



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Entrez votre département

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique de la matière condensée

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Baouia Raounek et Ammari Samira

Le : 27-09-2020

L'effet de dopage par l'étain sur les propriétés de ZnO en couche mince

Jury :

Mme K. Ben Naceur	MCB	Université de Biskra	Président
Mme N. Lehraki	MAA	Université de Biskra	Rapporteur
Mme N. Hamani	MAA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des couches minces de la Faculté de SESNV, le directeur de laboratoire le professeur *Attaf Abdallah*, Nous remercions particulièrement pour sa confiance, ses remarques, sa disponibilité et sa bien vaillance.

Nous adressons nos sincères remerciements en premier lieu à notre promoteur de mémoire à notre éminente enseignante *Lehraki Nadia*, pour avoir accepté de superviser ce travail.

Nous voulons aussi à remercier les membres du jury « *Mme Ben Naceur kheira et Mme Hamani Nadjette* » pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous voudrions également remercier Monsieur *Abdelouahad Chala* directeur de laboratoire LPCMA et à tous les membres de ce laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation d'une partie de ce travail et pour les aides.

Nous adressons également nos remerciements à nos collègues du laboratoire sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail

- ❖ A ma mère et mon père pour leurs affections et amours
- ❖ Mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs soutiens
- ❖ A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Baouia Raounek

Dédicace

Je dois avant tout dire «الشكر و الحمد لله», merci ALLAH pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour sa bien vaillance, car sans lui je n'aurais rien pu faire et grâce à lui je suis devenu celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors Et parce que c'est lui qui nous dit:«لوالديك و لو اشكر لي و أن اشكر لي و لوالديك», je tiens à dire merci à l'ange qui à veiller sur moi toute ma vie et à celle qui m'a appris comment être plus forte en soignant moi-même, et comment rencontré triomphe après défaite, à ma mère je dédie ce mémoire et je lui dis que si je suis arrivé là c'est grâce à vous, alors veuillez m'accorder le plaisir d'accepter ceci. Et à celui qui à été toujours présent quand j'avais besoin, à mon cher papa je dédie ce travail et je lui dis merci pour tous tu es le meilleur.

Ammari Samira

Sommaire

<i>Remerciements</i>	i
<i>Dédicace 1</i>	ii
<i>Dédicace 2</i>	iii
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre 1 : Généralité sur les couches minces de ZnO non dopé et dopé</i>	
I- Introduction	5
I-1. Généralités sur les couches minces	5
I-2. Méthodes d'élaboration des couches minces	5
I-3. Les oxydes transparents conducteurs	6
I-4. Généralité sur l'oxyde de zinc	7
I-5. Propriétés de l'oxyde de Zinc	7
I-5.1. Propriétés structurales de ZnO	7
I-5.2 Propriétés électriques de ZnO	9
I.5.3. Les propriétés optiques de ZnO	10
I-6. Dopage de l'oxyde de zinc	11
I-6.1. Dopage de type n	12
I-6.2. Dopage de type p	12
I-7. Applications des couches minces	13
Références bibliographiques	15
<i>Chapitre 2 : Elaboration des couches mince par le technique spray ultrasonique et techniques de caractérisations</i>	
II. Introduction	19
II-1. Elaboration des couches minces ZnO pure et dopées Sn	19

II-1.1. La technique de dépôt	19
a. Spray pyrolyse	19
a.1 Spray électrostatique	19
a.2 Spray pneumatique	20
a.3 Spray ultrasonique	20
II-1.2. Montage expérimental utilisé (Spray ultrasonique)	21
II-1.3. Procédure de dépôt	22
II-1.3.1. Choix du substrat de dépôt	22
II-1.3.2. Préparation des substrats	22
II-1.3.3. Les solutions de départ	23
a. Préparation des solutions	23
II-1.3.4. Les conditions expérimentales d'élaboration	24
II-2. Techniques de caractérisation	25
II-2.1. Mesure de l'épaisseur	25
II-2.2. Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X émis (EDX)	25
II-2.3. Caractérisations structurales	25
II-2.3.1. La diffraction des rayons X	25
II-2.3.1.1. Paramètres de maille	27
II-2.3.1.2. Mesure la taille des grains	28
II-2.3.1.3. Mesure les contraintes des couches	28
II-2.4. Caractérisations optique	30
II-2.4.1. Spectroscopie UV-visible	30
II-2.4.2. Gap optique	31
II-2.5. Caractérisation électrique	32

II-2.5.1. La méthode des 4 pointes	32
II-2.6. Le facteur de mérite (Ω) ⁻¹	33
Références Bibliographiques	34
<i>Chapitre III Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO: Sn (Résultats et discussions)</i>	
III - Introduction	37
III -1 Caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopées à l'étain	37
III -1.1 Analyse de composition (Etude par microanalyse)	37
III -1.2 caractérisation structurales	38
III -1.2.1.Taille des grains	40
III -1.2.2.Paramètres de maille a et c	41
III -1.2.3.Contrainte bi-axiale et longueur de liaison Zn-O	42
III -1.3. caractérisations optiques	43
III -1.3.1. spectre de Transmission	43
III-1.3.2. Détermination de la largeur de la bande interdite	44
III -1.4. Caractérisations électriques	46
III -1.4.1. La conductivité électrique	46
III-1.5. Les conditions optimisés en vue l'application opto-électrique	47
Références Bibliographiques	48
<i>Conclusion générale</i>	49

Introduction générale

Introduction générale

L'oxyde de zinc « ZnO » a des applications potentielles qui peuvent être utilisées dans divers dispositifs opto-électroniques en raison de ces propriétés physiques. Comparé à d'autres semi-conducteurs II-VI (ZnSe et ZnS) ou de composés III-V (GaN), le ZnO combiné a de nombreux avantages: c'est un semiconducteur de type n avec une large bande interdite de l'ordre 3.37 eV, possède une grande énergie d'exciton de 60 meV (par rapport à GaN: 25 MeV, ZnSe: 22 meV, ZnS: 40 MeV), non-toxique et se produit dans de nombreuses formes telles que massif, poudre, couches minces, nanofils, nanotubes, etc .. En outre, les couches minces du ZnO sont largement étudiées car elles peuvent être synthétisées sur différents substrats. Ces couches sont transparentes dans la région visible. Selon le procédé spécifique de croissance, les couches minces du ZnO peuvent avoir des résistivités électriques largement variées entre 10^{-4} - 10^{12} Ω cm [1,2].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé. Un autre intérêt majeur réside dans l'utilisation du ZnO en tant que conducteur transparent pour la réalisation des cellules solaires ou des transistors. Pour améliorer leurs propriétés électriques et optiques du point de vue des applications spécifiques, des couches minces du ZnO sont souvent délibérément dopées avec éléments du groupe III (B, Al, In, Ga) et / ou éléments du groupe IV (Pb, Sn). Paraguay et *al.* [3] ont étudié l'effet des différents dopants (Al, Cu, Fe, In et Sn) sur la microstructure des couches du ZnO déposées par la technique spray pyrolyse. D'autres études sur les propriétés des couches minces du ZnO non dopé et dopé (Al, Fe, Ni et Sn) préparées par la méthode de co-précipitation et sont réalisées par N. Han et *al.* [4]. L'étain (Sn) est considéré comme l'un des plus prometteurs de ces dopants parce qu'il peut facilement se substituer au Zn en raison de leurs rayons ioniques similaires (0,074 nm pour Zn⁺² et 0,069 nm pour Sn⁺⁴), aboutissant à une petite distorsion du réseau [5]. La substitution du zinc par l'étain en résulte à une forte augmentation de la conductivité électrique due à la présence d'électrons libres supplémentaires. À l'heure actuelle, l'étain est avéré être le meilleur dopant de type n pour des couches minces du ZnO de haute qualité [6,7]. Pour ces raisons, des couches du ZnO dopé Sn possèdent d'excellentes propriétés de détection, ce qui en fait des candidats idéaux pour des dispositifs de détection de gaz [8-10]. Ces couches peuvent également être utilisées comme électrodes transparentes [6] ou semiconducteurs antireflets (ARC : *anti-reflecting coatings*)

dans les cellules solaires [13] et dans les cellules solaires à colorant (DSSC : *dye sensitized solar cells*) [11, 12].

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces du ZnO dopé Sn sur des substrats en verre tels que les procédés sol-gel [6,13,15], le procédé hydrothermique [11,12,16], la technique de SILAR et photothermique rapide traitement (RPP : *the rapid photothermal processing*) [10], le procédé d'évaporation thermique [8,17], le dépôt par laser pulsé (PLD : *the pulsed laser deposition*) [18], le dépôt chimique en phase vapeur (*CVD : Chemical Vapor Deposition*) [19] et le spray pyrolyse [14,20-22]. Comparée aux autres techniques de dépôt, spray pyrolyse, qui a été initialement développée pour le dépôt de l'oxyde transparent conducteur pour les applications dans les cellules solaires, a plusieurs avantages: cette méthode peut être mise en oeuvre à grande surface; elle facilite la manipulation des précurseurs avec le spray; elle est simple et économique. En outre, pour optimiser les propriétés physiques demandées par le grand panneau d'applications, les couches minces du ZnO produites avec cette technique peuvent être dopées avec une grande variété d'éléments.

L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce travail de mémoire est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc non dopées et dopées Sn et améliorer leurs propriétés physiques.

Cette mémoire est organisée de la façon suivante :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description des TCOs d'une manière générale ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le ZnO. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront décrites ainsi que ses diverses méthodes d'élaborations.

Le deuxième chapitre est dédié aux différents équipements utilisés pour la réalisation et la caractérisation de nos échantillons. Nous y décrirons la technique de synthèse "spray ultrasonique" ainsi que les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance des couches minces. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X émis (EDX), la spectrophotométrie UV-VIS-IR, et la mesure de quatre pointe y seront évoqués.

Le troisième chapitre sera réservé à une description détaillée de l'élaboration des différentes couches dopées par l'étain. Les résultats de leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques y seront présentés et discutés.

Références bibliographiques :

- [1] K. Baedeker, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749.
- [2] J.T. Littleton, US Patent, 2118795 (1938).
- [3] H.A. McMaster, US Patent, 2429420 (1947).
- [4] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur, Physik* 139 (1954) 504.
- [5] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444.
- [6] G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [7] T. Minami : *MRS Bull.* 8 (2000) 38.
- [8] Roy G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 (2000)52-57.
- [9] J C.F. Bohren , D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. New York, (1998). ISBN 0471293407.
- [10] H. Serier, thèse doctorat, *Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés optoélectroniques et magnéto-électroniques*, Université Bordeaux 1(2009).
- [11] H. Mizoguchi, P. M. Woodward. *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 5233-5248.
- [12] P. D. C. King, T. D. Veal, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 334214.
- [13] H. Kawazoe and K. Ueda, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 3330-3336.
- [14] D. Segev, S. Wei. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 71 (2005) 125129/1-125129/11.
- [15] S. Logothetidis, A. Laskarakis, S. Kassavetis, S. Lousinian, C. Gravalidis, and G.Kiriakidis. *Thin Solid Films*, 516(7) (2008) 1345-1349.
- [16] R. Ayouchi, D. Leinena, F. Martin, M. Gabasa, E. Dalchieleb, and J. R. Ramos-Barradoa. *Thin Solid Films*, 426 (2003) 68-77.
- [17] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 4086.12.
- [18] C. Kilic, A. Zunger, *Physical Review Letters* 88 (2002) 076104-2.
- [19] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh, and S. Chandra, *Journal of Applied Physics* 57 (1985) 384.
- [20] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1458.
- [21] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters* 57 (2003) 2326.
- [22] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, *Journal of Materials Science* 2 (1991) 40. 75.

