



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux

Présenté et soutenu par :
Akila Touhami

Le : samedi 22 juin 2019

Elaboration des couches minces de ZnO par voie électrochimiques sur des substrats verre-SnO₂

Jury:

Nadjette Belhamra	M.C.A. Université Med Khider- Biskra	Président
Chahinez Siad	Professeur Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Wahiba Harzallah	M.A.A. Université Med Khider- Biskra	Examineur

2018-2019

INTRODUCTION GENERALE

L'un des problèmes fondamentaux auquel doit faire face l'humanité est sa dépendance d'une énergie non renouvelable. Aujourd'hui, environ 80 % de la production mondiale d'énergie primaire est basée sur des combustibles fossiles dont l'épuisement est prévu dans quelques décennies [01]. Dans ce contexte, il est impératif que tous les efforts dans ce domaine soient concentrés sur la transformation du système énergétique actuel en un autre plus durable, basé des sources d'énergie abondantes et renouvelables telles que le photovoltaïque [02], l'hydrogène couplé au solaire [03], l'éolien [04], la géothermie [05] et l'hydroélectricité [06].

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marché permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Dont fait partie les oxydes transparents conducteurs (TCO). Les (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques [7].

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration des couches minces, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment la synthèse sol-gel et l'électrodéposition.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc par voie électrochimique. L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde semi-conducteur de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, Il est non toxique et abondant sur Terre [8]. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physico-chimiques intéressantes et en font un candidat idéal pour des applications dans divers domaines, comme la catalyse, les cellules photovoltaïques, détecteurs de gaz etc.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couches minces de ZnO sur un substrat (verre – SnO₂), à l'aide de la méthode d'électrodéposition. Nous avons étudié l'effet de la combinaison de ces deux oxydes (ZnO sur SnO₂), et l'influence de la température sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques en comparaison avec les deux oxydes séparément.

La présentation de notre travail comprend trois chapitres:

Le premier chapitre, comprend une présentation assez générale des propriétés de (TCO) puis l'oxyde de zinc, d'oxyde d'étain et ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des montages expérimentaux utilisés dans ce travail et la méthode d'élaboration de ces couches minces ainsi qu'une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté la démarche expérimentale et les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous regroupons les différents résultats obtenus

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère et mon père pour leurs soutient, leurs aide, Leur patience et leur amour inestimable.

Mes frères : Abdelaziz, Younes, Mahdi, Imad, Amine et Hichem.

Ma sœur : Linda

Mon cher fiancé

A Toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous mes professeurs

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

Remerciements

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour.

*Je remercie beaucoup Dr. **Chahinez SIAD**, mon encadrante pour m'avoir encadré et m'orienté dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité et ses qualités humaines remarquables, avec lequel j'ai pris énormément de plaisir à travailler et je lui en suis redevable.*

*J'exprime mes remerciements les plus sincères à **Mr. Chala. Abdelouhad** professeur au département des Sciences de la Matière à l'Université de Mohamed Khider - Biskra, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyé.*

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de physique, qui ont attribué à ma formation. Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel.

Introduction :

Ce chapitre est consacré sur quelques propriétés des oxydes transparents et conducteurs (OTC) (structurales, optiques, électrique) de l'oxyde de zinc et le dioxyde d'étain, et quelques données sur les applications de l'oxyde de zinc en couche mince. Ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées actuellement pour élaborer des couches minces de ZnO.

I.1.Energies renouvelables :

Les énergies renouvelables sont définies comme 'un ensemble de filières diversifiées' dont la mise en œuvre n'aboutit pas à l'épuisement de la ressource originelle et est renouvelable à l'échelle de l'homme. [8]

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. Elle est généralement issue d'éléments naturels abondants comme le rayonnement du soleil, le vent, les flux d'eau, la chaleur terrestre, les matières végétales... etc. [9]

Il y a différentes types de l'énergie renouvelable :

Energie solaire : L'énergie lumineuse du soleil est transformée en électricité par des capteurs équipés de cellules photovoltaïques (Chauffe eau, Electricité) [10].

Energie hydraulique : Issue de l'énergie potentielle des eaux (gravité) [11]

Energie éolienne : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'énergie renouvelable [12].

Energie géothermique : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond. Elle est accessible sur tout le territoire français, gratuite et inépuisable [13].

Energie de la biomasse : La biomasse, ensemble de la matière vivante, concerne les produits organiques végétaux et animaux utilisés pour l'énergie ou l'agriculture [14].

I.2.Energie photovoltaïque :

La photovoltaïque c'est la conversion directe de lumière solaire en électricité, c'est la manière la plus élégante de produire de l'électricité. Elle se produit sans bruit, sans parties

mécaniques et sans que des produits toxiques soient libérés. La conversion se fait via des cellules solaires [15].

I.3. Cellules solaires photovoltaïques :

La cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer la lumière qui il reçoit en énergie électrique. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisamment faible pour absorber le maximum du spectre solaire, qui se situe principalement entre 1eV et 5eV [16].

Et parmi les cellules solaires, il y a des oxydes conducteurs transparents TCO (Transparent Conductive Oxide) et sont utilisés comme couche antireflet à travers laquelle la lumière est captée par la cellule. En fait, une couche de TCO sert d'électrode transparente pour collecter les porteurs de charges électriques tout en laissant passer la lumière solaire [17]

I.4. Oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.4.1. Définition d'un matériau OTC :

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide) [18]. .sont des semi-conducteurs à large gap ($\approx 3\text{eV}$). Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électrique et transparents dans le domaine du visible et du proche infrarouge [18], Les propriétés des OTC sont fortement liées aux méthodes de préparation et son composition chimique [19]. Les trois oxydes métalliques comme SnO_2 , ZnO et In_2O_3 sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment [20].

I.4.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)

a. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les

Chapitre I : Etude bibliographique

paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

i. Facteur de transmission T :

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (φ_0).

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} \quad T\% = 100.T \quad (I.1)$$

bii.) Facteur de réflexion R :

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

$$R = \frac{\varphi_R}{\varphi_0} \quad R\% = 100.R \quad (I.2)$$

iii. Facteur d'absorption A:

$$A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0} \quad A\% = 100.A \quad (I.3)$$

iv. Coefficient d'absorption

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

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (I.4)$$

Avec T et R : transmission et réflexion du TCO, α : étant le coefficient d'absorption du film.

La conservation du flux donne les relations :

$$\varphi_0 = \varphi_T + \varphi_R + \varphi_A \quad (I.5)$$

On obtient alors la relation : $1 = T + R + A$ (I.6)

b. Propriétés électriques :

Ces propriétés électrique sont décrites par celle de :

- i. La conductivité électrique : $(\text{cm})^{-1}$

Chapitre I : Etude bibliographique

Du fait l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité se réduit à : $\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1 / \rho$ (I.7)

ii. La résistance surfacique R_s :

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme des couches minces, leurs propriétés électriques sont définies par la résistance surfacique R_s , connue sous le nom de la résistance carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité (ρ) et l'épaisseur (d) de la couche d'oxyde :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.8})$$

iii. La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{v.s}$) :

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{I.9})$$

Où τ est le temps moyen entre deux collisions, m^* est la masse effective de l'électron et e la charge de l'électron.

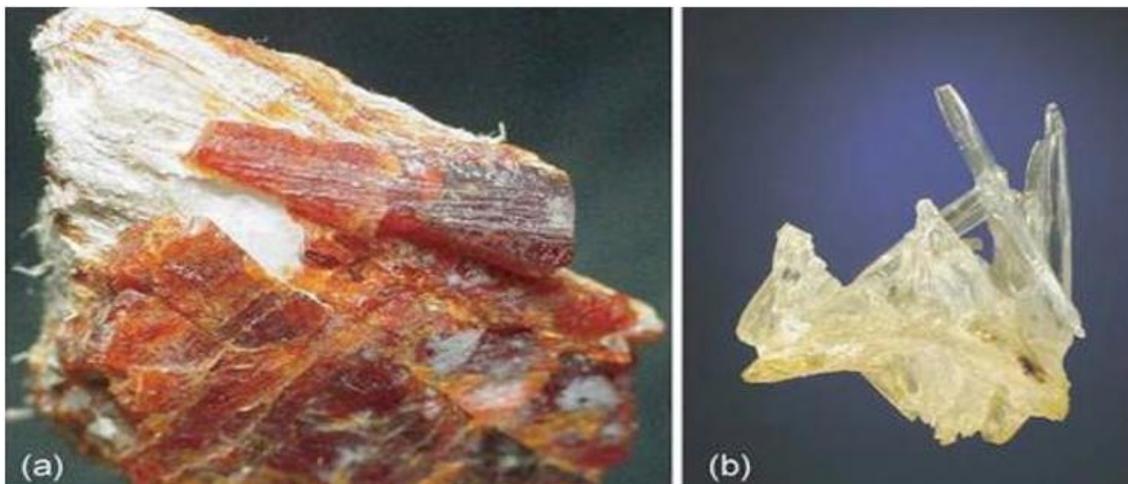
iv. La largeur de la bande interdite des TCO (Gap) :

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV

Parmi les oxydes conductrices transparentes (TCO), nous présentons les propriétés fondamentales des oxydes étudiés dans ce travail, en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2).

I.5.Oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc est un composé chimique d'oxygène et de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel [21].



**Figure I-1: (a) Un cristal zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA [21]
(b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique [21].**

L'oxyde de zinc est un matériau binaire parmi la famille des oxydes transparents conducteurs, très abondant sur terre, ses composants sont non toxique stable, le ZnO est un semi-conducteur du groupe II- VI présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son large gap direct [22].

I.6.Propriétés du ZnO :

I.6.1.Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes différentes : zinc-blende, rocksalt ou würtzite. L'obtention de ces structures dépend des conditions d'élaboration du ZnO. Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de zinc cristallise sous une forme hexagonale compacte de type würtzite [23].

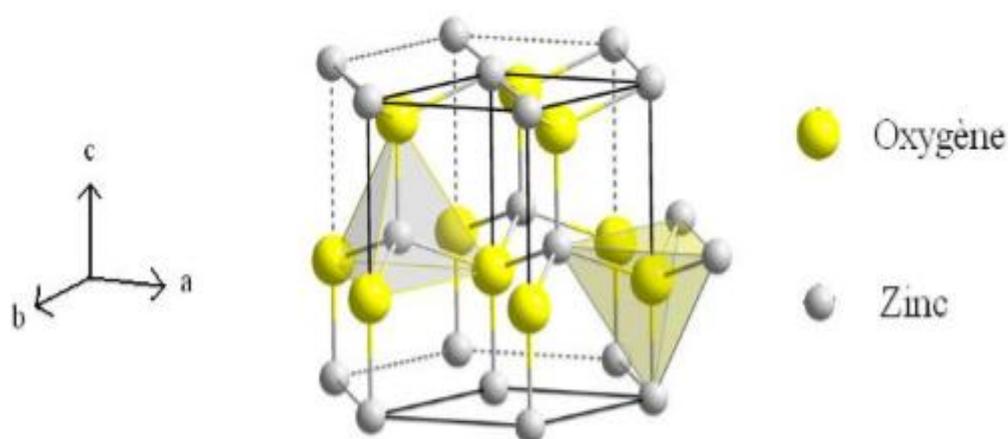


Figure.I-2: Structure schématique (Wurtzite) du ZnO [24].

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 [24].

La maille hexagonale de la structure de Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c, et μ , a : étant le coté du losange constituant la base, c : le coté parallèle à l'axe (oz), μ : est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{-2} et du cation Zn^{+2} .

Ces paramètres dans les conditions normales de température et de pression sont $a = b = 0,32495$ nm et $c = 0,52069$ nm, avec un rapport de c/a égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1,633$). Dans la direction parallèle à l'axe c, la distance Zn-O est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [25], La coordonnée μ est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.10)$$

Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [26].

Réseau		Hexagonal Wurzite
Angle		$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Paramètres de maille		$a = b = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Position atomique		Zn : $2/3, 1/3, 0$; $1/3, 2/3, 1/2$ O : $2/3, 1/3, \mu$; $1/3, 2/3, 1/3 + \mu$ avec : $\mu = 3/8$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [27].

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces [28].

I.6.2. Propriétés électriques:

L'oxyde de zinc présente un gap direct (figure I-3) ; ceci est dû au fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'espace des k (k étant le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) [29].

