



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

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière  
Filière de Physique  
Spécialité Physique énergétique et énergie renouvelable

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :  
Laâlouche Salima  
Bachar Linda  
Le : 29-9-2020

## Élaboration et caractérisation physico- chimique des couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique

---

### Jury :

M.	A. Attaf	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Président
Mme.	M. Nouadji	M.C. « A »	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Mme.	H.Saidi	Professeur	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

# *Dédicaces*

*A l'âme qui été pour mon corps mieux qu'un cœur :*

*Mes parents.*

*A qui a sacrifié son temps pour moi :*

*Mes sœurs et mon frère.*

*A mon fiancé.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*A toute ma grande famille.*

*A mes collègues des études.*

*Mes fidèles amies.*

*Mes très chères amies.*

*A Tous ...*

# *Dédicaces*

*Ce travail n'aurait jamais pu être achevé sans l'aide et le soutien des personnes très attentionnées qui m'entourent.*

*Je le dédie à*

*Mes très chers parents,*

*À mes frères et mes sœurs.*

*Et à Tous les membres de ma famille.*

*Ce travail est aussi dédié à*

*Mes enseignants.*

*Mes amis(es).*

*Et les étudiants de ma promotion.*

# Remerciement

*Ce mémoire a pu le jour grâce à l'aide de nombreuses personnes à qui on tien à adresser nos reconnaissance et mes remerciements.*

*En premier lieu, on tien à remercier Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces années d'études et pour réaliser notre mémoire.*

*En suit on adresse nous vifs et sincères remerciements à notre encadreur, Dr. Nouadji Malika pour sa patience sujet de ce mémoire et pour travers ses orientations, ses conseils et son assistance dans l'élaboration du travail et l'appréciation des résultats.*

*On voudrait remercier aussi les membres jury « Pr. Attaf abdallah et Pr. Saidi Hanane » qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail. Ainsi que tous nos professeurs qui nous ont enseigné durant nos études à la faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie Département des Sciences de la Matière.*

*On tient à remercier sincèrement Dr. Lehraki Nadia, pour son aide et ses conseils. Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin pour réaliser ce modeste travail « notre mémoire ».*

# *Table des matières*

## *Table des matières*

Liste des tableaux

List des figures

Liste des symboles

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude et contexte bibliographique sur OTC

I.1. Oxydes transparents conducteurs	2
I.2. Critère de Choix d'un OTC	2
I.3. Propriétés des OTC	3
I.3.1. Propriétés électriques	3
I.3.2. Propriétés optiques	4
I.4. Oxyde de zinc	5
I.5. Choix du ZnO	7
I.6. Propriétés de ZnO	7
I.6.1. Propriétés structurales	7
I.6.1.1. Structure cristalline	7
I.6.1.2. Paramètres de maille	9
I.6.1.3. Propriétés électrique de bandes	10
I.6.2. Propriétés optiques et luminescences	11
I.6.3. Propriétés électriques	12
I.7. Dopage de ZnO	13
I.8. Applications du ZnO	14
I.8.1. Piézoélectricité	14
I.8.2. Diodes électroluminescentes	14
I.8.3. Cellules solaires photovoltaïques	15
I.8.4. Capteurs de gaz	15
I.9. Principaux avantages de ZnO	15