Chapitre I

Généralité sur les couches minces de ZnO non dopé et dopé

I. Introduction :

Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces. On exposera d'une façon successive les propriétés générale et les applications des oxydes transparents conducteurs, enfin on termine par quelques données sur l'oxyde de zinc ZnO.

I-1. Généralités sur les couches minces :

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre [1]. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés:

- dans la fabrication de composants électroniques tels des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.
- pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.
- pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs) [2].

I-2. Méthodes d'élaboration des couches minces :

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

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

Parmi les méthodes chimiques, nous citerons : le dépôt chimique en phase vapeur CVD [3,4], le procédé Sol-Gel [5] et la technique pulvérisation chimique réactive.

Pour ce qui est des méthodes physiques, les plus connues sont : l'évaporation sous vide [6,7], la pulvérisation [8,9] et l'ablation laser [10]. Nous allons présenter dans ce qui suit toutes les familles de dépôt des couches minces. (Figure I.1)

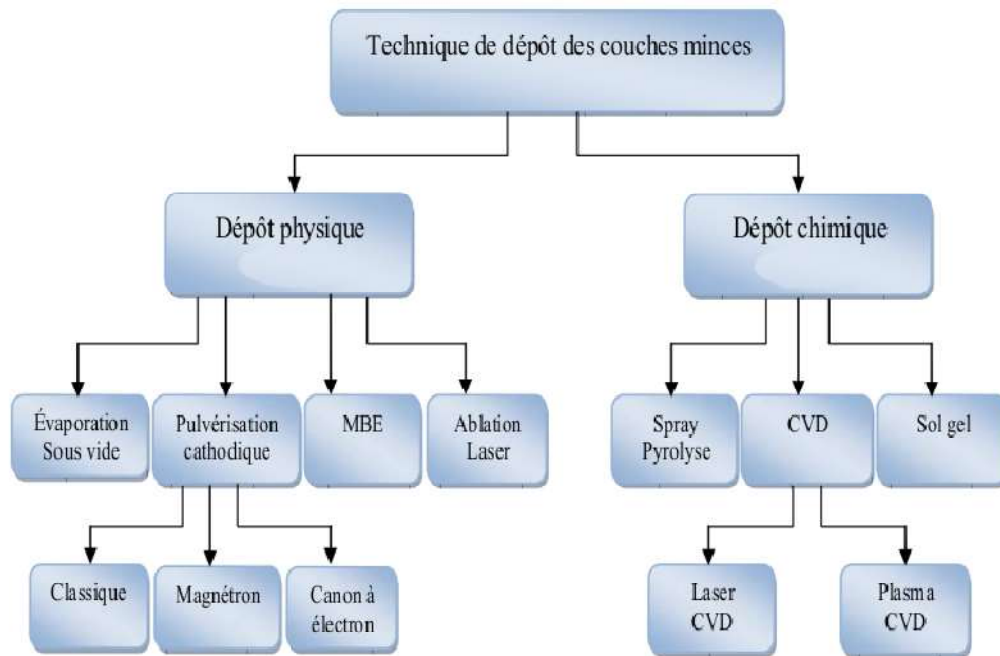


Figure I.1 : Techniques de dépôt des couches minces

I-3. Les oxydes transparents conducteurs :

Il existe une famille d'oxydes qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) 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 stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié.

On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [11].

I-4. Généralité sur l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO », est un matériau ayant des propriétés très différentes longtemps été utilisés à des multiples fins, de la peinture à la toiture, les capteurs piézoélectriques à des cosmétiques. Le ZnO est un semi-conducteur de large gap (3,37 eV à la température ambiante) par conséquent, transparent [12] et ce qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante, et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n[13].



Figure I.2 : poudre d'oxyde de zinc

I-5. Propriétés de l'oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coup, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [14].

I-5.1. Propriétés structurales de ZnO :

L'oxyde de zinc se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [15,16] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont: O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8), dans lequel les ions d'oxygène O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I.2) [17].

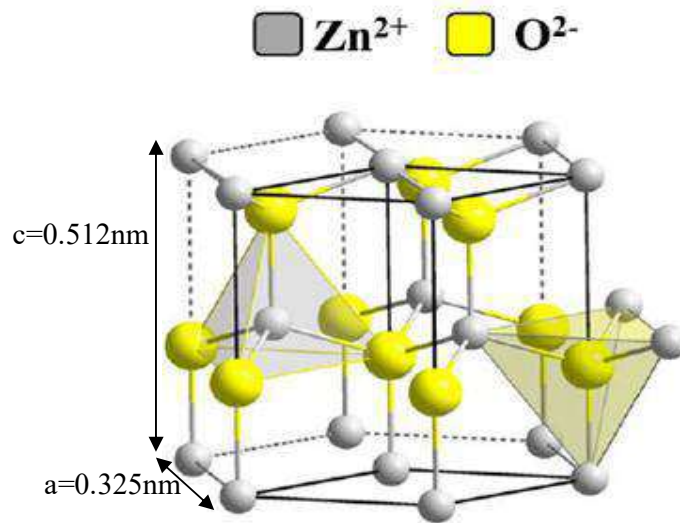


Figure I.3 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [18]

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [19], 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 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 qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [16].

Tableau I.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [20]

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å $Zn^{2+} = 0,06 \text{ Å}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ Å}$
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ Å}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ Å}$

I-5.2 Propriétés électriques de ZnO :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe VI-II qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV à 300K, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [21]. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

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

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La figure I.3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin.

La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV. Cette valeur peut varier entre 3.17 eV et 3.39 eV, selon le mode de préparation et le taux de dopage [22-23-24]. D'autre part, le ZnO possède la bande excitonique la plus large dans la famille II-VI (60 meV pour ZnO, 20 meV pour ZnS et 21 meV pour GaN) [22,25], ce qui rend l'effet excitonique observable même à température ambiante. Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométriques est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle.

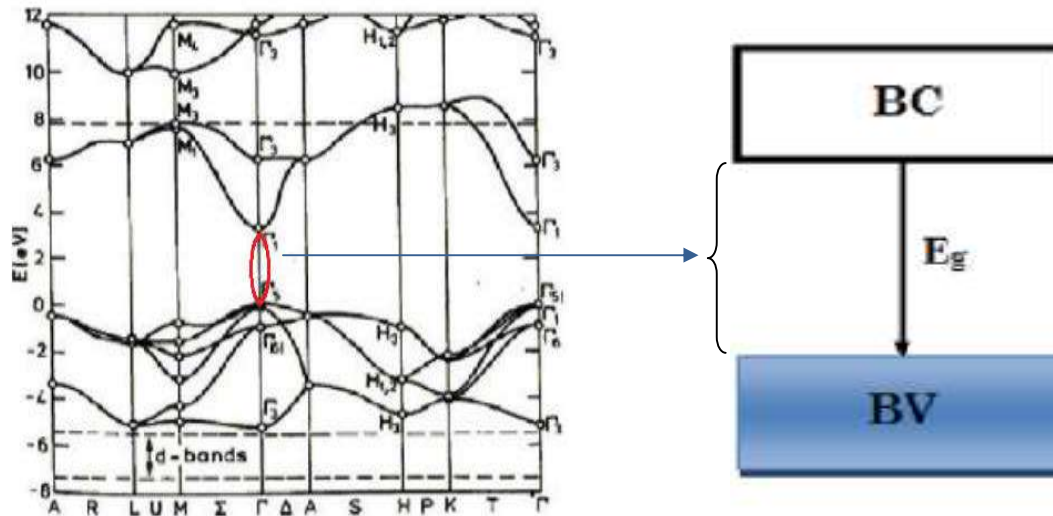


Figure I.4: Structure des bandes d'énergie de ZnO [26].

I.5.3. Les propriétés optiques de ZnO :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion dans un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Dans le cas contraire, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde contribution repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [27]. 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 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [28,29].

I-6. Dopage de l'oxyde de zinc:

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour beaucoup d'applications. Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal ZnO.

La figure I.5 récapitule les principaux types de défaut peuvent se produire dans un simple cristal ZnO, bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels. Le Zn_i et V_{Zn} sont respectivement le zinc interstitiel et le zinc libre, tandis que, O_i et V_O désignent respectivement l'oxygène interstitiel et libre. L'atome d'impureté X peut se présenter soit comme un interstitiel X_i ou des substitutionnels X_{Zn} et X_O occupant respectivement des emplacements de zinc et d'oxygène. D et A désignent respectivement l'impureté appropriée d'un donneur ou d'un accepteur. X ne doit pas être un atome étranger [30].

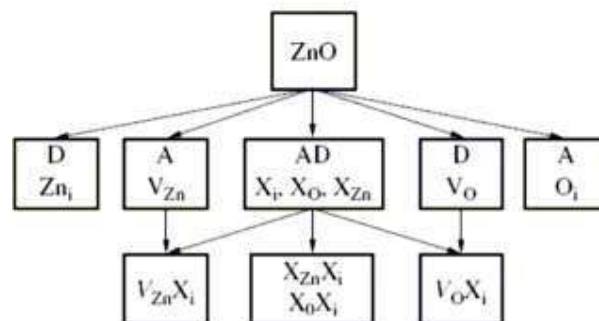


Figure I.5: Types de défauts susceptibles dans le ZnO [30].

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charges au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Les semi-conducteurs possédants un gap large tel que le ZnO, le GaN, le ZnS, et le ZnSe sont facilement dopé par le type n, mais le type p reste difficile à effectuer. Par contre si

on prend le cas du semi-conducteur ZnTe, le dopage de type p s'obtient facilement alors que celui de type n est très difficile à effectuer [30].

I-6.1. Dopage de type n :

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométriques. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de 10^{17} cm⁻³. Le zinc interstitiels (Zn_i) et l'oxygène libre (V_O) se définies ; dans la plus part des cas ; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montrées que le Zn_i est le donneur superficiel dominant dans une maille pure, possédant une énergie d'activation entre 30-50 meV. Il a été discuté que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l'hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31meV. Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO à cause de sa grande mobilité [31].

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [32].

I-6.2. Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{Zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques. Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs. Aussi, Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [33,34]. Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus

grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille. Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs.

I-7. Applications des couches minces :

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de coeur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique....) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de réduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage....) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...) [36,37].

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [38,39]:

- Microélectronique: elle s'est développée à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couches passivantes (contact électronique), jonction PN, diode transistor, piézoélectricité, laser, lampes LED, supraconducteurs, etc....

- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photodétection, affichage des écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

- Mécanique: revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistances à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion) microsystemes...

- Chimie: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

- Thermique: l'utilisation d'une couche barrière thermique (TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

- Biologie: micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...

