



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et de 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

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Bousselaoui Rania

Rahal Maroua

Le : 28-6-2022

Les propriétés Opto-elctrique de couches mince de ZnO: Al via la variation du temps de recuit

Jury :

M ^r	Attaf Abdallah	Pr	Université Med Khider Biskra	Président
M ^{me}	Nadia Lehraki	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
M ^{me}	Nadia Messai	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À mon cher père **Slíman**.*

*À ma chère mère **Nasíra**.*

*A mes frères : **Mohammad** et sa femme, **Younes**, **Moussa***

*A mes sœurs : **Soumaí** et ses filles (**Salsabíl**, **Sujood**) et **Ikram** et son fils
(**Mohammad** et **Asíl**).*

*A mon cher mari **mahié eddîne***

A tout ma famille, Et mes amis.

A tous ceux qui ont veillés sur ma réussite durant les années d'étude.

M. Raíal

Je dédie ce travail :

*À mon cher père **Tayeb**.*

*À ma chère mère **Messaouda**.*

A mes frères et mes sœurs.

A mes amis.

Et à tous ceux qui ont contribués de prêt

ou de loin à la réalisation de ce travail.

R. Bousseíouí

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions la miséricorde de Dieu de nous avoir donné la volonté, le courage et la patience qui nous ont permis de faire ce travail.

*Nous tenons à exprimer nos sincères discrétion et remerciements à notre superviseure, **Dr Lahrakí Nadia**. Proposer ce sujet et orienter notre travail pendant la période de rédaction de cette mémoire.*

*Nous tenons à remercier sincèrement toutes les personnes qui nous ont aidés à développer et à mettre en œuvre ce message, en particulier le **Dr Hamani Nadjette** et **Dr Bennaceur Kheira**.*

Nous leur sommes profondément reconnaissants de nous faire bénéficier de leurs connaissances, mais aussi de leurs méthodes de travail et surtout de leur rigueur scientifique.

Nous remercions également tous les membres du jury qui ont accepté de nous honorer de leur présence et de juger notre travail.

Enfin, nous remercions également tous les enseignants du Département de Physique sans oublier tout le personnel du même département et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études.

SOMMAIRE

Remercîments	i
Sommaire	ii
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	ii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Etude Bibliographique sur l'oxyde de Zinc

Introduction	4
I.1 Définition d'une couche mince :	4
I.2 Mécanisme de formation d'une couche mince :	5
I.2.1 Nucléation :	5
I.2.2 Croissance :	5
□ Du type îles (appelé Volmer-Weber) :	6
□ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe) :	6
□ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :	6
I.3 Le choix ZnO :	7
I.4 Qu'est-ce que l'oxyde de zinc?	7
I.5 Quelques propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO):	8
I.5.1 Propriétés cristallographiques du ZnO :	8
I.5.2 Les Propriétés optiques :	9
I.5.3 Les Propriétés électriques :	9
I.6 Dopage de ZnO :	10
□ Dopage de type n :	10
□ Dopage de type p :	10
Référence bibliographiques du chapitre I	11

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation

Introduction :	13
II.1 Choix d'une technique de dépôt en couches minces :	13
II.2 Technique de la déposition des couches minces :	13
II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur PVD :	14
II .2.2 Dépôt chimique en phase vapeur CVD :	14
II.2.2.1 En milieu gaz réactif :	14
II.2.2.2 En milieu liquide:	15
II.2.2.3 Les Avantages et les inconvénients du spray pyrolyse :	20
II.3 Méthode de Caractérisation.....	21
II.3 .1 Caractérisation structural par DRX	21
II.3.1.1 Diffraction de rayon X :	21
II.3.1.2 Les paramètres de la maille:	22
II.3.1.3 Détermination de la taille des cristallites :	23
II.3.1.4 Mesure des contraintes des couches :	24
II.3.1.5 Taux de croissance (TC).....	25
II.3.2 Caractérisation optique :	25
II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible :	25
II.3.2.2 Les spectres de transmittance :	26
II.3.2.3 Mesure du gap optique par la méthode de dérivée:	26
II.3.2.4 Mesure de l'énergie d'Urbach :	27
II.3.3 Caractérisation électrique par la méthode quatre pointes:	28
II.3.4 Condition d'optimisation des couches minces :	29
Références bibliographiques du chapitre II.....	30

Chapitre III : Résultats expérimentales et discussions

Introduction	34
III.1 Elaboration des couches minces de ZnO : Al (AZO)	34
III.1.1 Procédure expérimentale:	34
III.1.1.1 Montage utilisé :	34
III.1.1.2 Préparation des solutions :	35
III.1.1.3 Choix du substrat de dépôt :	35
III.1.1.4 Nettoyage des substrats :	35
III.1.1.5 Conditions expérimentales :	36
III.1.1.6 Déposition des couches minces :	36
III.1.2 Recuit des échantillons :	37
III.3 Résultats et discussions:	38
III.3.1. Epaisseur :	38
III.3.2. Caractérisations structurales :	39
III.3.2.a. Paramètres de maille a et c:	42
III.3.2.b. Les contraintes bi-axiales :	43
III.3.2.c. Détermination de la taille de cristallites et Dislocations :	43
III.3.3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-VISIBLE:	44
III.3.3.a. Transmittance :	44
III.3.3.b. Gap optique :	45
III.3.3.c. Energie d'Urbach:	46
III.3.4. Propriétés électrique :	47
Références bibliographiques du chapitre III	49
Conclusion général	50

Liste de figure

Chapitre I :

Figure N°	Titre	Page
I.1	Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivé des atomes sur un substrat, (b): la morphologie du substrat	5
I.2	Les trois principaux modes de croissance des couches minces	7
I.3	a) Un cristal Zincite, Arizona, USA. b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique	8
I.4	Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO	9

Chapitre II :

Figure N°	Titre	Page
II.1	Présentation des principaux procédés de couches minces	14
II.2	Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	15
II.3	Schéma présentant le principe de sol-gel pour la préparation de films minces de centrifugation (spin-coating)	16
II.4	Schéma présentant le principe de sol-gel pour la préparation de films minces du trempage (dip-coating)	16
II.5	Schéma de méthode électrodéposition	17
II.6	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	18
II.7	Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique	20
II.8	Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano	22
II.9	Mesure de la largeur à mi hauteur	24
II.10	Représentation schématique du spectrophotomètre	25

II.11	Spectre de transmittance de <i>ZnO</i> non dopé en fonction de la longueur d'onde	26
II.12	Calcul du gap optique par la méthode de dérivée	27
II.13	Détermination du désordre	28
II.14	Schéma d'un dispositif quatre pointes	28

Chapitre III :

Figure N°	Titre	Page
III.1	Montage du technique spray pneumatique	34
III.2	les substrats des verres	35
III.3	Représente les étapes de déposition des couches minces de <i>ZnO:Al</i> (AZO).	37
III.4	Four de recuit	38
III.5	La variation de l'épaisseur en fonction du temps de recuit	39
III.6	Spectres de diffraction de RX des films de <i>ZnO</i> dopés à Al	40
III.7	Fiche JCPDS numéro 36-1451 de <i>ZnO</i>	40
III.8	La variation des paramètres de maille a et c en fonction du temps de recuit pour AZO	42
III.9	la variation de la contrainte bi-axiale avant et après de recuit	43
III.10	la variation de la taille des cristallites et la densité des dislocations avant et après le recuit	44
III.11	Spectres de transmission de nos films de AZO avant et après le recuit	45
III.12	Courbe de $\frac{dT}{d\lambda}$ en fonction de $h\nu$	46
III.13	La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de recuit	46
III.14	L'évolution de la conductivité avant et après le recuit	47

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau N°	Titre	Page
III.1	Récapitulation des conditions de travail expérimental.	36
III.2	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux	41
III.3	Représente la variation du gap optique (E_g) avec le temps de recuit	46

Introduction générale

Les besoins actuels des industries de la micro-électronique et de l'optoélectronique nécessitent l'élaboration de nouveaux matériaux en couches minces répondant aux propriétés exigées par ces technologies.

Parmi les matériaux on trouve les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier l'oxyde de Zinc qui est fait l'objet de notre étude. L'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un composé semi-conducteur transparent de type II-VI, avec une conductivité naturelle de type n, caractérisé par une structure hexagonale de type wurtzite.

Les propriétés notables du ZnO sont sa largeur directe de 3.33 eV [1], et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [2][3][4]. Les couches minces de ZnO sont exploités dans la réalisation de plusieurs composants et dispositifs, tel que, les détecteurs de gaz, les cellules solaires, les photo-détecteurs UV, les électrodes transparentes, les transducteurs piézoélectriques et les guides d'onde [5]. La qualité des couches minces doit être adaptée à l'application désirée, qui est une exigence fondamentale. Cette qualité peut être obtenue, soit par les conditions de dépôt ou bien la technique d'élaboration.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition: le sol-gel [6], la pulvérisation magnétron [7], l'évaporation par faisceau d'électrons [8] et spray pyrolyse [9]. Nous avons choisi le procédé spray pyrolyse pneumatique. Cette méthode présente l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, l'obtention des couches de grande surface, la rapidité et la simplicité de mise en œuvre et le faible coût [4].

L'objectif de ce travail de mémoire est de maîtriser la synthèse des films d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) par la technique spray pneumatique, et d'étudier l'effet de temps de recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique.

Dans ce manuscrit, ce travail de recherche est composé en cinq parties :

- **Le premier chapitre** comprend une étude bibliographique sur les couches minces et l'oxyde de zinc, notamment ses propriétés structurales, optiques et électriques.
- **Dans le deuxième chapitre**, on va présenter une description des quelques différents procédés de dépôt, qui permet d'obtenir des couches minces, ainsi que les méthodes de caractérisations structurales, optiques, morphologiques et électriques dans ce travail.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues, caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces élaborées.

On termine ce travail par une conclusion générale .

Références bibliographiques

- [1] Y. Benkhetta, «*L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique*», Mémoire de Master, université Biskra, (2013).
- [2] J. song, S.A. kulinich, j. yan, z. li, j. he, C. kan and H. zeng, «*Epitaxial ZnO nanowireon nanoplate structures as efficient and transferable field emitters*», *adv. mater.*2 (2013) 5750–5755.
- [3] T. wang, z. jiao, t. chen, y. li, w. ren, s. lin, g. lu, j. ye and y. bi, «*vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications*», *Nanoscale* 5(16) (2013) 7552–7557.
- [4] G.m. ali, j.c. moore, a.k. kadhim, c. thompson, «*electrical and optical effects of Pd microplates embedded in ZnO thin film based MSM UV photodetectors : A comparative study*», *sensors and actuators* 209 (2014) 16–23.
- [5] W. daranfed, N. guermat, I. bouchama, K. mirouh, S. dilmi and M. A. saeed, «*effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications*», *journal of nano - and electronic physics* 06 (2019) 6001-1 – 6001-5.
- [6] N. Shakti, «*Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film*». *Applied Physics Research*, 2(1) (2010) 19–28.
- [7] P.Y Dave, K.H Patel, K.V Chauhan, A.K Chawla, and S.K. Rawal, «*Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering*», *Procedia Technology* ,23 (2016) 328–335.
- [8] D.C. Agarwal, R. Chauhan, A. Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, «*Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam evaporation*». *Journal of Applied Physics*, 99 (12) (2006) 123105.
- [9] S.M. Rozati, T. Ganj, *Renew. Energy*, 29 (2004) 1671–1676.

Introduction

Ce chapitre est consacré sur les bibliographies du matériau oxyde de zinc (ZnO). Nous parlerons de sa structure cristallographique, ces propriétés optiques et ses propriétés chimiques, nous résumons les principales applications technologiques de ZnO . Nous présenterons aussi dans ce chapitre les notions générales de couche mince et son mode de croissance.

I.1 Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium[3].

I.2 Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrit comme suit [4]:

I.2.1 Nucléation :

à cette étape apparaît sur la façade supérieure du verre de matériau déposé. Ce phénomène correspond à des changements dans l'état de la substance. Ces changements sont le point tournant qui développe l'état du matériau dans une nouvelle structure physique ou chimique. Transformez ce matériau en pulvérisation et pulvériser sur la surface du substrat et sont physiquement condensées, de sorte que les atomes de ce matériau interagissent avec le substrat et forment ce qu'on appelle group ou des noyaux et aussi appelés noyaux établis, comme le montre la figure I.1 :

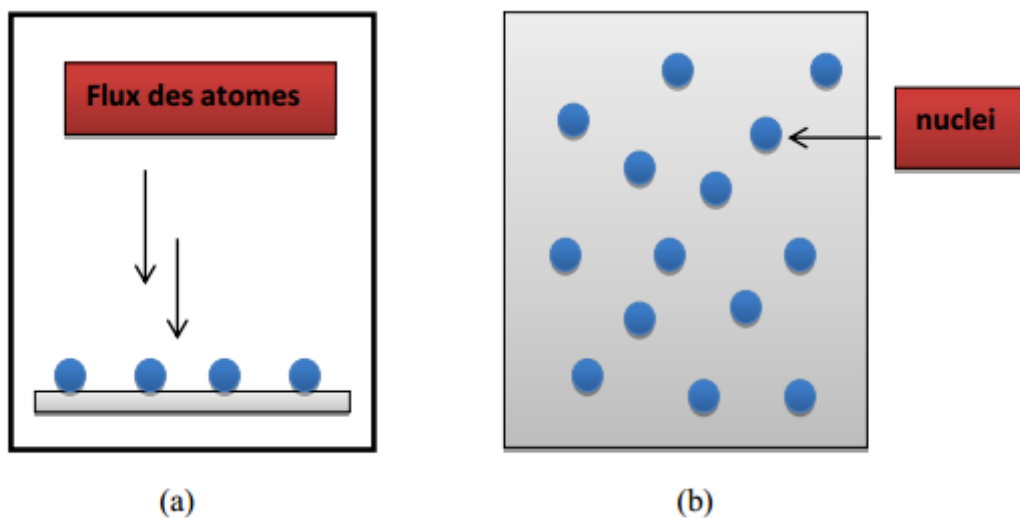


Figure I.1: Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivée des atomes sur un substrat, (b): la morphologie du substrat [5]

I.2.2 Croissance :

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- **Du type îles (appelé Volmer-Weber) :**

Ce mode de croissance se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés est plus forte qu'avec ceux du substrat. De ce fait, les îlots issus de la phase de germination finissent par coalescer pour former des couches continues de colonnes (3D).

