C. Le temps de dépôt est fixé à 2 minutes et la concentration de cobalt est constante à 2 % wt.

#### IV.3.1 Propriétés structurales

La figure IV.6 représente les diagrammes de diffraction des rayons X pour des couches minces dopées cobalt (CZO). Ces couches déposées sur des substrats de verres à différentes températures du substrat (300, 350 et 400 °C). Deux pics sont observés et identifiés avec les raies de diffraction de la structure wurtzite du ZnO: (002) et (101) avec des intensités variables. En revanche, le pic relatif à l'orientation (002), observé autour de 34°, est le plus intense. Ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c. En augmentant la température du substrat (de 300 °C à 350 °C), et plus la hauteur des pics de diffraction augmente tandis que leur largeur diminue indiquant une amélioration de la cristallinité du film [8]. De la même façon que la diminution de la température du substrat (de 350 °C à 400 °C), indiquant une détérioration de la cristallinité du film [4]. Ce résultat montre que la température du substrat influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films de CZO.

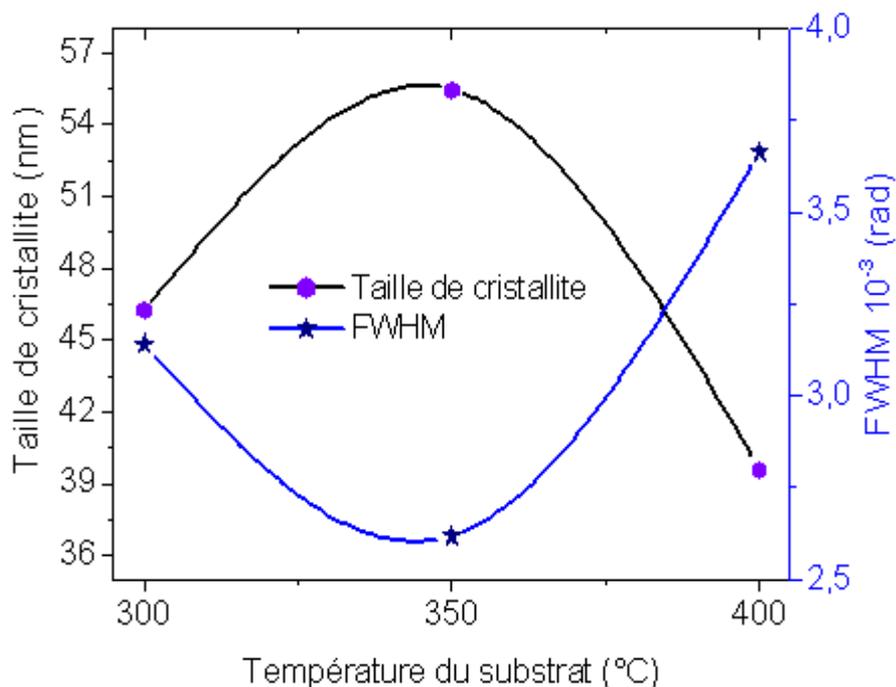


*Figure VI.6 Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO :Co en fonction de la température du substrat*

Temperature (°C)	300	350	400
$2\theta_{(002)}$ (°)	34.58	34.56	34.52
$d_{(002)}$ (Å)	2.5918	2.5932	2.5962
$c$ (Å)	5.1836	5.1865	5.1923
FWHM (°)	0.18	0.15	0.21
$G$ (nm)	46.22	55.46	39.61
$\varepsilon$ (GPa)	-0.430	-0.375	-0.263

**Tableau IV.3** Variation des paramètres de la structure des films minces CZO en fonction de la température du substrat.

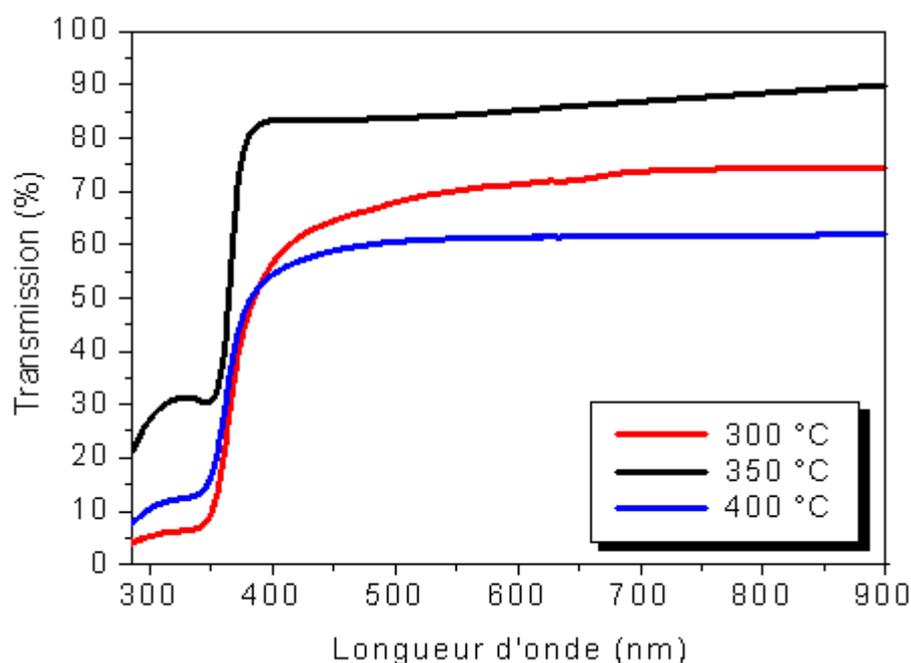
La variation de la taille des cristallites et les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) des films CZO déposés sur substrat de verre en fonction de la température du substrat sont représentées sur la figure IV.7. On remarque que la largeur à mi-hauteur des films CZO diminue avec l'augmentation de la taille de cristallite dans la gamme de 300 à 350 °C. L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et c-axe d'orientation des couches minces de CZO [4].



**Figure IV. 7** Variation de la taille des cristallites et FWHM en fonction de la température du substrat pour des couches minces de CZO

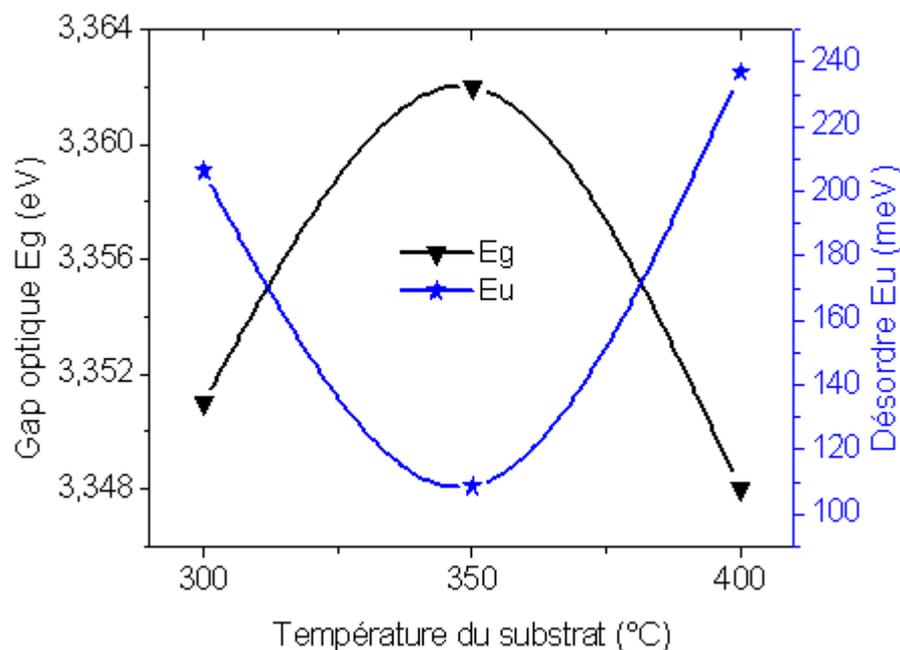
### IV.3.2 Propriétés optiques

Les spectres de transmission totale de cette série d'échantillons en fonction de la température du substrat sont présentés dans la figure V.8. Une forte chute de la transmission est observée aux alentours de  $\sim 370$  nm. Cela indique que les films de CZO absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche du gap de ZnO à température de  $350$  °C (chapitre III). La transmission dans le visible (Figure IV.8) augmente de 75 à 90 % (à  $\lambda = 600$  nm) quand la température du substrat augmente et puis diminue jusqu'à 62 % avec l'augmentation de la température du substrat.



**Figure IV. 8** Spectres de Transmission des films minces de CZO en fonction de la température du substrat.

L'influence de la température sur l'énergie du gap des couches minces de ZnO dopées cobalt est représentée sur la figure IV.9. Sur cette même figure nous montrons aussi l'effet de la température du substrat sur le désordre. Lorsque la température augmente de  $300$  à  $400$  °C, on observe que le gap optique est inverse avec le désordre. Comme on peut le voir, l'énergie du gap des échantillons augmente avec l'augmentation de la température (de  $300$  à  $350$  °C) et atteint sa valeur maximale de  $3.36$  eV à une température de  $350$  °C. Cette augmentation peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions  $\text{Co}^{+2}$  donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $\text{Zn}^{2+}$  [9].



**Figure IV.9:** la variation, en fonction de la température du substrat, du gap optique et du désordre des couches minces de CZO.