- Micro et nanotechnologies: capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- Décoration: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [27].

Références Bibliographiques :

- [1] J. Joussot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/Couche_mince
- [3] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [4] B. Said « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2012).
- [5] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Super lattices and Microstructures 44 (2008) 127–135.
- [6] Y. Ran Park, K. Joo Kim, “ Sol–gel preparation and optical characterization of NiO and Ni_{1-x}Zn_xO thin films” , Journal of Crystal Growth 258 (2003) 380–384.
- [7] A. Sihem, « Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par Nickel, Fer et Bismuth », thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [8] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet ;Applied Surface Science 252 (2006) 5594.
- [9] A. Meriem, mémoire de magister Université de Skikda, (2006).
- [10] C. Scarlat, K.Ming Mok, Sh. Zhou, M. Vinnichenko, M. Lorenz, M. Grundmann, M. Helm, M. Schubert, and H. Schmidt, Phys. Status Solidi C 7, No. 2, 334–337 (2010).
- [11] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn., 151 (2002) 110.
- [12] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, pp. 15–18, Aug. (2000).
- [13] T. Adel, "contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", mémoire magister, université de Constantine (2010).
- [14] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [15] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO», Thèse doctorat, Université d'Angers. (2007).
- [16] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [17] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [18] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Phokha, V. Promarak, S. Seraphin. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, pp 161-165, 10 (2008).
- [19] A. Fouchet, « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé Cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, université de Caen (2006).

- [20] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*, pp 438-445, 80 (2003).
- [21] D. Taïnoff « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2009).
- [22] J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Cody Academic Press, 908,(1990).
- [23] H. Labidi, « Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de Magister, Université Oum el bouaghi, (2008).
- [24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71
- [25] J. Garnier « élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par pray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur (2009)
- [26] A. Denis, « Elaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN ».Thèse de doctorat, université bordeaux I, N° d'ordre : 2705,(2003)
- [27] P. Roca i Cabarrocas, « Science des matériaux et techniques du réacteur dans le dépôt par procédé plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogène “, Thèse de doctorat, Université de Paris 7 (1988).
- [28] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [29] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165, 348(1999).
- [30] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35, 1193(2000).
- [31] R. G. Gordon, *Materials Research Society Symposium* **426** (1996) 419.
- [32] J. M. Mochel, Patent# 2, 564, 706, USA (1947).
- [33] W. O. Lytle, Patent# 2, 566, 346, USA (1951).
- [34] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **23** (1984) L 280.
- [35] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, *Thin Solid Films* **139** (1986) 277.
- [36] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1107.
- [37] S. Rajagopalanc, A.K. Tyagi, *Applied Surface Science* 187 (2002) 297
- [38] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de Magister, Université de Constantine, (2009).

- [39] N. Attaf, « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de couches minces de a -Si :H » Thèse de doctorat, Université de Constantine (2003).

Chapitre II

*Elaboration des couches mince par le technique
spray ultrasonique et techniques de caractérisations*

II. Introduction :

Dans ce chapitre nous décrivons toutes les étapes expérimentales concernant l'élaboration et la caractérisation de nos couches. Dans la première partie nous portons un intérêt particulier à la déposition des couches minces par la méthode spray ultrasonique. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens primaires et non coûteux. Sa mise en oeuvre est localement réalisable. Elle présente également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires.

Dans la deuxième partie nous donnons une description des diverses méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude. Il est nécessaire après la réalisation des dépôts d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence du dopage et de l'optimiser.

II-1. Elaboration des couches minces ZnO pure et dopées Sn :

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. La réalisation des dépôts sera détaillée par la suite.

II-1.1. La technique de dépôt :

a. Spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différentes formes : minces, épaisses, denses, poreuses et même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [1]. Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition) [2]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [3], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [4]. Selon le mode d'atomisation on distingue trois différentes voies de la méthode SPRAY :

a.1 Spray électrostatique :

La pulvérisation électrostatique est basée sur l'exploitation d'un champ électrostatique important (d'ordre de quelques KV) pour générer un aérosol à partir d'un précurseur en solution

partant du bec d'un gicleur (nozzle) pour aller vers un substrat. Dans ce cas la génération de spray peut être appliquée de deux façons différentes.

La première est de générer des gouttes par l'utilisation d'un générateur ultrasonique puis, l'expédier électriquement avec l'application d'une différence de potentiel. Dans la seconde, la génération de l'aérosol se fait par l'application d'une différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes électriquement chargée. Dans ce cas, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué [5]. Sous l'effet de la force électrique les espèces pulvérisées attirées par le substrat chauffé sont reliées à la masse [6].

Les avantages de ce mode d'atomisation sont :

- Équipement très simple et peu coûteux.
- Atmosphère ambiante.
- Contrôle facile de la morphologie des couches déposées.
- Composition de la couche identique à celle du précurseur en solution.
- Vitesse importante de deposition.
- Large choix de précurseurs.

a.2 Spray pneumatique :

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé ou un gaz inerte). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttelettes grâce à un débit de gaz important [7,8]. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement à celles obtenues par le processus ultrasonique.

a.3 Spray ultrasonique :

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température définie. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité. 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 leur concentration suivant le flux de ce gaz.
- Très faible consommation d'énergie [9].

II-1.2. Montage expérimental utilisé (Spray ultrasonique) :

Le montage réalisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc soit pur ou dopées est composé de: générateur ultrason, atomiseur, système de chauffage, thermocouple est comme le montre (la figure II-1) ci-dessous.



- 1) Générateur ultrason de 40kHz
- 2) Plaque chauffante.
- 3) Porte substrat.
- 4) Régulateur de température.
- 5) Appareil pour contrôler le débit (pousse seringue).
- 6) Atomiseur.
- 7) Seringue (récipient de solution)
- 8) Thermocouple

Figure II.1 : montage de la technique spray pyrolyse

Les paramètres de dépôt comme la température du substrat (on a choisi 400°C), la nature, la qualité et la pureté de la solution, l'amplitude d'onde ultrasonique (d'après nos précédentes études, nous avons choisi la valeur de l'amplitude de l'onde ultrasonique égale à 35%) et la distance bec-substrat (4.5cm) et le temps de déposition (10min) influent sur les

propriétés des films déposés, donc la maîtrise des conditions d'élaboration est une étape préliminaire très importante.

II-1.3. Procédure de dépôt

Le processus expérimental général suivi pendant la préparation des échantillons ZnO pur et ZnO dopé Sn est le suivant :

- Choix et préparation du substrat.
- Préparation des solutions.
- Dépôt de la couche.

II-1.3.1. Choix du substrat de dépôt :

Le choix des substrats est une étape essentielle dans notre travail. Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur un seul type de substrat. Ces substrats sont des lames de verre de, ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Un bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 72.10^{-7} \text{K}^{-1}$) [10] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.

II-1.3.2. Préparation des substrats :

Pour obtenir un dépôt des couches minces de ZnO propres, il faut préalablement un nettoyage satisfaisant des substrats, car les caractéristiques des films (optiques, électriques...) sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil nu, ni rayures ni autres. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence film-substrat. On peut établir un protocole de nettoyage comme suit :

- Découpage des substrats par un stylo à pointe diamant.
- Nettoyage avec un bon savon (15min).
- Rinçage à l'eau distillée pendant (15min).
- Rinçage à l'acétone pendant (15min).
- Rinçage à l'eau distillée pendant (15min).
- Rinçage à l'éthanol pendant (15min).
- Séchages, en douceur, à l'aide d'un séchoir.

II-1.3.3. Les solutions de départ**a. Préparation des solutions**

La solution de ZnO non dopé est réalisée à partir du Nitrate de Zinc brute ($Zn(NO_3)_2$) et le méthanol. En général, les solvants sont des alcools ou des esters. Dans notre cas nous avons choisi le méthanol. Compte tenu du procédé d'élaboration, le solvant joue plusieurs rôles : solubilisation, obtention d'un alcoxyde, stabilité chimique, mouillage de la surface du substrat, influence sur la viscosité du film et sur la porosité en raison de sa forte volatilité lors du séchage.

La solution de ZnO dopée a été préparée à partir du Chlorure d'étain (II) di hydraté ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) et du Nitrate de Zinc brute ($Zn(NO_3)_2$) et le méthanol comme solvant. Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de nos précurseurs :

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques du Nitrate de Zinc [12].

Non	Nitrate de Zinc
Apparence	crystallin incolore et inodore Solide
formule moléculaire	$Zn(NO_3)_2$
masse molaire (g/mol)	189.36
masse volumique (g/cm ³)	2.07
Densité (g/cm ³)	2.065
PH	5.1
Température de fusion	110°C

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) dihydraté [12]

nom	Chlorure d'étain (II) di hydraté
synonymes	chlorure stanneux ; di chlorure d'étain ; sel d'étain
apparence	solide cristallin blanc ; inodore
formule moléculaire	(SnCl ₂ _ 2H ₂ O)
masse molaire (g/mol)	225.63
masse volumique (g/cm ³)	2,71
Densité	2,71
pH	1-2
point d'ébullition (°C)	652
point de fusion (°C)	38
solubilité (g/ l)	1187 dans l'eau à 20 °C
pureté (%)	99

II-1.3.4. Les conditions expérimentales d'élaboration:

Dans le tableau ci-dessous on résume les différents paramètres pour élaborer les couches minces d'oxyde de Zinc pur et dopé

Tableau II.3. Les conditions expérimentales d'élaboration des nos couches minces

Echantillons (wt.%)	Molarité (M)	Température de dépôt (°C)	Temps du dépôt (mn)	Source de Zinc	Source du dopant Sn	Distance bec – substrat (cm)
ZnO pur ZnO dopé Sn (1, 3, 5, 7 et 9)	0.2	400	10	(Zn (NO ₃) ₂)	(SnCl ₂ _ 2H ₂ O)	4.5

II-2. Techniques de caractérisation:

Les couches obtenues ont été caractérisées par quatre méthodes différentes : microanalyse (EDX), la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-visible-NIR et la méthode des quatre pointes pour les mesures électriques.

II-2.1. Mesure de l'épaisseur :

On calcule l'épaisseur « d » de nos couches minces en utilisant la méthode gravimétrique [13] :

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \dots \dots \dots (II-1)$$

Où :

m : est la masse de la couche déposée (g).

A : est la surface de l'échantillon (cm²).

ρ : est la densité de la couche (g/cm³).

II-2.2. Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X émis (EDX) :

Dans notre travail on a utilisé la technique EDX pour obtenir la composition élémentaire d'un échantillon. Pendant l'EDX, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent avec les électrons d'échantillon, et faire échapper certains d'entre eux 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 [14].

Dans notre étude morphologique nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 équipé d'un système d'analyse EDX.

II-2.3. Caractérisations structurales :

Cette étude faite par la diffraction des rayons X pour le but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II-2.3.1. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure cristalline d'un matériau (cristallin ou polycristallin) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre $\Theta - 2\Theta$ automatisé et commandé par un logiciel. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur.

L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses uniformes de Θ et de 2Θ respectivement.