## Chapitre II : Technique de dépôt et caractérisation des couches minces

<b>II.1. Notion générale sur les couches minces</b>	<b>17</b>
II.1.1. Définition d'une couche mince	17
<b>II.2. Mécanisme de croissance des couches minces</b>	<b>17</b>
<b>II.3. Technique de dépôt des couches minces</b>	<b>18</b>
<b>II.4. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)</b>	<b>18</b>
<b>II.5. Méthode de spray pyrolyse</b>	<b>19</b>
<b>II.6. Choix du substrat de dépôt</b>	<b>20</b>
<b>II.7. Procédure d'élaboration du ZnO : Sn</b>	<b>21</b>
II.7.1. Nettoyage des substrats	21
II.7.2. Préparation des solutions	21
II.7.2.1. Propriétés physiques de L'acétate de Zinc	21
II.7.2.2. Propriétés physiques de la source de dopage	22
II.7.2.3. Choix des dopants	23
II.7.2.4. Procédure de dépôt des couches non dopées et dopées	23
<b>II.8. Techniques de Caractérisation des couches minces</b>	<b>24</b>
II.8.1. Mesure structurale	24
II.8.1.1. Diffractomètre des rayons X (DRX)	24
II.8.1.2. Taille des grains	25
II.8.1.3. Détermination des contraintes	26
II.8.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.8.2.1. Principe	27
II.8.2.2. Analyse EDS	28
II.8.3. Caractérisation optique	28
II.8.3.1. Spectroscopie (UV-VISIBLE)	28
II.8.3.2. Mesure de l'épaisseur par méthode des franges d'interférences	29
II.8.3.3. Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse	30
II.8.3.4. Coefficient d'absorption	30
II.8.3.5. Gap optique	31
II.8.3.6. Énergie d'Urbach	32
II.8.3.7. Indice de réfraction	32
II.8.4. Mesure électrique par la méthode quatre pointes	33

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

<b>III.1. Propriétés structurales</b>	<b>34</b>
<b>III.1.1. Analyses par diffraction de RX</b>	<b>34</b>
<b>III.1.1.1. Taille des grains</b>	<b>35</b>
<b>III.1.2. Analyses par MEB</b>	<b>37</b>
<b>III.1.2.1. Analyse par spectroscopie en dispersion (EDS)</b>	<b>38</b>
<b>III.2. Propriétés optique</b>	<b>38</b>
<b>III.2.2. Spectres de Transmittance</b>	<b>38</b>
<b>III.2.3. Énergie de gap (<math>E_g</math>)</b>	<b>40</b>
<b>III.2.4. Énergie d'Urbach <math>E_{00}</math> (désordre)</b>	<b>42</b>
<b>III.2.5. Indice de réfraction</b>	<b>42</b>
<b>III.3. Les propriétés électriques</b>	<b>43</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>46</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>48</b>



## *Liste des Tableaux*

<b>Tableau N<sup>0</sup></b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Critères de choix des OTC.	<b>3</b>
<b>Tableau I.2</b>	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	<b>6</b>
<b>Tableau I.3</b>	Quelques propriétés optiques de ZnO.	<b>12</b>
<b>Tableau II.1</b>	Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de ZnO.	<b>22</b>
<b>Tableau III.1</b>	Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts ZnO : Sn.	<b>36</b>
<b>Tableau III.3</b>	Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration.	<b>42</b>
<b>Tableau III.4</b>	Variation d'indice de réfraction avec la concentration de Sn.	<b>43</b>
<b>Tableau III.5</b>	Récapitulatif des résultats de Rs des couches ZnO dopés à l'étain élaborés par Spray ultrasonique.	<b>44</b>
<b>Tableau III.6</b>	Evolution de la résistivité électrique avec la concentration de dopage.	<b>44</b>

## Liste des Figures

<b>Figures N<sup>o</sup></b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure.I.1</b>	(a) Un cristal Zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA [9] (b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique.	<b>5</b>
<b>Figure.I.2</b>	Trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ; b)-Zinc blende ;c)-Hexagonale (Wurtzite).	<b>7</b>
<b>Figure.I.3</b>	Schéma de la structure hexagonale compact.	<b>8</b>
<b>Figure.I.4</b>	Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite).	<b>8</b>
<b>Figure.I.5</b>	Structure des bandes d'énergie de ZnO.	<b>11</b>
<b>Figure.II.1</b>	Technique de dépôt des couches minces.	<b>18</b>
<b>Figure.II.2</b>	Dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray ultrasonique.	<b>20</b>
<b>Figure.II.3</b>	Acétate de zinc.	<b>22</b>
<b>Figure.II.4</b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	<b>24</b>
<b>Figure.II.5</b>	Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	<b>25</b>
<b>Figure.II.6</b>	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un microanalyseur de rayon X.	<b>27</b>