- **Du type couche (appelé Frank-van der Merwe) :**

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homoépitaxiale, on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie des semi-conducteurs [6].

- **Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :**

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance en deux dimensions de la formation de la première couche ou des couches, mais comme l'énergie de l'interaction entre les foreuses situées à la surface et le substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation de carottes.

En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [7].

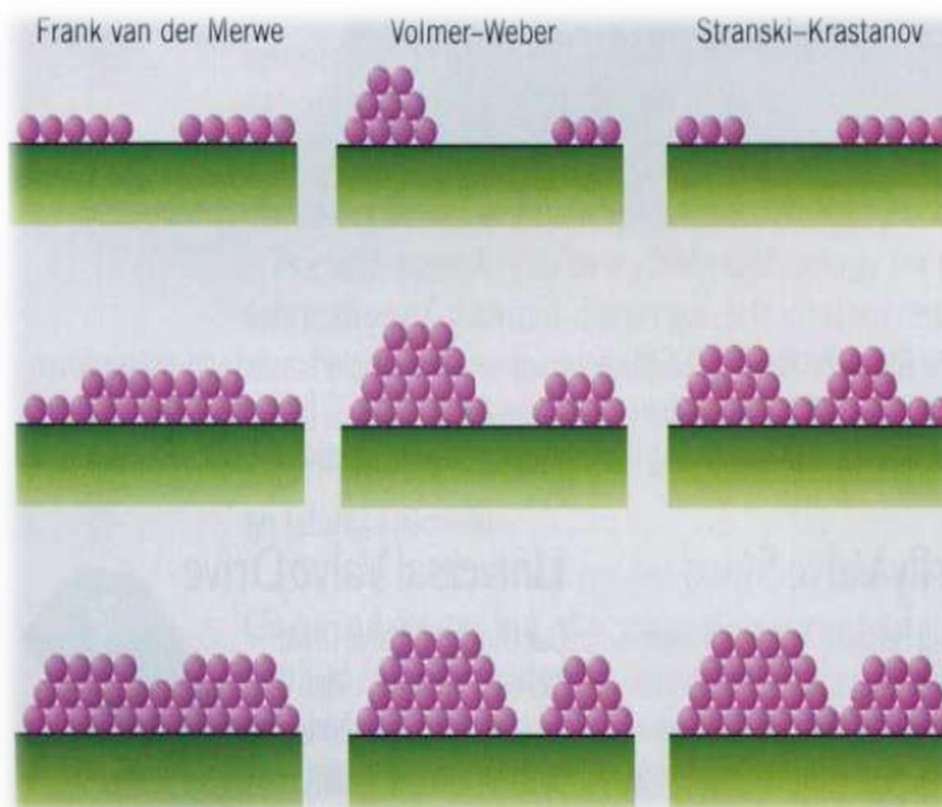


Figure I.2 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces [8].

I.3 Le choix ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines. Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [9].

I.4 Qu'est-ce que l'oxyde de zinc?

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite». Il se présente à l'état solide ou sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-

vis de l'organisme humain [10], il est un composé semi conducteur intrinsèque [11] de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n.

Les propriétés notables de ZnO son sa bande interdite de largeur directe (3.3 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 MeV) [12]. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques [13].

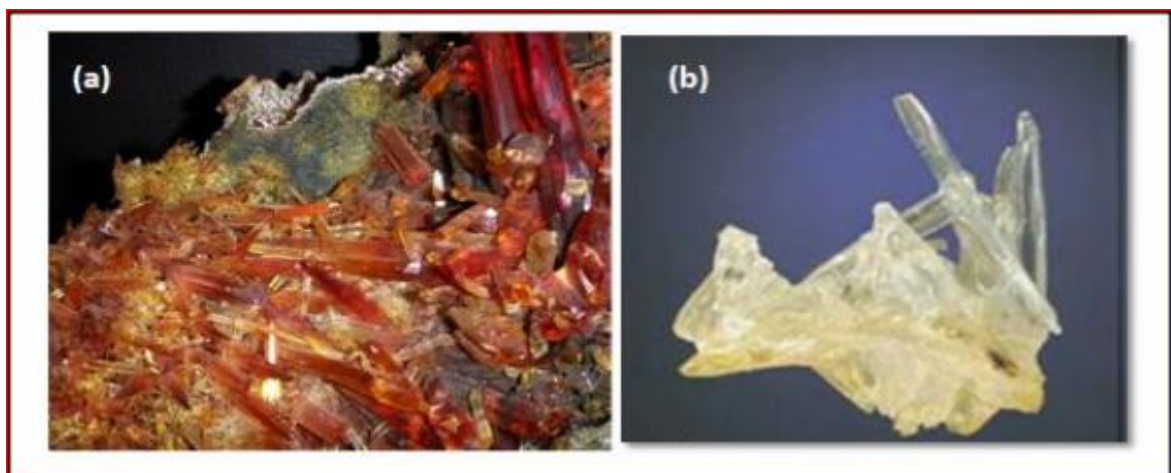


Figure I.3: a) Un cristal Zincite, Arizona, USA. b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique [14.15].

I.5 Quelques propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO):

I.5.1 Propriétés cristallographiques du ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale (Wurtzite).

La structure wurtzite (figure I-4), a une symétrie cristalline hexagonale et est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes [8]. Elle possède de par sa structure cristallographique deux paramètres de maille $a = 3,25\text{\AA}$ et $c = 5,2\text{\AA}$ et une direction de croissance préférentiel selon l'axe c [0001]. Sa maille élémentaire contient six atomes de zinc ainsi que six atomes d'oxygène. Moins stables, les structures Rocksalt ($NaCl$) de ZnO ne sont obtenues qu'à haute pression alors que les structures zinc blende ne peuvent être stabilisées que par croissance sur les substrats à réseau cubique [8].

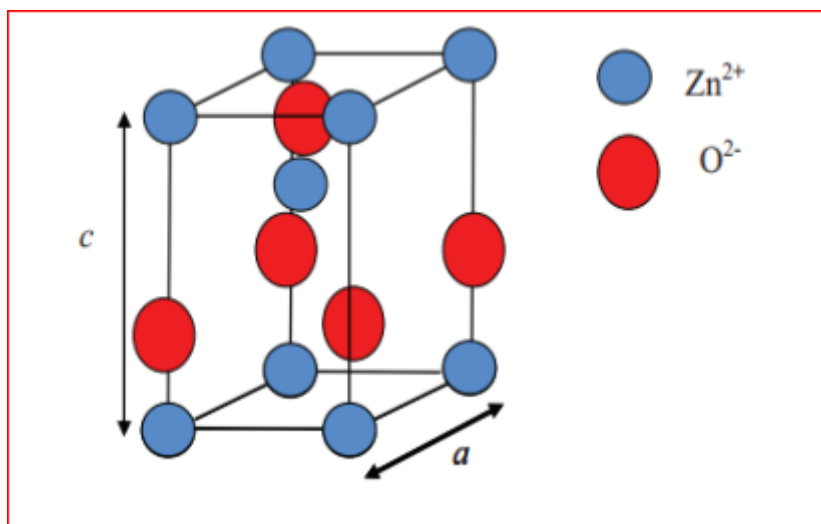


Figure I.4 : Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO [16].

I.5.2 Les Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90% [17]. L'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [18]. 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 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [19]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [17,20]

Les propriétés optiques de ZnO ont été expliquées sur la base des interactions entre porteurs de charges libres et les phonons, entre excitons et phonons et entre les différents excitons dans ZnO [21].

I.5.3 Les Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI, en plus est un semi conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [22]. Le gap d'énergie de à la température ambiante est de 3,3 eV. En général la conductivité dépend de la mobilité des porteurs de charges (μ), c'est-à-dire leur efficacité à assurer le courant électrique, et du nombre de ces porteurs disponibles pour participer au transport du courant, on parle donc de concentration de porteurs de charges. Il

est connu que la mobilité est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le cristal.

Afin d'améliorer sa conductivité électrique, il est possible de doper le ZnO avec d'autres éléments du tableau périodique. Ce dopage peut être de type n ou de type p.

I.6 Dopage de ZnO :

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO , s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées, par exemple pour les propriétés optoélectroniques Nous pouvons citer l'Aluminium (Al), et pour les propriétés magnétiques le Cobalt (Co). En général le ZnO sont aisément dopés n et très difficilement p. [23]

✚ Dopage de type n :

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3.3 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène Vo dans la matrice du ZnO . Il a été également suggéré que le dopage involontaire de ZnO est uniquement due à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité [24]

✚ Dopage de type p :

Le dopage p consiste à produire un déficit d'électrons ou un excès de trous. Les dopants accepteurs d'électrons pour le ZnO sont les éléments du groupe I, tel que Li, Na, K, Cu et Ag par substitution des sites de Zn, et les éléments du groupe V tel que N, P et As par substitution des sites de O. Le dopage p est beaucoup plus difficile à réaliser que le dopage n dans les semi-conducteurs à large gap y compris le ZnO [8].

Référence bibliographiques du chapitre I

- [1] D. Royer et E. Dieulesaint, Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [2] F. Ynineb, «*Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*», Mémoire de Magister en physique, université Mentouri-Constantine, (2010).
- [3] R. Azizi, «*L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray Ultrasonique*», Mémoire de Master, université de Biskra, (2013).
- [4] A. Marty, S. Andrieu, «*Croissance et structure des couches minces.*», Le Journal de Physique IV ,6(C7) (1996) C7-3.
- [5] A. Mosbah, «*Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc*», Thèse de Doctorat, université Mentouri Constantine, (2009).
- [6] N. Bouhssira, «*Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation*», université -Mentouri- Constantine (2005).
- [7] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films, (1983) 102-105.
- [8] N. Lehraki, «*Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique*», Thèse Doctorat, université Mohamed Khider- Biskra, (2021).
- [9] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, R.M. Mehra, «*Ynthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells*», *olar Energy Materials and Solar Cells*, 92(12) (2008) 1639-1645.
- [10] A. Taabouche, «*Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique* », Thèse de Doctorat, univ-Frères Mentouri – Constantine, (2015).
- [11] R. Sanjinés, «*Physique des Couches Minces* », (2011).
- [12] B. Monsieur Kharroubi, «*Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructures de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique*», Thèse de Doctorat, univ- Mohamed Boudiaf, (2014).
- [13] S. Chelouche, «*Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS* », Mémoire de Master, univ-Ferhat Abbas Sétif, (2012)
- [14] T. Bergerot, «*Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou a photovoltaïque*», Thèse de Doctorat, univ-Grenoble, (2006).

- [15] R. Ghomri, «*Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé*», Thèse de Doctorat, univ-Badji Mokhtar-Annaba, (2017).
- [16] T. Brouri, «*Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*», université Paris-Est, Français, (2011).
- [17] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, «*Structural and optical properties of sputtered ZnO films*», Thin Solid Films 348 (1999) 165-172 .
- [18] R. Boumessah, W. Ben Aissa, «*L'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc élaborées par spray*», Thèse de Master, université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [19] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, Phys. Rev. B: Condens. Matter 26 (1982) 3144-50.
- [20] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, «*Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures*», Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 1193-1202.
- [21] A. Toumiat, «*Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO*», Thèse de Doctorat, université Mentouri de Constantine, (2009).
- [22] Newman G, Phys. Status Solidi b 105 (1981) 605.
- [23] A. Mahroug, «*Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel - spin coating*», Thèse de Doctorat, univ-Mentouri Constantine, (2015).
- [24] M. Debbah, O. Saadallah, «*Effets De Dopage Et De Co-Dopage Par Le Fluor Et Le Magnésium Sur Les Propriétés Des Couches Minces De Zno Préparées Par Spray Pyrolyse*», Thèse de Doctorat, université M'sila, (2020).

Introduction :

Dans ce chapitre on va s'intéresser aux différentes techniques d'élaboration des couches minces, ou on distingue deux grandes catégories de méthodes : méthodes par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD), ainsi qu'aux techniques de caractérisations de films minces citons : Diffractions de rayons X, Spectroscopie UV-visible, Méthode des Quatre pointes,...etc.