Le dispositif expérimental (figure II-2) contient :

- une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon
- un cercle Goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon
- un détecteur

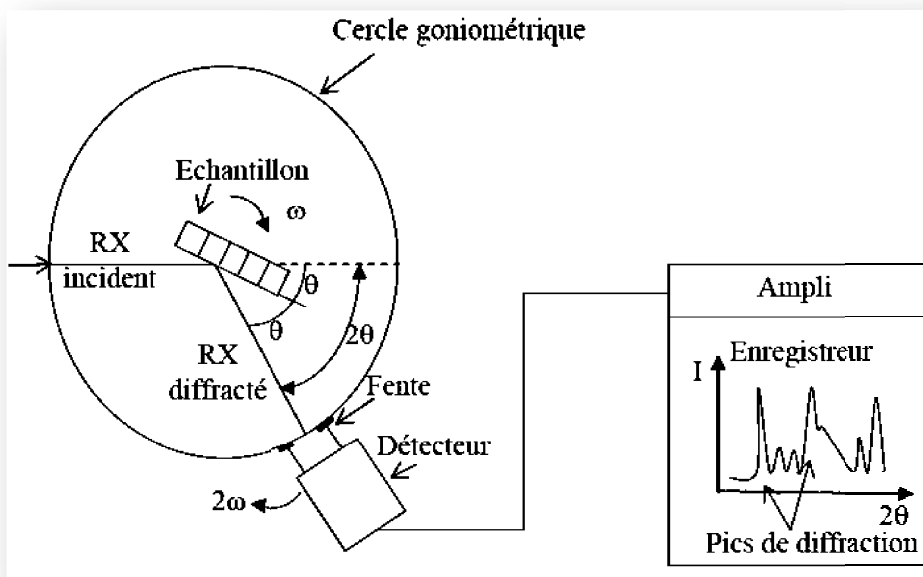


Figure II.2: Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X [15].

La diffraction des rayons X répond à la loi de Bragg qui sera satisfaite entre les plans atomiques du matériau.

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (II-2)$$

$d_{(hkl)}$: distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl)

θ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X

n : ordre de la réfraction

Cette relation montre que lorsqu'il y a diffraction des rayons X par l'échantillon à analyser, il est possible de déterminer les distances entre les plans atomiques $d_{(hkl)}$.

Les études de l'état cristallin présentes ont été faite de manière systématique sur toutes nos couches minces. Ces études ont réalisées par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre BRUKER - AXS type D8 ADVENCE avec une ouverture de détection de 20° à 60° . Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation Cu-K α à anode en cuivre

ayant une longueur d'onde de $\lambda=1.54183\text{\AA}$, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fichiers ASTM (American Society for TestingMaterials).

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X, il est possible d'accéder par analyse des profils de raies de diffraction, à beaucoup de paramètres caractéristiques du matériau :

II-2.3.1.1. Paramètres de maille :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et la distance plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c (Figure II.3) [16].

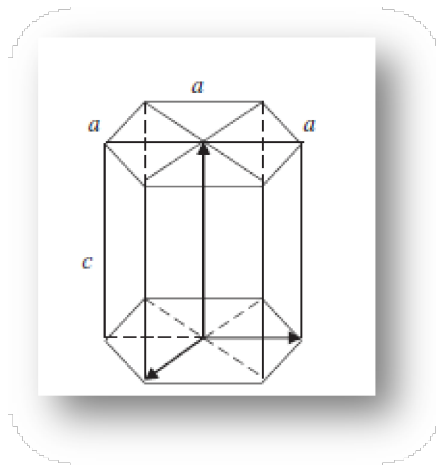


Figure II.3 Schéma de la structure hexagonale du ZnO.

Selon la loi de Bragg on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{(100)}} \dots\dots\dots (II-3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} \dots\dots\dots (II-4)$$

Où,

λ : correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda=0.154183\text{nm}$) et θ à l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement [17].

II-2.3.1.2. Mesure la taille des grains :

Parmi les utilisations de diffraction de rayons X est de calculer la taille des grains des différents échantillons obtenues. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [18,19] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\Delta\theta \cos(\theta_{hkl})} \dots\dots\dots (II-5)$$

Où :

D est la taille des grains.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X

θ : est l'angle de diffraction.

$\Delta\theta$: est la largeur à mi-hauteur.

II-2.3.1.3. Mesure les contraintes des couches :

De nombreuses études ont été faites sur les contraintes de couche [20-22], qui montre une étude systématique des différentes sources de contraintes qui peuvent exister dans les couches minces élaborées.

***Contrainte thermique :** La contrainte thermique apparaît suite à une différence des coefficients de dilatation thermique α entre la couche et le substrat sur lequel la couche est déposée lorsqu'ils se trouvent à une température de dépôt différente de la température ambiante. Ce phénomène peut également apparaître au moment d'un recuit post-dépôt.

A l'ambiante, le coefficient α pour le verre est de $8-10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [23, 24]. Quant au cristal de ZnO à structure hexagonale, ses coefficients de dilatation α_{11} et α_{33} à l'ambiante sont de $6,05 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $3,53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivement [25].

On note que, quel que soient l'orientation et la valeur de α_{ZnO} , le coefficient de dilatation de substrat utilisé est plus grand que celui du ZnO. Par ailleurs, les dimensions du film déposé sont fixées par celles du substrat. Par conséquent, cette inadéquation thermique engendre également des contraintes dans la couche déposée.

*** Contrainte de cohérence :** Lorsque les réseaux cristallins des deux matériaux s'accommodent parfaitement l'un à l'autre, une relation cristallographique peut apparaître dans l'interface, on parle alors de relation d'épitaxie [20]. Parfois, une déformation due au désaccord du paramètre de maille des matériaux peut être aussi entraînée par cette accommodation. Ce genre de déformation génère alors des contraintes de cohérence dans les matériaux contactés. Selon les conditions de croissance de couche, ces différentes sources de contraintes peuvent interagir les unes avec les autres.

L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par l'analyse DRX. Selon le modèle de contrainte bi-axiale, la contrainte ε suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille c [26, 27] :

$$\varepsilon(\%) = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \times 100 \dots\dots\dots (II-6)$$

Où c_{film} est la constante de maille de la couche élaborée et c_0 est la constante de maille de la couche sans contrainte ($c_0 = 0,5206$ nm [26]). Le signe de ce paramètre indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) ou bien dans une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c). La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de couche est exprimée comme [26, 27]:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \dots\dots\dots (II-7)$$

Avec, c_{ij} est la constante élastique pour une structure monocristalle du ZnO ($c_{13} = 104,2$ GPa, $c_{33} = 213,8$ GPa, $c_{11} = 208,8$ GPa et $c_{12} = 119,7$ GPa [26, 27]). La relation (II-7) devient :

$$\sigma(\text{GPa}) = -233 \times \varepsilon \dots\dots\dots (II-8)$$

Les relations (II-6) et (II-8) explicitent le lien entre la contrainte bi-axiale ε et la contrainte résiduelle σ ; Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat (Figure II.4). Ceci montre l'intérêt de la mesure du paramètre de maille c puisqu'il nous permet de connaître l'état des contraintes vers différentes directions dans la couche déposée.

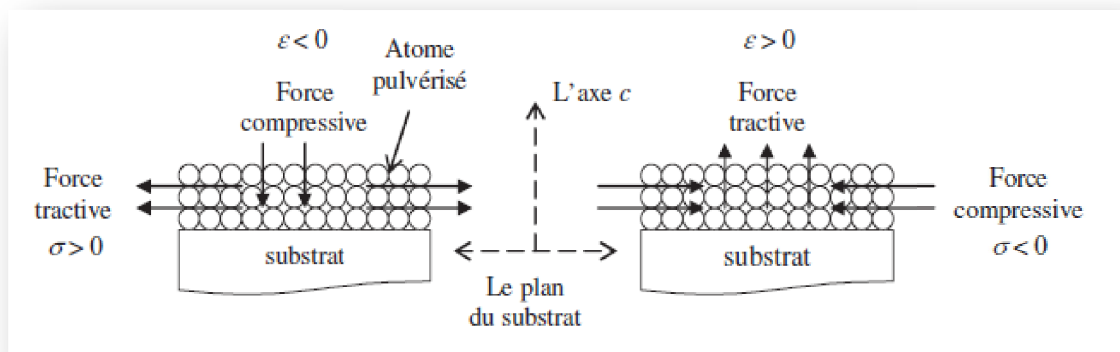


Figure II.4 : Schéma des contraintes subies dans le matériau [17].

II-2.4. Caractérisations optique:

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.

II-2.4.1. Spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.5, 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 (350-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film (à partir les franges d'interférences), la limite d'absorption et de déterminer sa bande interdite [28, 29].

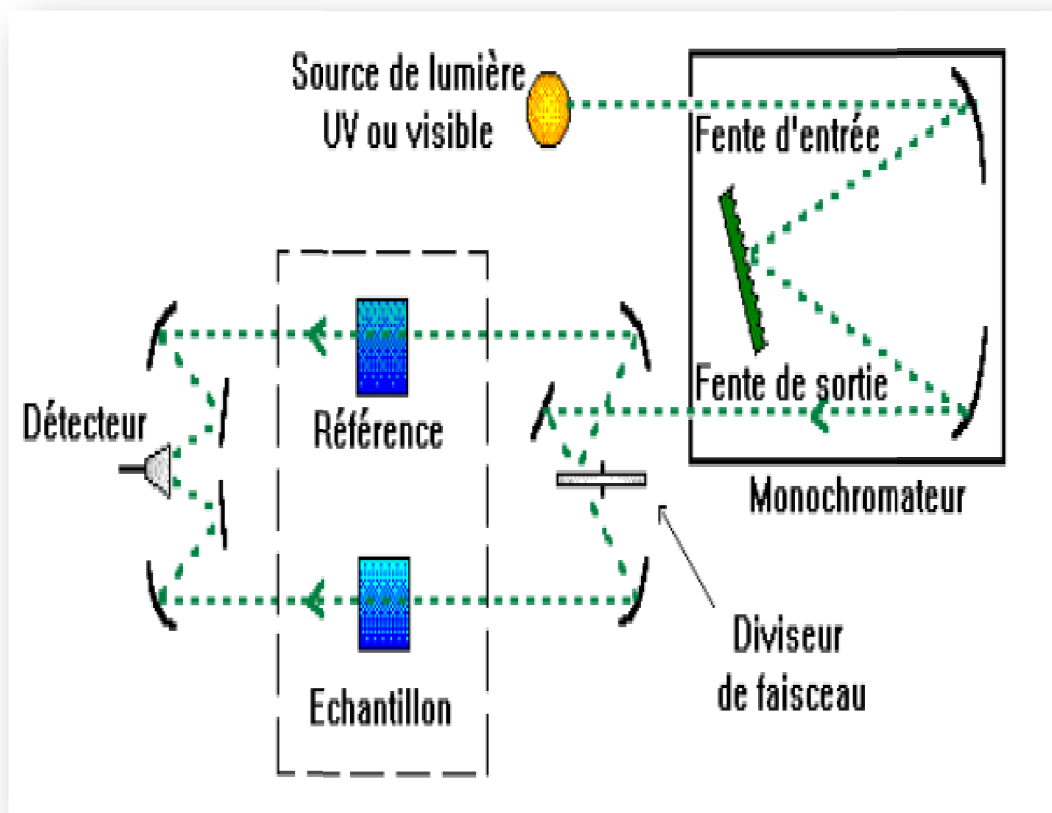


Figure II.5: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [15]

Sur la (figure II.6), nous avons rapporté une allure typique d'un spectre de transmittance d'un film ZnO :

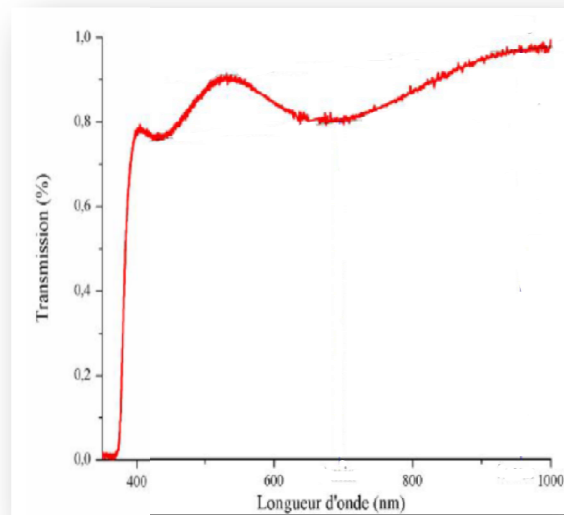


Figure II.7: Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO [10].