<b>Figure.II.7</b>	Schéma de principe du spectrophotomètre.	<b>29</b>
<b>Figure.II.8</b>	Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales.	<b>30</b>
<b>Figure.II.9</b>	Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.	<b>31</b>
<b>Figure.II.10</b>	Détermination d'énergie d'Urbach.	<b>32</b>
<b>Figure.II.11</b>	Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.	<b>33</b>
<b>Figure.III.1</b>	Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc dopé Sn (0%,1%,3%,5%,7%,9%) obtenues par spray ultrasonique sur substrat en verre.	<b>34</b>
<b>Figure.III.2</b>	Fiche ASTM d'oxyde de Zinc.	<b>35</b>
<b>Figure.III.3</b>	Variation de la taille des grains en fonction de la concentration du dopant Sn de ZnO.	<b>37</b>
<b>Figure.III.4</b>	Image MEB de la couche mince de ZnO : Sn élaboré à concentration de dopage 3% Sn.	<b>37</b>
<b>Figure.III.5</b>	Analyse d'EDS de nos couches minces de ZnO : Sn (3%).	<b>38</b>
<b>Figure.III.6</b>	Spectres de transmittance de nos couches minces de ZnO : Sn.	<b>39</b>
<b>Figure.III.7</b>	Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées et dopées 1%, 3%, 5%, 7%, 9% Sn préparées par spray ultrasonique.	<b>40</b>
<b>Figure.III.8</b>	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour un couche ZnO : Sn (1%).	<b>41</b>

<b>Figure.III.9</b>	Variation du gap optique en fonction de la concentration de dopage au Sn.	<b>41</b>
<b>Figure.III.10</b>	Variation de l'énergie d'Urbach ( $E_{00}$ ) en fonction de la concentration de dopage au Sn.	<b>42</b>
<b>Figure.III.11</b>	Indice de réfraction en fonction du dopage de nos couches minces de ZnO élaboré.	<b>43</b>
<b>Figure.III.12</b>	Variation de la tension en fonction de courant.	<b>44</b>
<b>Figure.III.13</b>	Variation de la conductivité en fonction de la concentration de Sn.	<b>45</b>

## Liste des Symboles

Symbole	Description
OTC	Oxyde transparents conducteurs.
ZnO	Oxyde de zinc.
H.C	Hexagonale compacte.
Zn	Zinc.
O	Oxygène.
Sn	L'étain.
$\sigma$	Conductivité.
$\rho$	Résistivité électrique.
$hkl$	Plans réticulaire.
$d_{hkl}$	Distance inter réticulaire.
BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
$\mu$	Mobilité.
T	Temps moyen entre deux collisions.
$m^*$	Masse effective de l'électron.
FTC	Facteur de mérite des OTC.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur.
$\lambda$	Est la longueur d'onde du rayon X utilisé.
$\theta$	L'angle d'incidence.
D	La taille des grains.

## Liste des Symbole

---

B	Est la largeur à mi-hauteur du pic.
K	Constante de Boltzmann.
$\delta$	La densité de dislocation.
T(%)	Facteur de transmission.
d	Epaisseur de la couche.
I	L'intensité lumineuse transmise.
$\alpha$	Coefficient d'absorption.
M	Molarité.
$E_g$	Energie du gap.
$h\nu$	L'énergie du photon.
$E_{00}$	L'énergie d'Urbach.
$R_s$	La résistance carrée.
n	Indice de réfraction.
S	Indice de réfraction du substrat.

# *Introduction générale*

## ***Introduction générale***

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de cette famille de OTC, ils présentent des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment dans le domaine photovoltaïque.

L'objectif de ce travail est la réalisation par la technique de spray ultrasonique et la caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques (ZnO : Sn) déposées sur des substrats en verre chauffés pour des différentes concentrations de Sn, et on va étudier l'influence de la concentration de dopage de l'étain sur les propriétés des couches minces.

Ce travail est organisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales d'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et quelques applications de cet oxyde.
- Dans le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces, ainsi que les méthodes de caractérisations structurales, optiques et électriques.
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats Obtenues des couches minces élaborées.