II.1 Choix d'une technique de dépôt en couches minces :

La réalisation de couches minces de ZnO nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères [1]:

- ✓ La nature du matériau à déposer.
- ✓ La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- ✓ Les contraintes imposées par le substrat.
- ✓ La stœchiométrie désirée.
- ✓ La qualité cristalline de la densité des couches.
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ✓ la reproductibilité et le coût de réalisation

II.2 Technique de la déposition des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt Figure

(II ,1).

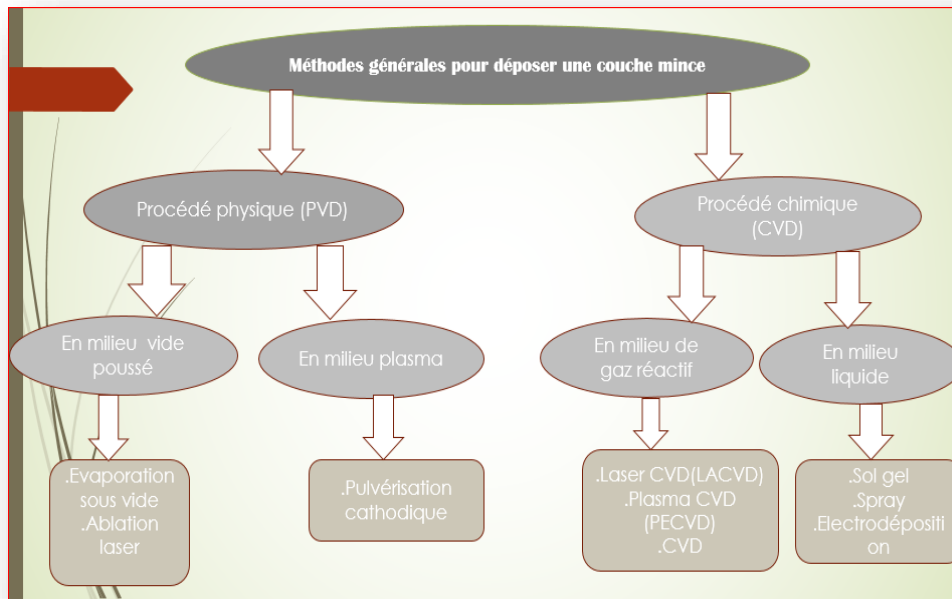


Figure II.1 : Présentation des principaux procédés de couches minces. [2]

II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur PVD :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [3]:

- ✓ La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ✓ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ✓ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [4].

II .2.2 Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

II.2.2.1 En milieu gaz réactif :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (figure II.2).

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de

gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réaction chimique, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [4].

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont (Laser CVD (LACVD), Plasma CVD (PECVD), CVD)

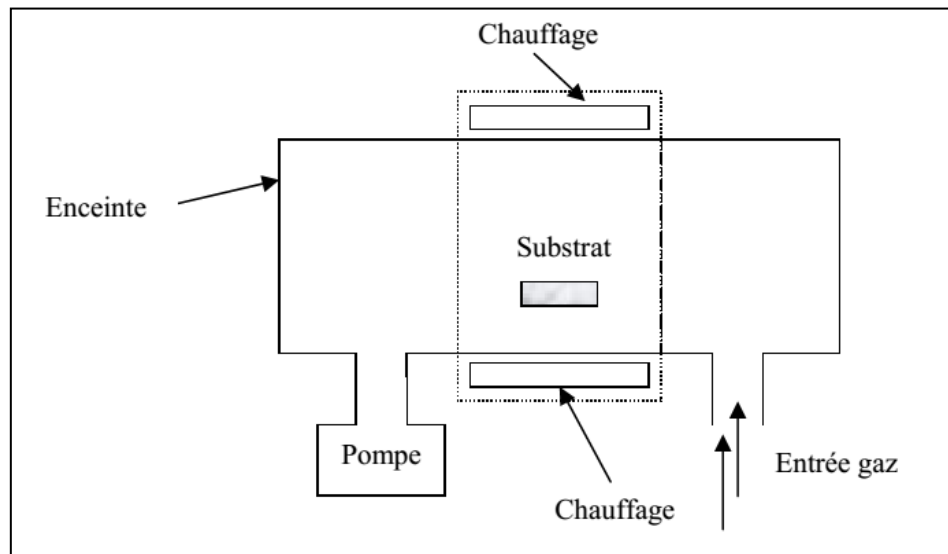


Figure II.2 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

II.2.2.2 En milieu liquide:

II.2.2.2.a Sol gel :

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des verres, des poudres, des fibres et des films minces [5], Il consiste en premier lieu dans le développement d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution [6]; Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière, sèche amorphe par évacuation des solvants (sur alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique. Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes:

- Le spin-coating ou centrifugation, consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette Figure (II. 3). Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et de la durée de dépôt [7]

- Le dip-coating ou trempée, à consiste moins, utilisé le substrat dans la solution à déposer et à retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt Figure (II.4). Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation [7]

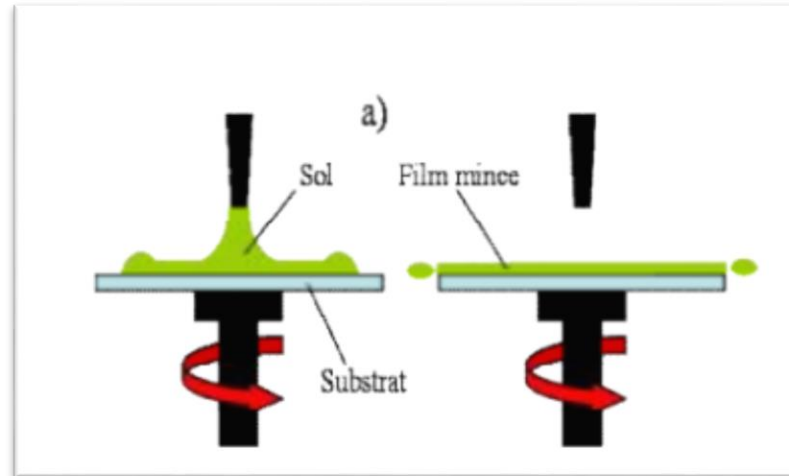


Figure II. 3: Schéma présentant le principe de sol-gel pour la préparation de films minces de centrifugation (spin-coating) [8]

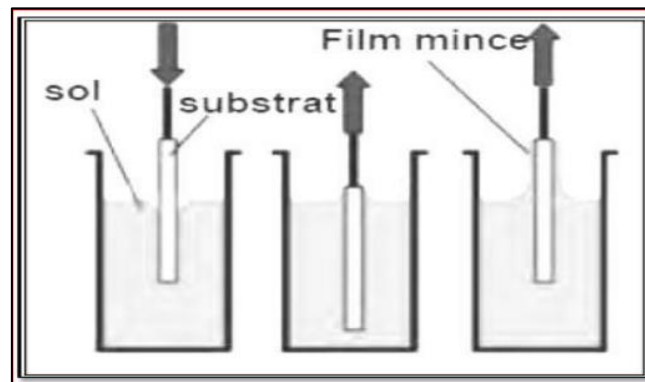


Figure II.4: Schéma présentant le principe de sol-gel pour la préparation de films minces du trempage (dip-coating) [8]

II.2.2.2.b Electro déposition :

L'électrodéposition est une méthode électrochimique, ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivants des modèles et techniques bien adaptés, cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électro-déposer Figure (II.5).Le dépôt est réalisé sur un substrat (cathode) conducteur à partir d'un bain d'électrolyse contenant les éléments

constituants le dépôt sous formes de sels. Le principe de formation du dépôt est que les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées [8].

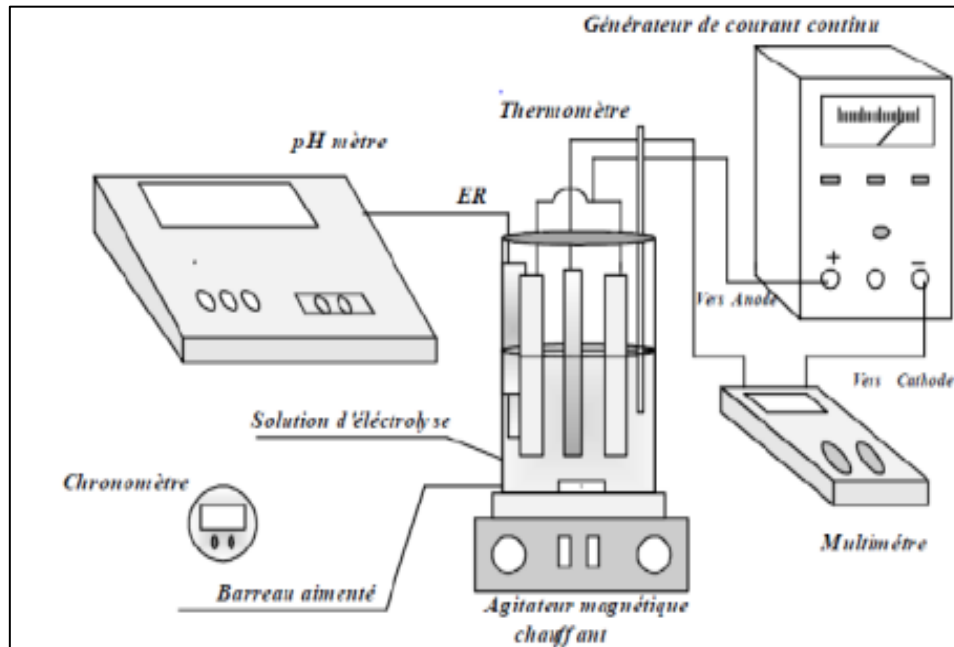


Figure II.5 : Schéma de méthode électrodéposition [9].

II.2.2.2.c Technique spray pyrolyse :

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. "Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"Pyrolyse" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés Figure (II.6).

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- ✓ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.

- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ✓ Elle est industrialisable.

On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.

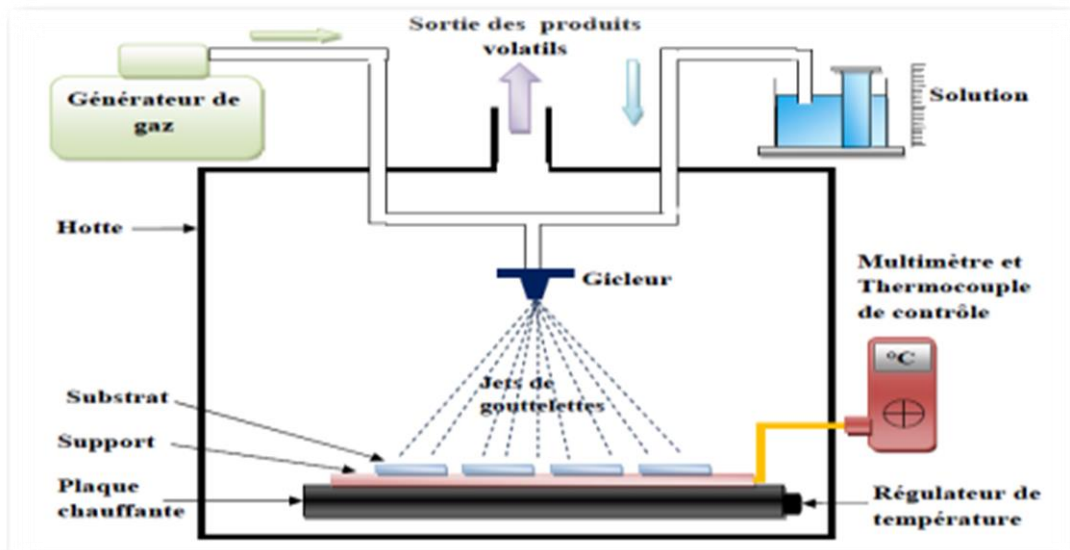


Figure II.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [10].

Un atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribue dans l'air. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [11], ultrasonique [12], électrostatique [13],... etc.

✚ Spray pyrolyse ultrasonique (SPU):

Technique d'un spray ultrasonique : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques [14]. 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 [15].

✚ Spray pyrolyse 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 [16]. 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. Sous l'effet de la force électrique les espèces pulvérisées attirées par le substrat chauffé et sont reliées à la masse [17].

✚ Spray pyrolyse pneumatique SP :

Technique d'un spray pneumatiques : la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes. Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important [18,19]. 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 obtenues par le processus ultrasonique. [20]

▪ Montage expérimental

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire d'électrodéposition de l'université de Biskra, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pneumatique » [21]. Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels

nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point dans un premier temps est montré sur la Figure (I.7).