II-2.4.2. Gap optique :

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable. Au cours de ce travail, nous avons déterminé les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de dérivée des courbes de transmittance. [30]

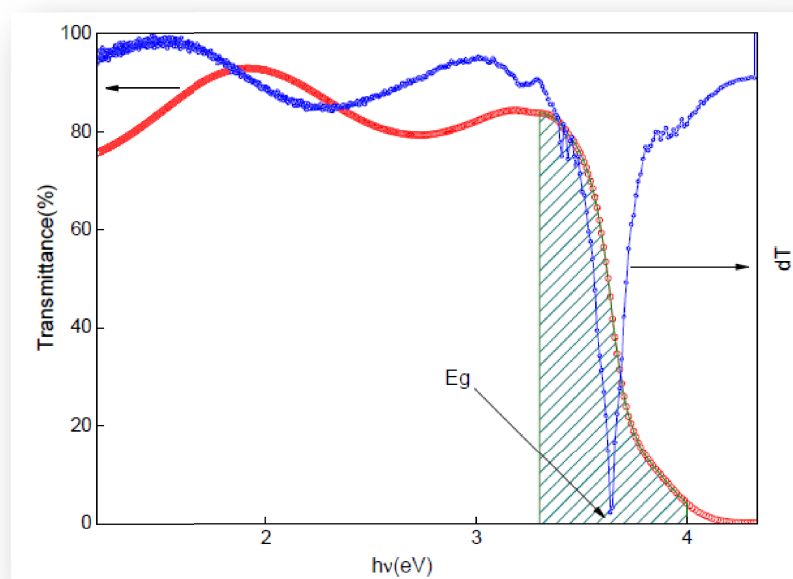


Figure II.8 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [30].

Le tracé de la première dérivée des courbes de transmittance nous permet de remonter à la valeur du gap optique des couches. En effet, la première dérivée des courbes de transmittance en fonction de l'énergie montre un pic (un minimum) dans la zone du saut de transmittance qui correspond au gap optique. Cette représentation permet de prévoir la qualité des couches et permet de remonter à certaines informations des couches (zone hachurée de la figure II-8). Par contre, le tracé des courbes de la deuxième dérivée des courbes de transmittance nous permet d'extraire avec exactitude l'énergie du gap optique [30].

II-2.5. Caractérisation électrique:

II-2.5.1. La méthode des 4 pointes :

La méthode des 4 pointes sert à déduire la résistivité à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [30].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.9). 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 :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (II-9)$$

ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

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

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) d \dots\dots\dots (II-10)$$

$$\rho = R_S \times d \times 4.54 \dots\dots\dots (II-11)$$

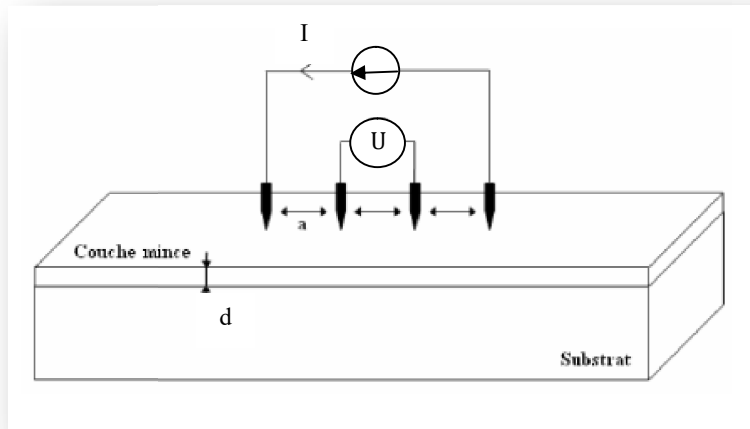


Figure II.9 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [31].

II-2.5. Le facteur de mérite $(\Omega)^{-1}$:

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. G. Haacke a suggéré en 1976 [32], un facteur de mérite qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée du film TCO :

Où :

$$\Phi = \frac{T_{moy}}{R_{carrée}} \dots\dots\dots (II-12)$$

Et

$$R_{carrée} = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (II-13)$$

Avec ;
d : l'épaisseur de film mince
 ρ : La résistivité électrique.

Références Bibliographiques :

- [1] Mathieu, H., & Fanet, H. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques- 6ème édition: Cours et exercices corrigés. Dunod, (2009).
- [2] Leschkes, K. S., Divakar, R., Basu, J., Enache-Pommer, E., Boercker, J. E., Carter, C. B. & Aydil, E. S. Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices. *Nano letters*, 7(6), pp 1793-1798, (2007).
- [3] Vaufrey, D. Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques (Doctoral dissertation, Ecully, Ecole central de Lyon), (2003).
- [4] Mazon, C., Muci, J., Sa-Neto, A., Ortiz-Conde, A., & Garcia, F. J. Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: Effect of gas flow rate and solute concentration. In *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1991* (pp. 1156-1161).IEEE, (1991).
- [5] Avseenko, N. V., Morozova, T. Y., Ataulkhanov, F. I., & Morozov, V. N. Immobilization of proteins in immunochemical microarrays fabricated by electrospray deposition. *Analytical chemistry*, 73(24), pp 6047-6052, (2001).
- [6] Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), pp 7397-7407, (1999).
- [7] DERBALI, A. 'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) (Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2011).
- [8] Abed, S. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2005).
- [9] Mathieu, H. J., Bergmann, E., & Gras, R. Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie (Vol. 4). PPUR presses polytechniques, (2003).
- [10] F. Z. Bedia, Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables, thèse de Doctorat, Université De Tlemcen, (2015).
- [11] Handbook of chemistry and physics, 56th edition, Ed.R.C. Weast, CRS Press, (1980-1981)
- [12] Patnaik, Pradyot. Handbook of inorganic chemicals. McGraw-Hill, (2002).
- [13] N. Kouidri, S. R.Saâd, A. Allag, Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , (2018).
- [14] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO2 élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magistère, Université de Biskra, (2014).
- [15] H. Benamra, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, mémoire de magister , Université Biskra , (2013).
- [16] L.Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, (2012).
- [17] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Appl. Surf. Sci.* 256 pp. 1895-1907, (2010).

-
- [18] S.J.Chen, Y.C.Liu, J.G.Ma, D.X.Zhao, Z.Z.Zhi, Y.M.Lu, J.Y.Zhang, D.Z.Shen, X.W.Fan ; journal of crystal growth, 467-472, 240 (2002)
- [19] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65, K 131,(1981).
- [20] A. Debelle, Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique: modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques, Thèse de l'Université de Poitiers pp.14-24, (2005).
- [21] J.-H. Jou, M.-Y. Han, D.-J. Cheng, Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films, J. Appl. Phys. pp. 4333-4336, 71 (1992)
- [22] V. Gupta, A. Mansingh, Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide films, J. Appl. Phys. pp. 1063-1073, 80 (1996).
- [23] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition, Vacuum, pp. 495-500, 82 (2008).
- [24] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_expansion
- [25] J.H. Jou, M.Y. Han, Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films, J. Appl. Phys. pp. 4333-4336, 71 (1992)
- [26] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films, J. Cryst. Growth 220 (2000) pp. 254-262.
- [27] E.S. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, Appl. Surf. Sci. pp. 6195- 6200, 255 (2009).
- [28] M. Maâche, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse, Université de Biskra, (2005).
- [29] H. Géraldine, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium. Diss, (2006).
- [30] Y. Bouzmit and A. Henni, Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation." Materials Chemistry and Physics, 242-248, 233 (2019).
- [31] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2012).
- [32] G. Haacke, Journal of Applied Physics 47 (1976) 4086.12.

Chapitre III

*Elaboration et caractérisation des couches minces
de ZnO: Sn (Résultats et discussions)*

III- Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces ZnO pure et dopées Sn élaborées par la méthode spray ultrasonique . Cette étude est basée sur la caractérisation par les méthodes d'analyse citées précédemment.

III-1. Caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopées à l'étain :

III-1.1. Analyse de composition (Etude par microanalyse) :

L'analyse par EDX des couches préparées révèle l'existence de tous les éléments principaux constituant la couche : le Zinc, l'oxygène, l'étain. Les autres pics visibles, c'est-à-dire les pics de Si et de Cl sont dus au substrat sur laquelle l'échantillon a été posé et la solution chimique utilisée (SnCl₂) respectivement (voir le tableau V-1).

Tableau IV-1. Spectre EDX pour les couches minces de ZnO dopées à l'étain

Taux de dopage	Nitrate de Zinc	Taux de dopage	Nitrate de Zinc
1 wt.%Sn		7 wt.%Sn	
3 wt.%Sn		9 wt.%Sn	

III-1.2 Caractérisations structurales :

Les résultats des analyses de diffraction de rayon X menées sur des couches de ZnO pur et dopées à l'étain préparées dans des conditions optimales (basé sur des études ultérieur) [1] et à différents taux de dopage sont présentés sur la figureIII-1.