Enfin nous conclure ce travail par une conclusion générale.



# *Chapitre 1*

## *Etude et Contexte bibliographique sur les OTC*

Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par les propriétés des oxydes transparents et conducteurs (OTC), puis on exposera ensuite d'une façon succincte les propriétés générales de l'oxyde de zinc "ZnO". Nous parlerons de ces structures cristallographiques, ces structures électroniques, des bandes et ses propriétés électriques et optiques et les applications de cet oxyde.

## **I.1. Oxydes transparents conducteurs**

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (OTC) a débuté en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couche mince par Karl Baedeker.

La plupart de ces matériaux OTC sont des semi-conducteurs de type n. Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives. [1]

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV. [2]

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. [3]

## **I.2. Critère de Choix d'un OTC**

Pour chaque application, l'OTC le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible, une conductivité électrique élevée ainsi qu'une très bonne stabilité. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières. [4]

**Tableau I.1** : Critères de choix des OTC. [4]

Property	Material
Highest transparency	$ZnO:F, Cd_2SnO_4$
Highest conductivity	$In_2O_3:Sn$
Lowest plasma frequency	$SnO_2:F, ZnO:F$
Highest plasma frequency	$Ag, Tin, In_2O_3:Sn$
Highest work function, best contact to p-Si	$SnO_2:F, ZnSnO_3$
Lowest work function, best contact to n-Si	$ZnO:F$
Best thermal stability	$SnO_2:F, Tin, Cd_2SnO_2$
Best mechanical durability	$Tin, SnO_2:F$
Best chemical durability	$SnO_2:F$
Easiest to etch	$ZnO:F, Tin$
Best resistance to H plasmas	$ZnO:F$
Lowest deposition temperature	$In_2O_3:Sn, ZnO:B, Ag$
Least toxic	$ZnO:F, SnO_2:F$
Lowest cost	$ZnO, SnO_2:F$

### I.3. Propriétés des OTC

#### I.3.1. Propriétés électriques

La conductivité électrique des OTC est due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux dopants extrinsèques. La plupart des OTC sont des semi-conducteurs de type n. La conductivité électrique des OTC de type n dépend de la densité d'électrons ( $n$ ) dans la bande de conduction et de leur mobilité ( $\mu$ ) [5] :

$$\sigma = e_n \mu_n = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.1})$$

La mobilité est donnée par :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.2})$$

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

Le facteur de mérite des OTC peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) et le coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $cm^{-1}$ ) dans le visible.

$$\text{FTC} = \frac{\sigma}{\alpha} = - \left( \frac{1}{R_s \ln(T+R)} \right) \quad (\text{I.3})$$

Avec  $R_s$  est la résistance surfacique, T la transmission totale dans le visible et R la réflectivité totale dans le visible.

### I.3.2. Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_g$  (longueur d'onde de transition électronique)), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettra d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchi par le matériau  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude. [2]

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (\text{I.4})$$

c : célérité de la lumière.

À cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [6]. L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative  $\epsilon$  du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\epsilon = (n - ik)^2 \quad (\text{I.5})$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ . Pour ( $k^2 \ll n^2$ ) le film est très peu absorbant et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (I.6)$$

Où :

T : le coefficient de transmission.

R : le coefficient de réflexion.

d : l'épaisseur du film considéré.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Ce dernier est défini suivant la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (I.7)$$

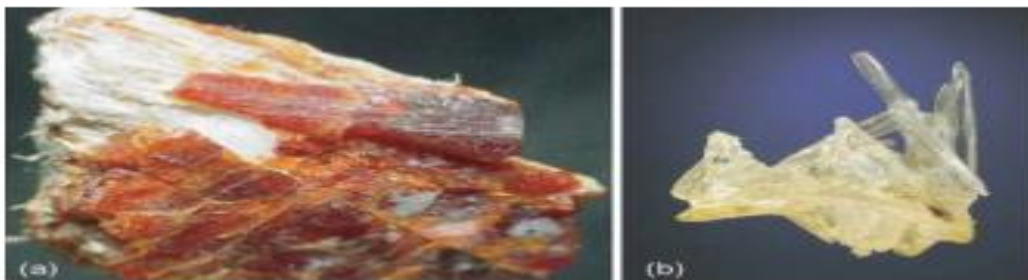
Près de  $\lambda_g$ , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la bande permise selon la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A (h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (I.8)$$