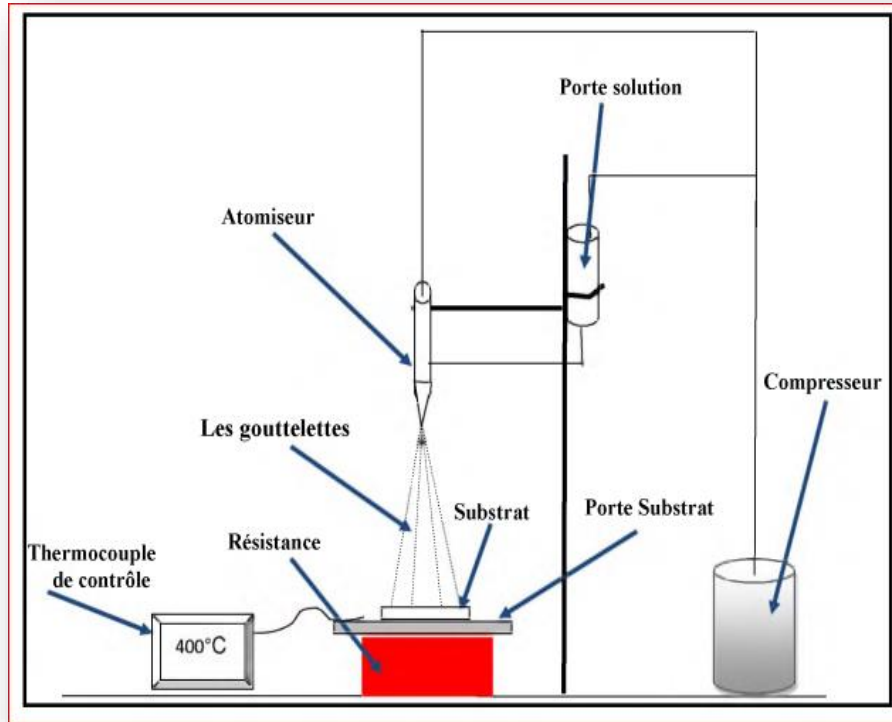


Figure II .7: Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique. [22]

▪ **Cette méthode présente de nombreux avantages:**

- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- ✓ Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.

On peut effectuer par cette méthode des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats [23].

II.2.2.3 Les Avantages et les inconvénients du spray pyrolyse :

En comparaison avec d'autres méthodes de dépôt des couches minces, spray pyrolyse présente de nombreux avantages, notamment : chambre de réaction ouverte, un

accès facile à observer le processus de dépôt et d'ajustement au cours de l'expérience. Spray pyrolyse est d'un grand intérêt pratique dans le traitement des films denses et poreux, en optimisant les variables de dépôt tels que: température de dépôt, la nature de substrat, la composition de précurseur et de la concentration, la composition du solvant, le taux d'écoulement de la solution, le taux de flux de gaz, etc. Les films peuvent également être obtenus sur de grandes surfaces à des températures ~ 500 ° C [24].

L'un des avantages majeurs de spray pyrolyse est la possibilité de produire des particules à plusieurs composantes avec stœchiométrie exacte souhaitable dans le produit final. En fonction de la température du substrat, de type précurseur et de la distance de bec – substrat, les gouttelettes peuvent s'évaporer ou de se décomposer complètement avant d'atteindre le substrat, ce qui entraîne un processus semblable à la technique CVD. Malgré les nombreux avantages de cette méthode, les atomiseurs ultrasoniques ont encore quelques inconvénients cités comme suivants [24] :

- Sans flexibilité, chaque atomiseur fabriqué ne fonctionne efficacement qu'à une fréquence fixe.
- La fonction du transducteur piézoélectrique est limitée par la température d'opération maximale. Où, la propriété piézoélectrique du matériau disparaît à cette température.
- Le rendement est limité par la superficie de la surface vibratoire. Parce que le transducteur à haute fréquence est minuscule, les atomiseurs ultrasoniques industriels ne peuvent pas fonctionner avec les transducteurs à haute fréquence.

Bien que les transducteurs piézoélectriques puissent fonctionner dans la gamme large de la fréquence (de 30 kHz à 5 MHz), ils ne peuvent pas fonctionner aux basses fréquences pour obtenir un rendement élevé, car l'amplitude vibratoire est insuffisante pour former des gouttelettes [24].

II.3 Méthode de Caractérisation

II.3.1 Caractérisation structural par DRX

II.3.1.1 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.8), 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 .

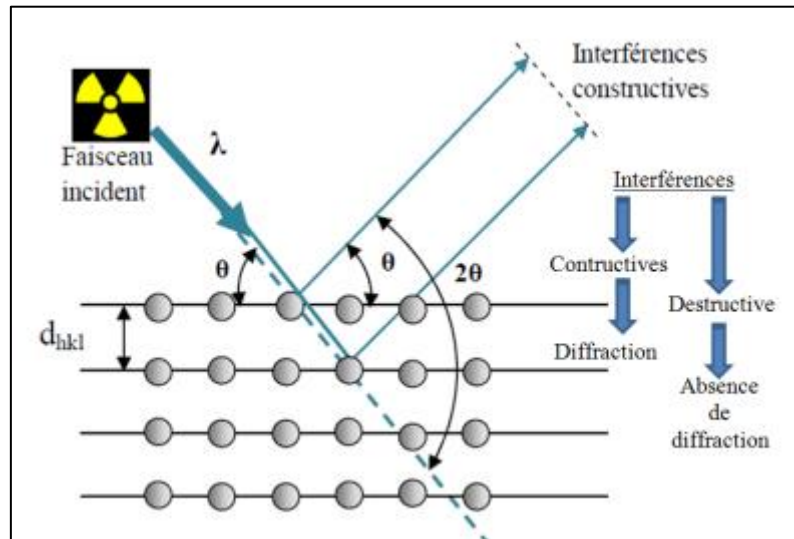


Figure II .8: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [25].

La distance interarticulaire, $d(hkl)$ caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur 2θ (angle de diffraction) par la loi de Bragg [26] :

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

Avec :

n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

hkl : Indices de Miller.

II.3.1.2 Les paramètres de la maille:

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle θ de diffraction

correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire d_{hkl} . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau (a et c) de ZnO ont été calculées selon l'équation (II.2) [27]:

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

Avec:

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

a, c : Paramètre cristallin.

hkl: Indices de Miller.

On s'intéresse à deux paramètres sont comme suivant :

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

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

Où, λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda=0.15406\text{nm}$) et θ à l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement [24].

Le volume de la maille élémentaire de Wurtzite est donné par la relation suivante :

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \dots\dots\dots (II.5)$$

II.3.1.3 Détermination de la taille des cristallites :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer Figure (II .9) [28]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots\dots\dots (II.6)$$

Où :

D : La taille des cristallites en (nm).

λ : La longueur d'onde des rayons X ($\lambda=0.15406\text{nm}$)

β : La largeur à mi-hauteur du pic calcule en radians (FWHM : full width at half maximum),

θ : L'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians.

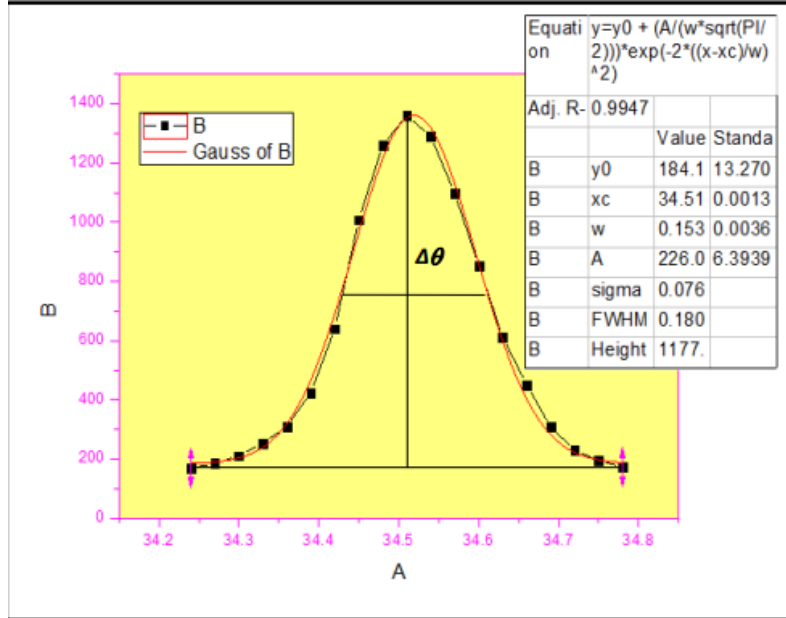


Figure II .9 : Mesure de la largeur à mi hauteur

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (II.7)$$

II.3.1.4 Mesure des contraintes des couches :

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 [29,30]:

$$\epsilon \% = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \times 100 \dots \dots \dots (II.8)$$

Où : film est la constante de maille de la couche élaborée et c0 est la constante de maille de la couche sans contrainte (c0= 0,5206 nm [31]).

La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de couche est exprimée comme :

$$\sigma \text{ (GPa)} = -233 \times \varepsilon \dots\dots\dots \text{ (II.9)}$$

II.3.1.5 Taux de croissance (TC)

L'épaisseur (e) des couches minces d'ZnO est calculée selon la méthode de différence de la masse utilisée par Yahmadi et al [32] :

$$e = \frac{m}{\rho.S} \dots\dots\dots \text{ (II.10)}$$

m est la masse du film (exprimée en gramme), ρ est la densité de l'ZnO ($\rho = 5.61 \text{ g / cm}^3$) et S (cm²) est la surface du substrat en verre.

II.3.2 Caractérisation optique :

II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible :

Le spectrophotomètre UV-Vis est relié à un microordinateur pour enregistrer les spectres qui permet de traiter les données par un logiciel. Le principe de mesure dans le spectrophotomètre UV-visible double faisceaux consiste en deux étapes principales Figure (II.10):

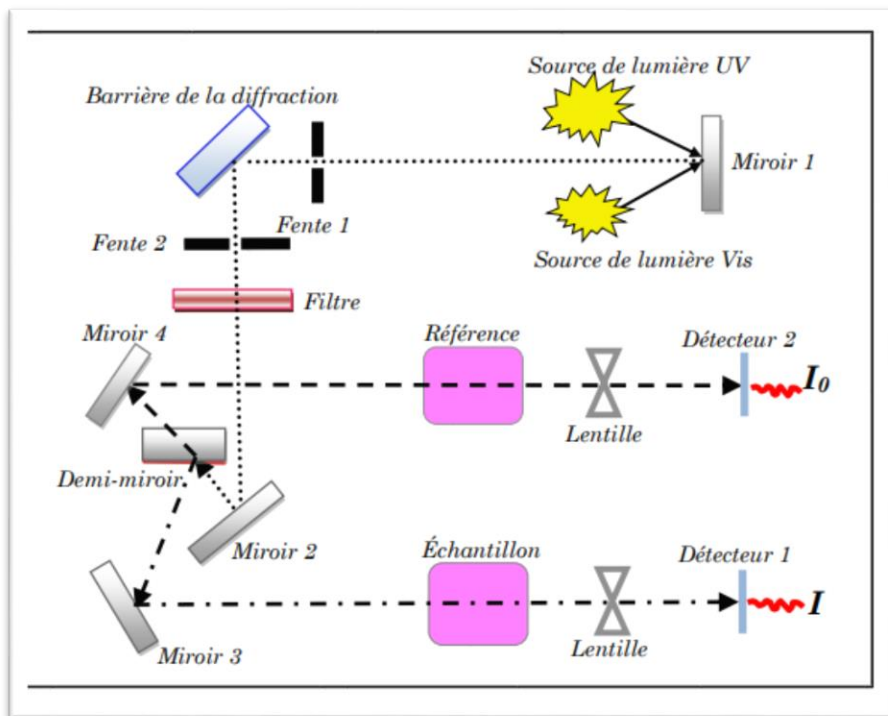


Figure II.10 : Représentation schématique du spectrophotomètre [33]

- placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qui est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces [31].

II.3.2.2 Les spectres de transmittance :

La transmission des couches minces ZnO a été déterminée au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde de 300 à 800 nm. L'exploitation de ces spectres permet d'estimer l'épaisseur du film (à partir des franges d'interférences), la limite d'absorption et déterminer la bande interdite. Dans la figure II-11, nous avons rapporté un aspect typique d'un spectre de transmittance d'un film ZnO :

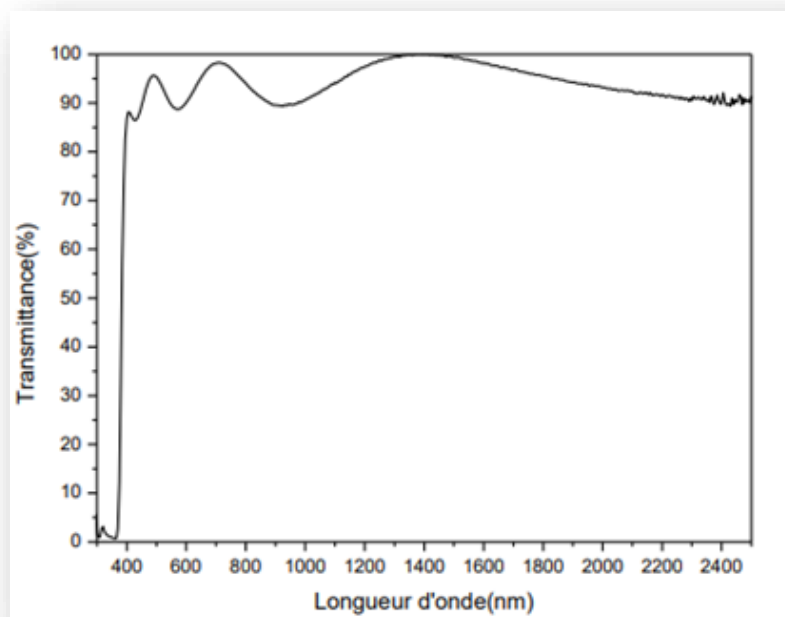


Figure II.11 : Spectre de transmittance de ZnO non dopé en fonction de la longueur d'onde

II.3.2.3 Mesure du gap optique par la méthode de dérivée:

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 la première dérivée des spectres de transmittance [34].