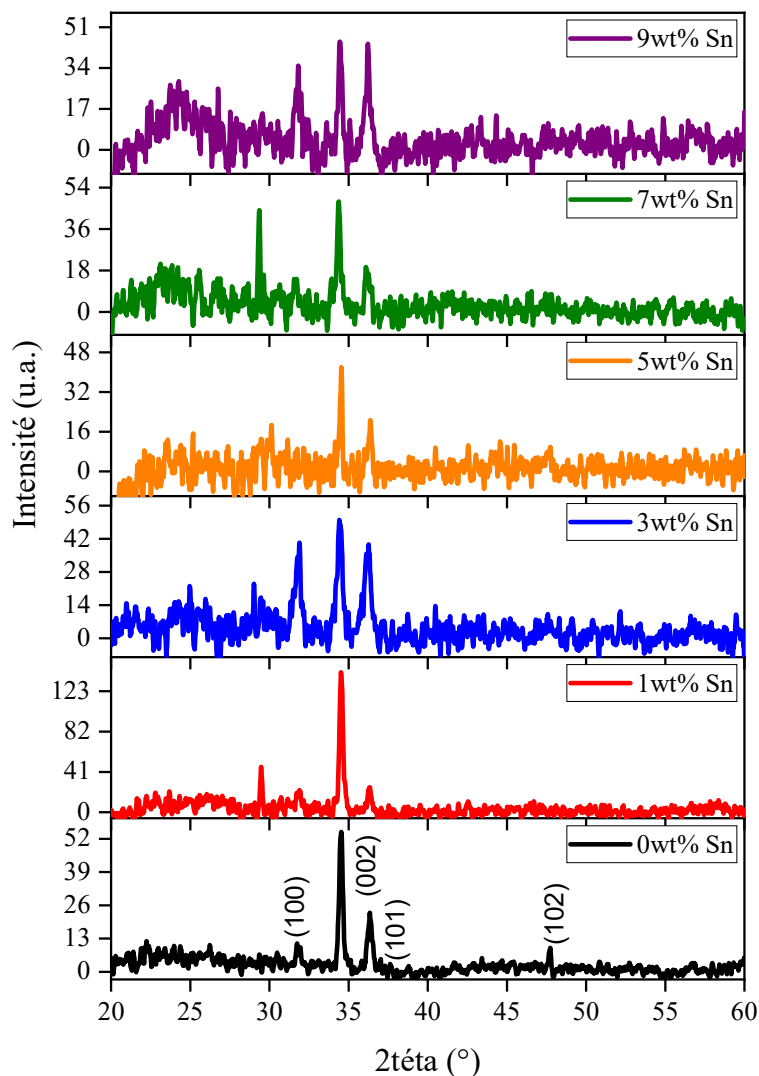


Figure III.1 : Spectres de diffraction de RX de films de ZnO pur et dopés à l'étain préparés à différents taux de dopage.

Comme on peut voir, les spectres montrent l'existence de plusieurs pics de différentes intensités tels que (100), (002), (101) et (102) ce qui montre que les toutes couches sont polycristallines donc formées de cristallites de différentes orientations.

Tous les films minces TZO avaient le plus (002) intensité du pic de diffraction indiquant que (002) est l'orientation préférentielle. Nous sommes conclu qu'aucune phase n'a été formée à partir de l'élément d'étain tel que SnO et SnO₂, les couches TZO montrent toujours l'orientation préférentielle (002). Le même résultat a été obtenu par Vaezi et al. [2].

Pour une bonne analyse structurale et afin d'identifier les pics de diffraction, nous nous sommes basés sur la comparaison des diffractogrammes de nos films avec une fiche ASTM de ZnO no.36-1451.

36-1451		Wavelength= 1.5405981 *			
ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.770	57	1	0	0
	34.422	44	0	0	2
	36.253	100	1	0	1
Zincite, syn	47.539	23	1	0	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.603	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:	62.864	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.380	4	2	0	0
	67.963	23	1	1	2
	69.100	11	2	0	1
	72.562	2	0	0	4
	76.955	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.607	7	2	0	3
α : β : γ : Z: 2 mp:	92.784	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.304	6	2	1	1
	98.613	4	1	1	4
	102.946	2	2	1	2
	104.134	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071, 29)	107.430	1	2	0	4
	110.392	3	3	0	0
ω : η : ρ : 2.013 ϵ : 2.029 Sign: +2V:	116.279	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504	121.572	4	3	0	2
	125.188	1	0	0	6
	133.932	3	2	0	5
	136.520	1	1	0	6
Color: Colorless	138.513	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	142.918	3	2	2	0

Figure III.2 : Diffractogramme X de ZnO (no. 36-1451)

Ces spectres montrent que les couches minces de ZnO dopées se cristallisent dans une structure hexagonale, ce même comportement a été observé par Xu Li et al. [3].

La bosse qui apparaît aux environs de l'angle inférieur à 30°, dans les spectres de ZnO:Sn pour 5wt.%, 7wt.% et 9wt.% Sn reflète l'aspect amorphe du substrat.

Nous avons remarqué aussi que le pic (002) reste le plus intense quelque soit le taux de dopage, l'augmentation de la teneur en Sn conduit à un changement de l'intensité de pic (002)

dans la structure ZnO, au-delà de taux en Sn égale à 1wt.%, nous avons vu que l'intensité des raies (100) et (101) s'élever à près du pic (002).

L'exploration des spectres dans la figure III.1, nous a permis de déduire la taille des grains, paramètres de maille, les contraintes ...ect.

III-1.2.1. Taille des grains :

Les tailles des grains sont calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer (équation II-5) en utilisant la largeur totale obtenue à mi-hauteur des pics (100), (002), (101) et (102). Les tailles des grains trouvées varient entre 65 pour la couche mince de ZnO non dopé et entre 55 nm et 35 nm pour les couches mince ZnO:Sn.

D'après la figure III.3, on observe que la taille des grains et le taux de croissance suivent les mêmes allures, l'épaisseur et la taille des grains aussi grande que possible pour un taux de dopage égal à 5wt.% Sn par rapport aux autres films déposés, donc on peut dire que la couche dopée à 5wt.%Sn présentant une meilleure cristallinité [4].

Le taux de croissance des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$T_c = d/t \dots\dots\dots (III-1)$$

Où

d: l'épaisseur du film en nm

t: le temps de dépôt en min

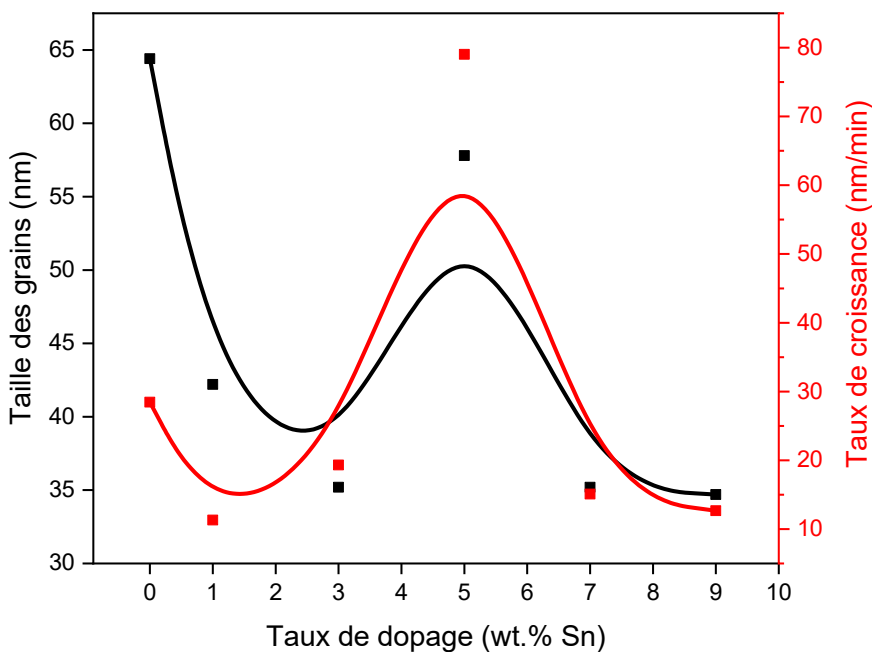


Figure III.3 : La variation de la taille des grains et le taux de croissance en fonction du dopage de l'étain pour les couches minces du TZO.

III-1.2.2. Paramètres de maille a et c :

Les paramètres de la maille a et c pour différentes concentrations de Sn dans la solution sont présentés dans la figure III.4 et se modifient avec la concentration de l'étain.

On peut noter que le paramètre de réseau ' c ' des films ZnO: Sn diminué légèrement à mesure que la teneur en Sn était augmentée, ce résultat est conforme à celle de Ajili et al. [5], cette diminution en raison de remplacement de l'étain dans le réseau en position substitutionnelle de telle sorte que le rayon ionique de l'ion Sn^{+4} égal à $r = 0.069$ nm et de Zn^{+2} égal à $r = 0.074$ nm [6].

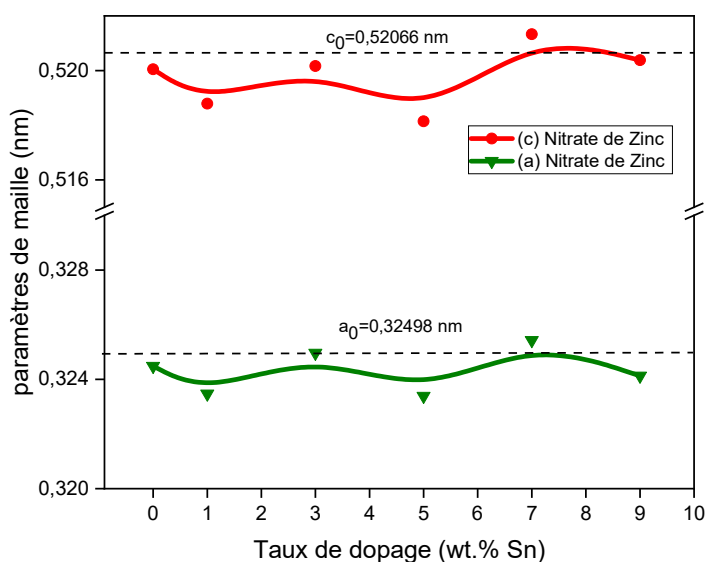


Figure III.4 : la variation des paramètres de maille en fonction de taux de dopage

D'après le tableau III.1, on remarque que le rapport c/a présente une petite fluctuation entre 1.600 et 1.605, ces valeurs sont proches de celle du ZnO en poudre qui est de 1.602. Donc on peut dire que le rapport c/a ne change pas lorsque on introduit du l'étain dans le cristal ZnO.

Tableau III.1. Le rapport c/a pour les couches minces de ZnO dopées et non dopées

Taux de dopage (wt.%Sn)	0	1	3	5	7	9
c/a	1.602	1.605	1.601	1.602	1.600	1.603

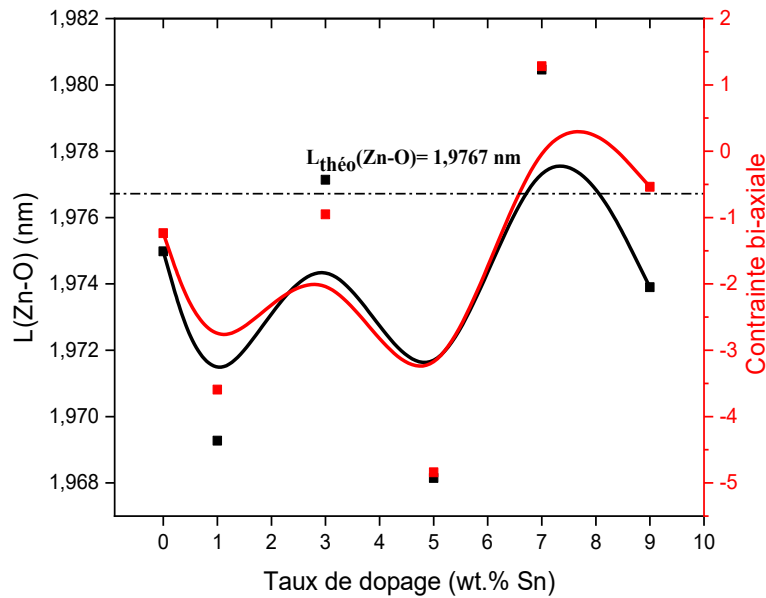
III-1.2.3. Contrainte bi-axiale et longueur de liaison Zn-O :

Figure III.5 : la variation de la contrainte bi-axiale et la longueur de liaison Zn-O en fonction du taux dopage

A partir de la figure III.5 on peut noter que les contraintes bi-axiales suivent le même allure de la courbe qui présente la variation de la longueur de liaison Zn-O, par la comparaison avec la taille des grains on remarque que l'augmentation de la taille des grains s'accompagne par la diminution des contraintes et vice versa. D'autre part, on constate que pour tous taux de dopage la longueur de liaison $L(Zn-O)$ parallèle à l'axe c sont inférieure à longueur théorique et on peut l'expliquer par le remplacement de l'étain dans le réseau en position substitutionnelle de telle sorte que le rayon ionique de l'ion Sn^{+4} égal à $r = 0,069 \text{ nm}$ et de Zn^{+2} égal à $r = 0,074 \text{ nm}$ [6].