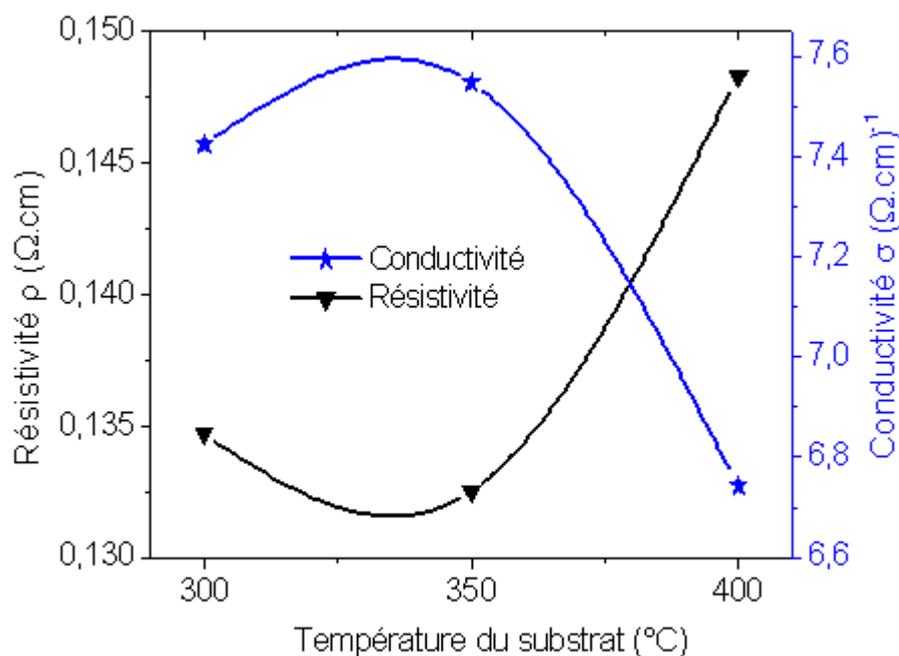
Cette courbe (Figure IV.9) montre que le désordre des échantillons diminue avec l'augmentation de la température (de 300 à 350 °C) et atteint sa valeur minimale de 108 meV à une température de 350 °C, ensuite il augmente de nouveau. Cette diminution du désordre avec l'augmentation de la température peut être interprétée par le désordre structural qui diminue et que la stoechiométrie s'améliore [10]. Moualkia et al. [11] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

Temperature (°C)	300	350	400
$E_g$ (eV)	3.351	3.362	3.348
$E_u$ (meV)	206	108	237
T (%)	72	90	62
$\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	7.424	7.634	6.743

**Tableau IV.4** Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces CZO en fonction de la température du substrat.

### IV.3.3 Propriétés électriques

Dans la Figure IV.10 ci-dessous, nous présentons la résistivité des films de CZO en fonction de la température du substrat. La résistivité décroît lentement en fonction de la température jusqu'à 350 °C puis augmente avec la température. Sur cette même figure nous montrons aussi l'effet de la température sur la conductivité. On observe une augmentation de la conductivité dans la gamme 300 – 350 °C. Cette croissance implique une modification des propriétés électriques de CZO en fonction de sa cristallinité dans la couche et donc une modification des caractéristiques physiques de CZO lors de spray ultrasonique [12].



**Figure IV. 10 :** Résistivité et conductivité électrique de CZO en fonction de la température du substrat

---

#### IV.4 Discussion

Dans cette étude, nous avons montré que pour obtenir un film semi-conducteur de type n à large band direct de 3.36 eV deux conditions sont nécessaires:

- un faible dopage à 2 wt,
- une faible température de croissance de 350 °C.

Proche de l'interface avec le substrat, la cristallinité du film (influencée par la température de croissance et la concentration en cobalt) n'est pas aussi bonne que la cristallinité dans la partie supérieure. Une faible température de croissance amène un grand désordre des films de ZnO dopé cobalt. Ceci est dû large désaccord de maille entre le film et le substrat. L'effet de la température peut être compris par l'augmentation de l'énergie du gap avec la conductivité électrique des particules à la surface du film, qui augmente la cristallinité et diminue le nombre de défauts [1,13].

#### IV.5 Conclusion

Les couches minces de ZnO dopées Co ont été déposées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en cobalt et la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films a été étudié. Les films déposés de ZnO dopés Co ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La caractérisation optique a montré que nos couches ont une forte transmission de l'ordre de 62 à 90 %. De plus, il a été constaté une augmentation du pourcentage de dopage avec une conductivité électrique maximale, obtenue pour les films dopés 2 % Co qui est égale à  $7,63 (\Omega\text{cm})^{-1}$ . En fin, les résultats de la spectroscopie UV-VIS montrent un déplacement du gap vers le bleu (de 3.25 à 3.62 eV). Ce dernier résultat, superposé à celui de la transmission, peut être considéré comme condition optimale de dopage des couches ZnO par le précurseur étudié.

En grâce à cette étude nous avons obtenu une meilleure reproductibilité quant aux propriétés optoélectronique dans les films. Nous avons d'utiliser des films ITO pour comparer nos résultats avec les films réalisés à partir des couches minces de ZnO dopés indium. Ces expériences seront détaillées dans le chapitre suivant.

---

**Références**

- [1] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, *Journal of Semiconductors* 33 (2012) 093001-1.
- [2] Y. Zhang, C. Wu, Y. Zheng, and T. Guo, *Journal of Semiconductors*, 33 (2012) 1-6.
- [3] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, et al. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1805-1809.
- [4] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [5] C. Zhang, *J. Phys. Chemistr. Solids.* 71 (2010) 363-367.
- [6] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267–7270.
- [7] T.M. Hammad, J.K. Salem, R.G. Harriso, *Applied Nanoscience* 2 (2012), <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-012-0077-9>.
- [8] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312, (1998) 37-41.
- [9] A. Maldonado, S.T. Guerra, M.L. Olvera, *J. Phys. Chemis. Solids.* 70, (2009) 573-576.
- [10] D.R. Acosta, L. Castaneda, A.L. Suarez, A.G. Santiago, *Physica B* 404, (2009) 1427-1431.
- [11] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1259–1262.
- [12] W.L. Lu, K.C. Huang, P.K. Hung, M.P. Houg, *J. Phys. Chemis. Solids.* 73, (2012) 53-57.
- [13] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, *Thin Solid Films* 518, (2009) 1080-1083.

*CHAPITRE V*  
*DÉPÔTS DES FILMS*  
*DE ZNO DOPÉS EN*  
*INDIUM*

---

## V.1 Introduction

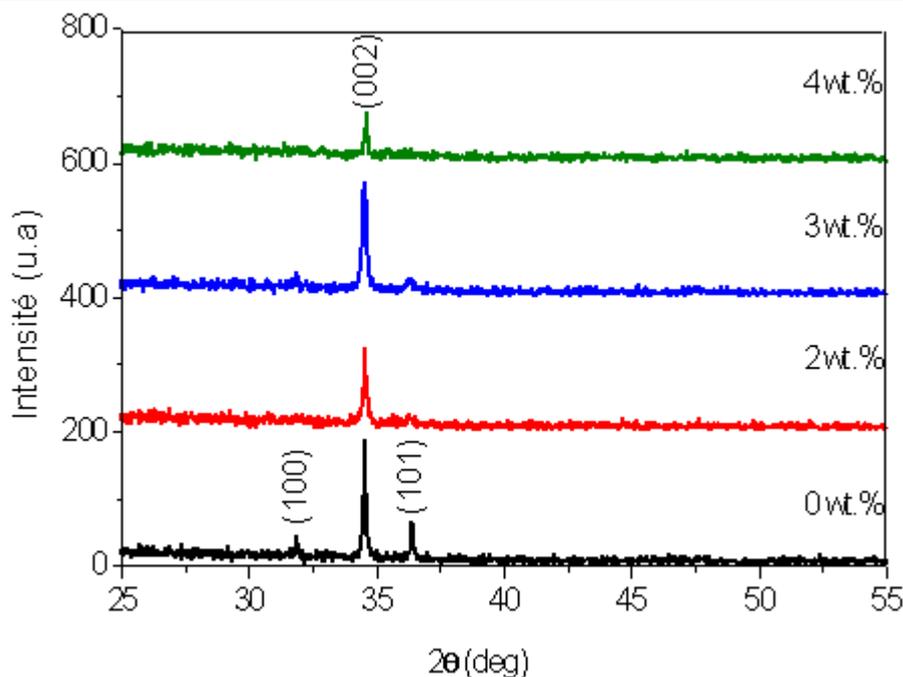
Des films en couches minces d'IZO à différents concentrations d'indium ont été déposés sur des substrats en verre chauffés par la technique spray ultrasonique. Autres intérêts portent sur l'étude de l'influence de la température du substrat avant et après du recuit à 500 °C pendant deux heures sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches. L'analyse par la méthode de diffraction des rayons X révèle que les films dopé indium cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite typique de ZnO avec une orientation préférentielle suivant le plan (002). L'ajout du dopant a tendance à réduire le gap quelque soit la concentration de dopage. La variation de l'absorption d'IZO avec la température de recuit diminue par rapport avec non recuit. Il en résulte que le gap optique des films de ZnInO augmente avec la température de recuit.

## V.2 Série de films de ZnO dopés indium en fonction de la concentration

La température du substrat dans cette partie est fixée à 350 °C. La concentration de l'indium est variée de 0 à 4 wt %.

### V.2.1 Propriétés structurales

Chaque film a été analysé à l'aide du diffractomètre en mode ( $\theta - 2\theta$ ). Les diagrammes de diffraction montrent trois réflexions comme présentés sur la figure (V.1). Les spectres sont similaires à ceux de ZnO cristallisant dans la structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction (002) [1]. Par ailleurs, il est possible d'observer que l'augmentation de la concentration en indium (de 0 à 3 wt %) dans la solution conduit à une augmentation des tailles de cristallites (pics de diffraction plus faible larges).