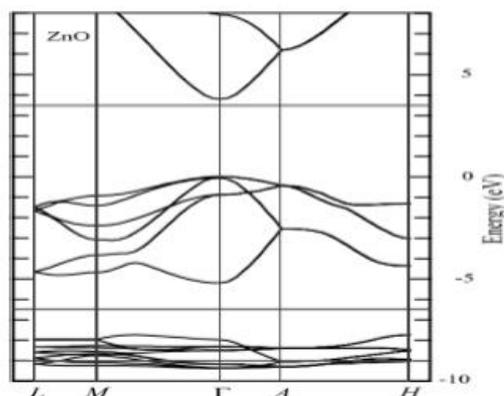


Figure I-3 : Présentation du gap de l'oxyde de zinc [29].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,30 à 3,39 eV à température ambiante. Suivant le mode de préparation et le taux de dopage, la valeur de bande interdite peut être modifiée.

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

– *Soit par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou par la création de lacunes anioniques d'oxygène

_ Soit par substituant des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers :

* éléments du groupe III ou du groupe IV en substituant sur les sites Zn

* éléments du groupe VII en substituant les sites d'oxygène.

Pour cette raison, l'oxyde de zinc présente une conductivité électrique de type n avec une forte concentration en porteurs libres (électrons) [30].

I.6.3. Propriétés optiques et de luminescence:

L'oxyde de zinc est un matériau transparent, son indice de réfraction varie entre 1,9 et 2,2 selon les conditions de préparation, Il présente une absorption aux environs de 360 nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau. Par contre, il est transparent dans le spectre visible et proche infrarouge comme l'indique la figure (I.3) [16].

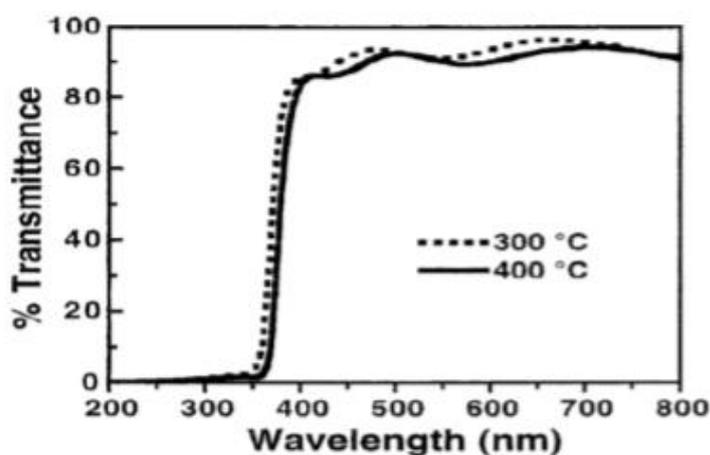


Figure I-4: Transmission d'un film d'oxyde de zinc recuit pour différentes températures [16].

Sous l'action d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm) [31].

I.7. Dioxyde d'étain (SnO_2):

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV)[32]. Il a été le premier TCO à être commercialisé. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et il est stable vis-à-vis de l'atmosphère [33].

I.7.1. Structure cristalline:

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène [34].

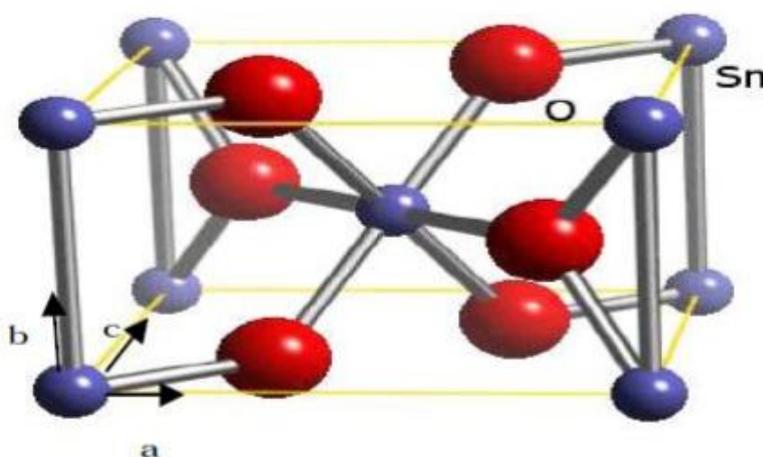


Figure I.5 : Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [34].

I.7.2. Propriétés optiques:

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission. Il devient opaque au-delà de 1200 nm [35]. Cette diminution de transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [16][10]. La figure (I-) présente la transmission et la réflexion d'un film SnO_2 dopé fluor.

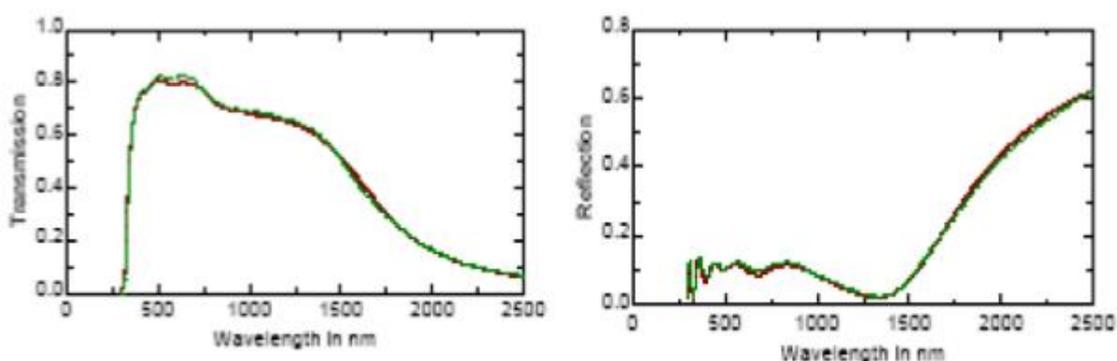


Figure I.6 : Transmission et réflexion d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor [16].

I.7.3. Propriétés électriques:

Rappelons qu'à température ambiante l'oxyde d'étain (SnO_2) est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV à est pratiquement isolant (SnO_2), sous l'effet de la température, certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anionique, la lacune anionique ainsi créée possède 2 électrons permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n, peut-être aussi dopé pour devient un bon conducteur. Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081nm) pour In^{3+} et 0,074nm pour Zn^{2+} que les ions d'étain Sn^{4+} (0.071nm) [36].

I.8. Utilisation de ZnO en couche mince:

Grâce à ses propriétés électriques et optiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, il peut être utilisé comme diodes électroluminescentes et laser de diode, photoconducteur, conduire le courant généré dans les cellules solaires, photo anode dans les cellules solaires [25], les cellules photovoltaïques (light emitting diodes LEDs) .fenêtre dans les cellules solaires et varistance, les panneaux des affichages plats (FPDs) [19].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans capteurs intégrés de guide onde optique, Electrode transparente dans les dispositifs optoélectroniques (diode émettant de la lumière) [31], les dispositifs d'affichages dans les écrans plats, les verres architecturaux. Cellules solaires et les photopiles, les appareils de haute émission de lumière, et de fréquence, détecteur UV [32].

I.9. Techniques d'élaboration de ZnO:

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [39], le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique [40]. Ces méthodes permettent de déposer un matériau de grande qualité mais sont cependant très onéreuses et complexes à mettre en œuvre. ZnO, contrairement à d'autres semi-conducteurs grands gaps, présente l'avantage de pouvoir être obtenu en phase liquide, à basse température, tout en présentant une bonne qualité structurale et électrique. Les méthodes basses températures sont beaucoup moins coûteuses et sont, par conséquent, très utilisées. On retrouve dans cette catégorie des méthodes telles que le dépôt en bain chimique [41], le procédé sol-gel [42], et enfin l'électrodépôt [23] [43] [44].

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons essentiellement à l'électrodéposition par voie électrochimique et plus particulièrement à l'électro-réduction cathodique comme moyen de préparation de films de ZnO. Cette voie de synthèse a été décrite pour la première fois en 1996 par Izaki et Omi [45] [46] et par peulon et lincot[44].

Introduction :

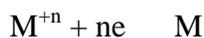
Ce chapitre est consacré à la description de la technique d'électrodéposition de ZnO utilisé ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés structurales, optiques et électrique des couches de Zn sur un substrat en verre – SnO₂.

II.1. Méthode de déposition électrochimique

II.1.1. Principe de la méthode :

L'électrochimie est une partie de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électrique [47].

Le but d'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un substrat pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui déclenché par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction:



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre $E_{(M^{n+}/M)}$ donné par la relation de Nernst [48] :

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{M^{n+}}{M}\right) \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$E_{(M^{n+}/M)}$: potentiel électrochimique du système

E_0 : potentiel standard du couple M^{n+}/M dans les conditions standard de pression et de température (c.à.d. à $T = 25^\circ\text{C}$ et pression = 1 atmosphère) par rapport à une électrode à hydrogène (V)

n : nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

[**Mⁿ⁺**]: concentration des ions Mⁿ⁺

[**M**]: concentration du métal

La synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH⁻ au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH⁻ réduits [47].

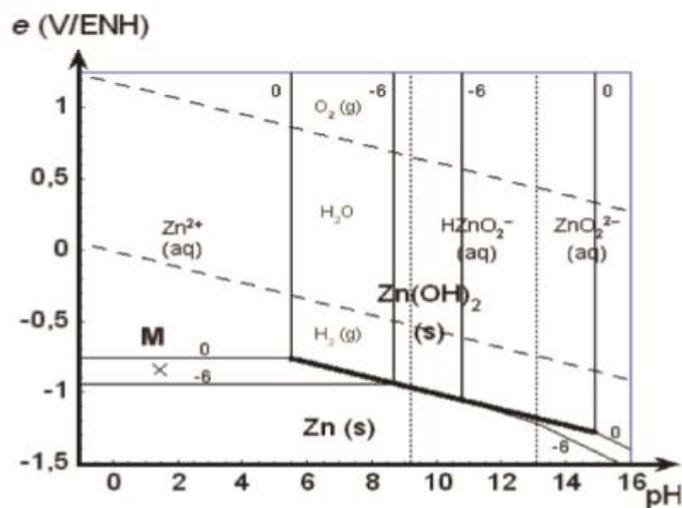


Figure II.1 : Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau [47].

Le procédé consiste à réduire un précurseur à la surface de substrat entraînant la formation d'hydroxydes. La précipitation des hydroxydes avec les ions Zn²⁺ présents en solution permet la formation de Zn(OH)₂ puis de ZnO après déshydratation [49].

II.1.2. Opération d'électrodéposition :

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques (figure II.2). L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré [50].

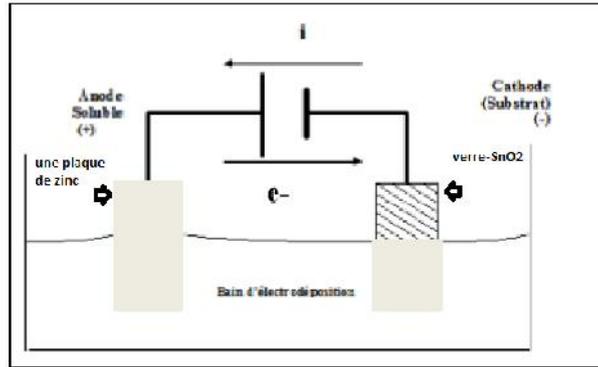


Figure II.2. Principe d'électrolyse [43].

L'élaboration des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc a été réalisée au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de BISKRA.

II.1.3. Paramètres influençant le processus d'électrodéposition

Plusieurs paramètres influent sur les propriétés des couches élaborées par voie électrochimique, ces paramètres sont :

a- Température :

C'est un premier paramètre qui intervient dans les réactions. Elle agit directement sur la vitesse de formation des cristaux. Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [51].

b- pH :

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions H^+ en solution aqueuse il influence sensiblement sur l'aspect des dépôts. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales [52].

c- Concentration du bain:

Généralement, dans le procédé d'électrodéposition, la concentration du bain joue un rôle important dans la performance du placage. Dans des conditions de placage normales, l'augmentation de la concentration du bain augmentera la concentration des ions métalliques en solution. Par conséquent, cela augmentera le taux de dépôt du processus de placage [53].

d- Densité du courant :

La densité du courant i ($mA \cdot cm^{-2}$) étant le rapport entre l'intensité du courant (A) et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte en (cm^2). Les densités de courant assez élevées favorisent des dépôts à structure fine. Cependant, à de très hautes densités, on obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode et peuvent être parfois pulvérulents [54].

e-Agitation :

L'agitation du bain électrolytique agit comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion, Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier [53].

f-Etat de surface du substrat :

Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangères, graisse, dépôt d'impureté, salissure, oxydes..., il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoire, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer [54].

i-Temps d'électrolyse :

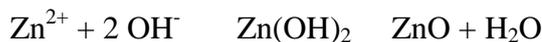
Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt [53].