III-1.3. Caractérisations optiques :

III -1.3.1. Spectre de Transmission:

Dans le but d'examiner les propriétés des couches de ZnO dopées et non dopées, nous avons étudié l'évolution des spectres de transmission et du gap optique en fonction de taux de dopage.

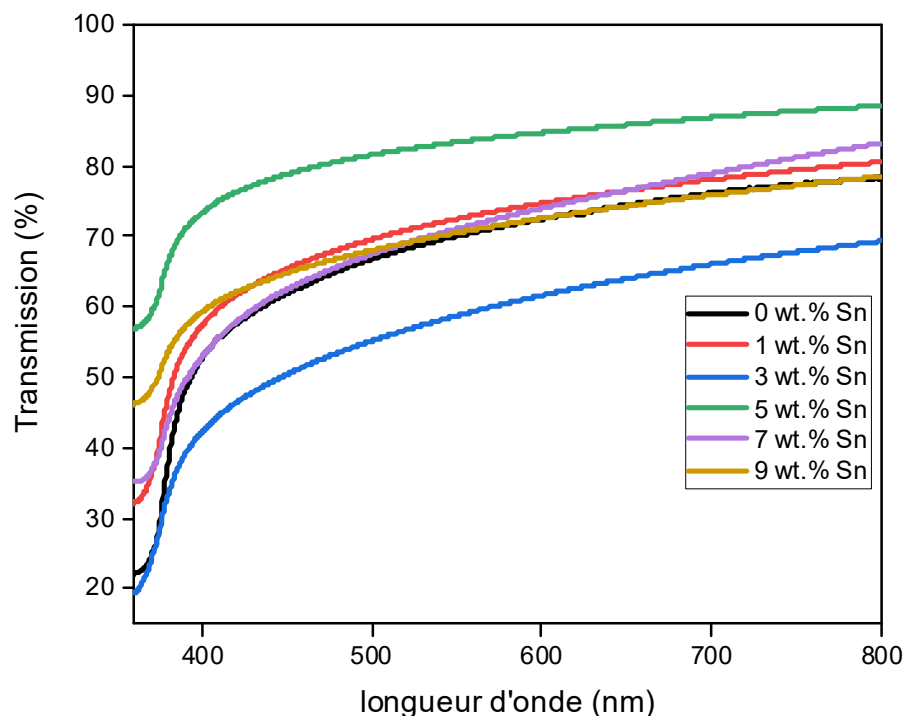
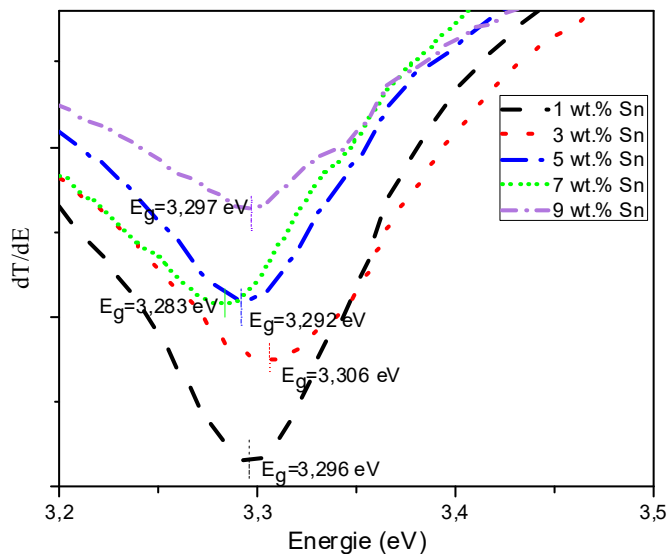


Figure III.6 : spectres de transmission des films de ZnO non dopés préparés à différents taux de dopage.

La figure III.6 représente la variation de la transmission optique des verres revêtus par des couches d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé et dopés en fonction des longueurs d'ondes (UV/VIS/IR) pour différentes teneur en Sn. On remarque que toutes les couches ont une transparence moyenne dans le domaine du visible (400 nm- 800 nm) avec une valeur de la transmission autour de 70 et 85%, Le film déposé avec taux de dopage égal à 3wt.% Sn présente un facteur de transmission relativement inférieure, autour de 60%. Il convient de noter que la transmission est légèrement améliorée par le dopage, ce qui indique une bonne incorporation de l'étain dans la structure du ZnO.

III-1.3.2. Détermination de la largeur de la bande interdite:

A partir de la courbe de la première dérivée des spectres de la transmittance, nous avons déduit le gap optique des films ZnO dopés Sn élaborés par la technique Spray ultrasonique (Voir la figure III.7).



**Figure III.7 : Détermination de l'énergie de gap E_g pour les couches minces du TZO :
(Courbe de $dT/d\lambda$ en fonction de $h\nu$)**

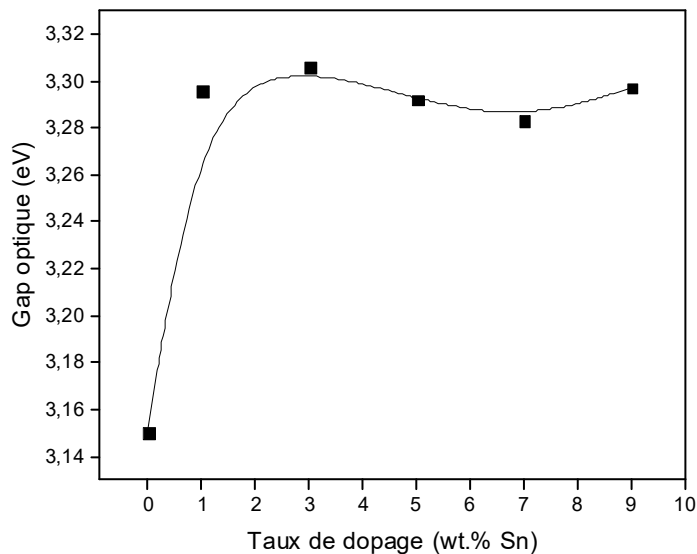


Figure III.8 : La variation de l'énergie de gap E_g des couches minces du TZO.

La bande interdite calculée pour nos films varie entre 3,14 et 3.30 eV. On observe d'abord une augmentation de la bande interdite en augmentant la concentration de dopage de 0% à 3%, suivie d'une diminution à des niveaux de dopage plus élevés de 5% et 7% (Fig. III.7). Dans la littérature, l'effet du dopage au Sn sur la bande interdite des films de ZnO est controversé; certains auteurs ont observé un rétrécissement de la bande interdite [7–9] d'autres auteurs ont observé un élargissement de la bande interdite [10-15] en augmentant la concentration de Sn.

Dans notre cas, le gap optique augmente brusquement de valeur 3.15 eV pour ZnO non dopé vers la valeur 3.3 eV pour ZnO avec taux de dopage égal à 3wt%Sn et diminue lentement à 3,28 eV jusqu'à le taux de dopage égal à 7wt.%Sn puis il augmente à nouveau jusqu'à la valeur 3.29 eV pour le taux de dopage égale à 9wt.% Sn, la première augmentation peut également être dû à l'augmentation de la concentration de porteurs avec l'augmentation de taux de dopage Sn, et la l'énergie de la bande interdite qui se rétrécit est probablement due à l'existence d'impuretés Sn dans la structure ZnO, qui induisent la formation de nouveaux centres de recombinaison [16].

En général, le changement de la bande interdite d'énergie peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires.

(1) Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage [17, 18];

(2) La diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'insertion de l'étain dans la matrice du ZnO, ceci peut être due au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO [19]. Ce phénomène devient dominant au-dessus d'une concentration seuil et correspond à l'augmentation du désordre introduit par dopage.

III-1.4. Caractérisations électriques :

III-1.4.1. La conductivité électrique :

Les propriétés électriques des couches minces ZnO sont d'un intérêt considérable et surtout vis-à-vis les applications envisagées dans le domaine opto-électrique. On rappelle que notre principal objectif est d'améliorer et d'optimiser la conductivité électrique des films tout en conservant une forte transparence optique. L'effet du dopage par l'étain sur la conductivité des films ZnO : Sn est présenté sur le graphique de la (figure III.9).

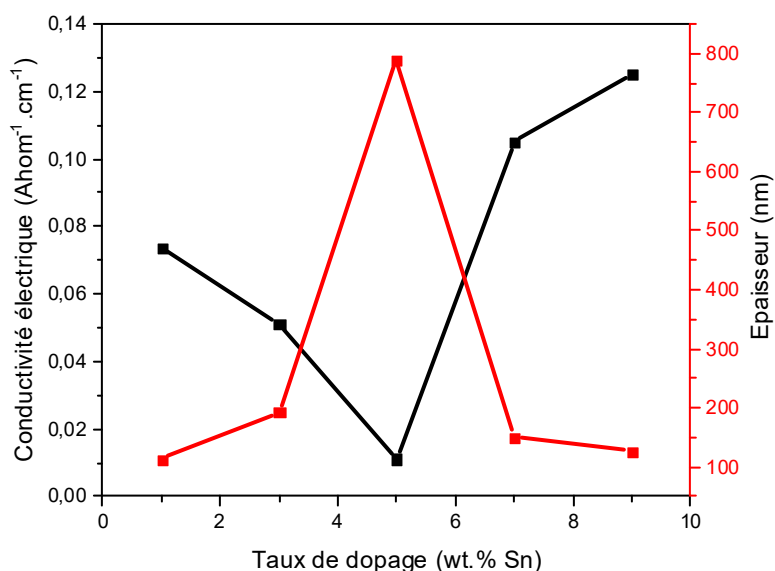


Figure III.9 : L'effet de dopage par l'étain sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO

D'après cette figure on remarque que les films ZnO dopés Sn, montre une diminution de la conductivité électrique dans l'intervalle de dopage de 1 jusqu'à 5wt.%Sn puis une augmentation au-delà de 5 jusqu'à 9wt.%Sn et ce changement correspond au changement de l'épaisseur de nos couches minces avec le changement du pourcentage de dopage.