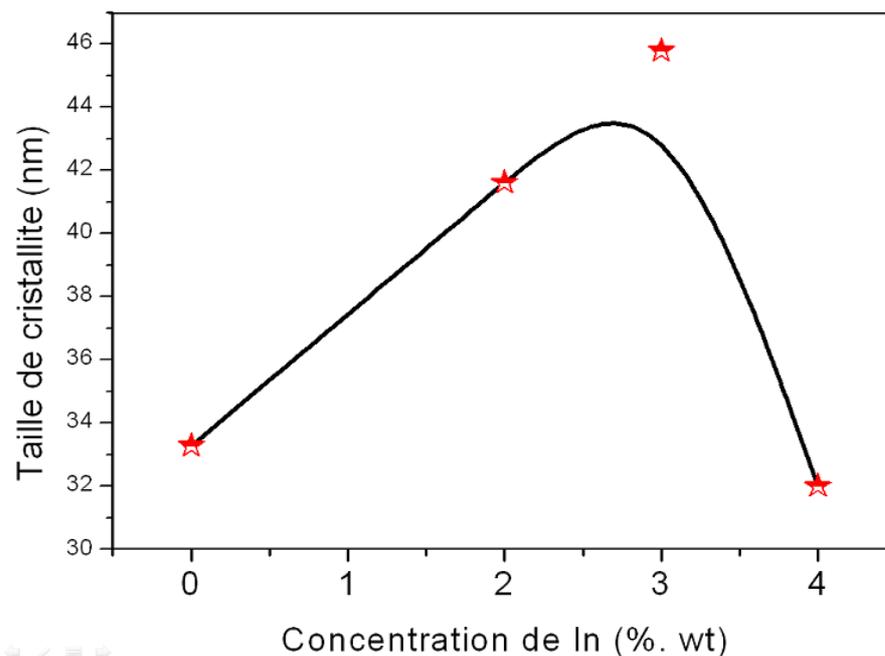
**Figure V.1** Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction du pourcentage de dopage In.

Dans le tableau V.1, nous avons présenté les valeurs des rapports des dopages initiales, la position du pic (002), la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et finalement calculé la taille des cristallites dans les films ZnInO.

Dopage (% wt)	$2\theta(002)$ (°)	$c$ (Å)	FWHM (°)	$G$ (nm)
0	34.52	5.19230	0.24	33.28
2	34.54	5.18939	0.20	41.60
3	34.52	5.19230	0.18	45.78
4	34.58	5.18357	0.26	32.00

**Tableau V.1** Dopage de In, position du pic de diffraction (002), paramètre de maille  $c$  largeur à mi-hauteur du pic (002) et taille des cristallites dans les films de ZnInO.

A partir du tableau V.1, la plus petite valeur de FWHM correspond aux films de concentration d'indium (3 wt %) et au fur et à mesure que la quantité d'indium augmente le FWHM du pic (002) diminue indiquant que la cristallinité des films s'améliore progressivement avec la concentration d'indium [2]. Les tailles des cristallites  $G$  (002) ont été



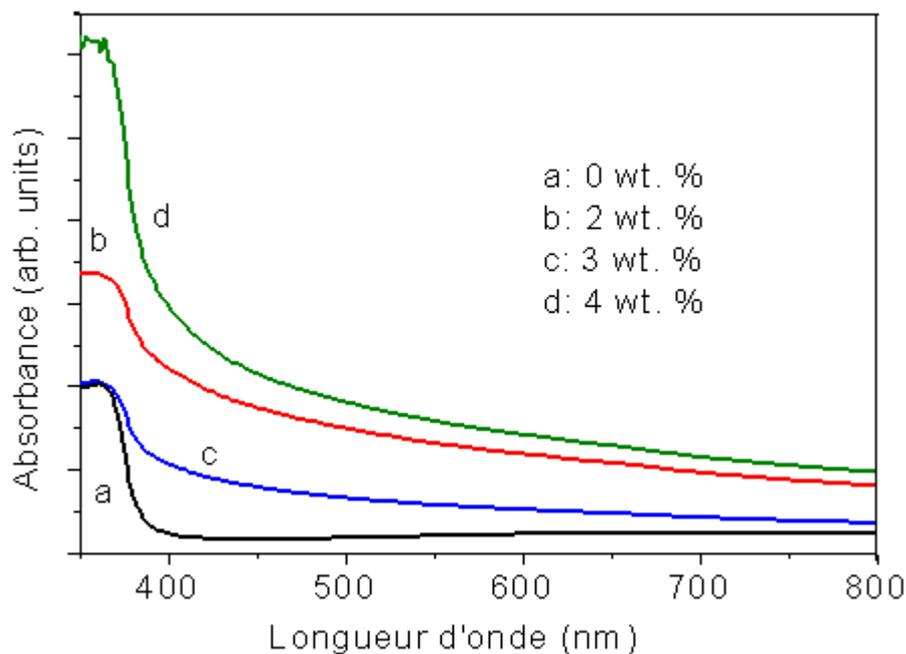
**Figure V.2** Variation de la taille des cristallites en fonction du taux de dopage In des couches minces ZnO et IZO déposées sur un substrat en verre.

calculées à partir de la largeur à mi-hauteur pour tous les échantillons et en utilisant la formule connue de Scherrer :

La couche mince de ZnO dopée indium (3 wt %) est formée de taille de cristallite plus grande (figure V.2), c'est-à dire caractérisée par une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches. L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et l'orientation de l'axe c des couches minces [3].

### V.2.2 Propriétés optiques

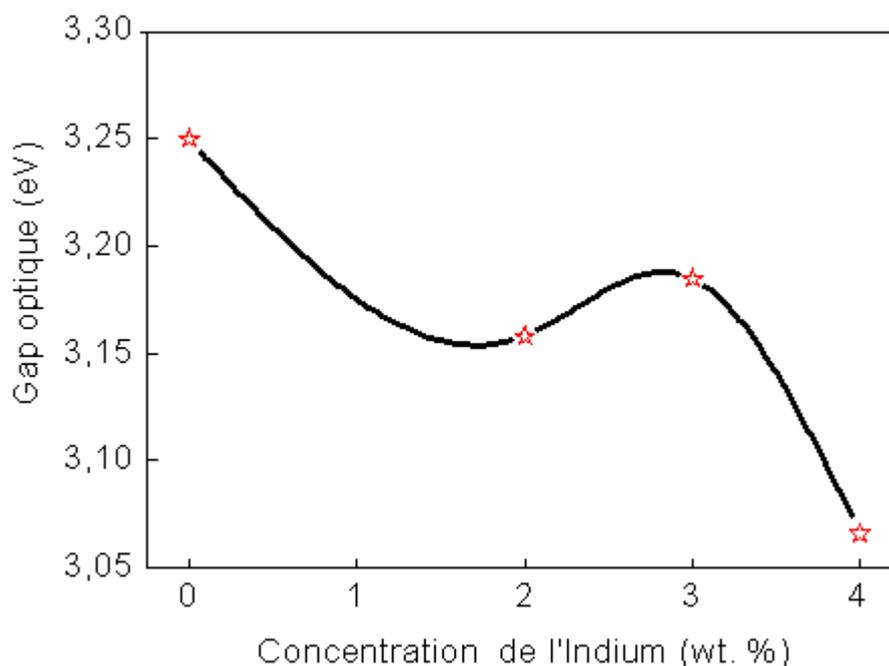
La Figure V.3 montre les spectres d'absorption des échantillons de ZnInO à différentes concentrations initiales de In et dans la zone spectrale 350–800 nm. L'absorption augmente avec la concentration d'Indium. Ceci peut être interprété par le fait que lorsque la quantité d'Indium dans les films déposés augmente, le nombre  $\text{In}^{3+}$  dans la coordinance tetraedrale se substituant à  $\text{Zn}^{2+}$  augmente aussi favorisant ainsi les transitions électroniques d-d [4].



**Figure V.3** Variation de l'absorbance des films de ZnO dopés In en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations.

Sur la figure V.4, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO dopés par le dopant ( $\text{InCl}_3$ ) et pour différents pourcentages de dopage In. Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à réduire le gap quelque soit la concentration de dopage. Cette diminution du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [5].

La diminution du gap optique des films IZO quand la concentration augmente peut être expliqué par une réelle diminution de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergies du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons [6]. Les électrons transitent de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction.



**Figure V.4** Variation du gap optique dans les films de ZnO préparés avec différents pourcentages de dopage (InCl<sub>3</sub>).

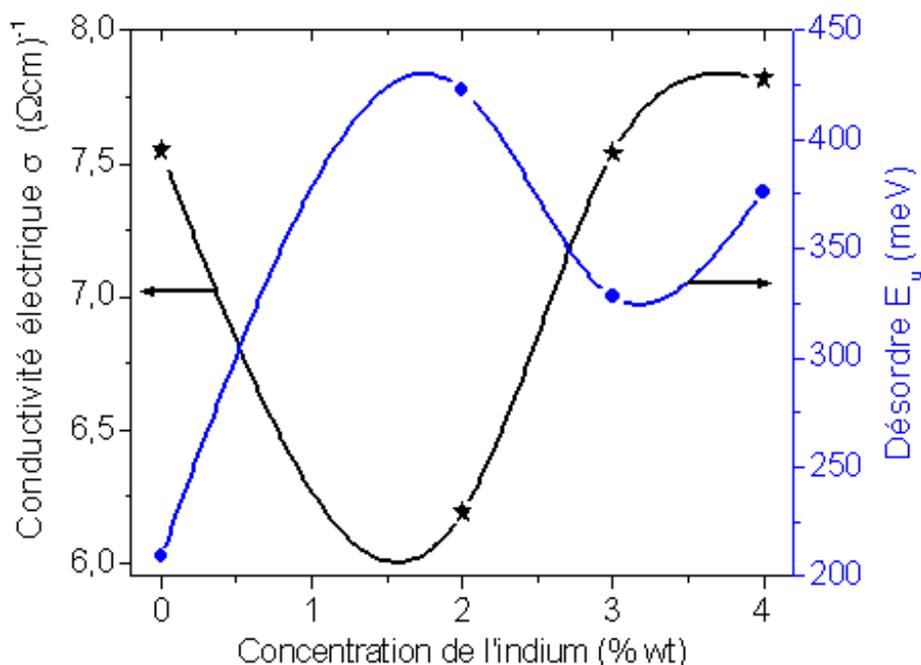
Co/Zn (wt %)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
0	3,25	209	7,55
2	3,158	423	6,19
3	3,185	328	7,54
4	3,066	376	7,82

**Tableau V.2** Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces de ZnO et IZO.

### V.2.3 Propriétés électriques

L'influence du pourcentage de dopage indium sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopées est représentée sur la figure V.5. Sur cette même figure nous montrons aussi l'effet de dopage sur le désordre. Lorsque la concentration du dopant augmente de 0 à 4 wt %, on observe que la conductivité est inverse avec le désordre (Tableau V.2). Comme on peut le voir, la conductivité des échantillons augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant indium (de 2 à 4 wt %) et atteint sa valeur maximale de 7,82 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> à une concentration de 4 wt % d'indium. Cette augmentation de la conductivité avec la

concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{2+}$  [7]. Comme confirmé par l'augmentation de la taille de cristallite dans la partie structurale. Cette courbe montre que le désordre des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant indium (de 2 à 4 wt %) et atteint sa valeur minimale après dopage de 328 meV à une concentration de 3 wt % d'indium, ensuite il augmente de nouveau.