II.1.4. Précurseurs :

Il existe plusieurs types de précurseurs utilisés pour obtenir une solution :

a. Précurseur de zinc :

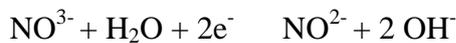
Le bain de dépôt doit nécessairement contenir un précurseur de zinc. Les précurseurs de Zn^{2+} classiquement utilisés sont chlorure de zinc ($ZnCl_2$) [48], nitrate de zinc ($ZnNO_3$)₂ [57] et acétate de zinc $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ [58].



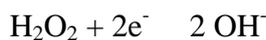
b. Précurseurs d'hydroxydes :

Trois précurseurs d'hydroxydes peuvent être utilisés pour l'électrodépôt de ZnO : les ions nitrates [49], le peroxyde d'hydrogène [59] ou bien l'oxygène moléculaire [60]

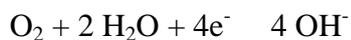
Les ions nitrates :



Le peroxyde d'hydrogène :



L'oxygène moléculaire dissous :



c. Electrolyte support :

Le bain de dépôt contient généralement un électrolyte support ou sel de fond qui permet d'augmenter la conductivité de la solution, Les composés généralement utilisés pour tenir ce rôle sont KCl, NaCl ou KNO_3 .

II.1.5. Avantages de l'électrodéposition :

Les avantages de l'électrodéposition sont :

- * La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises.
- * Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.
- * Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- * L'habilité de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité.

II.1.6. Problèmes rencontrés durant l'électrodéposition :

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- * La distribution non uniforme du métal.
- * La faible vitesse de déposition.

II.3. Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films ZnO déposés sur des substrats en verre-SnO₂, par la méthode électrodéposition. Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de la température. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

II.3.1. Caractérisation structurale :

Les caractéristiques structurelles ont été basées sur la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD) [61].

1. Diffraction de rayon X :

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un

angle θ (figure II.4), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme [62].

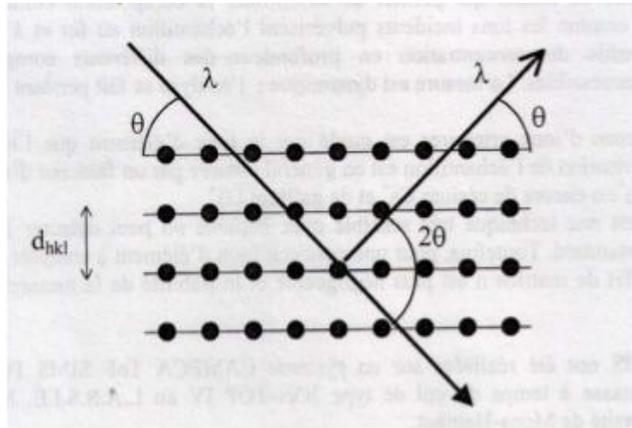


Figure II.3 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad n = 1, 2, \dots \text{ ordre de la diffraction.} \quad (\text{II.2})$$

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics);
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur);
- Les défauts d'empilement (forme des pics);
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [30].

Les deux fiches ASTM (figure II.5 et II.6), représente les résultats du spectre DRX du SnO_2 et ZnO . Cette fiche nous sert comme référence de base pour l'identification de nos pics de diffraction, les quels nous permettent d'acquérir les paramètres du réseau cristallin.

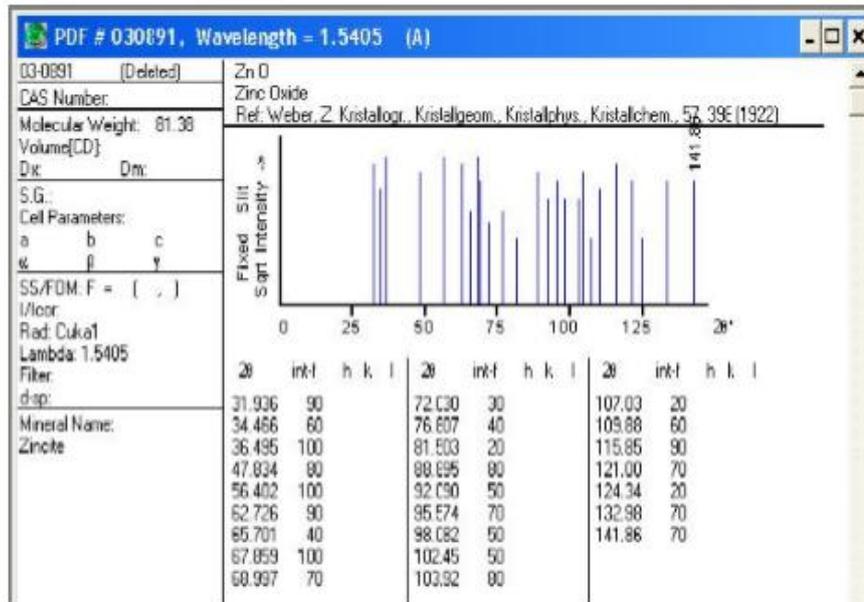


Figure II.4 : Fiche ASTM d'oxyde zinc [63].

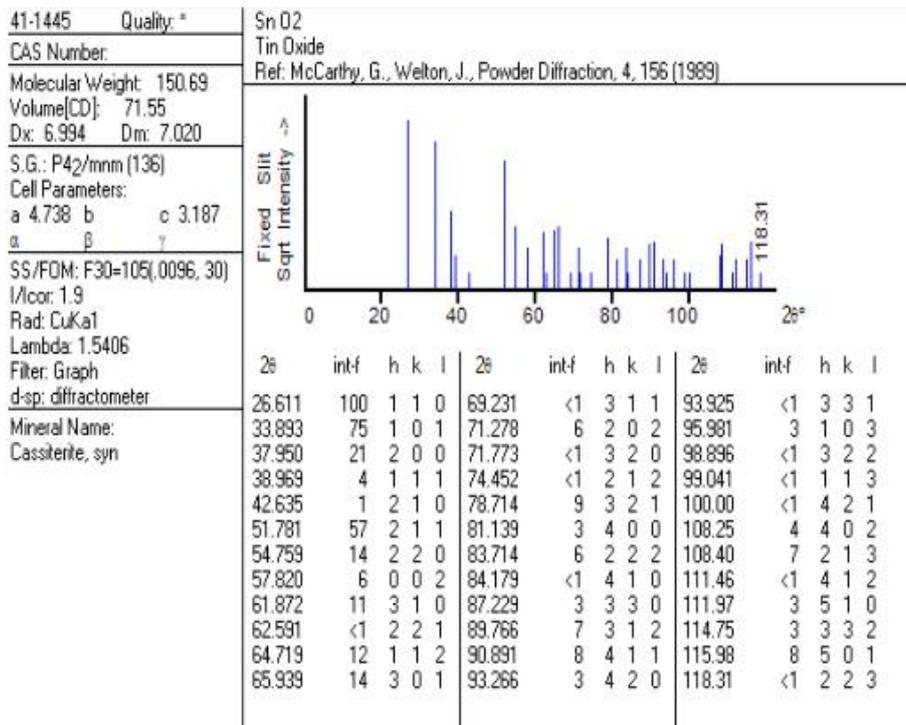


Figure II.5 : Fiche ASTM du dioxyde d'étain [64].

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des

interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [49].

2.1. Principe :

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur les interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser, qui réémet des électrons et photons. Ces espèces sont ensuite captées par des détecteurs, ce qui permet de recréer une image contrastée de la surface analysée [43]. Dans notre cas, nous avons utilisé une microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3.



Figure. II.6 : une microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3.

3. Mesure d'épaisseur par MEB :

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir de la micrographie MEB, après clivage des échantillons, des photographies en coupe transverse permettant la mesure de l'épaisseur des couches (voir l'exemple sur la figure. II.3), Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec précision.

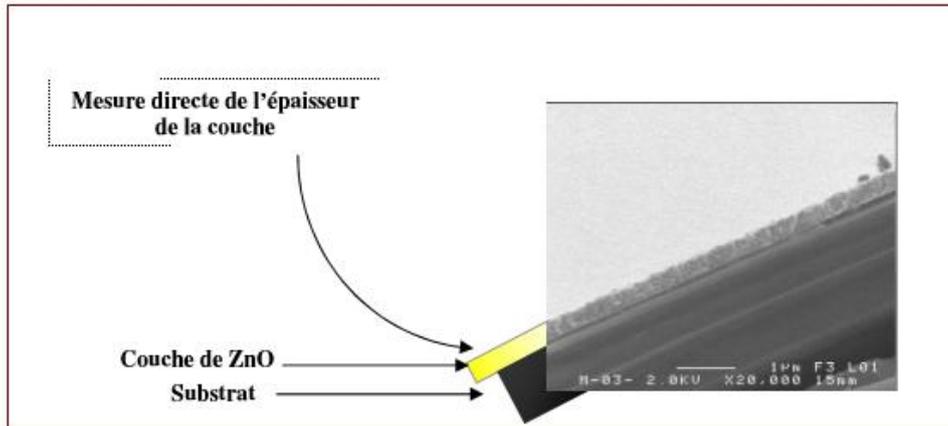


Figure. II.7 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB [50].

4. Analyse EDS :

Dans notre travail on a utilisé la spectroscopie à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive X-rays Spectroscopy) d'université Mohamed Khider- Biskra pour réaliser une analyse quantitative des éléments chimiques du composé de ZnO obtenu. Cette analyse nous a montré que ce composé présente une bonne stœchiométrie. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), ces électrons se heurtent les électrons d'échantillon, à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus.

Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée.

II.3.2 .Caractérisations optiques :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

*Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.

* Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathodo-luminescence.

1. Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité sortie par rapport à l'intensité d'émission [40].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, de type spectrophotomètre UV-VIS-NIR (V-770) dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure (II -1). Par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (300-1000nm). Exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction [48].

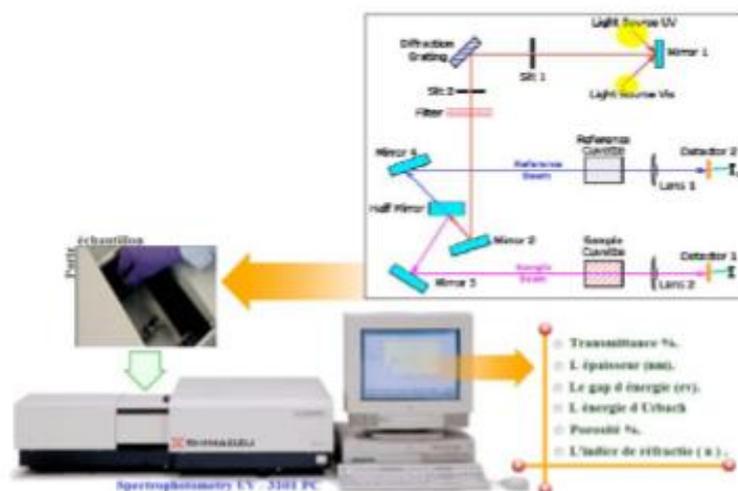


Figure. II.8 : Représentation schématique du spectrophotomètre.

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (la figure(II.9))

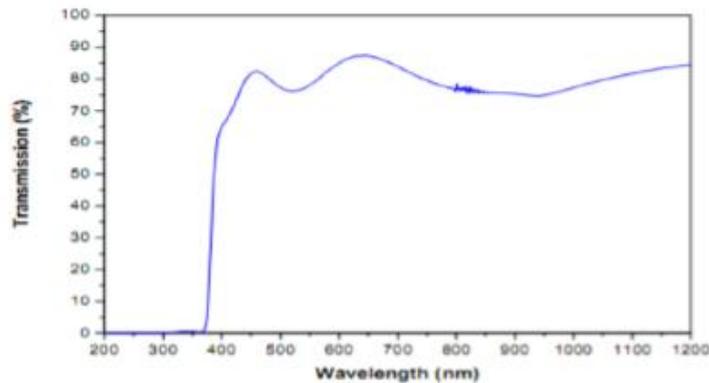


Figure.II.9 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO.

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer les paramètres suivants : gap optique, le coefficient d'absorption .

2. Gap optique :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.4})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. T est la transmittance .cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.5})$$

Si on exprime T () en %,cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.6})$$

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

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

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

A: constant.

E_g [eV]: gap optique.

h [eV]: L'énergie d'un photon.

On balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha h\nu = 0$), on obtient la valeur de E_g , figure (II.10):

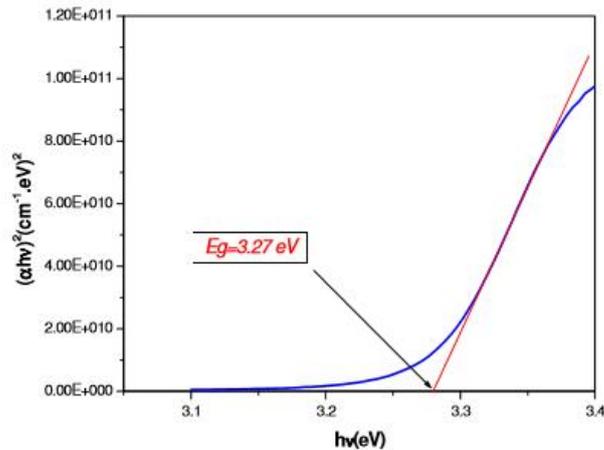


Fig.II.10 : détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO.

II.3.3.Caractérisation électriques :

La mesure des propriétés électrique nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons, ces propriétés sont : la résistivité électrique et la conductivité.

1. Méthode des 4 pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif à quatre pointes. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (voir figure II.11). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e. $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies [18].

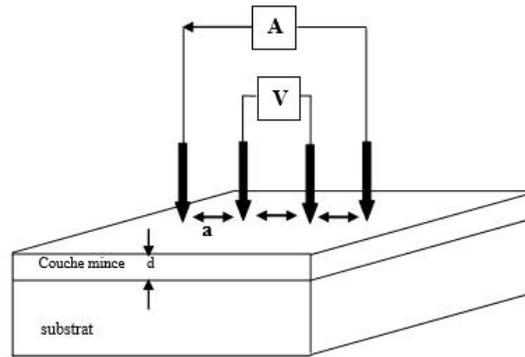


Figure II.11. Schéma d'un dispositif quatre pointes

Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.8})$$

Où ρ : la résistivité de la couche

d: l'épaisseur

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 $\frac{\ln 2}{\pi}$,

d'après la relation (II.8) et les considérations précédentes, nous avons la formule (II.9) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [18] :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_S \cdot d \quad (\text{II.9})$$

Nous pourrions par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée σ et exprimée en

$$\sigma \text{ (en } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\rho}$$

Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons déposé des couches de ZnO sur un substrat SnO₂ au niveau de notre laboratoire, laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications par la méthode d'électrodéposition et nous les avons caractérisées par différentes méthodes tels que la diffraction des RX, la spectroscopie UV visible, la microscopie électronique à balayage MEB et la méthode des 4 pointes. Et ce pour déterminer les propriétés générales de d'oxyde de Zinc tel que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

III.1. Elaboration des couches minces de ZnO:

III.1.1. Préparation de la solution de dépôt :

Avant le dépôt des films de ZnO, les solutions à utiliser ont été préparées. On a préparé une solution à 0.05 M de chlorure de zinc (ZnCl₂) qui a servi de précurseur d'ions Zn⁺². Avec 0.1 M KCl et 5 ml de l'eau oxygéné qui a servi de précurseur d'oxygène, ainsi que des gouttes de NaOH qui ont servi d'ajusteur de pH. Tout ceci dissout dans 100 ml d'eau distillée.

La séquence du dépôt de ZnO peut être résumée par les équations suivantes:



III.1.2. Substrat utilisé (cathode) :

Les couches de ZnO étudiés sont déposées sur un seul type de substrat dont le seul critère recherché est d'avoir un substrat conducteur transparent pour assurer le transfert des charges dans le bain en utilisant la technique d'électrodéposition. Ces substrats sont des lames de verre de surface carrée 1.2×1.7 cm² et d'épaisseur égale à 1 mm avec une couche mince de SnO₂ qui a été préparée dans un laboratoire à l'Université d'El Oued parla doctorante Noussaiba Allag. Les couches minces de SnO₂ ont été préparées à partir d'une solution de chlorure d'étain (SnCl₂, 2H₂O) par la technique spray ultrason. Tous les résultats concernant l'étude optique et électrique du substrat seront présentés et comparés à ceux de notre étude.

III.1.3. Plaque de zinc:

Comme anodes, nous avons utilisé une plaque de zinc rectangulaire, d'une pureté d'environ 99,7%.

III.1.4. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt 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, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces des TCO ; 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 de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

Un bain d'eau distillée pendant 15min.

Un bain d'alcool (acétone) pendant 5 min à température ambiante.

Séchage par un séchoir.

III.1.5. Préparation de la surface de la plaque:

Ceci est fait par le polissage mécanique:

Le polissage mécanique de la plaque de zinc est réalisé par un papier abrasif de différentes granulométries.

III.1.6. Conditions expérimentales de dépôt :

Dans notre travail, la solution utilisée est le chlorure de zinc (ZnCl_2), KCl et l'eau oxygénée. Le paramètre qui a été varié pour l'étude du dépôt des couches d'oxyde de Zinc «ZnO», est la température de la solution (le bain). Nous avons changé à chaque fois la température (25 °C, 45 °C et 65 °C). Les paramètres fixés sont les suivants :

La molarité de la solution : 0.05M pour 1 L de chlorure de zinc (ZnCl_2) et 0.01M pour chlorure de potassium (KCl).

Le temps de dépôt : 15min.

pH = 9

La densité de courant : 9 mA/cm^2

III.1.7. Réalisation des dépôts :

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations d'électrodéposition, fig. (III.1). La plaquette rectangulaire de zinc est prise comme anode, alors que comme cathode (substrat) nous avons utilisé un substrat de verre - SnO_2 . Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

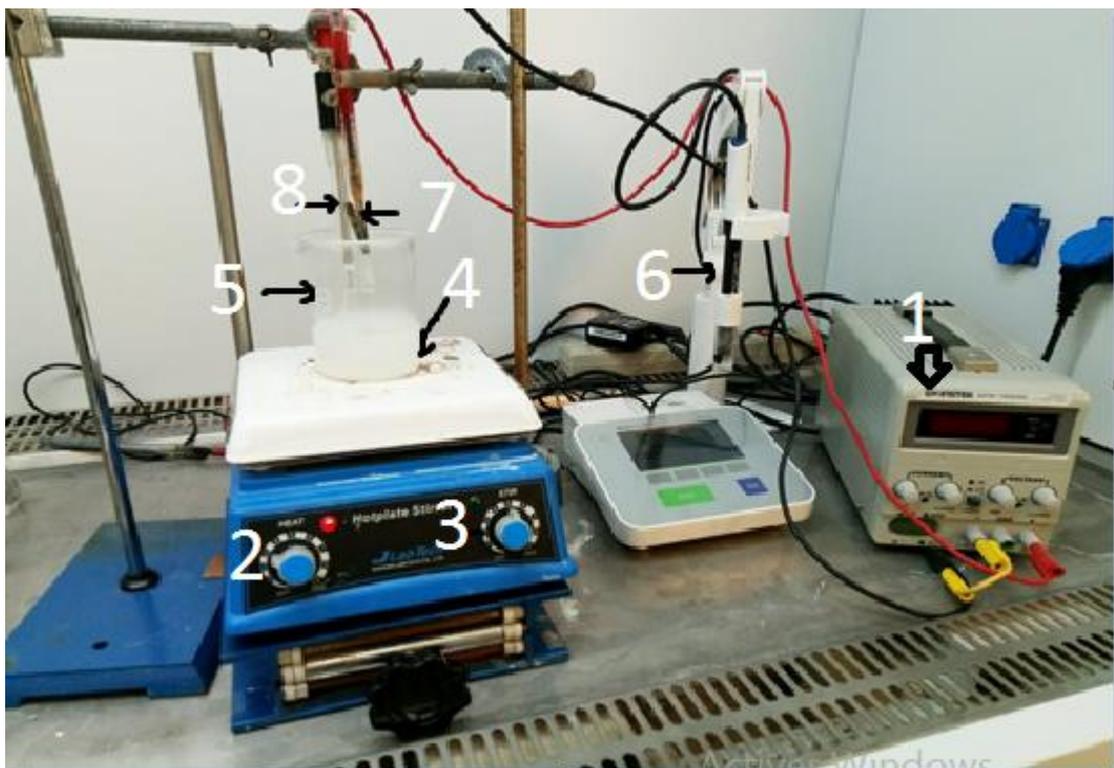


Fig. III.1 Schéma de montage d'électrodéposition.

L'élaboration des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc a été réalisée au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de BISKRA.

Désignation :

1	Générateur
2	Agitateur
3	Plaque chauffante
4	Solution
5	Bécher
6	pH-mètre
7	Cathode (verre- SnO_2)
8	Anode de Zn

- Générateur : source de courant (générateur de courant continu).

- Une cellule d'électrolyse, d'environ 100 ml de volume qui contient deux électrodes, une anode qui est en zinc dans notre cas, et la deuxième constitue la cathode qui est verre-SnO₂.

III.2. Caractérisation des dépôts:

III.2.1. Propriétés structurales et morphologiques :

Les caractérisations structurales et morphologiques ont été basées sur la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.1.1. Caractérisation structurales par DRX (Diffraction de rayons X) :

Les spectres sont obtenus par un diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de λ (Cu)= 1.5404 Å (voir la figure III.1)

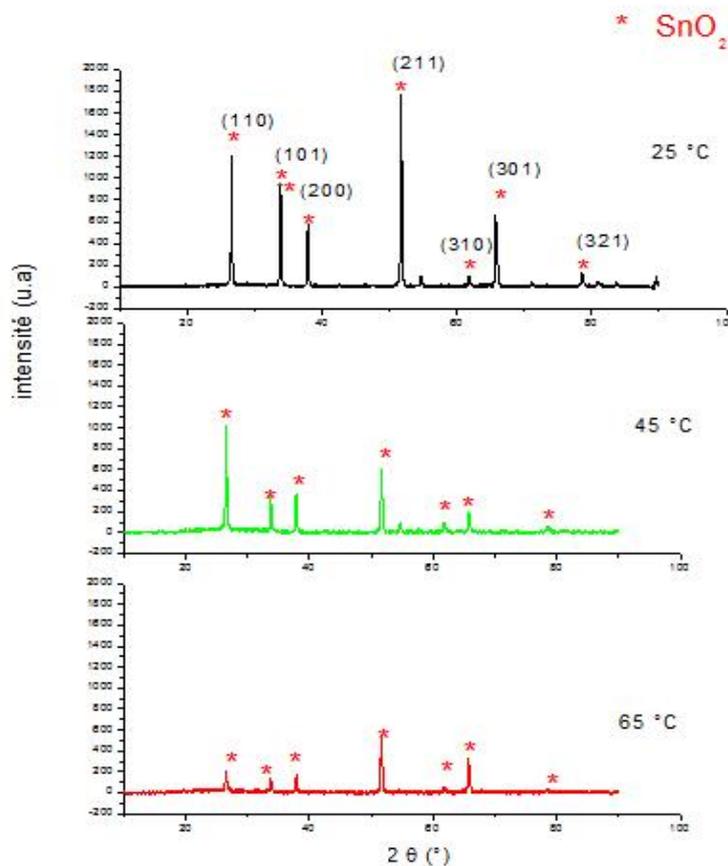


Fig. III.2 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le film préparé avec différentes températures.

La figure Fig. III.2 illustre les résultats des différents films d'oxydes obtenus à différentes température, A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO sur SnO₂. Ces spectres montrent que nos échantillons sont poly cristallins avec différentes orientations dont l'intensité varie selon la température.

On observe que tous les pics présents sont des pics de SnO₂ avec l'absence totale des pics de ZnO, on remarque aussi qu'avec l'augmentation de la température, il y'a diminution l'intensité des autres pics de SnO₂, Ceci peut être attribué au Zn qui se substitue au Sn. De plus on remarque l'orientations (110), (101), (200), et l'orientation (211) reste préférentielle donc aucune influence de la température sur la direction de croissance des couches.

Une étude morphologique montrerait bien la présence ou l'absence de ZnO dans nos couche.