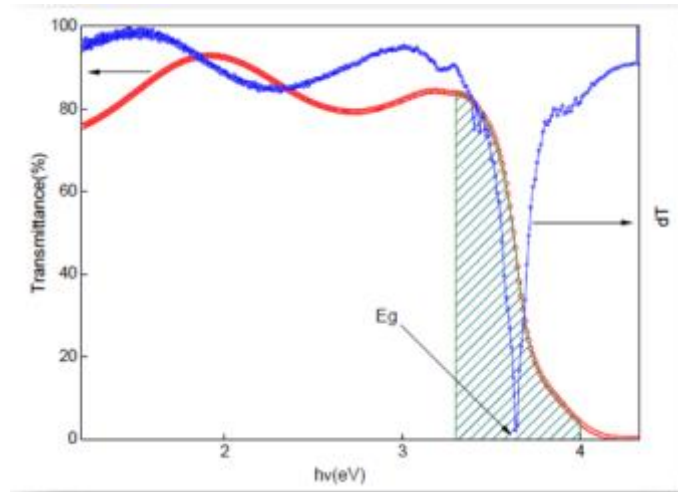


Figure II.12 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [34]

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.

II.3.2.4 Mesure de l'énergie d'Urbach :

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach (E_{00}). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [35].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.11)$$

En traçant $(\ln(\alpha))$ en fonction de (hv) , on peut déterminer la valeur de (E_{00}) comme il est indiqué sur la figure suivante :

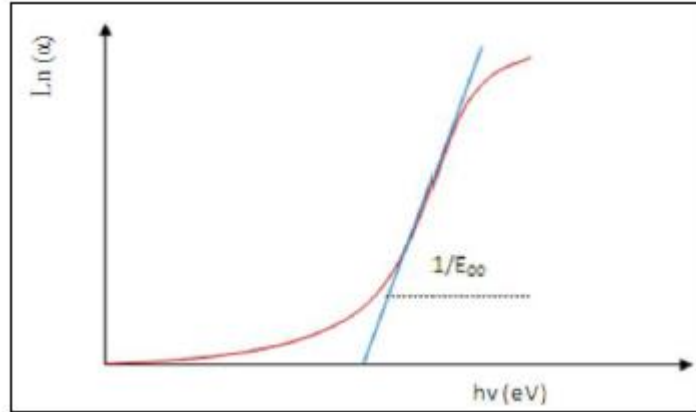


Figure II.13 : Détermination du désordre

II.3.3 Caractérisation électrique par la méthode quatre pointes:

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes (figure II.14). Cette méthode est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction Cette technique utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée R_s très rapidement couplées à une mesure d'épaisseur pour déterminer la résistivité (ρ) des films et /ou d'un semi conducteur massif. Ces derniers sont donnés par les relations suivant [36] :

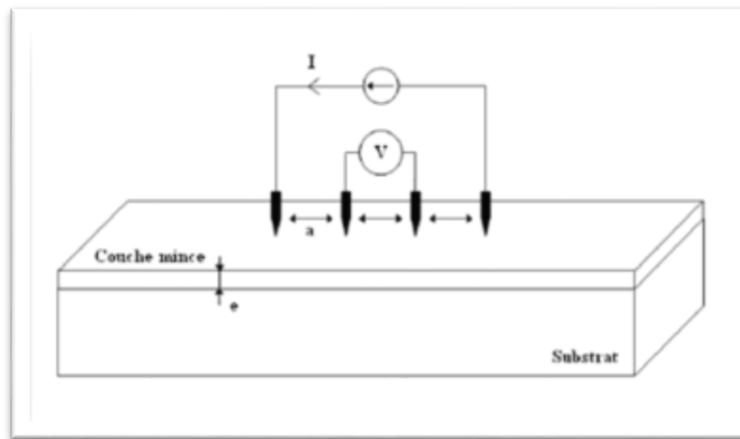


Figure II.14 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [35].

$$\rho = R_s \cdot e \dots\dots\dots (II.12)$$

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \dots\dots\dots (II.13)$$

$$R_s = 4.53 V / I \dots\dots\dots (II.14)$$

Avec :

V : représentant la tension mesurée (v) ;

I : le courant imposé (A) et l'épaisseur e des films (cm) ;

R_s : Résistance carrée exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}$;

ρ : Résistivité exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}$;

e : Épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

II.3.4 Condition d'optimisation des couches minces :

La transmittance optique et la conductivité électrique sont des paramètres importants par lesquels nous évaluons la qualité des oxydes conducteurs transparents [32]. Ces deux paramètres sont inversement proportionnels l'un à l'autre. La relation qui relie les propriétés des films TCO par la figure de forme (FOM) est présentée par l'équation suivante [37]:

$$FOM = -\frac{T^{10}}{R_s} \dots\dots\dots (II.15)$$

Avec:

R_s : La résistance carrée ;

T : La transmittance moyenne

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] K. Ellmer, « *Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties* », J. Phys. D: Appl. Phys, 33(4) (2000) R17.
- [2] G.Huertas,« *Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium* », Thèse de Doctorat, université Sciences et Technologies-Bordeaux I, Français,(2006).
- [3] R. Boumessah, W. Ben Aissa, « *l'effet du taux de cobalt sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc élaborées par spray* », Mémoire de Master, université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [4] G. Jérôme, « *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïques* », Thèse de Doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, paris, (2009).
- [5] K. Daoudi, « *Élaboration et caractérisation de films hachés d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenu par voie sol-gel* », Thèse de Doctorat, Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, université Claude Bernard-Lyon I, Français,(2003).
- [6] D. Allouane , « *Élaboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique destinées à des applications optoélectroniques* »,Thème Magister, université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, (2010).
- [7] J. Guilan, « *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions* », Thèse de Doctorat, université Joseph-Fourier-Grenoble I,(2005).
- [8] S. Boukrouh, « *Synthèse et caractérisation de films minces de dioxyde de titane TiO₂, préparés par pulvérisation réactive DC magnétron, destines a la photocatalyse* », Thèse de Doctorat, université de Mentouri- Constantine, (2009).
- [9] B. Monsieur Kharroubi, « *Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructures de ZnO préparées* »

par spray pyrolyse ultrasonique», Thèse de Doctorat, université Mohamed Boudiaf, (2014).

[10] G. Godillot, «*Electrodes pour super condensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs*», Thèse de Doctorat, université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2012).

[11] G. korotcenkov, D.H. Sing, «*(Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: doping influence on thermal stability of the film structure* », Materials Chemistry and Physics, 113 (2009) 756–763.

[12] B.J. Lokhande, M.D. Uplane, «*Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films*», Applied Surface Science, 167 (2000) 243- 246.

[13] S. Roy, S. Basu, «*improved zinc oxide film for gas sensor applications* », Materials Science Centre, 25(2002) 513–515.

[14] P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes¹, C. Lao¹ and Z. L. Wang, «*Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices* »,309(2005)1700-1704.

[15] S. Haffas, M. Berak , «*Caractérisation des couches minces Co₃O₄ :Cu élaborée par la technique spray pneumatique* », Mémoire de Master, universitaire Biskra, (2020).

[16] H. J. Mathieu, E. Bergmann et R. Gras, «*Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*», ISBN 2-88074-454-7, édition(2003).

[17] S. Boulmelh, «*Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse* », Mémoire Magister, université de Frères Mentouri Constantine, (2015).

[18] C.J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen and D.C. Martin, «*Processing and micro structural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films*», Solid State Ionics Polymer, 40 (1999) 7397-7407.

[19] A. Derbali , «*L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)* », Thèse de Doctorat, université Mohamed Khider-Biskra,(2011).

[20] S. Abed, «*Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse* », Mémoire de Magister, université Mentouri- Constantine, (2017).

- [21] L. Herissi, «*Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt* », Mémoire de Magistère, université d'Oum El-Bouaghi, (2008).
- [22] C. Matte, «*Lubrification des couches minces de carbone adamantin non hydrogéné: Supra glissement avec les alcools*», Thèse de Doctorat, Ecully, Ecole centrale de Lyon., (2008).
- [23] M.T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, «*In situ infrared spectroscopy of hafnium oxide growth on hydrogen-terminated silicon surfaces by atomic layer deposition* », Applied Physics Letters,87(2005) 133103
- [24] N. Guesmia, «*L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de Co₃O₄ élaborées par spray pneumatique*», Mémoire de Master, univ-Med Khider – Biskra, (2017).
- [25] N. Lehraki , «*Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique*», Thèse Doctorat, université Mohamed Khider- Biskra,(2021).
- [26] A .Moustaghfir, «*Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc- Application à la phot protection du polycarbonate*», Thèse de Doctorat, université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II,(2004).
- [27] A. Taabouche, «*Etude structurale et optique de films de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique*», Thèse de Doctorat, université Constantine 1,(2015).
- [28] N. Kouidri, «*Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique*», Thèse de Doctorat, université de Biskra, (2019).
- [29] L. Baghriche, «*Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique*», Thèse de Doctorat, université Constantine 1,(2015).
- [30] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen and X. Wang, «*Surface characterization of Transparent conductive oxide Al-doped ZnO films*», Journal of Crystal Growth 220.3 (2000) 254-262.
- [31] L. Nadia, A. Attaf, S.M. Aida, N. Attaf, M. Othmane and F. Bouaichi, «*Effect of*

different Zinc precursors in Structural and Optical properties of ZnO thin films», arXiv preprint arXiv ,2003(2020) 08487.

[32] S.Y. Chu, W. Walter and J.T. Liaw, « *Influence of post deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering* », Journal of the European Ceramic Society ,23 (2003) 1593-1598.

[33] N. Hamani , « *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique* », Thèse de Doctorat, université de Biskra, (2021).

[34] Y.Benkhetta, « *L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique* », Mémoire Master, université Med Khider Biskra,(2013).

[35] Y. Bouznit , A. Henni, « *Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation*», Materials Chemistry and Physics, 233 (2019) 242-248.

[36] F .Urbach, « *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*», Physical Review, 9 (5) (1953) 1324.

[37] A. Allag, « *Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray*», Thèse Doctorat, université Med Khider Biskra, (2018).

[38] V. Senthilkumar, P. Vickraman, « *Annealing temperature dependent on structural, optical and electrical properties of indium oxide thin films deposited by electron beam evaporation method* », Current Applied Physics ,10(3) (2010) 880-885.

Introduction

Les résultats obtenus de ce travail sont présentés dans ce chapitre. Ils consistent à l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopée à l'aluminium (Al) et qui subit des recuits de 450 °C pendant différents temps de recuits (1h, 3h et 5h).

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques tel que la diffraction des rayons x et la spectroscopie UV-Visible.

III.1 Elaboration des couches minces de ZnO : Al (AZO)

III.1.1 Procédure expérimentale:

III.1.1.1 Montage utilisé :

Le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail est illustre par la figure III.1.



Figure III.1 : Montage du technique spray pneumatique

Les éléments du montage dans le processus de déposition:

1. Un compresseur
2. Plaque chauffante.
3. Porte substrat.
4. Régulateur de température.
5. Un atomiseur.
6. Thermocouple

III.1.1.2 Préparation des solutions :

Afin de déposer nos couches minces de ZnO: Al, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4 \cdot Zn \cdot H_2O$) comme une source de base, dissoute dans l'eau distillée avec une concentration molaire égale à 0,15M. Et comme une source du dopant d'aluminium, le chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) est dissous dans le même solvant (l'eau distillée). L'ensemble est agité pendant 20 min puis l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) est nécessaire pour assurer le maximum de dissolution.

III.1.1.3 Choix du substrat de dépôt :

Le choix de substrat est important comme étape de l'élaboration, De ce fait les substrats utilisés sont des lames de verre à surface rectangulaire de certaines dimensions, découpées au stylet diamanté comme le présente la figure III-2, ou le choix de ces verre est dû à :

- ❖ Bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec la couche de ZnO [1], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.
- ❖ En plus de sa transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le visible .Les raisons économiques ne sont pas négligées [2].

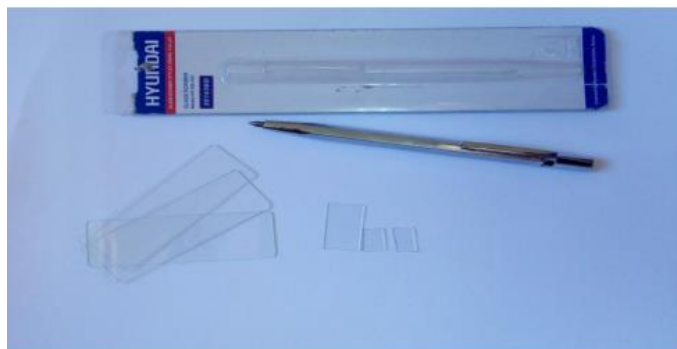


Figure III.2 : les substrats des verres

III.1.1.4 Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat et par conséquent le nettoyage des substrats est indispensable. Donc pour l'effectuer, il nécessite un endroit propre vue que cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- L'eau savonneuse

- Un nouveau rinçage à l'eau distillé
- Nettoyage à Acétone pendant 5 min
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min
- Nettoyage avec l'éthanol pendant 10 min au moins.
- Un séchage à l'air chaud

III.1.1.5 Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces sont représentées dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1: Récapitulation des conditions de travail expérimental.