**Figure V.5** la variation, en fonction du dopage, de la conductivité et du désordre des couches minces de ZnO dopés à l'Indium

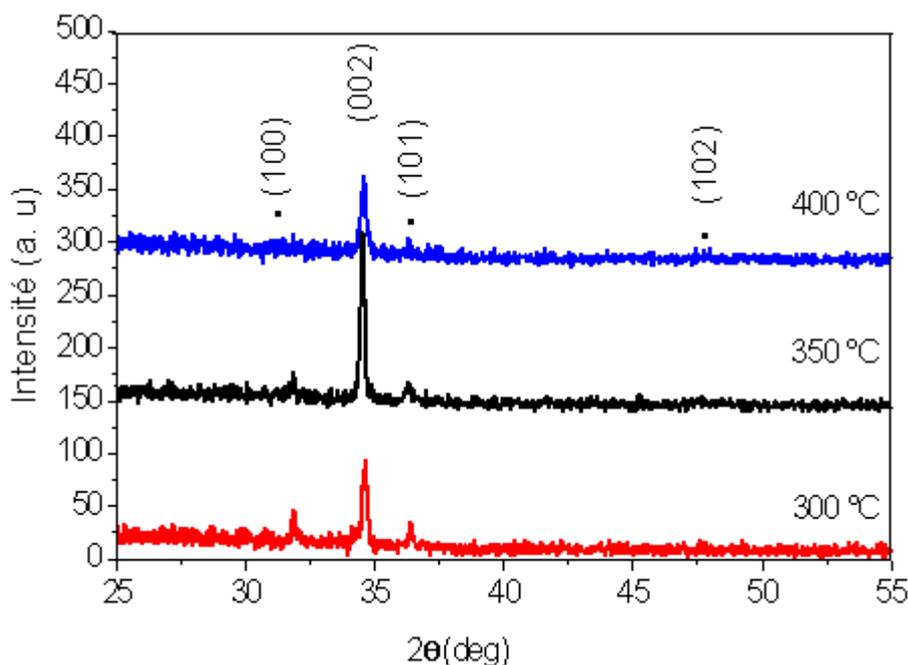
Cette première étude nous a permis de déterminer la concentration optimale de dépôt de ZnO :In. Nous avons sélectionné la concentration de 3 wt % car cet échantillon a la plus grande taille de cristallite et surtout le plus grand largeur de la bande interdite. Cette concentration est donc fixée pour la suite de cette partie.

### V.3 Série de films de ZnO dopés indium en fonction de la température de substrat avant et après du recuit

Pour les deux séries des films de ZnO :In la température du substrat est variée de 300 °C à 400 °C. La température de recuit est 500 °C pendant deux heures et la concentration d'indium est constante à 3 wt %.

#### V.3.1 Propriétés structurales

La figure V.6 montre les spectres de diffraction de rayons X pour les couches minces de ZnO:In. les films minces de ZnO:In déposés sur un substrat de verre à trois températures du substrat, les films ont été réalisés sans recuit. Quatre pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 31,74^\circ$ ,  $34,52^\circ$ ,  $36,40^\circ$  et  $47,50^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101) et (102) de phase ZnO. Les pics du spectre XRD indiquent que tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [8] et d'une orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire au substrat, Comme indiqué dans notre article publié [9]. L'intensité du pic (002) a augmenté jusqu'à un maximum à 350 °C suivie d'une diminution avec l'augmentation de la température. Cette observation montre que tous les films ayant d'orientation préférentielle d'axe c [10].

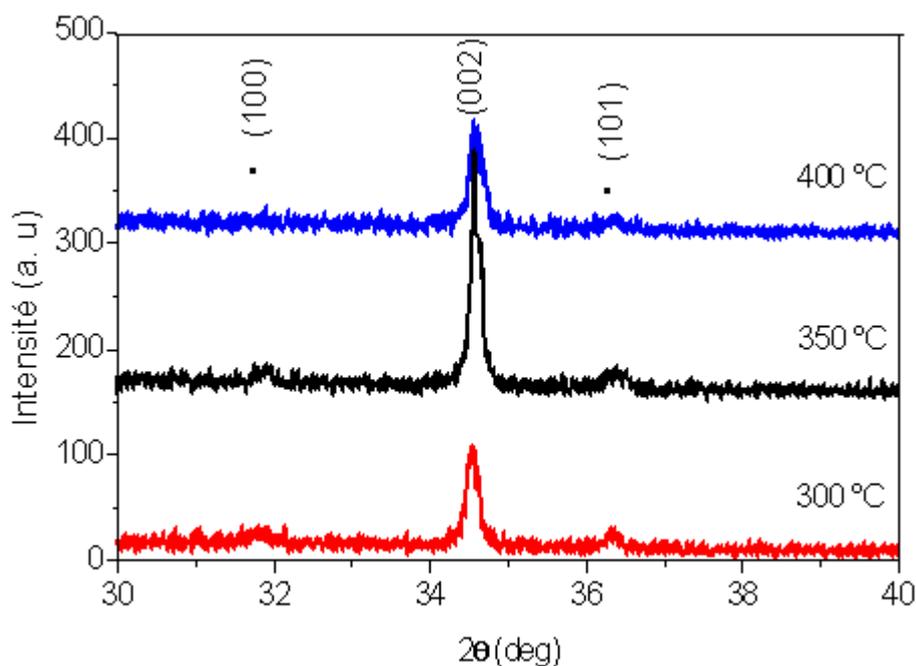


*Figure V.6 Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO :In en fonction de la température du substrat après recuit*

La cristallisation des couches de ZnO :In est obtenue par recuit de films minces de ZnO :In à une température de 500 °C pendant deux heures à l'air ambiant. En deca de cette température, on obtient encore la présence de quelques pics de ZnO :In.

L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors des traitements thermiques [9,11]. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic unique (position, intensité, largeur à mi-hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence de recuit sur le paramètre de maille  $c$  et l'état de contrainte dans la couche.

La figure V.7 montre les spectres DRX des films déposés à des températures du substrat différentes. Ceci les films IZO ont été recuits à 500 °C pendant 2 h dans l'air. Les mesures de diffraction des rayons X montrent que la croissance des couches s'effectue selon les directions suivantes (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle selon la direction (002) [12]. On remarque aussi que l'intensité du pic de diffraction (002) augmente avec la température du substrat. L'augmentation de l'intensité du pic (002) après recuit a été observée dans ce spectre. Ceci montre que le recuit à l'air s'améliore la structure cristalline et l'orientation d'axe  $c$  des films minces de ZnO dopés In [9].

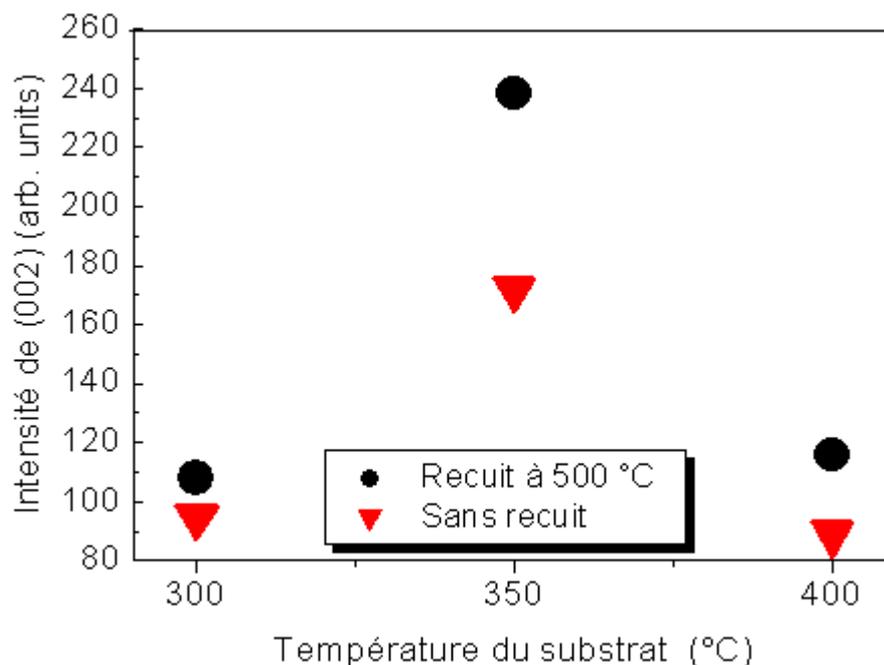


**Figure V.7** Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO :In en fonction de la température du substrat avec un recuit à 500 °C

Le recuit est une condition très importante, le tableau V.3 représente les caractérisations structurales en fonction de la température du substrat avant et après de recuit à 500 °C à l'air.

Pour expliquer les résultats des traitements thermiques, certains chercheurs [13,14] considèrent l'énergie de surface qui se trouve être est la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002).