III.2.1.2. Analyse cartographique :

Cette technique nous permet de montrer la distribution des éléments formant notre couche selon la figure III.3 ci-dessous :

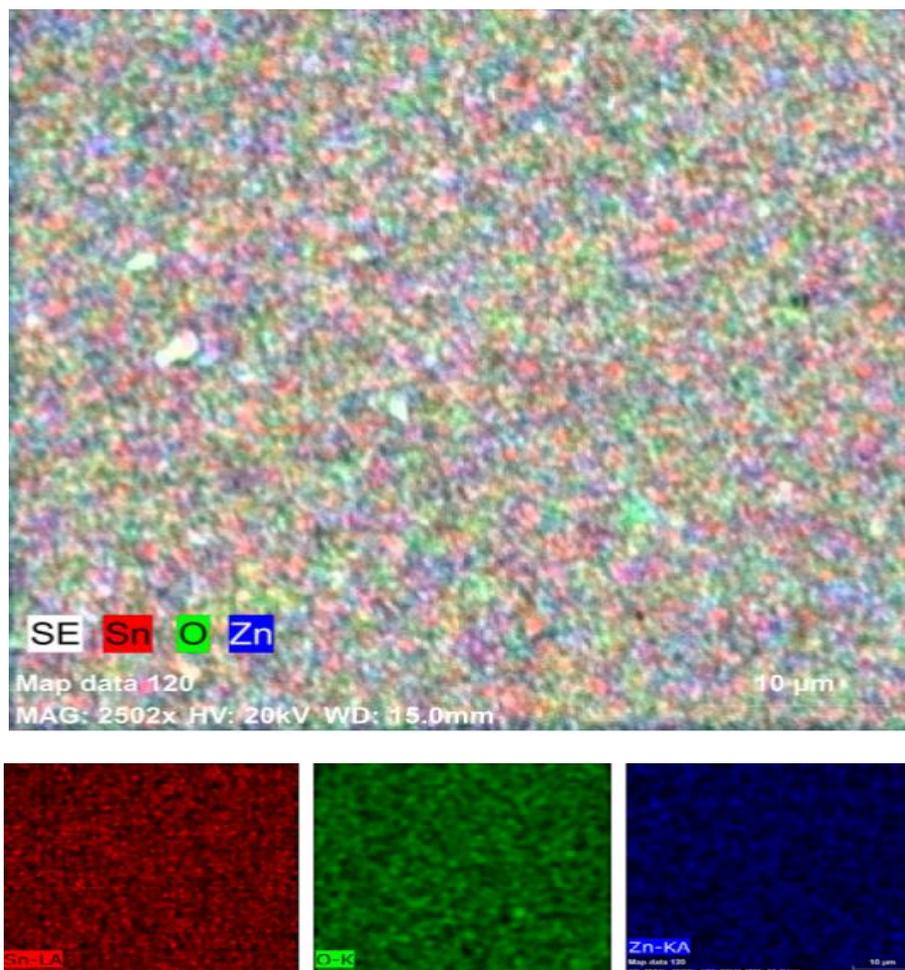


Fig. III.3 : carte de rayons X, distribution de Sn, O et Zn.

On peut distinguer la présence de ZnO, et on peut remarquer aussi que la distribution des éléments 'oxygène' et 'étain' dans le substrat est homogène et la distribution du Zn ne se présente pas sous la forme d'une couche mince, mais bien d'une distribution clair semée et aléatoire sur la couche de SnO₂, ce qui nous emmène à conclure qu'il s'agit effectivement d'un dopage en ZnO et n'en pas d'une couche mince soit une matrice constituée de SnO₂ avec ZnO distribué tout au long de la couche sur les joints de grains et les défauts.

III.2.1.3. Caractérisation morphologiques par le MEB :

L'examen de la morphologie des couches obtenues a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4 en fonction de la variation de la température sur les films de ZnO déposés sur des substrats de SnO₂.

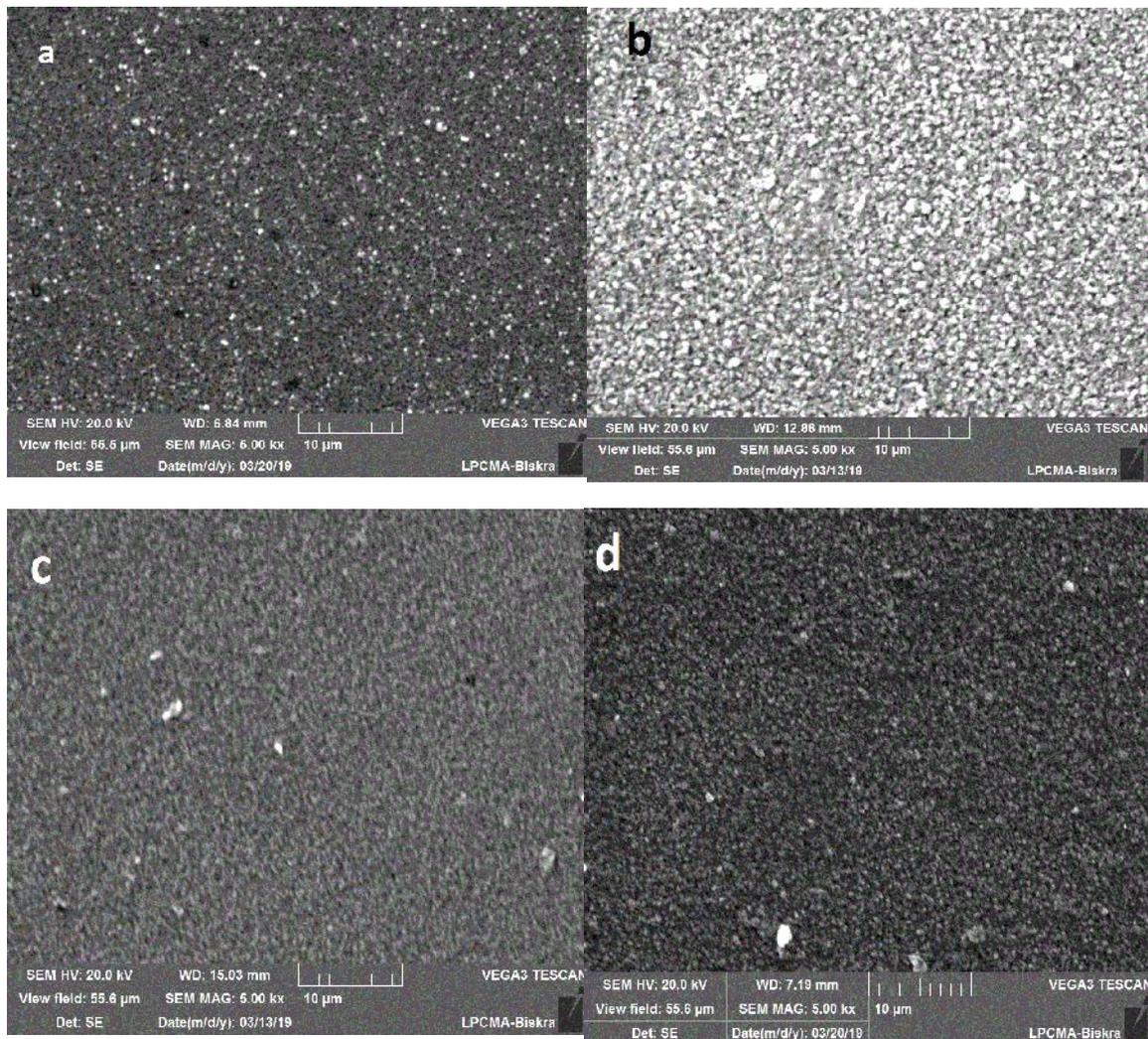


Fig. III.4: Micrographies MEB des films ZnO sur SnO₂ : SnO₂ seul(a), ZnO/SnO₂ à 25°C (b), 45°C(c), 65°C (d)

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

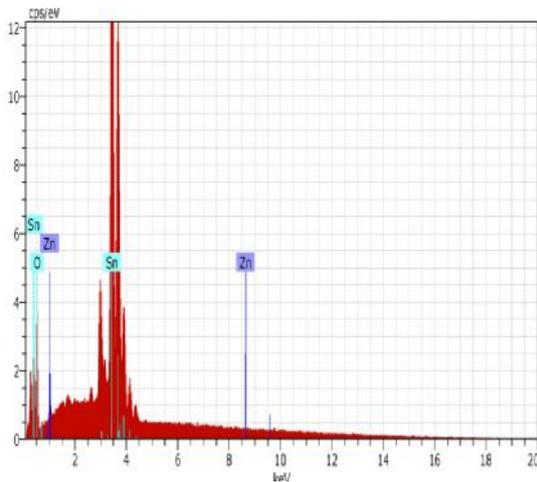
On observe selon (Fig.III.4) que nos couches présentent différentes morphologies et ça en fonction de la température. On constate que les morphologies de surface changent à mesure que la température du dépôt augmente.

D'après l'image (a), nous remarquons la présence abondante des pores ou des points noirs qui représentent des défauts dans la morphologie des couches de SnO₂. Les images b, c et d montrent que les surfaces de nos échantillons sont homogènes, uniformes et aussi compactes (moins de porosité). De plus on remarque une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la température et l'absence de tous les défauts. De nombreuses études [65] [66] ont signalé que la taille des grains des couches minces composée est inférieure à celle des couches minces pures de ZnO et de SnO₂. On peut en dire que les propriétés morphologiques se sont améliorées avec la présence de ZnO.

III.2.1.4. Caractérisation par EDS :

On a utilisé la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de ZnO. Les spectres EDS des échantillons de ZnO sont illustrés dans la figure Fig. III.5.ci-dessous.

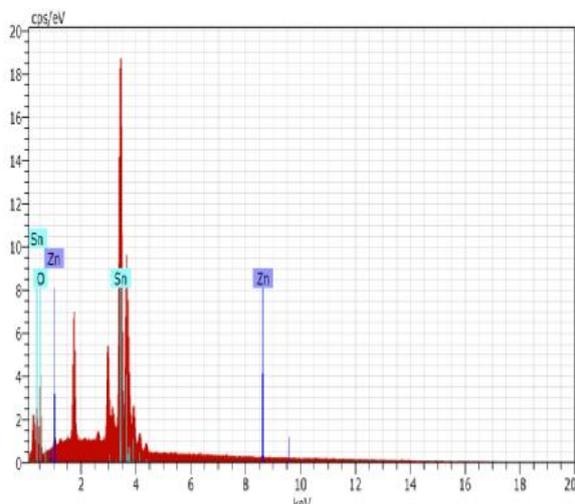
T=25°C



El	AN	Series	unr.	C norm.	C Atom.	C Error	(% Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]
Sn	50	L-series	70.55	85.57	44.48		2.11
O	8	K-series	11.86	14.39	55.49		2.01
Zn	30	K-series	0.05	0.04	0.04		0.03

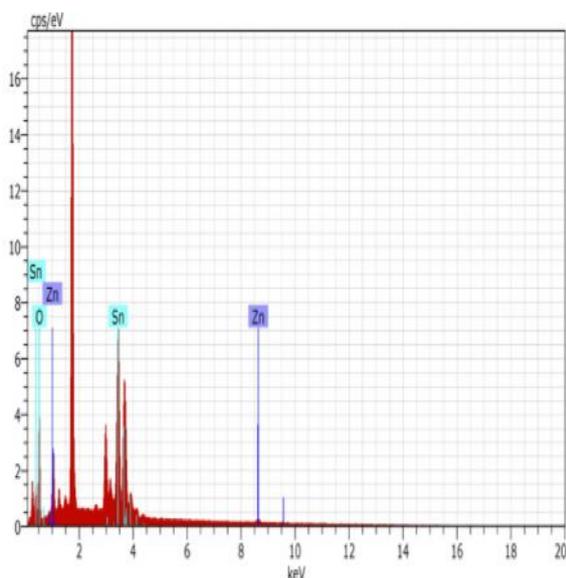
Total:			82.44	100.00	100.00		

T=45°C



El	AN Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Sn	50 L-series	52.44	80.45	36.14	1.58
O	8 K-series	12.41	19.03	63.44	2.03
Zn	30 K-series	0.34	0.52	0.42	0.05
Total:		65.19	100.00	100.00	

T=65°C



El	AN Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Sn	50 L-series	29.61	64.11	20.29	0.91
O	8 K-series	15.39	33.33	78.24	2.35
Zn	30 K-series	1.18	2.57	1.47	0.09
Total:		46.19	100.00	100.00	

Fig. III.5. Spectres EDS des couches de ZnO pour différentes températures.

On remarque à partir de ces spectres que nos films se composent d'une grande proportion de Sn (44.48 %, 36.14%, 20.29%) et de O (55.49 %, 63.44 %, 78.24%) et l'augmentation du pourcentage atomique de Zn (0.04 %, 0.42 %, 1.47 %) avec l'augmentation de la température. L'inverse se produit avec Sn qui diminue avec l'augmentation de la température et ce qui coïncide bien avec les résultats de DRX (la diminution d'intensité des pics avec l'augmentation de la température).