La source de base	Dopant	Molarité (mol/l)	Température de substrat (°C)	Temps de dépôt (min)	Distance Bec-substrat (cm)	Temps de recuit (tr) (min)	Température de recuit (°C)
Acétate de Zinc (C ₄ H ₆ O ₄ Zn . H ₂ O)	Chlorure d'aluminium hexahydraté (AlCl ₃ .6H ₂ O) 1%	0.15	350°	2min	17cm	60 180 300	450°

III.1.1.6 Déposition des couches minces :

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

- ❖ On place d'abord la solution dans la seringue, et cette dernière est placée sur la pousse-sérique
- ❖ Puis, on place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.
- ❖ Afin d'éviter le choc thermique des substrats, le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôts (350°C).
- ❖ De très fines gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, les dissolvants évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant le dépôt.

- ❖ A la fin du processus de dépôt effectué dans un temps fixe (2 min), on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin de prévenir le risque de casser les verres.

La procédure de dépôt de couche mince est illustrée dans le schéma suivant :

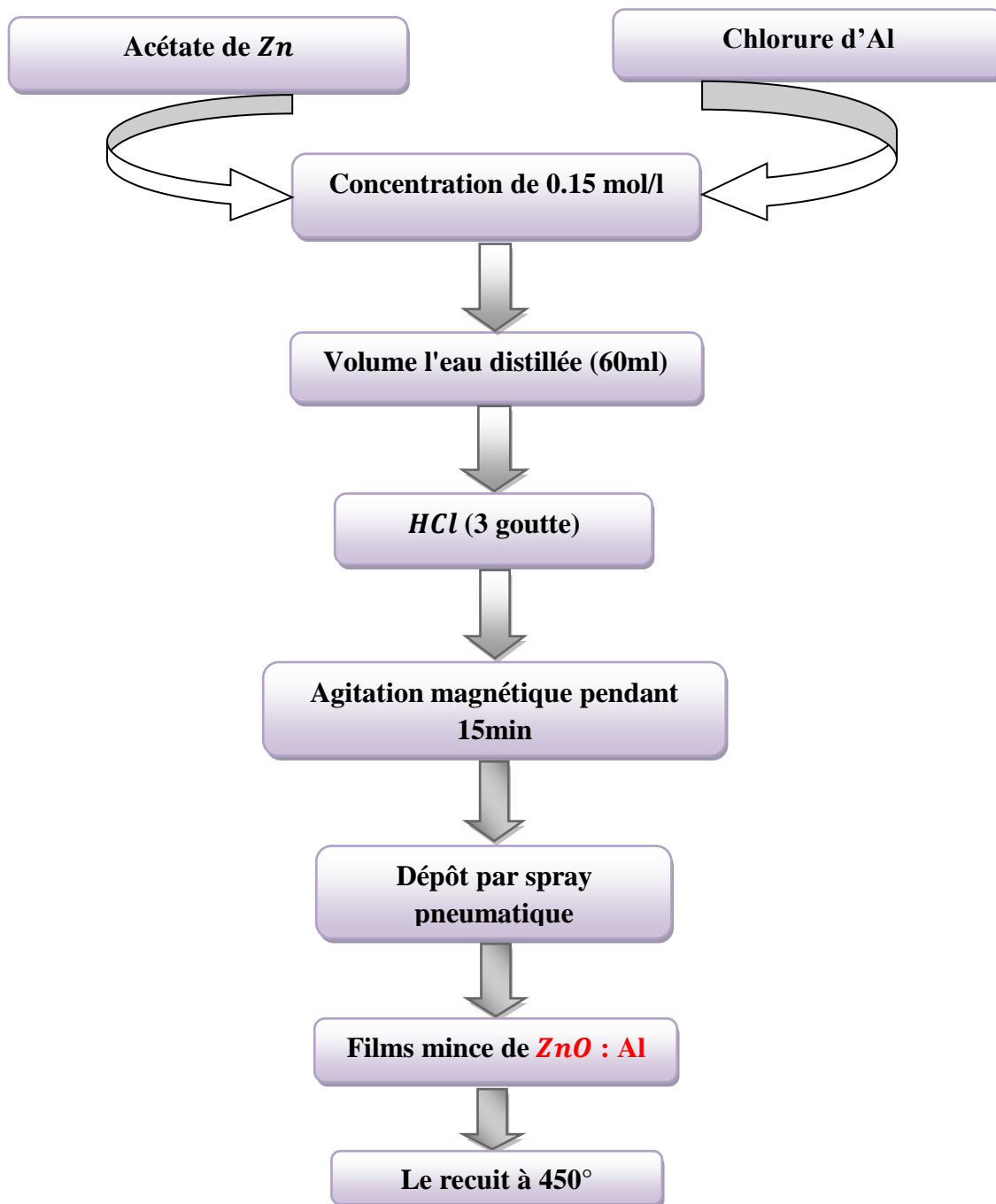


Figure.III.3: Représente les étapes de déposition des couches minces de $ZnO:Al$ (AZO).

III.1.2 Recuit des échantillons :

Le recuit est un processus de traitement thermique consistant en un chauffage d'un produit à une température bien définie pendant quelque temps, suivi d'un refroidissement

lent. Il y a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Dans notre étude, les films ont été traités à température fixée (450°C) et à différents temps de recuit (1 heure, 3 heures et 5 heures). Le recuit a été réalisé sous air dans un four programmable (Figure III.4).



Figure III .4 Four de recuit

III.3 Résultats et discussions:

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces réalisées sont :

- ❖ La diffraction des rayons X(DRX) : pour étudier les propriétés structurales (la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des cristallites, ainsi que les paramètres de maille...).
- ❖ Le spectrophotomètre UV-Visible : pour étudier les propriétés optiques (le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique, l'énergie d'Urbach).
- ❖ La technique à quatre pointes : pour étudier les propriétés électriques (la conductivité électrique).

III.3.1. Epaisseur :

La figure III.5 présente l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du temps de recuit.

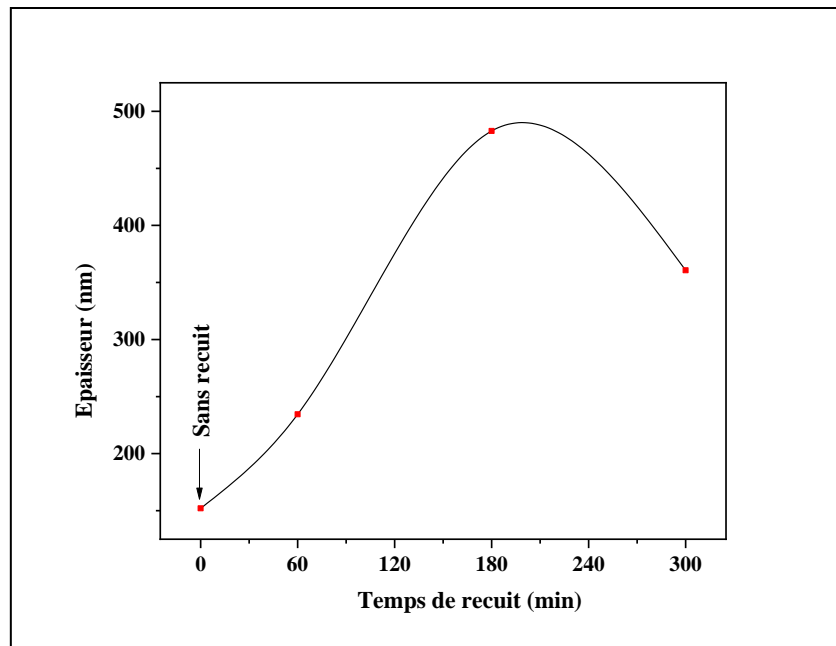


Figure III.5: La variation de l'épaisseur en fonction du temps de recuit

D'après la figure III.5, on remarque que l'épaisseur augmente avec l'augmentation du temps de recuit jusqu'à 482.76 nm puis diminue légèrement. Il est clair que le temps de recuit affecte le mécanisme de croissance [3]. La diminution peut s'expliquer par la perte de matière lors du recuit [4].

III.3.2. Caractérisations structurales :

Nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre (mentionnée précédente). Les résultats obtenus pour nos couches à l'aide de ce dernier sont illustrés dans la Figure III.6 :

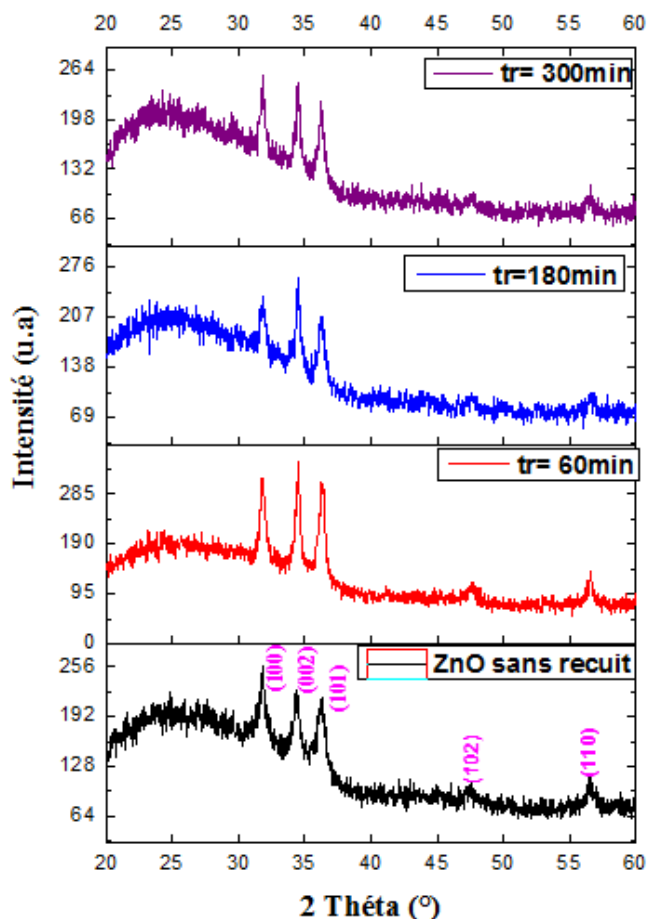


Figure III.6: Spectres de diffraction de RX des films de ZnO dopés à Al

36-1451		Wavelength= 1.5405981				
ZnO	Zn	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
		56.603	32	1	1	0
Rad.: CuK α	λ : 1.540598	62.864	29	1	0	3
	Filter: Graph Mono	66.380	4	2	0	0
	d-sp: Diff.	67.963	23	1	1	2
Cut off: 17.7	Int. Diffract.	69.100	11	2	0	1
	I/leor.:	72.562	2	0	0	4
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		76.955	4	2	0	2
		81.370	1	1	0	4
Sys: Hexagonal	S.G.: P6 3 mc (186)	89.607	7	2	0	3
a: 3.24982(9)	b: c: 5.20661(15) Å	92.784	3	2	1	0
c: 1.6021		95.304	6	2	1	1
Ref: Ibid.		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
su: η sp: 2.013	ϵ p: 2.029	116.279	8	2	1	3
	Sign: + 2V:	121.572	4	3	0	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504		125.186	1	0	0	6
		133.932	3	2	0	5
		136.520	1	1	0	6
		138.513	2	2	1	4
		142.918	3	2	2	0
Color: Colorless						
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). $\omega(100) = 0.01$. 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.						
© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 1.30						

Figure III.7: Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO

La figure III.6 montre les spectres XRD des échantillons AZO à différents temps de recuit. Les pics de diffraction ont été observés à $2\theta = 31,79^\circ, 34,49^\circ, 36,31^\circ, 47,67^\circ, 56,61^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102) et (110).

L'intensité des pics de diffraction varie clairement avec la variation du temps de recuit. Les pics (100), (002) et (101) restent les plus intenses pour les couches avant et après le recuit. En comparant nos spectres avec la fiche JCPDS (N^o, 36-1451), on peut déduire que nos films minces sont poly-cristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite.

Dans le tableau III.2, on observe quelques différences entre les résultats expérimentaux et les données de la fiche JSPDS d'oxyde de zinc dans les valeurs de distance (d), les valeurs des paramètres de maille et les positions des pics.