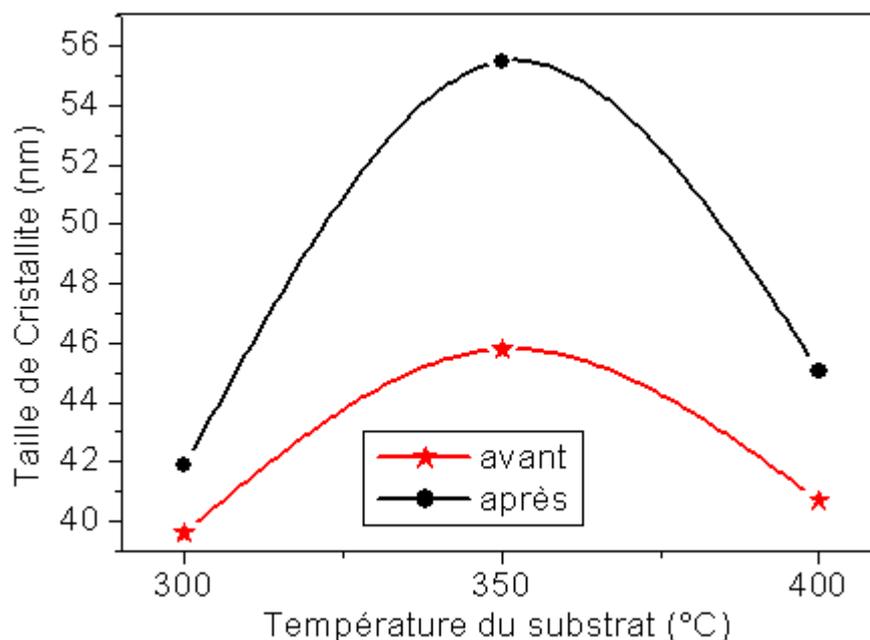
La variation de l'intensité du pic (002) des films minces représentent dans la figure V.8. Les mesures des valeurs d'intensité ont été obtenues avant et après la température de recuit et en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir, les intensités des films augmentent après des recuits quelque soit la température du substrat.



**Figure V.8 :** La variation de l'intensité de (002) des films minces en fonction de la température du substrat avant et après recuit à 500 °C.

Sur la (figure V.9), nous avons rapporté que la variation de la taille des cristallites augmente avec la température du substrat (de 300 à 350 °C). Comme on peut le voir, avec la température du recuit est accompagnée par l'élargissement de la taille des cristallites. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des cristallites quelque soit la technique d'élaboration utilisée. Zhang et al [15] en étudié l'évolution de la taille des cristallites dans les

films ZnO, ont observé également une augmentation dans la taille des cristallites dans la gamme de température située entre 300 et 350°C.



**Figure V.9 :** La variation de la taille de cristallite des films minces en fonction de la température du substrat avant et après recuit à 500 °C.

**Tableau V.3** Variation des paramètres de la structure des films minces d'IZO en fonction de la température du substrat.

Ts (°C)	2θ (002) (°)	c (Å)	FWHM (°)	G (nm)	ε (%)
300	34.56	5.186479	0.21	39.62	- 0.375
350	34.52	5.192305	0.1817	45.78	- 0.203
400	34.62	5.177765	0.2044	40.71	- 0.542

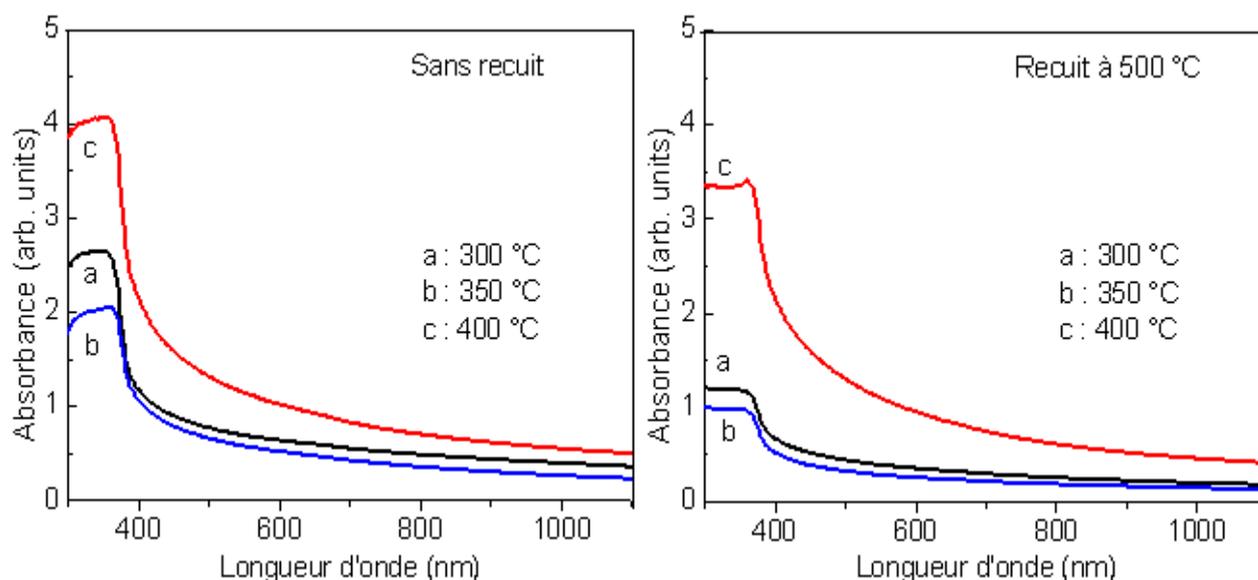
**Tableau V.3a** sans recuit

Ts (°C)	2θ (002) (°)	c (Å)	FWHM (°)	G (nm)	ε (%)
300	34.56	5.186479	0.1987	41.87	- 0.375
350	34.57	5.185024	0.15	55.47	- 0.403
400	34.53	5.190847	0.1845	45.08	- 0.291

**Tableau V.3b** avec recuit

### V.3.2 Propriétés optiques

Figure V.10 montre les spectres d'absorbance des échantillons de ZnInO à différentes températures du substrat, les échantillons obtenus sans et avec la température de recuit à 500 ° C pendant 2 h. Les films minces ont été déposés à trois différentes températures de substrat. On observe que l'absorbance à longueur d'onde supérieure à 400 nm est faible. Ce comportement peut être expliqué par la valeur d'absorbance et la hauteur de queue de ZnO: In ont été obtenus avec la température de croissance et atteint un minimum à 350 ° C, ensuite elle augmente avec la température du substrat. Comme on peut le voir sur cette figure, la limite d'absorption se déplace de ZnO:In recuites à 500 ° C plus élevée que les films minces sans recuit. Nous avons constaté que les valeurs de changements de bord d'absorption sont réduites et augmente avec de la température du substrat, ce qui montre que la bande interdite optique des films sont élargies après la température de recuit [9]. Les films recuit à 500 ° C et déposé à 350 ° C montrent une moins bonne absorption à moindre longueur d'onde indiquée l'amélioration de la cristallinité [9]. En outre, la différence d'absorbance soit clairement visible à courte longueur d'onde de 400 nm. Ces résultats montrent que les films dopés In pourraient être utilisés dans les applications photovoltaïques en raison de la forte augmentation de l'absorbance dans la région de forte absorption. Nous remarquons que la transparence affectée par la température du substrat et la température de recuit.

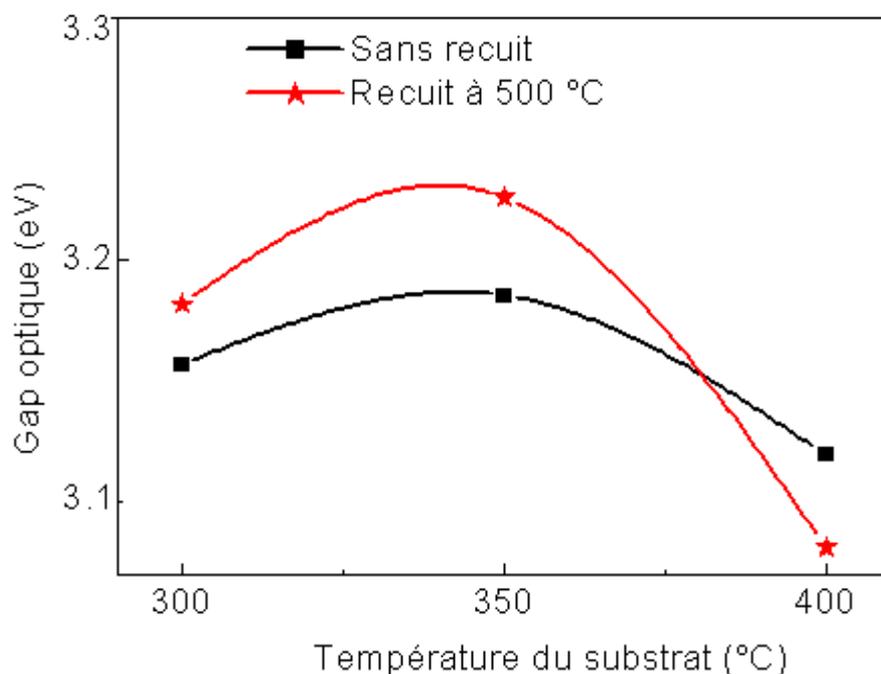


**Figure V.10** Variation de l'absorbance des films de ZnO dopés avec In en fonction de la température du substrat avant et après recuit à 500 °C.

Sur la figure V.11. Nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction de la température du substrat avant et après de recuit. Dans le cas du film déposé en fonction de la température du substrat, le gap augmente rapidement avec la température jusqu'à  $T_s = 350^\circ\text{C}$ . Cette augmentation est due à l'augmentation de la taille des cristallites (Figure V.9). Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt du point de vue structure cristalline.