A : constant,  $h\nu$  : énergie de la lumière et  $m=2$  pour bande permise indirect et  $m=1/2$  pour bande permise direct. [7]

#### I.4. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO », connu sous le nom de zincite à l'état naturel. [8]



**Figure I.1 :** (a) Un cristal Zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA [8],

(b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique. [8]

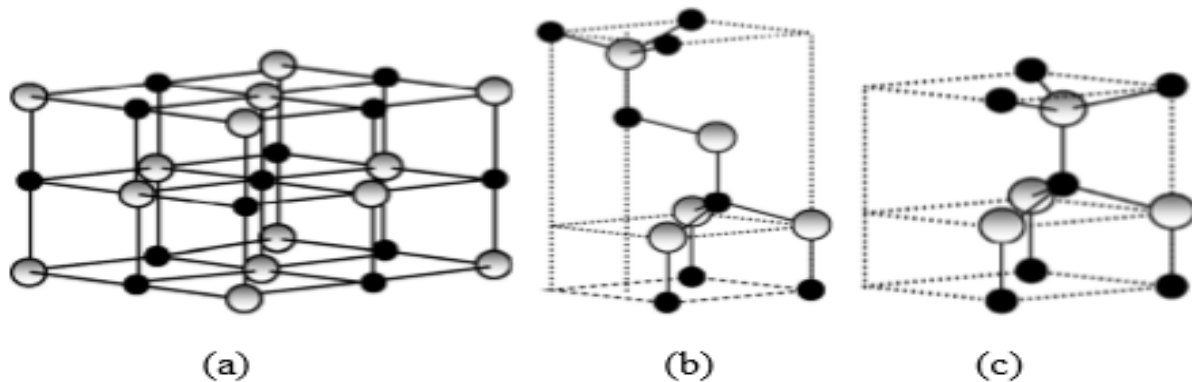
Le ZnO est un semi-conducteur de large gap (3,37) eV à la température ambiante par conséquent, transparent [9] et ce qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante, et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. [10]

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure Wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau du type hexagonal compact, et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. [11]

Dans le tableau I.2, 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 [12], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide. [13]

**Tableau I.2 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO. [14]

Réseau		Hexagonal, Wurtzite
Paramètre de maille		a = 3.2499 Å c/a = 1.6019 c = 5.2060
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> , les plus proches voisins		Suivant l'axe c      d = 1.96 Pour les trois autres      d = 1.98
Rayon Ionique pour une Coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31 Å O neutre = 0.66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> = 0.60 Å O <sup>2+</sup> = 1.38 Å
Rayon cristalline pour une coordination tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> = 0.74 Å O <sup>2-</sup> = 1.24 Å



**Figure I.2 :** Trois structures cristallines de ZnO

(a)- Rocksalt. (b)-Zinc blende. (c)-Hexagonale Wurtzite. [15]

## I.5. Choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [16]. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le  $SnO_2$  et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma. [11]

## I.6. Propriétés de ZnO

### I.6.1. Propriétés structurales

#### I.6.1.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI qui se cristallise selon le système hexagonal structuré Wurtzite ( $a=b=0,32497$  nm et  $c=0,52042$  nm).

Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$  (Figure1.3)) et les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

O :  $(0, 0, 0)$  ;  $(2/3, 1/3, 1/2)$ .

Zn :  $(0, 0, 3/8)$  ;  $(2/3, 1/3, 7/8)$ .

Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situé au sommet d'un tétraèdre et vis versa (Figure I.4). D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion ; la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 Å de rayon. En couches minces, ZnO a une structure polycristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe c (002) perpendiculaire à la surface du substrat (perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ ) ; on peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat, soit la concentration du dopant. [17, 18, 19]

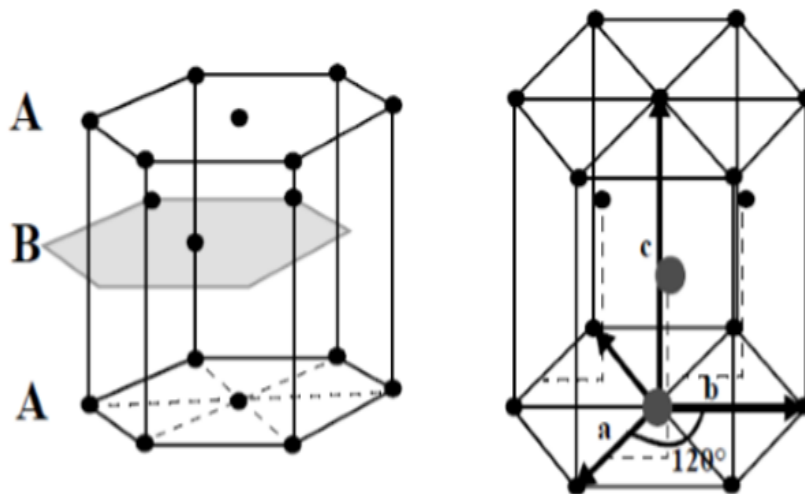


Figure I.3 : Schéma de la structure hexagonale compact. [14]

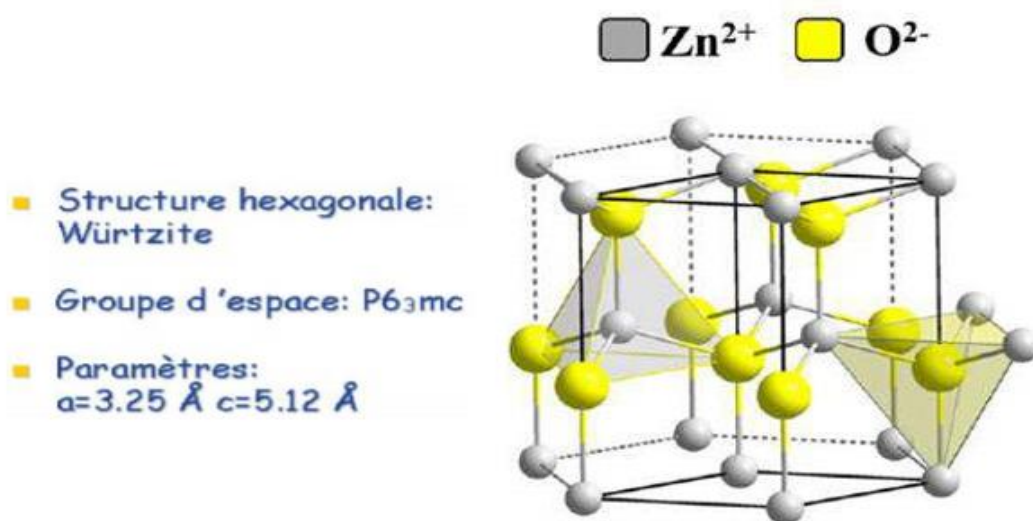


Figure I.4 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite). [14]



### I.6.1.2. Paramètres de maille

La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance d par la formule de Bragg. Or, nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance interréticulaire d en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée par la formule suivante [20] :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.9)$$

Et étant les paramètres de maille. De cette formule on peut déterminer les paramètres et en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels (h=k=0, l=2) et (h=1, k=l=0) respectivement. De la formule de Bragg (équation I.10), on tire, et on le remplace dans la formule (I.9) : La formule de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (I.10)$$

La formule (I.1) devienne :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.11)$$

Le plan (002) : h=0, k=0 et l=2

On remplace ces valeurs dans l'équation (I.11) et on trouve :

$$C = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (I.12)$$

Le plan (100) : h=1, k=0 et l=0

On remplace ces valeurs dans l'équation (I.11) et on trouve :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (I.13)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.14)$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c \quad (\text{I.15})$$