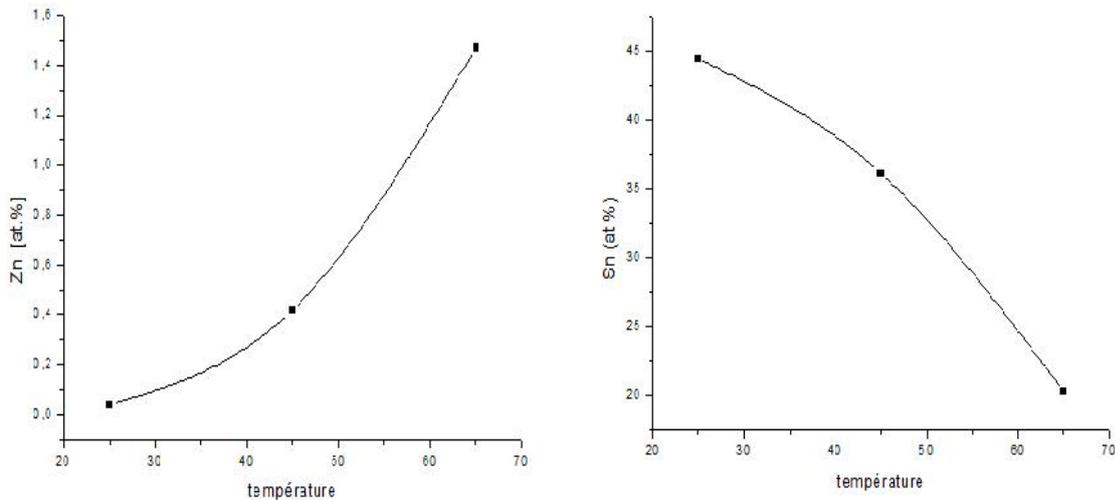


Figure III.6 : Variation at % de Zn et Sn en fonction de la température

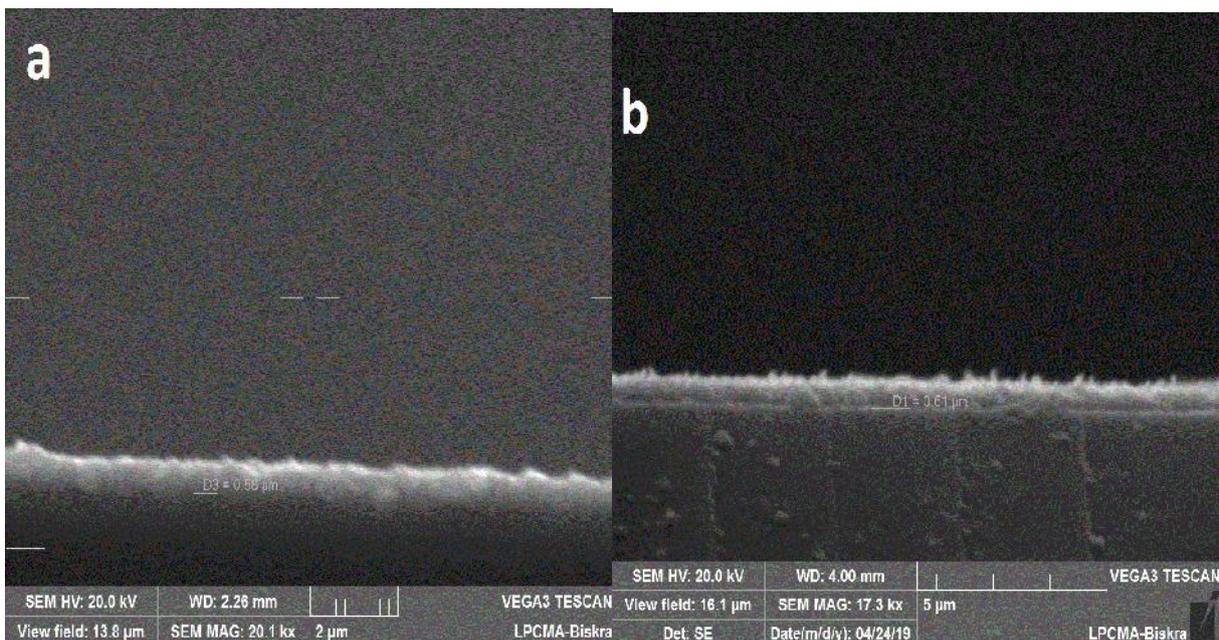
Cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la solubilité des espèces dans le bain et donc le nombre de transport des charges et la vitesse de diffusion des ions avec l'augmentation de la température du bain (Fig. III.6).

La diminution de at % Sn au détriment de at % Zn peut être attribué au ZnO qui se substitue au SnO₂

III.2.1.5. Epaisseur :

Une coupe transversale de nos échantillons, nous a permis d'obtenir une mesure directe de l'épaisseur de nos couches.

Les images MEB de nos films minces de ZnO sont illustrées dans la figure III.7.



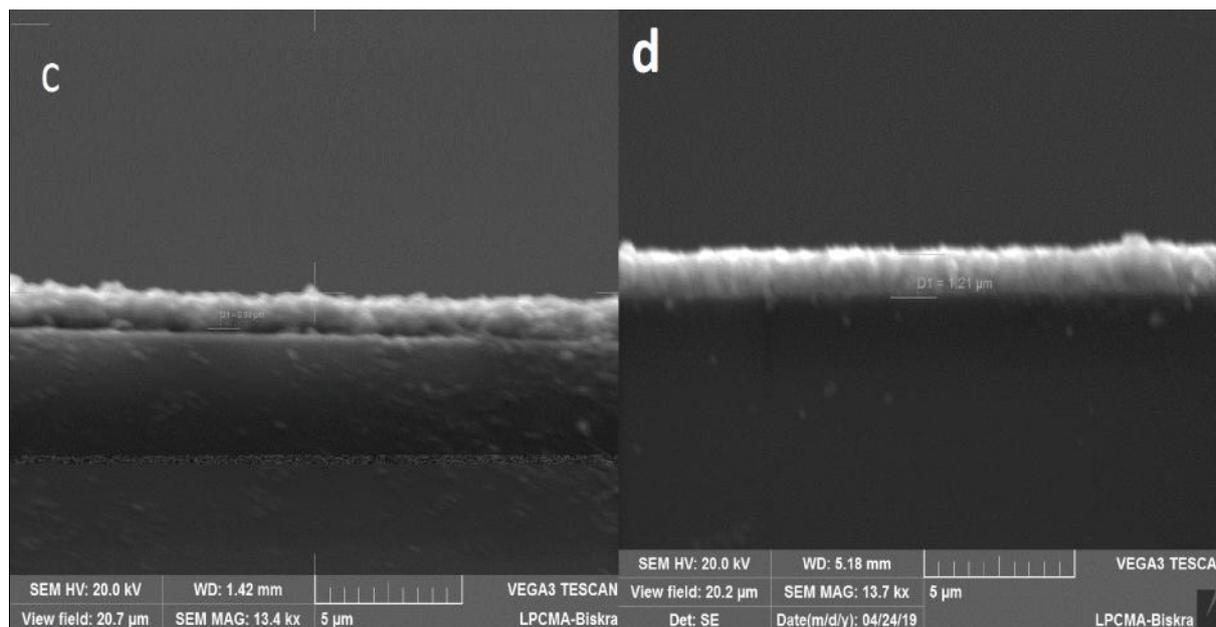


Figure III.7 : Images MEB de l'épaisseur des échantillons.

A partir des images MEB de nos échantillons nous avons tracé la courbe de variation de l'épaisseur en fonction de la température qui est représentée sur la figure III.7 suivante :

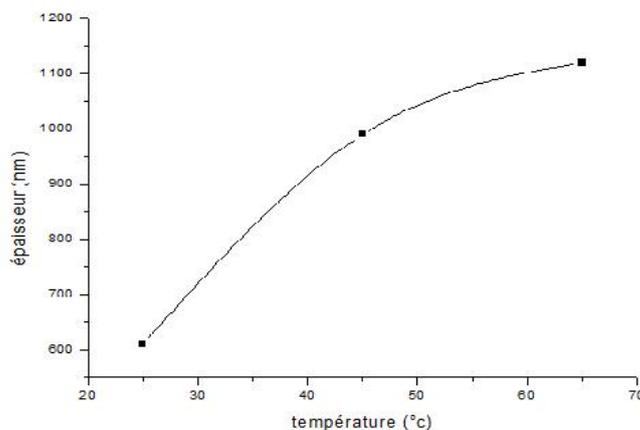


Fig. III.8 : Variation de l'épaisseur en fonction de la température pour l'Oxyde de Zinc

A partir la figure III.8 on remarque que l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la température. Cette augmentation est probablement due à l'augmentation de pourcentage atomique de Zn sur le substrat de SnO₂, cela correspond bien aux résultats de l'EDS.

III.2.2. Propriétés optiques :

III.2.2.1. La transmittance :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des

spectres nous permet de calculer le gap optique et le degré de transparence d'une couche mince.

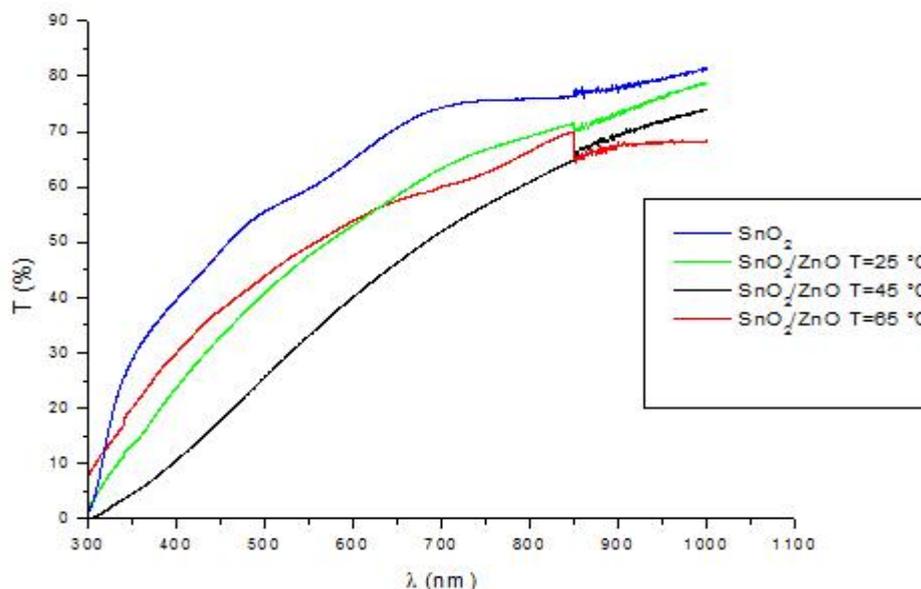


Fig.III.9 : Spectres de transmission en fonction du longueur d'onde pour les couches minces de ZnO/SnO₂ de différentes températures.

La figure Fig. III.9 présente la transmittance des couches déposées avec différentes températures en fonction de la longueur d'onde. On voit que la transmittance dans la gamme 400 nm à 900 nm passe de 74 % pour la température 25°C à la valeur de 70% pour la température 45°C puis elle descend à la valeur de 67.8% à 65°C.

On observe que toutes les couches de ZnO sont transparentes avec une transmittance dans le domaine visible (400 nm - 800 nm). Ce résultat est très important car notre but est de préparer des couches conductrices et transparentes. Pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm la transmittance est très faible due à l'absorption inter bandes d'où le nom de la fenêtre pour ce semi-conducteur et qui servira comme filtre pour les rayonnements ultraviolet.

La diminution de la transparence du film avec l'augmentation de la température peut être expliquée par l'augmentation de l'épaisseur à haute température.

III.2.2.2. Gap optique :

La largeur de la bande interdite des couches minces de ZnO déposées sur substrat SnO₂/verre préparées par électrodéposition est déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en se basant sur la variation du coefficient d'absorption ($(h\nu)^2$) en fonction de $(h\nu)$ (fig. III.10).