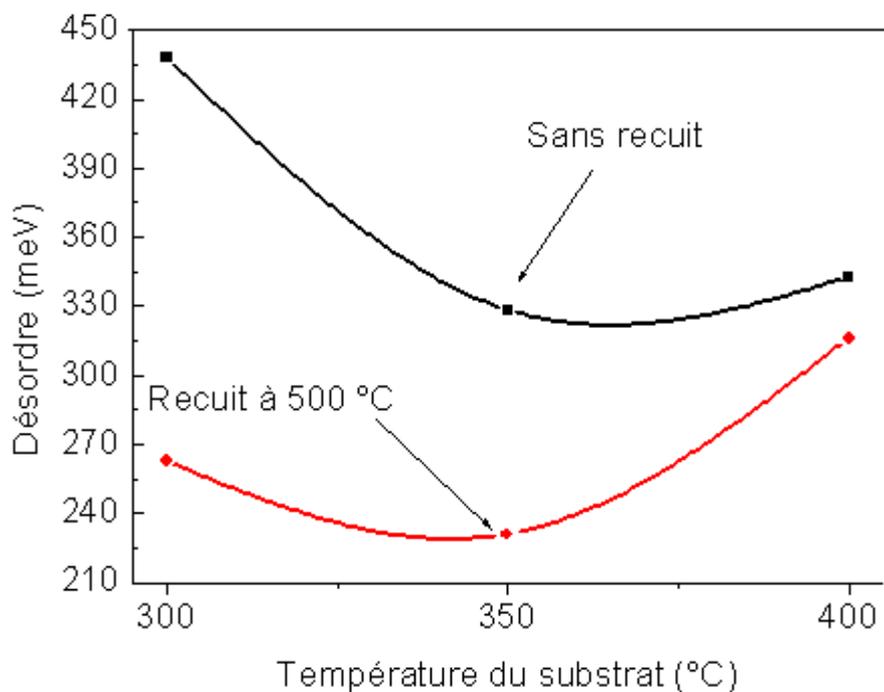
Par ailleurs, pour une couche d'IZO donnée, la bande interdite augmente après la température de recuit. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc disparaissent lorsque la température s'élève [16].

L'augmentation du gap après recuit peut être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit. La vacance de l'oxygène pour la diminution de l'énergie après recuit [9].



*Figure V.11 : Variation du gap optique en fonction de la température du substrat avant et après recuit à 500 °C*

Par ailleurs, nous avons calculé le désordre dans les films dopés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.12. Comme on peut le voir, le traitement est accompagné successivement, pour les films recuit à l'ambiante, par une augmentation et une réduction du désordre, cette dernière indiquant une meilleure réorganisation des ces films.



**Figure VI.12** Variation du désordre en fonction de la température du substrat avant et après recuit à 500 °C

Samples	Ts (°C)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)	$\sigma$ ( $\Omega.cm$ )-1
Sans recuit	300	3.157	438.56	6.38
	350	3.185	328.49	7.54
	400	3.119	342.71	5.26
Avec recuit	300	3.182	262.83	7.19
	350	3.226	230.78	9.52
	400	3.081	316.23	7.36

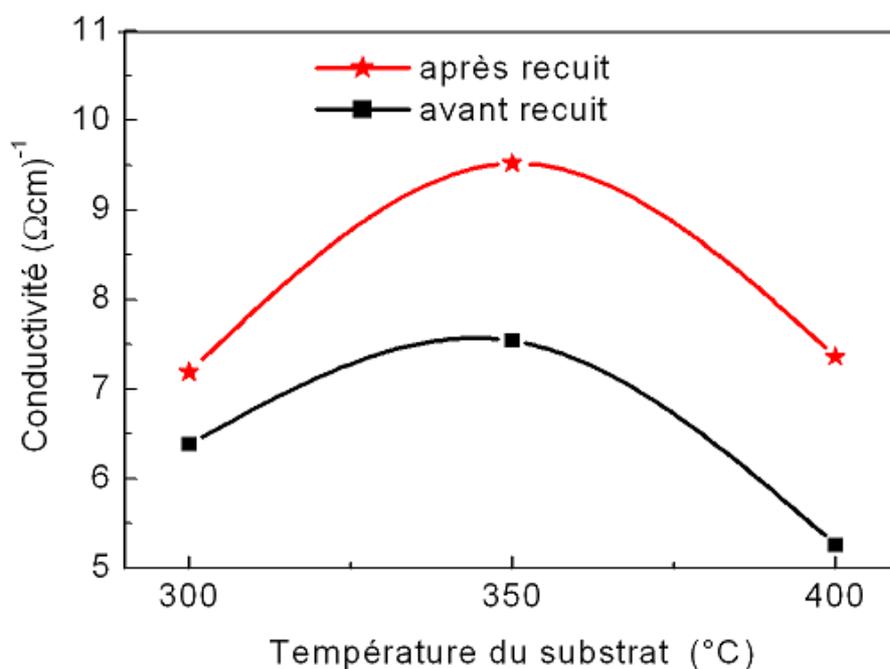
**Tableau V.4** Variation des paramètres de l'optoélectronique des films minces d'IZO en fonction de la température du substrat sans et avec des recuits.

### V.3.3 Propriétés électriques

Nous avons étudié la variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO avec la température du substrat dans la gamme de température allant de 300 °C à 400 °C. Les résultats présentés sur la figure V.13 ont été obtenus pour des films de ZnO :In qui sont préparés sans et avec le recuit à 500 °C pendant 2 h à l'air.

Pour une même température de substrat, les films obtenus après recuit à 500 °C présente une plus grande conductivité. Avec l'augmentation de la température du substrat, les atomes en interstice dans les films recuits se réorganisent en occupant de sites plus stables dans la maille. L'augmentation de la conductivité s'explique par celle de la taille de grains avec la température du substrat comme on peut le voir sur la figure V.9

La diminution de la conductivité électrique avec la température du substrat sont expliqués par l'augmentation du désordre dans les films où les défauts augmentés [17].



**Figure V.13** Variation de conductivité en fonction de la température du substrat avant et après recuit à 500 °C

---

#### V.4 Discussion

Dans cette étude, nous avons montré que pour obtenir un film semi-conducteur à large band direct deux conditions est nécessaire:

- un faible dopage à 3 wt,
- une faible température de croissance de 350 °C.
- une faible température de cristallisation de 500 °C.

Proche de l'interface avec le substrat, la cristallinité du film (influencée par la température de croissance et la concentration en indium) n'est pas aussi bonne que la cristallinité dans la partie supérieure. Une faible température de croissance amène un grand désordre des films de ZnO dopé indium. Ceci est dû large désaccord de maille entre le film et le substrat. L'effet de la température peut être compris par l'augmentation de l'énergie du gap avec la conductivité électrique des particules à la surface du film, qui augmente la cristallinité et diminue le nombre de défauts.

L'augmentation des gaps et les valeurs des conductivités après recuit peuvent être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit.

#### V.5 Conclusion

Les couches minces de ZnO dopées In ont été déposées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en indium et la température du substrat avant et après du recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films a été étudié. Les films de ZnO dopés In ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La caractérisation optique a montré que nos couches ont une faible absorption dans le visible. De plus, il a été constaté une augmentation du pourcentage de dopage avec une conductivité électrique maximale, obtenue pour les films dopés 4 % In qui est égale à  $7,82 (\Omega\text{cm})^{-1}$ . En fin, les résultats de la spectroscopie UV-VIS montrent un déplacement du gap vers le Red shift (de 3.25 à 3.185 eV) pour augmenter le pourcentage de dopage In de 0 à 3 % wt. Ce dernier résultat, superposé à celui de l'absorption, peut être considéré comme condition optimale de dopage des couches ZnO par le précurseur étudié. L'augmentation du gap après recuit peut être influencée par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit. La vacance de l'oxygène pour la diminution de l'énergie après recuit

---

**Références**

- [1] A. Kalaivanan, S. Perumal, N.N. Pillai, K.R. Murali, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 94-97.
- [2] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267–7270.
- [3] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [4] M. Subramanian, M. Tanemura, T. Hihara, et al. *Chemical Physics Lett.* 487 (2010) 97–102.
- [5] Jain A, Sagar P, Mehra R M, Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films, *Solid-State Electronics*, 2006, 50 (2): 1420.
- [6] D.H. Zhang, T.L. Yang, J. Ma, et al. *Applied Surface Science* 158 (2000) 43–48.
- [7] A. Maldonado, S.T. Guerra, M.L. Olvera, *J. Phys. Chemis. Solids.* 70, (2009) 573-576.
- [8] Y. Wang, B. Chu, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 54–61.
- [9] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) xx–xx.
- [10] L. Ma, X. Ai, X. Huang, S. Ma, *Superlattices and Microstructures* 50 (2011) 703–712.
- [11] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1807–1811.
- [12] H. Kavak, E.S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, *Vacuum* 83 (2009) 540-544.
- [13] C.Y. Yen, S.R. Jian, G.J. Chen et al. *Applied Surface Science* 257 (2011) 7900–7905.
- [14] S.K. Wang, T.C. Lin, S.R. Jian et al. *Applied Surface Science* 258 (2011) 1261– 1266
- [15] Z. Zhang, C. Bao, W. Yao et al. *Superlattices and Microstructures* 49 (2011) 644–653
- [16] Z. Wang, L. Hu, J. Zhao, J. Sun, Z. Wang, *Vacuum* 78 (2005) 53–57.
- [17] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, *Journal of Semiconductors* 33 (2012) 093001–1.

*CHAPITRE VI*  
*ETUDE*  
*COMPARATIVE*

---

## VI.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les études comparatives de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées cobalt et indium déposées par la technique de spray ultrasonique. De multiples paramètres tels que la température de substrat, la concentration du dopant, le type de dopant utilisée sont à envisager pour optimiser cette technique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

## VI.2 Evolution des caractéristiques structurales

### VI.2.1 Etude en fonction de la température du substrat

Le but de cette étude, est de réaliser des films de ZnO orientés perpendiculairement à la surface du substrat. L'orientation cristalline des films de ZnO est fortement influencée par la température de substrat.

En vue d'étudier l'influence de la température de substrat sur les couches minces (ZnO, ZnO :Co et ZnO :In) qui sont déposées sur des substrats en verre chauffés à des différentes températures, avec des durées de pulvérisation constantes (2 min) est représenté dans le tableau suivant.

Température	Films	I(002)	2 $\theta$ (°)	c (Å°)	$\beta$ (°)	G (nm)	$\varepsilon$ (%)
300	ZnO	97	34,46	5.2011	0,26	31,99	- 0,094
	ZnO :Co	171	34,58	5,1836	0,18	46,22	- 0,430
	ZnO :In	95	34,56	5,1865	0,21	39,62	- 0,375
350	ZnO	187	34,52	5.1923	0,24	33,28	- 0,263
	ZnO :Co	241	34,56	5,1865	0,15	55,46	- 0,375
	ZnO :In	172	34,52	5,1923	0,182	45,78	- 0,203
400	ZnO	74	34,48	5.1981	0,28	29,71	- 0,152
	ZnO :Co	124	34,52	5,1923	0,21	39,61	- 0,263
	ZnO :In	89	34,62	5,1778	0,204	40,71	- 0,542

**Tableau VI.1** Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO, CZO et IZO en fonction de la température du substrat.