Tableau (III.2): Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux

Échantillons	Sans recuit				Temps de recuit (60 min)				Temps de recuit (180 min)				Temps de recuit (300 min)				
	2θ (°)	31,772	34,381	36,173	56,551	31,793	34,493	36,313	47,671	56,609	31,725	34,403	36,247	56,695	31,801	34,489	36,252
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(100)	(002)	(101)	(102)	(100)	(002)	(101)	(102)
d_{hkl}	2,816	2,61	2,483	1,627	2,815	2,6	2,474	1,909	1,626	2,821	2,607	2,478	2,624	2,814	2,604	2,479	1,623
FWHM ou β (°)	0,3149	0,3149	0,551	0,472	0,236	0,197	0,315	0,621	0,236	0,472	0,315	0,472	0,472	0,135	0,236	0,135	0,945
Taille de cristallite D (nm)	26,229	26,407	15,167	19,111	35,000	42,224	26,541	13,983	38,233	17,497	26,408	17,707	19,124	61,187	35,246	26,536	9,5527
D_{moy} (nm)	21,72909				31,19689				20,18311				33,13099				
a (nm)	0,3249496				0,3247405				0,3254186				0,3246609				
c (nm)	0,5212660				0,5196246				0,5209427				0,5196830				
dislocation δ (nm⁻²)	0,0021179				0,0010274				0,0024548				0,0009110				
contrainte bi-axiale ε (%)	0,127938				-0,187349				0,065842				-0,176125				
Contrainte σ (GPa)	-29,80959				43,652439				-15,341186				41,037144				

III.3.2.a. Paramètres de maille a et c :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, nous s'intéressons à deux paramètres a et c comme précédemment expliquer dans le chapitre II

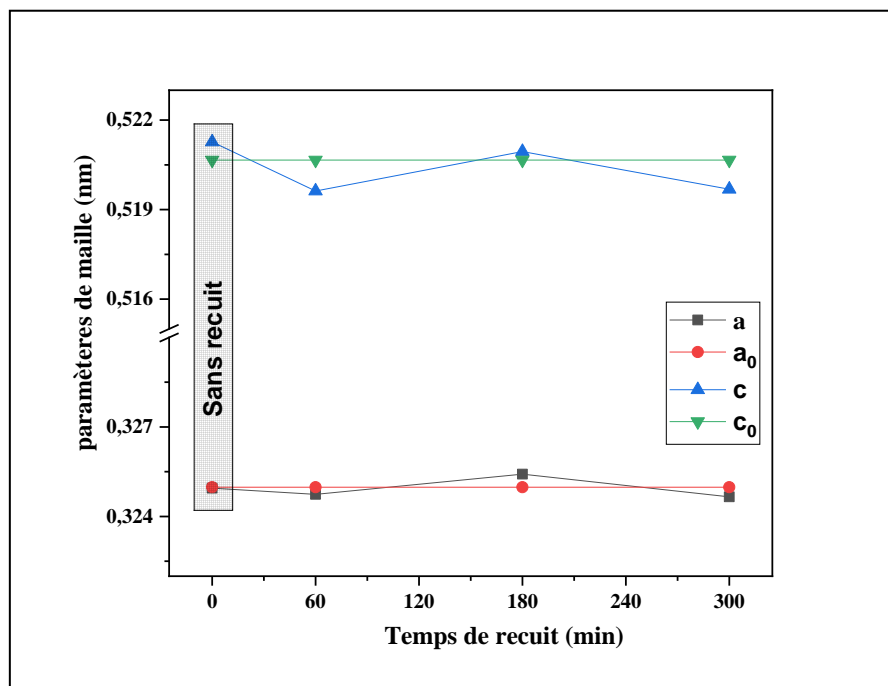


Figure III.8 : La variation des paramètres de maille a et c en fonction du temps de recuit pour AZO

La figure III.8 présente la variation des paramètres de maille a et c en fonction du temps de recuit. En comparant les paramètres de maille calculés de ZnO (a et c) avec les paramètres de maille standard (à partir le JCPDS: $a_0 = 0.3249$ nm et $c_0 = 0.5206$ nm) [5]. Les valeurs de c sont inférieures/ou supérieures à c_0 , en fonction du temps de recuit. Ceci montre que les couches soumises à des contraintes de compression/ou traction, respectivement, selon l'axe c en raison de la variation du temps de recuit. Cette contrainte de survient habituellement en cas de défauts et de déformations dans la maille [6]. Alors que les valeurs a sont approximativement égales aux valeurs a_0 .

III.3.2.b. Les contraintes bi-axiales :

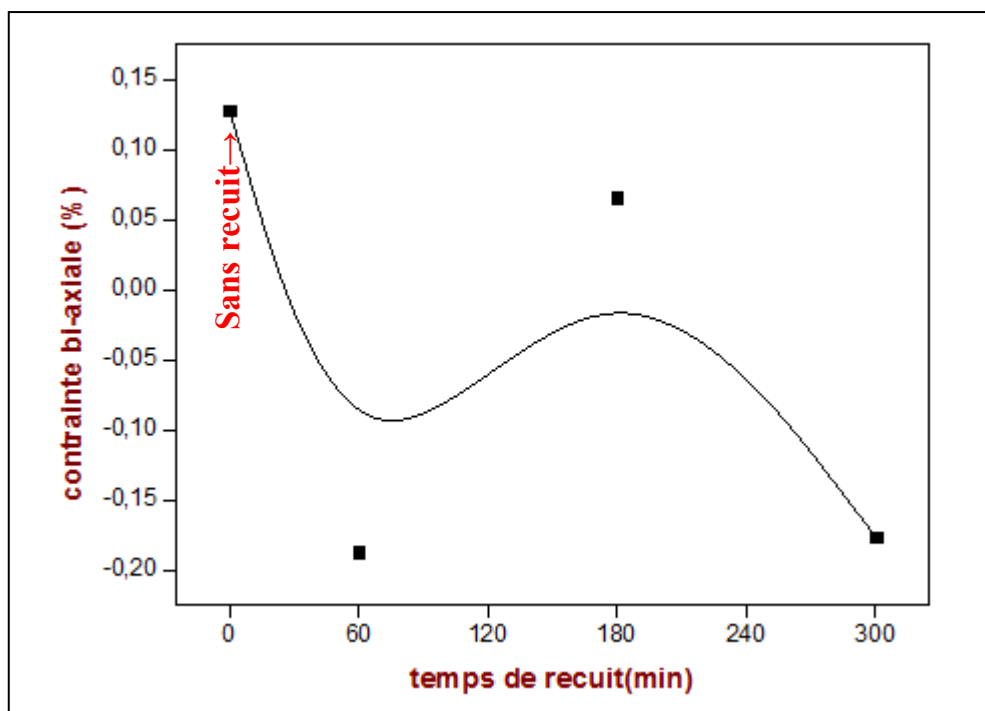


Figure III.9: la variation de la contrainte bi-axiale avant et après de recuit.

Sur la figure (III.9) nous avons rapporté l'évolution de la contrainte bi-axiales en fonction du temps de recuit. Nous pouvons alors remarquer que les valeurs de la contrainte bi-axiale ε des films déposés présentent un signe négatif (donc σ positif), indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de compression suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c), tandis que les valeurs positives de ε (σ négatif) indiquent que les films subissent la contrainte de traction (selon l'axe c) [7].

III.3.2.c. Détermination de la taille de cristallites et Dislocations :

La figure III.10 présente la variation de la taille de cristallites et la densité des dislocations (δ) avec le temps de recuit.

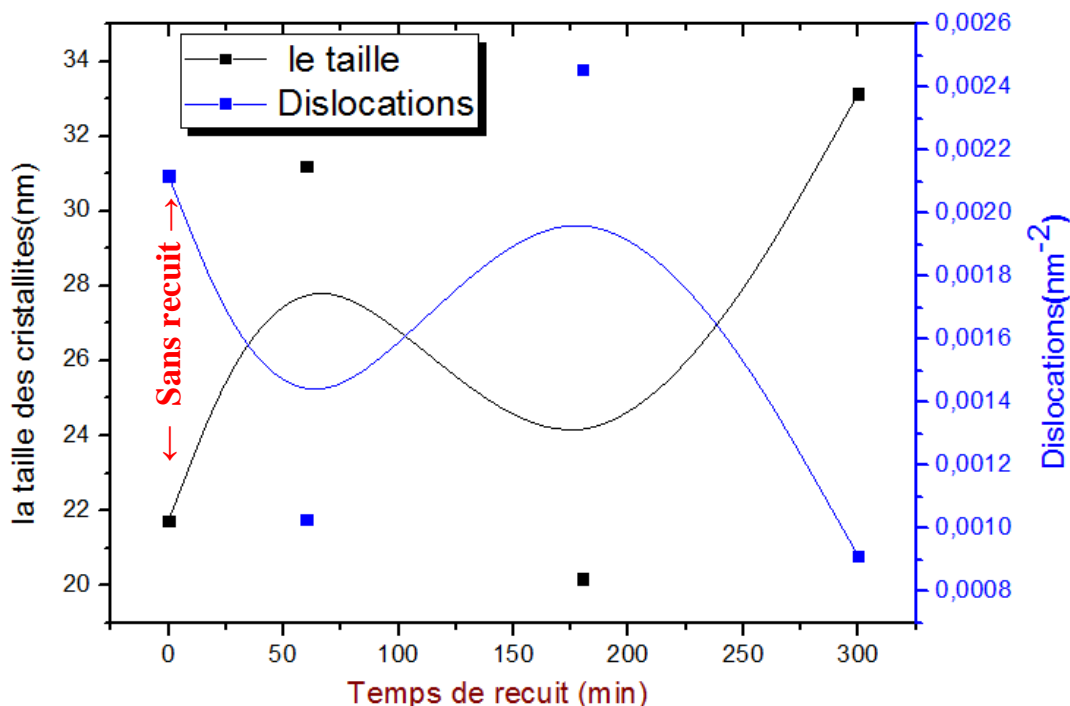


Figure III.10: la variation de la taille des cristallites et la densité des dislocations avant et après le recuit.

Comme on peut le voir sur la figure III.10, la croissance des cristallites se produit dans les 60 premières minutes (recristallisation). Entre 60 et 180 minutes de durée de recuit, la taille des cristallites diminue. Au-delà de 30 minutes, la taille des cristallites atteint le maximum. Cette augmentation de la taille des cristallites avec la durée du recuit peut être associée au processus de recristallisation.

En outre, la Figure III.10 montre que la densité des dislocations est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Cette diminution/ou augmentation de la densité de dislocation indique une diminution/ ou augmentation des imperfections du réseau dans les joints de grains. [8]

III.3.3. Caractérisation optique par spectroscopie UV-VISIBLE:

III.3.3.a. Transmittance :

La caractérisation optique de nos films minces de ZnO:Al a été faite par spectroscopie UV-VIS dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 400 nm jusqu'à 800 nm. Cette spectroscopie qui donne la transmittance en fonction de longueur d'onde. Les courbes de transmittance de nos échantillons de ZnO:Al sont illustrées dans la figure III.11.

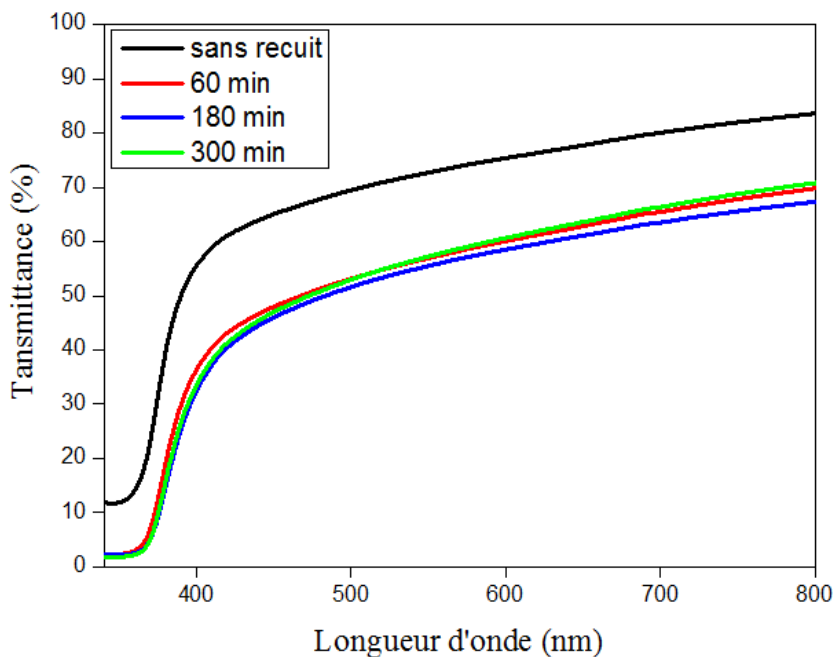


Figure III.11: Spectres de transmission de nos films de AZO avant et après le recuit.

Figure III.11, montre les spectres de transmission des films. Les films se comportent comme matériau transparent dans le domaine du visible (400 nm- 800 nm), avec une propriété d'absorption élevée en courtes longueurs d'onde [1]. D'après les données obtenues, nous pouvons voir que la transmission des films dans le domaine visible varie de 80% à 65%. Ceci nous permet de les utiliser comme des couches transparentes pour les appareils photovoltaïques. Il ressort clairement des courbes que l'absorbance est élevée dans la région des longueurs d'onde de [340 à 370] et cela représente le bord d'absorption fondamentale. Il est connu que la transmission dépend de l'épaisseur des échantillons selon la loi de Beer-Lambert (voir chapitre II). Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne une diminution de la transmission optique et vice versa.

III.3.3.b. Gap optique :

Depuis la figure suivante, on peut déduire la valeur du gap optique de nos dépôts par la méthode de la première dérivée de la transmittance (voir chapitre II).

Et, on observe aussi que les valeurs d'énergie de gap pour nos couches diminuent de 3.30 eV à 3.271 eV. Comme on peut le constater du tableau III.3, les valeurs de la bande interdite calculée pour nos couches sont relativement inférieures à celles de ZnO massif (3,37 eV).