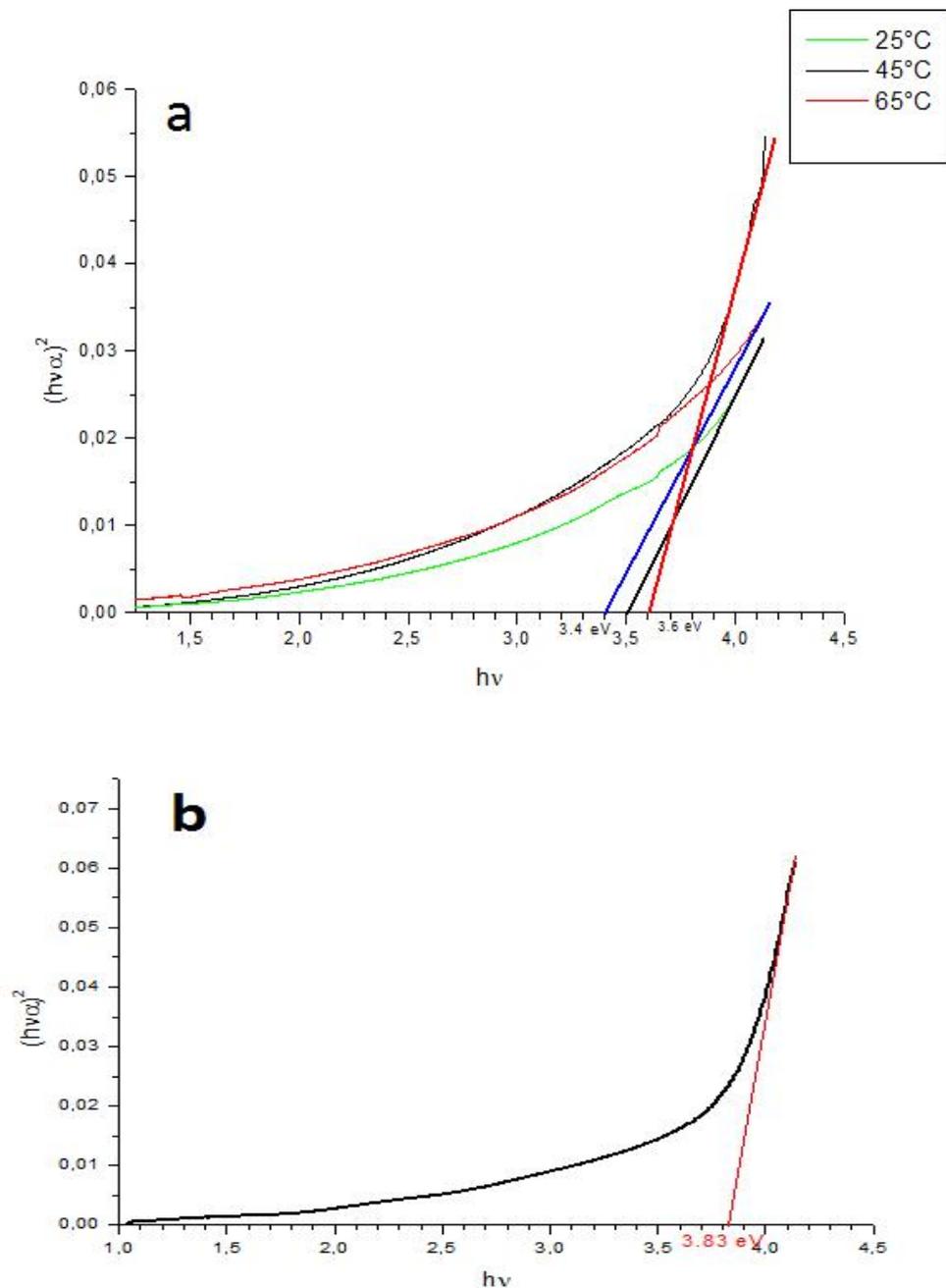


Figure III.10 : Largeur de la bande interdite optique des couches minces de (a) SnO_2/ZnO pour différentes températures, (b) SnO_2 seul

Nous avons présenté la variation du gap optique en fonction des différentes températures :

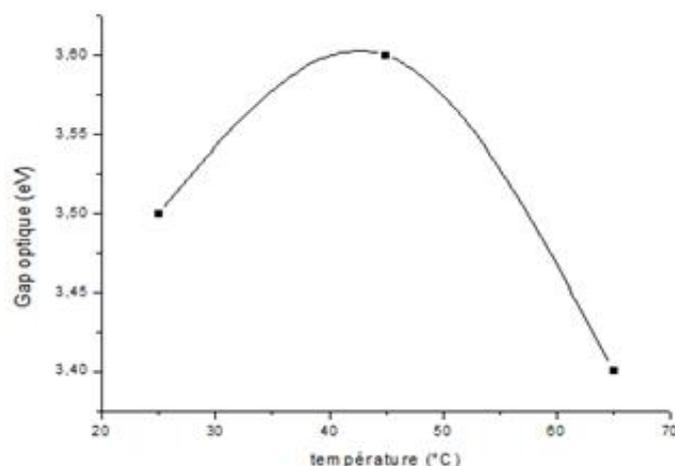


Fig. III.11 : Variation du Gap optique pour les couches minces ZnO/SnO₂ en fonction de la température

A partir de cette figure, nous pouvons constater une augmentation du gap optique de 3.5 à 3.6 eV quand la température du substrat augmente de 25 à 45 °C. On peut interpréter cette augmentation par l'effet « Burstein-Moss » [67]. Ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur à base de ZnO, les porteurs de charges introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau, Notre résultat est en parfait accord avec les travaux de [68].

Nous avons remarqué que le gap optique a diminué lorsque la température dépasse 45°C. Ceci est probablement dû à l'augmentation des teneurs en ZnO dans les films mélangés. L'étude menée par Shagufta Bibi et A. Shah [69] sur les films mixtes ZnO/SnO₂, montre la même tendance du gap optique qui diminue avec l'augmentation de la teneur de ZnO dans le SnO₂.

À titre de comparaison, les valeurs E_g de couches minces de SnO₂ pur (3,83 eV) et de ZnO pur (3,3 eV), la diminution de l'énergie de la bande interdite peut être due à l'ajout d'un matériau à bande interdite faible ZnO dans un matériau à bande interdite plus élevé SnO₂. De nombreuses études [70] [71] ont signalé que dans les films mixtes, l'énergie de la bande interdite varie de 3,38 à 3,65 eV.

III.2.3. Propriétés électriques :

III.2.3.1. Mesure de la résistivité et de la conductivité :

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

Les propriétés électriques de nos échantillons ont été mesurées par la technique des quatre points. Nous avons étudié la variation de la résistivité ainsi que la conductivité électrique des couches minces de ZnO/SnO₂ en fonction de la température. Le tableau suivant résume nos résultats.

Tableau III.2 : Les paramètres électriques obtenus par la méthode 4 pointes en fonction de la température

	($\Omega \cdot \text{cm}$)	($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
SnO ₂	0.0335	29.85
ZnO / SnO ₂ à T=25 °C	0.0156	64.102
ZnO / SnO ₂ à T=45 °C	0.0074	133.51
ZnO / SnO ₂ à T=65 °C	0.0236	42.37

Le tableau III.1 montre la courbe de variation de la résistivité de nos films minces de ZnO en fonction de la température.

L'influence de la température peut se diviser en deux intervalles :

- $T < 45\text{ °C}$: Quand le pourcentage atomique de Zn augmente la concentration des porteurs de charge libres augmente. En conséquence la résistivité diminue et la conductivité augmente.
- $T > 45\text{ °C}$: Avec l'augmentation de la température l'at% de Zn augmente. Il en résulte une augmentation en teneur de ZnO en SnO₂. Ceci conduit à la variation de la composition et à l'existence d'une différence de structure, ce qui obstruerait le flux d'électrons et augmenterait la résistivité et on peut aussi corrélérer cette variation de la résistivité avec le degré de cristallisation qui, dans notre analyse par MEB est traduit par la diminution de la taille des grains. Il y en a donc plus de joints de grains qui sont un facteur limitant de μ (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport) et qui peut être responsable de l'augmentation de la résistivité, l'étude de Sudip Kumar Sinha a révélé le même résultat [72].

De la même façon et avec un signe inverse varie la conductivité comme le montre la figure III.12 ci-dessous.

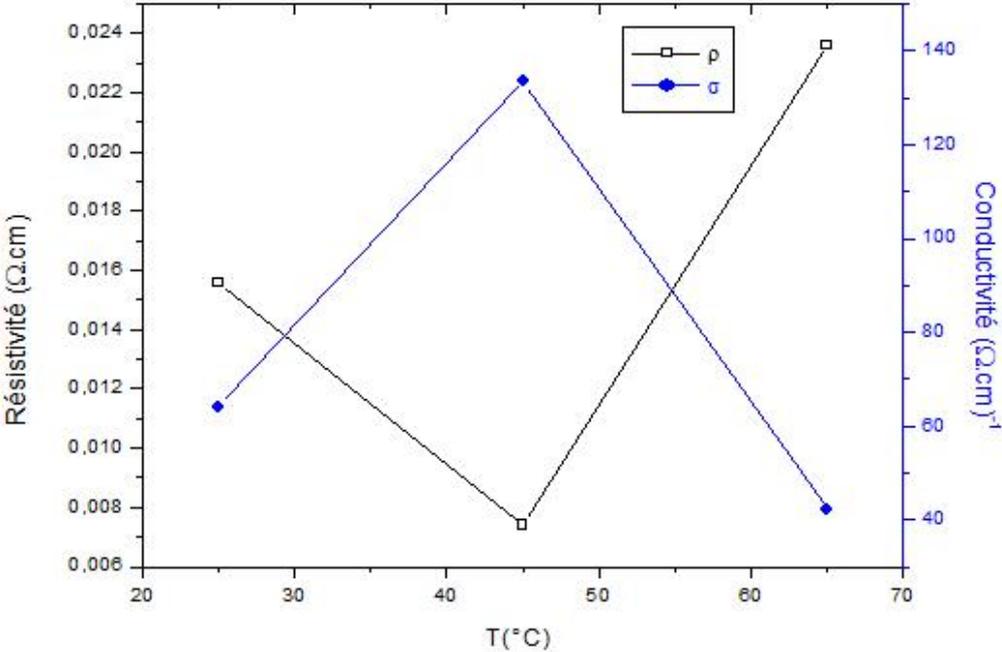


Fig. III.12 : Variation de la conductivité et la résistivité en fonction de la température par la technique des 4 pointes.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude entrant dans le cadre de la science des matériaux, a pour objectif l'élaboration et la caractérisation par la technique de l'électrodéposition des couches minces de SnO₂ utilisé comme substrat avec l'ajoute de ZnO, le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et son efficacité.

Après la réalisation des couches minces d'Oxyde de Zinc sur des substrats de verre/SnO₂, nous avons caractérisé nos films minces par différentes techniques pour comprendre et évaluer les propriétés structurales et opto-électrique de ZnO sous les conditions de préparation.

Notre intérêt s'est porté, sur l'influence de la température du bain sur les propriétés structurales et opto-electrique des couches de SnO₂ avec l'ajout de l'oxyde de Zinc. Pour la réalisation de cette étude, on a fait une série de test où la température a varié entre (25 - 45 - 65 °C)

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'analyse par les rayons X des échantillons montre que nos films obtenus sont poly cristallines, nous avons observé que l'orientation (211) reste préférentielle donc aucune n'influence de la température sur la direction de croissance des couches.
- L'analyse cartographique a montré que le ZnO est distribué d'une manière clairsemée et aléatoire sur la couche de SnO₂, tout au long de la couche sur les joints de grains et les défauts.
- L'analyse morphologique par Microscopie électronique à balayage montre que la structure des couches minces reste conservée et présente des pores, mais s'améliore nettement avec l'augmentation de la température et devient plus uniforme et compacte.
- Nous avons noté aussi que l'épaisseur des films de ZnO a augmenté avec l'augmentation de la température ceci a été confirmé par l'analyse EDS qui montre que le pourcentage atomique de Zn (0.04%-0.42%-1.47%) a augmenté avec l'augmentation de la température.
- Les valeurs de transmittance des couches minces avec l'incorporation de ZnO varient entre 67.8 % à 74 % dans la gamme 400nm à 900nm. Les spectres montrent une diminution en fonction de la température de dépôt, et la largeur de la bande interdite varie avec la température entre 3.4 et 3.6 eV, peuvent être divisée en deux intervalles :

Pour $T < 45^{\circ}\text{C}$, une augmentation du gap optique de 3.5 à 3.6 eV est expliquée par l'effet « Burstein-Moss ».

Pour $T > 45^{\circ}\text{C}$ le gap optique diminue de 3.6 à 3.4, ceci est expliquée par l'augmentation des teneurs en ZnO dans les films mixtes ZnO/SnO₂.