---

A partir de ce tableau, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans tous les films élaborés présente une seule orientation suivant la direction (002) indiquant une orientation préférentielle de la croissance selon l'axe c, ce qui confirme la structure d'hexagonale des films de ZnO.

L'augmentation de température entraîne un décalage de pic (002) vers les forts angles indiquant une diminution du paramètre c, c'est à dire la distance interréticulaire  $d_{002}$  qui est égale à  $c/2$  dans la structure hexagonal wurtzite. Cette diminution du paramètre c peut être expliquée par l'incorporation des ions  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{In}^{+3}$  dans les sites substitutionnels du réseau ZnO. Ce résultat est en bon accord avec les travaux des littérateurs [1,2].

Aussi, la diminution du paramètre c de la maille peut également être liée à des effets de contraintes dues au désaccord du coefficient de dilatation entre le film et le substrat, nous remarquons que la diminution coefficient de dilatation peut être expliquée par la décroît des défauts entre le film et le substrat.

Sur ce même tableau, nous avons remarqué que la largeur à mi-hauteur des films ZnO, CZO et IZO diminue avec l'augmentation de la taille des cristallites dans la gamme de 300 à 350 °C. L'augmentation de la taille de cristallite a été indiquée par l'amélioration de la cristallinité et axe-c d'orientation des films.

### **VI.2.2 Etude en fonction du dopage**

L'étude qu'on a entreprise ici concerne l'effet des concentrations sur les propriétés structurales des films (CZO et IZO). Sur le tableau ci-dessus nous avons rapporté les variations des paramètres structurales du film obtenus à partir des spectres de diffraction des rayons X dans les films élaborés en fonction des pourcentages étudiées; comme on peut le voir, la pourcentages de départ influe sur la structure cristalline du film. Les films non dopé et dopés Co ou In présente une structure cristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe c suivant la direction (002) comme ils ont montré les auteurs [3–5].

Le tableau VI.2 montre les caractéristiques structurales des films ZnO :Co et ZnO :In déposés sur substrat de verre par la méthode USM et pour différentes concentration en Co et In (de 0 à 4 % wt).

Films	Concentration	I(002)	2 $\theta$ (°)	c (°A)	$\beta$ (°)	G (nm)	$\epsilon$ (%)
ZnO :Co	0	187	34,52	5.1923	0,24	33,28	- 0,263
	1	79	34,49	5.1952	0,236	35,30	- 0,207
	2	241	34,56	5,1865	0,15	55,46	- 0,375
	3	149	34,58	5.1836	0,207	40,15	- 0,430
ZnO :In	0	187	34,52	5.1923	0,24	33,28	- 0,263
	2	126	34,54	5.1894	0,18	41,60	- 0,319
	3	172	34,52	5,1923	0,182	45,78	- 0,203
	4	76	34,58	5.1836	0,26	32,00	- 0,430

**Tableau VI.2** Variation des paramètres de la structure des films minces CZO et IZO en fonction du taux de dopage (Co, In).

Les pics de diffraction sont facilement indexés sur la base de la structure hexagonale de ZnO. Les dépôts obtenus avec des concentrations de Co et d'In montrent une forte orientation préférentielle le long de l'axe (002) en plus d'un pic (002) correspondant à la phase wurtzite ZnO sans aucune autre phase d'impureté au moins dans les limites de détection de la diffraction de rayons X.

Ce résultat indique clairement que  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{In}^{3+}$  peuvent être incorporé dans le réseau de ZnO élaboré par méthode Spray Ultrasonique sans qu'aucune ségrégation de phases n'a lieu dans ces films.

Nous constatons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de la nature du dopant, de l'augmentation de concentration et de la température du substrat, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, qui se traduit par une augmentation de la taille de grain de cette dernière.

La plus petite valeur de FWHM correspond aux films de concentration d'indium (3 % wt) et de cobalt (2 % wt) au fur et à mesure que la quantité de Co et In augmente le FWHM du pic (002) diminue, c'est à dire de la taille des cristallites des CZO et IZO augmentent après le dopage indiquant que la cristallinité des films s'améliore progressivement avec la concentration d'indium ou de cobalt.

### VI.3 Evolution des propriétés optiques

Les tableaux VI.3 et 4 présentent une comparaison des propriétés optiques des couches minces (ZnO, ZnO :Co et ZnO :In), pour des couches minces variant de 0 à 4 % wt et des températures de substrat allant de 300 à 400°C. Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que tous les films sont transparents dans les visibles dans l'UV. On obtient un coefficient de transmission moyen de 35 à 90 % pour des longueurs d'onde égal à 600 nm.

#### VI.3.1 Etude en fonction de la température du substrat

La transmission des films augmente en fonction de la température du substrat (de 300 à 350 °C), cela peut-être attribué à l'état d'avancement de la formation de moléculaire et à l'augmentation de la taille des cristallites. Par contre, le tableau 3, montre une comparaison des propriétés optiques des films, pour des températures de substrat allant de 300 à 400 °C et différentes couches de (ZnO, ZnO :Co et ZnO :In)

A une température de 350, le tableau VI.3, montre l'influence du dopant sur les propriétés optiques. Nous avons remarqué que le film de CZO est attesté d'une meilleure propriété optique par rapport aux autres couches non dopé et dopées à l'indium.

Température	ZnO			ZnO :Co			ZnO :In		
	T	E <sub>g</sub> , eV	E <sub>u</sub> , meV	T	E <sub>g</sub> , eV	E <sub>u</sub> , meV	T	E <sub>g</sub> , eV	E <sub>u</sub> , meV
300	83	3,168	918	62	3.351	206	38	3.157	438
350	85	3,250	209	90	3.362	108	63	3.185	328
400	80	3,229	304	72	3.348	237	54	3.119	443

**Tableau VI.3** Variation des paramètres de l'optique des films minces ZnO, CZO et IZO en fonction de la température du substrat.

Dans l'augmentation de la température du substrat, nous pensons que l'augmentation du gap par la température est due à l'effet Burstein-moss [6]. Il est également possible que la température de déposition a affecté la cristallinité de la couche et a donné lieu à de fortes tailles des cristallites et de ce fait induit un effet de confinement quantique se traduisant par le bleu shift du gap optique. Par contre, nous pensons que cette diminution du gap optique est liée à l'introduction de niveaux profonds dans le gap ce qui modifie le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de la bande interdite.

### VI.3.2 Etude en fonction du dopage

Le tableau VI.4 représente une comparaison des propriétés optiques des couches minces (ZnO :Co et ZnO :In) pour différentes concentrations.

Films	Concentration	T	$E_g$ , eV	$E_u$ , meV
ZnO :Co	0	85	3,25	209
	1	75	3,295	183
	2	90	3,362	108
	3	70	3,30	210
ZnO :In	0	85	3,25	209
	2	36	3,158	423
	3	63	3,185	328
	4	35	3,066	376

**Tableau VI.4** Variation des paramètres de l'optique des films minces CZO et IZO en fonction du pourcentage de dopage.

Comme on peut le constater, le gap des films ZnO :In diminue avec l'augmentation de dopage de 3,25 eV pour ZnO pur jusqu'à 3,066 eV pour ZnO dopé à 4 % In. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par Hafdallah et al. [7] et qui varient entre 3,4 eV et 3,31 eV. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [5].

L'augmentation du gap optique après dopage de 3,25 eV (non dopé ZnO) à 3,36 eV (ZnO dopé Co) peut être provenu des transitions actives impliquant des niveaux 3d en ions  $Co^{+2}$  et une forte interaction sp-d échange entre les itinérants sp orbitales de ZnO et le d localisée du dopant qui se traduisent par la réduction de la bande de conduction  $E_c$  et la bande de valence  $E_v$  et provoque le mouvement de haut vers le bas de la  $E_c$  et  $E_v$ , donc le dopage Co provoque un élargissement de la bande interdite [2]. Les mêmes phénomènes sont effectués par Talaat et al. Ils ont observé un décalage vers le bleu des bords d'absorption de 3,33 eV (non dopé ZnO) à 4,13 eV (ZnO dopé Co) [8].

Les valeurs de l'énergie d'Urbach obtenues dans notre étude sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,1-0,6 eV). Srikant et al [9] ont interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la

bande interdite. La diminution de  $E_u$  montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore [10]. Natsume et al. [11] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc. Ces résultats sont en accord avec l'interprétation des spectres de diffraction des rayons X.

## VI.4 Evolution des propriétés électriques

### VI.4.1 Etude en fonction de la température du substrat

Nous avons étudié la variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO avec la température du substrat dans la gamme de température allant de 300 à 400 °C. Les résultats présentés sur le tableau VI.5 ont été obtenus pour des films de ZnO, ZnO :Co et ZnO :In.

Température	ZnO	ZnO :Co	ZnO :In
300	7,41	7,42	6,38
350	7,55	7,63	7,54
400	6,58	6,74	5,26

**Tableau VI.5** La variation de la conductivité électrique en  $(\Omega\text{cm})^{-1}$  des films minces ZnO, CZO et IZO en fonction de la température du substrat.

La conductivité électrique des films déposés sur des substrats en verre augmente avec l'augmentation de la température du substrat (de 300 à 350 °C). En effet, La cristallinité des films est améliorée avec l'augmentation de la température de dépôt, de plus la densité des joints de grains diminue en raison de la croissance et de la coalescence des cristallites ce qui entraîne une diminution de la diffusion des transporteurs de charges aux joints de ces derniers.

Avec la température élevée  $T > 350$  °C dans cette gamme de température la conductivité diminue. Cette réduction est due à la réduction du désordre dans les films (voir tableau VI.5). Par conséquent la réorganisation du réseau est accompagnée par la réduction des atomes de Zn en site interstitiel ce qui engendre la réduction des porteurs libres d'où la réduction de la conductivité.