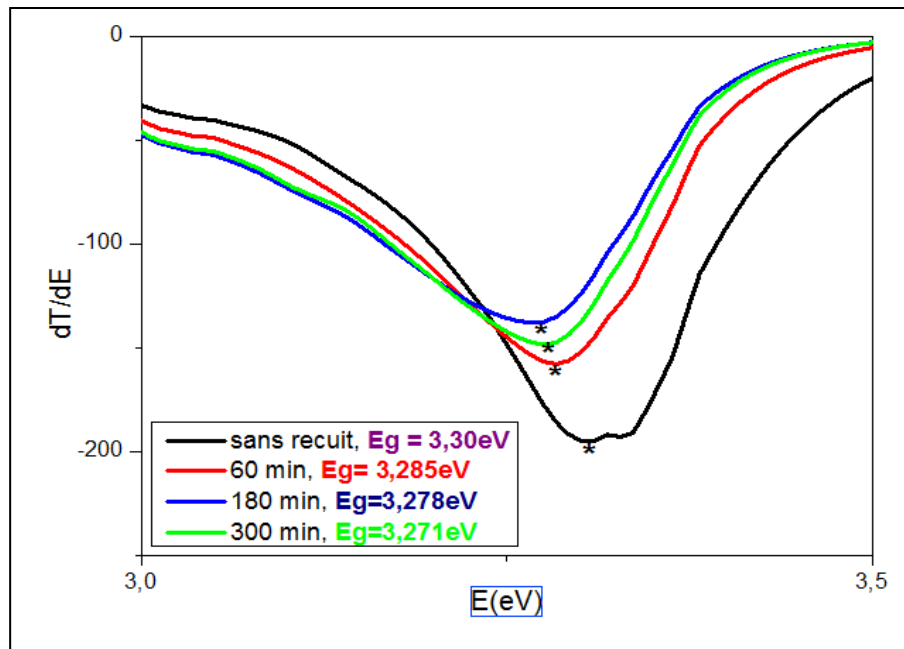


Figure III.12: Courbe de $\frac{dT}{d\lambda}$ en fonction de $h\nu$

Tableau III.3 : Représente la variation du gap optique (E_g) avec le temps de recuit.

Temps (min)	Sans recuit	60	180	300
E_g (eV)	3.30	3.285	3.278	3.271

III.3.3.c. Energie d'Urbach:

La figure III.13 montre la variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach (désordre (E_0)) en fonction du temps de recuit

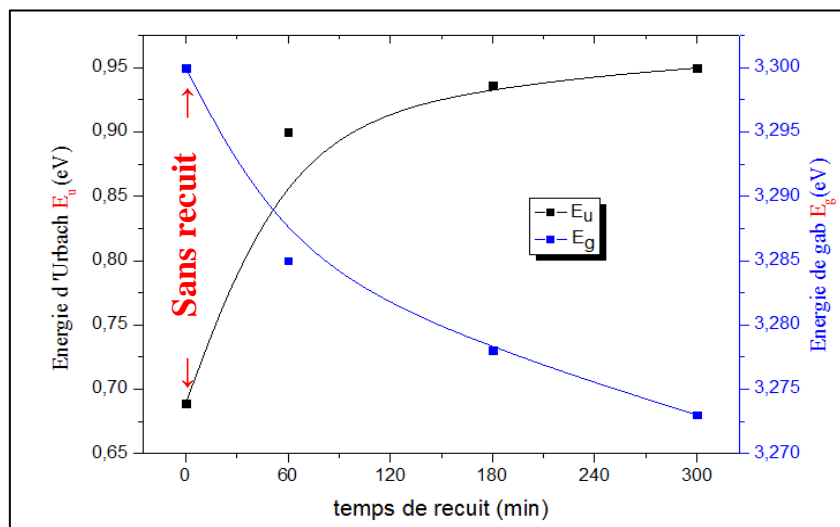


Figure III.13: La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach en fonction du temps de recuit.

On observe que l'énergie de gap (E_g) a une variation inverse à celle du désordre (E_{00}), cette variation est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes.

On remarque que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation du temps de recuit en raison de l'augmentation de l'épaisseur, ce qui provoque une augmentation de désordre [9]. En outre, l'augmentation du désordre peut également être due à la formation d'oxyde d'aluminium.

III.3.4. Propriétés électrique :

À l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la conductivité électrique de nos couches de (ZnO: Al) en fonction du temps de recuit.

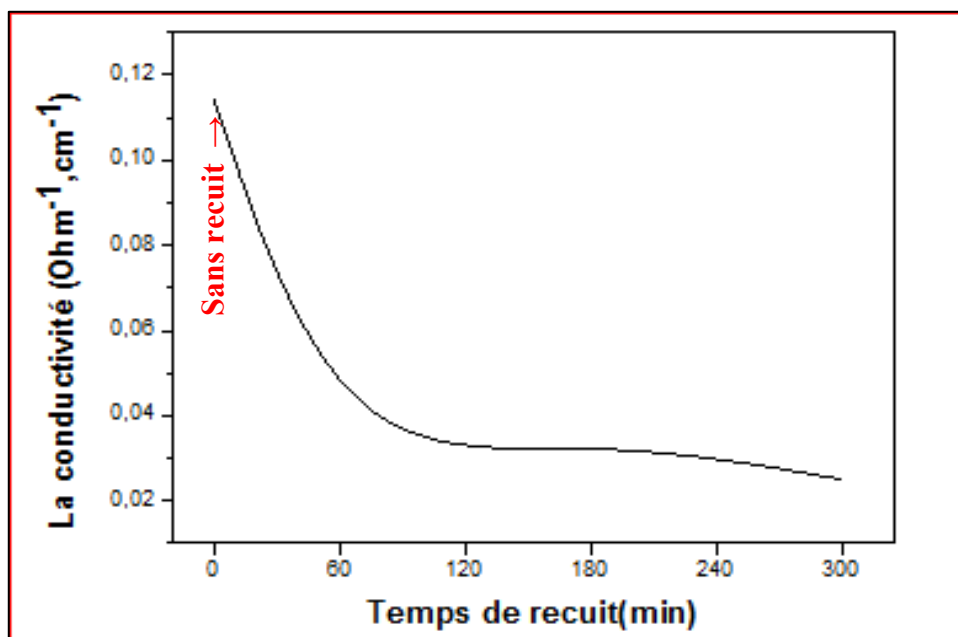


Figure III.14: L'évolution de la conductivité avant et après le recuit.

On observe que la conductivité électrique diminue avec l'accroissement du temps de recuit. On peut également voir qu'une conductivité maximale a été atteinte pour des films minces non recuits.

Il est bien connu que la conductivité électrique des couches minces de ZnO est assurée par les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc interstitiel. L'augmentation du temps de recuit conduit probablement les films à se densifier lentement et donc

amélioration de la stœchiométrie de ZnO. Cela signifie que les lacunes d'oxygène diminuent ; qui sont en partie à l'origine de la conduction électrique dans les couches de ZnO.

D'autre part, la décroissance de la conductivité est peut être causée par l'introduction des atomes de Al_2O_3 dans les joints de grains (l'oxydation de dopant d'Al) dans les couches minces *ZnO:Al* [10]. En outre, on peut expliquer cette diminution de la conductivité avec l'accroissement du temps de recuit par l'augmentation du désordre [11]

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] F. Bourfaa, «*Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc*», Mémoire de Master, univ- Mentouri-Constantine, (2012).
- [2] N. Hammas, «*Préparation et caractérisation des nano-cristallites d'oxyde de cobalt* », Mémoire de Master, université Med Khider Biskra, (2018).
- [3] N. Himani, «*Elaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenues par spray pyrolyse ultrasonique.* », Thèse de Doctorat, université Mohamed kheider-Biskra , (2021).
- [4] G. Korotcenkov, B.K.Cho, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 000(2017) 1-47.
- [5] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH, Heidelberg, Germany, (2009).c
- [6] R. Messemche, «*Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxide thin layers by sol gel (spin coating) for photocatalytic applications* », Thèse de Doctorat, université Mohamed kheider-Biskra, (2021).
- [7] N. Lehraki, «*Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique* », Thèse de Doctorat, université Mohamed kheider-Biskra, (2021).
- [8] N.Kouidri , «*Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique* », Thèse de Doctorat, Université Mohamed kheider-Biskra, (2019).
- [9] Hachemi Koucia Mobroka & Haddar Nawal, «*L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique* »,Mémoire Master, université Mohamed kheider-Biskra, (2021).
- [10] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya , «*Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films* », Thin Solid Films, 517 (2009) 6305-6309.
- [11] H,Belkacemi, «*Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de zinc* »,Mémoire Magister , université Mohamed kheider-Biskra, (2011).

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'influence du temps de recuit sur les propriétés des couches minces de $ZnO:Al$ élaborées par spray pneumatique. Le choix de cette technique est motivé par la simplicité du procédé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du temps de recuit sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO , afin d'améliorer les propriétés Opto-elctrique de ces derniers. Nous avons élaboré des couches minces de ZnO à différentes temps du recuit (0,1h, 3h et 5h). Par la suite d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées : « Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques. Et on a examiné la résistivité et la conductivité électrique par la méthode quarte points ».

Les résultats obtenus ont montré que :

- l'épaisseur augmente avec l'augmentation du temps de recuit jusqu'à 482.76 nm puis diminue légèrement
- L'étude structurale des films par DRX a montré que les échantillons de $ZnO:Al$ ont une structure hexagonale de type wurtzite. Les diffractogrammes présents trois pics principaux sont (100), (002) et (101), qui sont situés autour de l'angle $31,79^\circ$, $34,49^\circ$, $36,31^\circ$, respectivement.
- On a remarqué que Les valeurs de c sont inférieures/ou supérieures à c_0 , en fonction du temps de recuit. Ceci montre que les couches soumises à des contraintes de compression/ou traction, respectivement, selon l'axe c .
- On note que les valeurs de la contrainte bi-axiale ε des films déposés présentent un signe négatif (donc σ positif), indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de compression suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c).
- On a remarqué que la taille des cristallites varie de 21.6 à 33.1 nm pour les films de $ZnO: Al$, à différents temps de recuit.

- La caractérisation optique, les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible montre que la transmission des films dans le domaine visible varie de 80% à 65%. Il ressort clairement des courbes que l'absorbance est élevée dans la région des longueurs d'onde de [340 à 370]. À partir des mesures de transmission, on observe que le gap optique varie entre 3.273eV et 3.3 eV. Il a également été observé que le désordre et le gap optique varient de manière inverse, avant et après le recuit. .
- Au niveau des propriétés électriques, les résultats obtenus par méthode à quatre points nous ont permis de déterminer la conductivité des films *ZnO:Al*. La conductivité diminue avec l'accroissement du temps de recuit.
- Selon les résultats obtenus, nous avons constaté que les couches minces de *ZnO:Al* déposées à différents temps de recuit sont plus adaptées à une utilisation en tant que couche frontale dans l'application de cellules solaires.

Les propriétés optoélectronique des couches minces de ZnO: Al via la variation du temps de recuit

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et étudié des couches minces ZnO: Al (AZO). La technique de spray pneumatique a été utilisée pour l'élaboration de ces couches. Le but de ce travail est l'étude de temps de recuit (sans recuit, 1h, 2h et 5h) sur les propriétés des couches minces AZO déposé à température de substrat 350°C. La caractérisation des couches a été étudiée par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV visible, et la méthode de quatre pointes. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les films sont poly cristalline et présentent une structure hexagonale avec une orientation préférentielle (002). Tous les films préparés sont transparentes dans le domaine visible, La transmittance des couches AZO était élevée jusqu'à 80% et est probablement liée à la bonne qualité cristalline. Les valeurs du gap optique (E_g) variant entre 3.271 eV et 3.3 eV. Les mesures électriques ont révélé que les couches préparées AZO ont une bonne conductivité (autour de $0.024 - 0.144 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), ce qui rend ces films adaptés aux applications optoélectroniques.

Mots-clés : couches minces ZnO: Al , spray pyrolyse pneumatique, temps de recuit, propriétés structurales, propriétés optiques, propriétés électriques.

الخواص الكهروضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالألومنيوم بتغيير زمن التلدين

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير ودراسة طبقات رقيقة من ZnO: Al (AZO) لقد استخدمت تقنية الرش الهوائي المضغوط لتحضير هذه الطبقات. الهدف من هذا العمل هو دراسة زمن التلدين (بدون التلدين ، 1 ، 2 و 5 ساعات) على خصائص أغشية AZO الرقيقة المترسبة عند درجة حرارة الركيزة 350 درجة مئوية. تمت دراسة توصيف الطبقات باستخدام حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية ، تقنية الأربع نقاط. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية أن الأفلام متعددة البلورات وتظهر بنية سداسية مع اتجاه مفضل للنمو (002). جميع الأفلام المحضرة شفافة في النطاق المرئي ، حيث نفاذية شرائح AZO عالية حتى 80% ، ربما تكون بسبب الجودة البلورية. تتراوح قيم الفجوة النطاق الممنوع بين 3.271 و 3.3 eV الكتروفولط. كشفت القياسات الكهربائية أن الطبقات المحضرة من AZO لها موصلية جيدة حوالي 0.024 - 0.144 (أوم.سم)⁻¹، مما يجعل هذه الأفلام مناسبة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية.

الكلمات المفتاحية: ZnO: Al ، الأغشية الرقيقة ، الرش الانحلال الحراري الهوائي ، زمن التلدين ، الخواص البنيوية ، الخواص البصرية ، الخواص الكهربائية.