III-1.5. Les conditions optimisés en vue l'application opto-électrique :

Pour chaque application, le TCO à base de ZnO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée, ces deux conditions a été estimé par le facteur de mérite ϕ_{TC} . Le facteur de mérite est proposé par Haacke (voir le chapitre II).

Dans la figure III.10, on constate que la couche mince de ZnO dopée avec taux de dopage égale à 5wt.% atteint une grande transparence, mais sa conductivité électrique est faible.

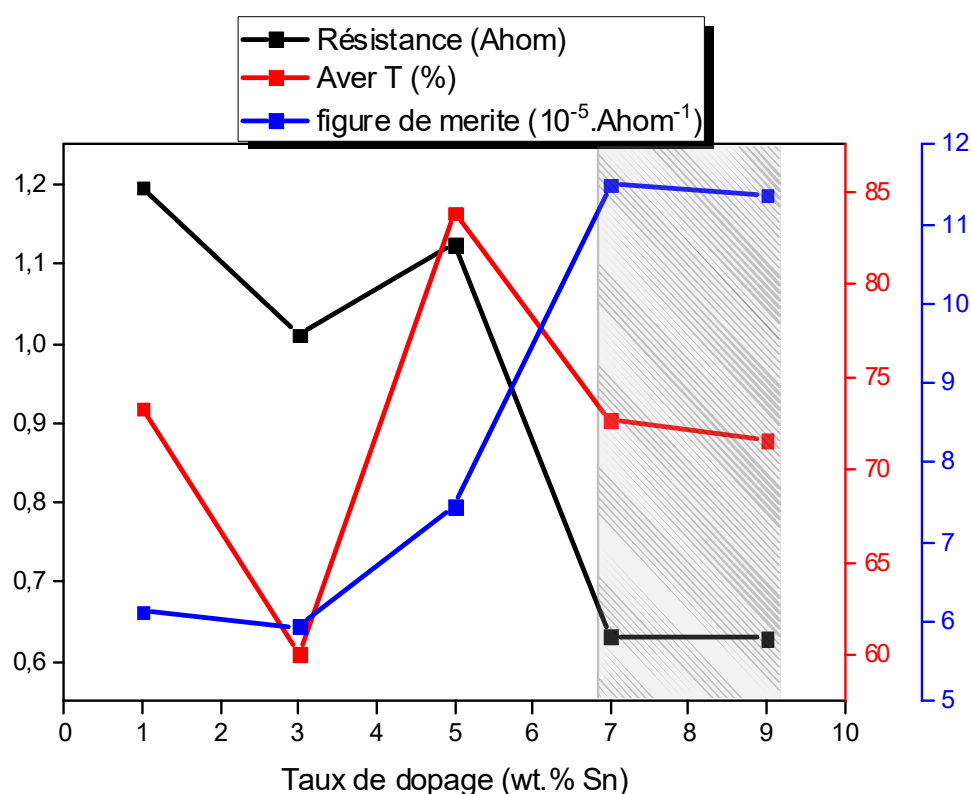


Figure III.10 : Les conditions optimisés en vue l'application opto-électrique

La valeur du facteur de mérite pour la couche du TZO est de l'ordre $1.15 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ qui est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature sur les TCOs [20, 21]. Par conséquent, ces résultats peuvent présenter un intérêt dans le domaine des oxydes conducteurs transparents compte tenu de la simplicité et du coût de fabrication des couches minces du ZnO par le technique spray ultrasonique, ainsi qui fait que le dépôt sur des grandes surfaces peut également être mis en oeuvre.

Références Bibliographiques :

- [1] H. Belkacemi, « Dépôt et Caractérisation des Couches minces de ZnO Avec différentes Sources de Zinc ». Mémoire de magister, Université de Biskra, (2011).
- [2] M.R. Vaezi, S.K. Sadnezhaad, *Mater. Sci. Eng. B* 141 (2007) 23–27.
- [3] Xu Li et al, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. Vol. 9, (2017) 1539-1543
- [4] A. Boualem et Y. Gharbi, Effet de dopage et de co-dopage sur les propriétés des couches minces à base de ZnO élaborées par spray pyrolyse. Mémoire de Master, Université de M'sila (2019).
- [5] M. Ajili, M. Castagne and N. K. Turki, *Superlat. Microstruct.* **53**, 213 (2013)
- [6] N. Chahmat *et al.*, *J. Alloy Comp.* **593**, 148 (2014).
- [7] S. Aksoy, Y. Calglar, S. Ilican, M. Calgar, *Opt. Appl.* 40 (1) (2010) 7–14.
- [8] K.C. Yung, H. Liem, H.S. Choy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 185002.
- [9] H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, *Opt. Laser Technol.* 41 (2009) 630–633.
- [10] Chueh-Jung Huang, *Hsiuping J.* 16 (2008) 151–162.
- [11] H. Abdullah, S. Selmani, M.N. Norazia, P.S. Menon, S. Shaari, C.F. Dee, *Sains Malaysiana* 40 (2011) 245–250.
- [12] Chien-Yie Tsay, Hua-Chi Cheng, Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan, Chung-Kwei Lin, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032–1036.
- [13] V. Shelke, B.K. Sonawane, M.P. Bhole, D.S. Patil, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 23 (2012) 451–456.
- [14] H. Abdullah, M.N. Norazia, S. Shaari, M.Z. Nuawi, N.S. Mohamed Dan, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 3 (1) (2010) 171–179.
- [15] NATH Rajarshi Krishna, NATH Siddhartha Sankar, *Sensors Transducers J.* 108 (9) (2009) 168–179.
- [16] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar *Applied Surface Science* 256 (2010) 7204–7210
- [17] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [18] C.E. Kim, P. Moon, S. Kim, J.M. Myoung, H. Woo Jang, J. Bang, I. Yun, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6304–6307.
- [19] K. Leary, S. Zukotynski, J.M. Perz, *J. Non-Cryst Solids* 210 (1997) 249-253
- [20] C.Vargas, E., Jayaraman, V. K., Karthik, T. V. K., Olvera, M. de la L., Vega-Pérez, J., Jiménez-González, A., Gómez-Pozos, H. *Journal of Materials Science: Materials in electronics.* (2018)
- [21] Das, A., Das, G., kabiraj, D., & Basak, D. *Journal of Alloys and Compounds*, (2020) 155221

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la technique spray ultrasonique.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de ZnO à partir de nitrate de zinc brute ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), et Chlorure d'étain di-hydraté comme dopant, un temps de dépôt égal à 10 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 4.5 cm et une molarité de la solution = 0.2 mol/litre et la température de déposition fixée à 400°C. Les taux de dopages variés dans ce travail sont : 1-3-5- 7 et 9wt.%Sn.

L'effet de la concentration du dopage par l'étain sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films a été étudié.

Nous avons caractérisé ces couches minces d'oxyde de Zinc dopées et non dopées par des méthodes variées:

- La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale,
- La spectroscopie UV-Visible-NIR pour l'étude des propriétés optiques.
- La méthode des quatre pointes pour mesurer la conductivité électrique de nos couches.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de ZnO en fonction de différents taux de dopage avec les différentes caractérisations sont :

L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite polycristalline avec une orientation préférentielle (002). La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre que la couche dopée à 5%Sn présente la taille des cristallites la plus grande (58nm).

L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 70- 85%. La largeur de la bande interdite est variée entre 3.15 à 3.3 eV.

La caractérisation électrique montre que le dopage améliore la conductivité électrique la meilleure conductivité électrique pour le film ZnO : 9wt.%Sn.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour le taux de dopage entre 7 et 9 wt.%, qui peut être utilisé pour fabriquer des couches minces comme des électrodes transparentes et conductrices. Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques des films élaborés on peut étudier l'effet de recuit pour les couches mince de ZnO dopées pour la concentration de dopage en l'étain variées entre 7 et 9 wt.%.

Abstract:

The present work carried out to study the structural, optical and electrical properties of doped ZnO:Sn thin films that have been deposition on a glass substrate by ultrasonic spray technique. The percentage of dopant is (0, 1, 3, 5, 7, & 9 wt.% Sn). The deposition temperature was 400°C with deposition time fixed for 10 min. The result of XRD shows the presence of (100), (002) and (101) are the diffraction peaks of ZnO for all thin films. The highest crystalline size was found equal to 58 nm for 5wt. % tin content. The direct optical band gap was equal to (3.14, 3.296, 3.308, 3.292, 3.283 and 3.297 eV) for pure and doped ZnO thin films respectively. The electrical conductivity also showed that the highest value was obtained in the range of doping concentration between 7 and 9wt.% Sn.

Key words: Thin films, Zinc oxide, ultrasonic spray, tin doping rate, DRX, UV-Vis spectroscopy and four pointe.

Résumé:

Le présent travail réalisé pour étudier les propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces dopées de ZnO: Sn qui ont été déposées sur un substrat de verre par la technique de spray ultrasonique. Le taux de dopage est (0, 1, 3, 5, 7 et 9wt.% Sn). La température de dépôt était de 400 ° C avec un temps de dépôt fixé à 10 minutes. Le résultat de la XRD montre la présence des pics (100), (002) et (101) sont les pics de diffraction de ZnO pour tous les films minces. La taille des grains le plus grand a été trouvée égale à 58 nm pour 5wt.% teneur en étain. La bande interdite a été trouvée égale à (3.14, 3.296, 3.308, 3.292, 3.283 et 3.297 eV) pour les films minces purs et dopés respectivement. La conductivité électrique a également montré que la valeur la plus élevée était obtenue dans l'intervalle de concentration de dopage varié entre 7 et 9wt.% Sn.

Mot clés : couches minces, oxyde zinc, spray ultrasonique, taux de dopage de l'étain, DRX, spectroscopie UV-Vis, quatre pointes.

ملخص:

تم إنجاز العمل الحالي لدراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة المطعمة لأكسيد الزنك التي تم ترسيبها على طبقة زجاجية بواسطة تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية. بنسبة التطعيم (0, 1, 3, 5, 7 و 9 % من وزن القصدير). كانت درجة حرارة الترسيب مساوية لـ 400 درجة مئوية مع وقت ترسيب ثابت لمدة 10 دقائق. تظهر نتيجة الأشعة السينية وجود القمم (100) و (002) و (101) هي قمم الحبيود لأكسيد الزنك لجميع الأفلام الرقيقة. وجد أكبر بعد حبيبي مساوي لـ 58 نانومتر من أجل 5 % من محتوى القصدير. وجد الفاصل الطاقوي مساوي لـ (3.14, 3.296, 3.308, 3.292, 3.283, 3.297 إلكترون فولت) للأغشية الرقيقة النقية والمطعمة على التوالي. كما أظهرت الموصلية الكهربائية أن أعلى قيمة تم الحصول عليها في نطاق تركيز القصدير بين 7 و 9 % من وزن القصدير.

الكلمات المفتاحية: شرائح الرقيقة, أكسيد الزنك, تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية, تركيز المطعم من القصدير, إنعراج الأشعة السينية, المطيافية فوق البنفسجية- المرئية و تقنية الأربع أقطاب.