### VI.4.2 Etude en fonction du dopage

Sur le tableau VI.6 nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique obtenues dans nos films en fonction de la concentration des dopants.

Concentration	ZnO :Co	ZnO :In
0	7,55	7,55
1	6,56	
2	7,63	6,19
3	5,78	7,54
4	/	7,82

**Tableau VI.6** La variation de la conductivité électrique en  $(\Omega\text{cm})^{-1}$  des films minces CZO et IZO en fonction du pourcentage de dopage.

Le tableau VI.6 montre l'évolution de la conductivité électrique des films de ZnO:Co et ZnO :In en fonction du taux de dopage (Co, In). On observe que la conductivité des échantillons augmente avec l'accroissement du pourcentage de dopage et atteint sa valeur maximale de 7,63 et 7,54  $(\Omega\text{cm})^{-1}$  aux correspondant respectivement pour un dopage de 2 % Co et 4 % In. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{In}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $\text{Zn}^{2+}$  [12]. Par contre, la réduction de la conductivité au-delà de 3 % Co et 2 % In est causée par l'augmentation le désordre des films au lieu d'un dopage. Hafdallah [7]. Benouis et al [13] ont trouvé une évolution de la conductivité similaire à notre courbe, avec des valeurs qui sont aussi comparables.

---

## VI.5 Conclusion

Nous avons réalisé par la technique de spray ultrasonique des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopés Co et In sur des substrats en verre chauffés à des différentes températures du substrat. L'effet des paramètres de dépôt des films mince sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudié.

Les valeurs de nos paramètres ciblées dans ce travail sont:

- ✓ La température du substrat qui était choisie pour la bonne déposition des couches était de l'ordre de 350 °C;
- ✓ La concentration du dopant préférée soit à partir de chlorure de cobalt ou de chlorure d'indium était un poids pour les meilleurs résultats. Si la concentration en cobalt est (2 % wt) et (4 % wt) pour l'indium.

L'étude structurale des films par DRX montre, 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 une légère augmentation de la taille des cristallites avec la température du substrat et le pourcentage de dopage.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO dopées et non dopées sont aussi modifiées par les paramètres de dépôt. Les propriétés optiques des films minces s'améliorent avec la température du substrat et le pourcentage de dopage. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. La diminution de la largeur de la bande interdite pour des films IZO avec le pourcentage de dopage suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants. Par contre l'élévation des gaps de film CZO se traduit par la réduction de la bande de conduction  $E_C$  et la bande de valence  $E_V$  et provoque le mouvement de haut vers le bas de la  $E_C$  et  $E_V$ . La diminution de l'énergie d'Urbach se traduit par l'augmentation du désordre structural et l'amélioration de la stoechiométrie.

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO dopées et non dopées montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la concentration des dopants dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs  $Co^{+2}$ ,  $In^{+3}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{+2}$ .

---

**Références**

- [1] H. Abdullah, M.N. Norazia, S. Shaari, J.S. Mandeep, *Thin Solid Films* 518 (2010) 174–180.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [3] L. Zhang, Z. Ye, B. Lu et al. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2149–2153.
- [4] A. B. Pakhomov, Bradley K. Roberts, and Kannan M. Krishnan, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 21, 24 Novembre 2003.
- [5] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) xx-xx.
- [6] T. Pandiyarajan, B. Karthikeyan, P. Venkatesan et al. *Spectrochimica Acta Part A* 74 (2009) 84–86.
- [7] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267–7270.
- [8] T.M. Hammad, J.K. Salem, R.G. Harris, *Applied Nanoscience* 2 (2012), <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-012-0077-9>.
- [9] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 81 (1997) 6357.
- [10] N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan. A.F. Zerrouk. *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 525.
- [11] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*, 372 (2000) 30.
- [12] K. Ueda, H. Tabat and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 7, 13 August 2001.
- [13] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez Juarez et al. *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 62–67.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées par cobalt et indium par voie spray ultrasons sur des substrats de verre.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et mesure quatre pointes.

Dans la première partie du travail nous avons réalisé un système de dépôt des couches minces de ZnO par la méthode de spray ultrasonique. Le principe de dépôt repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un générateur ultrason sur une surface chauffée avec une température régulée. Pour ce faire nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres pour voir l'effet de la température du substrat (de 300 à 400°C), la concentration du précurseur (en Acétate de Zinc de 0,05 à 0,1 mol/l) et le temps de dépôt (de 1 à 4 minutes) sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré de dépôt des films minces de ZnO dopés Co et In par la méthode de spray ultrasonique. Nous avons étudié l'influence du taux de dopage de cobalt et d'indium, de la température du substrat et de la température de recuit après la déposition des dépôts (cas de films IZO) sur les propriétés physiques des couches minces obtenues.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés à l'état non dopé et dopé pour les deux dopant (Co et In) montre que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite. Nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction des paramètres de dépôts. Nous constatons aussi que l'intensité des pics de diffractions augmente avec le dopage pour les concentrations de 2 % wt Co et 3 % wt In. Ce résultat indique clairement que  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{In}^{+3}$  peuvent être incorporé dans le réseau de ZnO élaboré par méthode Spray Ultrasonique sans qu'aucune ségrégation de phases n'a lieu dans ces films. L'analyse par DRX indique que les films minces de ZnO non dopés et dopés ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat.

La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Elle varie de 29 à 33 nm pour les films de ZnO, de 35 à 55 nm pour les films de CZO et de 32 à 45 nm pour les films d'IZO.

La couche mince de ZnO dopée Co déposée sur un substrat de verre présente la taille des grains la plus grande, ce qui atteste d'une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches non dopé et dopées à l'indium.

La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 35 à 90 % dans la région visible, un déplacement vers le (Bleu shift) est remarquable à la limite d'absorption de ZnO avec l'augmentation de la concentration du cobalt dans les films et vers le (Red shift) pour l'augmentation de la concentration de l'indium.

Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont trouvées égales à 3,25 eV pour les couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre; 3,36 eV pour les couches ZnO dopé au cobalt et 3,18 eV pour les couches ZnO dopé à l'indium.

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO dopées et non dopées montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la concentration des dopants dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $\text{Zn}^{2+}$ . Nous avons trouvé des valeurs de conductivité de 5 à 9  $(\Omega\text{cm})^{-1}$  ce qui est comparable à celle des semiconducteurs à large gap direct.

Entre les températures de cristallisation et de transformation, il y a une densification du matériau. Ceci se traduit par une augmentation de la conductivité électrique, ainsi que par un agrandissement de la taille des cristallites. Ce comportement peut être influencé par la diffusion de l'oxygène avec la température de recuit.

Les couches CZO synthétisées présentent une forte transparence et une surface plus ou moins rugueuse, ce qui les rend très adaptées pour une application de contact de surface dans les cellules solaires en couches minces.

## تحضير ودراسة خواص الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد الزنك المطعمة بالكوبالت و الأنديوم

### ملخص:

أكسيد الزنك، نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة واسعة ومباشرة (3.37eV). ذو خواص كهروضوئية جيدة، هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية، كاشف للغازات، موصل للأمواج... الخ. تحضر هذه الشرائح بعدة طرق، منها: الرش المهبطي، الرش فوق الصوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر... الخ. في هذا العمل حضرت هذه الشرائح (ZnO) بطريقة الرش فوق الصوتي على صفائح من الزجاج، والهدف الأول من هذا العمل هو تحسين نوعية هذه الشرائح بدراسة تأثير الشروط التجريبية مثل ( درجة حرارة العينة، زمن الرش و تركيز المحلول) على الخصائص الفيزيائية.

أما الثاني، هو دراسة تحسين التطعيم على الخصائص الفيزيائية وذلك لغاية تحسين نوعية هذه الطبقات الشفافة الناقلة (TCO). لذلك استعملنا مصدرين مختلفين من المطعمات (  $CoCl_3 \cdot 2H_2O$ ,  $InCl_3$  ) بحيث نغير نسبة التطعيم من 0 – 4 % . ثم حللت هذه الشرائح بعدة تقنيات كالتالي :

باستعمال الأشعة السينية تمت الدراسة البنيوية .حيث تم التأكد من تكوين ال ZnO والبنية البلورية لشريحة هي سداسية مع نمو تفضيلي وفق الإتجاه (002) حجم حبيبات الأعظم هو 33.28 nm للشريحة المترسبة في درجة الحرارة 350 مئوية بعد دقيقتين من زمن الرش. هذه الشروط تمنح لنا نتائج أحسن. شفافية العينات من رتبة 75 % في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.06 و 3.25 إلكترون فولط ، وابدالة الشروط التجريبية. أما السماحية الكهربائية الدنيا لهذه الشرائح هي 0.13  $\Omega \cdot cm$  .

باستعمال الأشعة السينية أيضا تمت الدراسة البنيوية .حيث تم التأكد من تكوين ال CZO و IZO والبنية البلورية لشريحة هي سداسية مع نمو تفضيلي وفق ZnO و الإتجاه (002) . الخصائص الضوئية لهذه الشرائح المطعمة سمحت لنا بأن CZO ذو شفافية عالية و IZO ذو درجة الإمتصاص قوية. من خلال هذه الخصائص تمكنا من حساب النطاق الطاقى للشرائح المطعمة. حسب الشروط العملية فإن قيم هذا النطاق تتزايد و تتناقص بعد التطعيم على التوالي بالنسبة لكل من CZO و IZO . الخصائص الكهربائية تتحسن مع التطعيم لذلك وجدنا الناقلية لهذه الشرائح هي 7.63 و  $7.82 (\Omega \cdot cm)^{-1}$  على التوالي بالنسبة لكل من CZO و IZO .

في النتائج البلورية، الخصائص الضوئية و الكهربائية بينت أن الشرائح المطعمة بالأنديوم تتحسن بعد التلدين في درجة حرارة 500 درجة مئوية بسبب حضور الأكسجين.

**الكلمات الدالة :** أكسيد الزنك، الكوبالت، الأنديوم، الناقل الشفاف، الشرائح الرقيقة، الرش الصوتي.