- Les caractéristiques électriques montrent que la conductivité augmente et s'améliore après l'ajout de ZnO avec une meilleure valeur est observée à la température pour 45°C c'était de $133.51 (\text{cm})^{-1}$.

Ces résultats nous laissent dire que la technique d'électrodéposition employée est digne d'intérêt pour améliorer les couches d'oxydes de SnO₂ déposés par spray avec l'ajout de ZnO.

Finalement, on peut déduire que l'addition d'une petite quantité de ZnO suffit pour obtenir des propriétés optimales des couches, ainsi que la meilleure valeur de température employée est 45°C selon l'amélioration nette observée pour l'aspect morphologique des couches et les propriétés opto-électrique (la cristallinité, la transmittance, et la conductivité ...).

Enfin, comme perspective, nous pouvons dans un premier temps, envisager d'améliorer les conditions de dépôts en considérant d'autres paramètres tels que la concentration du bain et l'agitation magnétique sur différents substrats TCO.

Références

- [1] Documents puisés de: Int. Energy Agency, World Energy Outlook 2010. ISBN: 978 92 64 086241 (2010)
- [2] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, “Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies”, Engineering Science Reference Pub, 2012
- [3] L. Barreto, A.Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: asustainabledevelopment scenario, Int. J. Hydrogen Energy, 28, (3), 2003) p.267
- [4] D. Pimentel, “Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks”, Springer-Verlag, New York, 2008
- [5] M. H. Dickson, M. Fanelli, “Geothermal Energy: Utilization and Technology”, Routledge Pub., 2005 [06] D. Gibson, “Hydroelectricity”, Smart Apple Media, 2004
- [6] A. Douayar, thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc (2013).
- [7] A. Tibercio- Silver, J.C. Joubert et M. Labeau. J. Phys. III France 2 (1992) 1287-1303
- [8] K. Khachattryn, Le Rôle des Energies Renouvelables dans la Politique Energétique de l’Union Européenne, (2007)
- [9] S. Derbal, Électrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2014)
- [10] J. R. S. Brownson, Solar Energy Conversion Systems, Academic Press, (2014)
- [11] S. A. Kalogirou, Solar Energy Engineering. Processes and Systems, Academic Press, (2014)
- [12] T. Ohta, Solar-Hydrogen Energy Systems, Pergamon Press, (1979)
- [13] H. K. Gupta, S. Roy, Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century, Elsevier Science, (2006)
- [14] T. B. Reed, A. Das, Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems, The Biomass Energy Foundation Press, (1988)
- [15] T. K. Ghosh, M. A. Prelas, Energy Ressources and Systems, Vol.2: Renewable Ressources, Springer, (2011)
- [16] K. Lagha-Menouer, Etude et réalisation d’une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2011)

- [17] B.Nacer, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2013)
- [18] Jérôme Garnier, Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, (2009)
- [19] L.Bergerot, Étude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Universités à Grenoble, (2006)
- [20] R.Germain, Étude d'oxydes métalliques nanostructures (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à colorant, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2012)
- [21] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent conductive Zinc Oxide, (2008)
- [22] D. Lagarde, Dynamique de spin dans des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [23] Pierrick Gautier, Electrodeposition de ZnO nanostructuré sur électrodes de diamant dopé bore, Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, (2016)
- [24] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, (1999) 165-172
- [25] Ouadah Ouahiba, Étude comparative des effets de dopage et co-dopage (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO, Mémoire de Master, Université Tlemcen, (2017)
- [26] Abdellah Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (2004)
- [27] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys, 83 (1998) 5447.
- [28] A. Maizia, étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes de zinc et de l'étain, Mémoire de Magister, Université des sciences de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2013).
- [29] Stéphane Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2012)
- [30] S.Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2008)
- [31] Tayeb Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2011)

- [32] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents conducteurs (TCO), Mémoire de Master, Université Mentouri Constantine, (2010)
- [33] K. Tawous, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2007)
- [34] O. Madiha et B. Nessma, Elaboration et caractérisation d'oxydes métalliques (ZnO, NiO, SnO₂) par spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université Larbi Ben Mhidi, Oum ElBouaghi, (2016)
- [35] S. Laghrib, Synthèse des films minces de SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas, Sétif. 2018
- [36] S. Hocine, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955, Skikda, (2015)
- [37] Xiatao Hao, Jin Ma, Deheng Zhang, Yingge Yang, Xiangang Xu, Feng Chen, Honglei Ma, Applied Surface Science 189 (2002) 157-161
- [38] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugere, T. Buffeteau, G. Campet, Applied Surface Science 253 (2007) 5240-5249
- [39] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) R829-R858
- [40] Q. Yu, H.D. Li, G.T. Zou, Influence of nanocrystalline diamond powder on the growth and photoluminescence of open-ended ZnO nanorods, Diam. Relat. Mater. 20 (2011) 351-354.
- [41] N. Karst, G. Rey, B. Doisneau, H. Roussel, R. Deshayes, V. Consonni, et al., Fabrication and characterization of a composite ZnO semiconductor as electron transporting layer in dye-sensitized solar cells, Mater. Sci. Eng. B. 176 (2011) 653-659.
- [42] L. Spanhel, M.A. Anderson, Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 2826-2833.
- [43] T. Pauporté, D. Lincot, Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide, Electrochim. Acta. 45 (2000) 3345-3353
- [44] S. Peulon, D. Lincot, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 864.
- [45] M. Izaki, T. Omi, Journal of Electrochemical Society, 143 (1996) L53.
- [46] M. Izaki, T. Omi, Applied Physics Letters, 68 (1996) 2439.
- [47] Djoki Stojan, Electrodeposition and Surface Finishing- Fundamentals and Applications, (2014) 216-228
- [48] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, Free Radical Biology & Medicine, 30 (2001) 1191

- [49] G. Khrypunov , N. Klochko , N. Volkova , V. Kopach ,V. Lyubov , K. Klepikova, Pulse and direct current electrodeposition of zinc oxide layers for solar cells with extra thin absorbers, (2011) Pages
- [50] M.Saida, Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de Cuivre, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2017)
- [51] L.Mentar, H. Lahmar, M.RedhaKhelladi and A.Azizi, The effect of bath temperature on the electrodeposition of zinc oxide nanostructures via nitrates solution.Journal of New Technology and Materials.(2014)41-45
- [52] C. Ahmed,B.Fatma, Electrodeposition des couches minces de ZnO Application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique, Mémoire de Master. Université A. Mira, Bejaia,(2016)
- [53] S.Kumar, S.Pande, P. Verma,Factor Effecting Electro-DepositionProcess,University, Dehradun, India,(2015)
- [54] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, (1936)
- [55] M.Sabah. Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray à partir de différentes sources de zinc, Mémoire de Master. Université Biskra, 2014
- [56] M,Allemand, Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre-palladium, Mémoire de Master, Université du Québec,(2011)
- [57] F. Zhang,W. Zhang, X. Lu, G. Feng and L.Zhao,Electrodeposition of ZnO Film With Enhanced Photocatalytic Activity Towards Methylene Blue Degradation,University of Arts and Science,(2017)
- [58] B.Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra,(2013)
- [59] T. Pauporté, D. Lincot, Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II: Mechanistic aspects, J. Electroanal. Chem. 517 (2001) 54-62.
- [60] S. Peulon, D. Lincot, CathodicElectrodeposition from Aqueous Solution of Dense or Open-Structured Zinc Oxide Films, Adv. Mater. 05 (1996) 166–170.
- [61] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in "Diffraction analysis of the microstructure of materials", E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag 68 (2004)
- [62]Elkaiem Abdellah, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère : Étude Structurale et Optique, Mémoire de Master, Université des frères Mentouri, Constantine, (2015)

- [63] A.Louiza, Thèse de Doctorat, UniversitéMentouri, Constantine, (2012)
- [64] S.Semmari, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra,(2012)
- [65] A. I. Martinez, D. R. Acosta, *Thin Solid Films* 483 (2005) 107
- [66] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, Structural and optical properties of ZnO-SnO_2 mixed thin films deposited by spray pyrolysis,*Thin Solid Films* 283–288(2014)
- [67] E. Burstein, *Physical Review* 93 (1954) p.632-633.et T. S. Moss, *Proceedings of the Physical Society London* B76 (1954) p.775-782.
- [68]R. Achour, Élaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister, Université d'ElOued, (2013)
- [69] Shagufta Bibi, A. Shah, A. Mahmood, Z. Ali, Qaisar RazaUzma, A. Haneef, A. Waheed, Z. Shah, Synthesis and characterization of binary ZnO-SnO_2 (ZTO) thin films by e-beam evaporation technique, *Applied Physics A* (2018) 124-127
- [70] S. Sinha, T. Rakshit, S. Ray, I. Manna, Characterization of ZnO-SnO_2 thin film composites prepared by pulsed laser deposition,*Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10551-10556
- [71] F. Ynineb, A. Hafdallah, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO_2 thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013)2021-2027
- [72] K. SudipSinha, tunable structural, optical and electrical properties of annealed ZnO-SnO_2 composite thin films deposited by pulsed laser deposition,*Adv. Mater. Lett.* 7(4), (2016) 319-324

Résumé:

Ce travail porte sur l'influence de la température du bain sur les propriétés structurales et opto-électrique des couches minces de SnO₂ avec l'ajout de l'oxyde de Zinc par la technique d'électrodéposition, Afin de réaliser cette expérience nous avons préparé trois échantillons avec différentes températures de dépôt (25, 45, 65°C).

Pour cette étude plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées tels que : la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des films, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie des surfaces, la spectroscopie (EDS) pour l'étude de la composition chimique, la spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour l'étude des propriétés optiques, la méthode des quatre pointes a permis de déterminer les propriétés électriques.

Il a été trouvé que l'aspect morphologique des couches s'est amélioré avec l'absence des défauts et des pores, la transmittance des films varie entre 67.8% et 74% dans le domaine visible et l'énergie de gap de 3.4 à 3.6 eV quand la température augmente, Les caractéristiques électriques montrent que la conductivité augmente après l'ajout de ZnO et que la meilleure valeur est observée à la température pour 45°C d'une valeur de 133.51 (cm)^{-1} .

Mots clés : l'oxyde de zinc, SnO₂, électrodéposition, températures, couches minces.

ناول هذا العمل تأثير درجة حرارة الحمام على الخواص الهيكلية والكهربائية لشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير مع إضافة أكسيد الزنك بواسطة تقنية الطلاء الكهربائي، ولتحقيق هذا التجربتمنايا إعداد ثلاثة عينات معدرات حرارتها مختلفة (25 45 65 درجة مئوية).

تم استخدام العديد من تقنيات التوصيف لهذا الدراسة مثل: حيود الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الأفلام و المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة مورفولوجية طيفية EDS لدراسة التركيبية الكيميائية و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - مرئية لدراسة الخصائص البصرية وطريقة اربع النقاط لدراسة الخواص الكهربائية .

تبين أن الجانب المورفولوجي للطلاءات قد تحسن مع وجود عيوب مسام، تترافق انخفاضاً في الأفلام بين 67.8 74 في النطاق المرئي و يتغير الـ 3.4 3.6 eV , تظهر الخصائص الكهربائية أن الموصلية تزداد بعد إضافة ZnO و قد لوحظت احسن قيمة في درجة 45 °C وهي 133.51 (cm)^{-1}

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، ثاني أكسيد القصدير، الطلاء الكهربائي، الشرائح الرقيقة.

ABSTRACT :

This work involves with the influence of the bath temperature on the structural and opto-electrical properties of SnO₂ thin films with the addition of Zinc oxide by electroplating technique, in order to realize this experiment we have prepared three samples with different deposition temperatures (25, 45, 65 ° C).

For this study several characterization techniques were used such as X-ray diffraction for determination of the films structure, the scanning electron microscopy SEM for the morphology of the surfaces, EDS spectroscopy for the chemical composition, UV-Visible spectroscopy for determination the optical properties of thin films, the method of the four points made it possible to determine the electrical properties, the electrical properties were determined by the four-points method.

It has been found that the morphological aspect of the layers has improved with the absence of defects and pores, the transmittance of the films varies between 67.8% and 74% in the visible range and the band gap varies between 3.4 to 3.6. eV when the temperature increases, the electrical characteristics show that the conductivity increases after the addition of ZnO and that the best value is observed at the temperature for 45 ° C was 133.51 (cm)^{-1}

KEYWORDS : zinc oxide, SnO₂, electrodeposition, temperatures, thin layers