Avec :

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.16})$$

Et

$$2R_a < a \quad (\text{I.17})$$

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

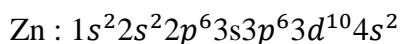
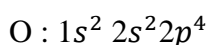
La structure H.C. dérive de la structure cubique à faces centrées (C.F.C.) de la blende, et on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.18})$$

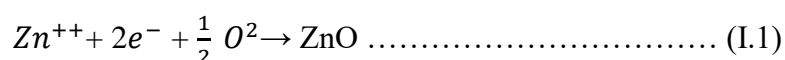
### I.6.1.3. Propriétés électrique de bandes

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AVIBII qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, 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 :



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.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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, 2,23]. 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) [22,24], ce qui rend l'effet excitonique observable même à température ambiante. Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique 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.

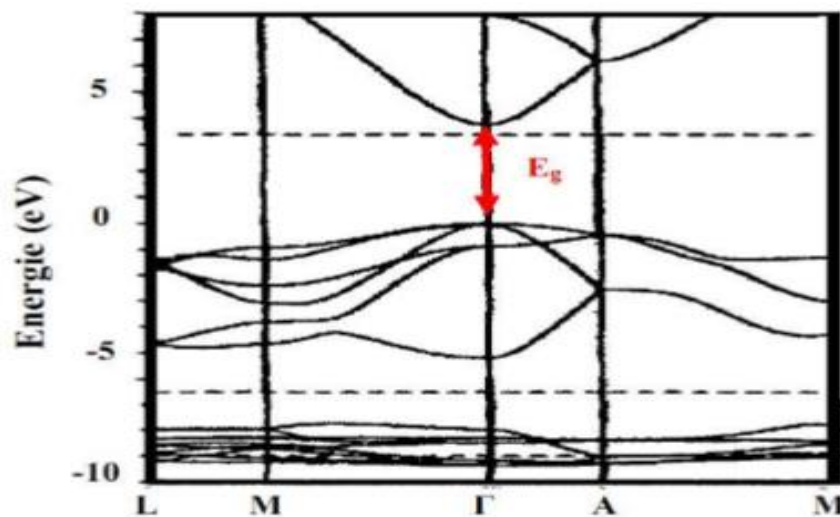


Figure I.5 : Structure des bandes d'énergie de ZnO. [25]

### I.6.2. Propriétés optiques et luminescences

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [26]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [27]. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 suivants des auteurs [28,29]. 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 [30 ,31]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductrice oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les

lacunes d'oxygène [32]. Fons et al [33] a rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [34] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ses deux autres matériaux. Le tableau ci-dessous indique quelques propriétés optiques de ZnO :

**Tableau I.3 :** Quelques propriétés optiques de ZnO. [11]

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible(%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )	$10^4$
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région Violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote. [11]

### I.6.3. Propriétés électriques

Les travaux d'investigation sur les propriétés de transport électriques s'effectuent généralement en utilisant la technique de mesure de l'Effet Hall. Ces mesures électriques se font sous un champ électrique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons, qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs.

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène (VO)). La deuxième imperfection est intentionnelle (dopage). [35]

- **Cations interstitiels** : Ils sont formés par l'incorporation d'atomes de zinc dans un site interstitiel. Chaque atome de zinc interstitiel met en jeu deux électrons disponibles pour la conduction. [35]
- **Lacunes d'oxygène** : Ce sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement excitables pour la conduction. La réduction chimique est un moyen d'augmenter la conduction du matériau, en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène. Cette réduction se produit lors de la fabrication de la couche. [35]
- **Effet des impuretés** : L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité. Mise à part les défauts natifs (lacunes d'oxygène ou lacunes de zinc), d'autres défauts ponctuels peuvent être créés par la présence d'atomes étrangers. Le dopage, le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution impose à ce que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il substitue.

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau. [27]

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de  $10^{-4}$ - $10^9$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) [36,37]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques, et en particulier des traitements thermiques.

## I.7. Dopage de ZnO

L'amélioration de la conductivité de ZnO s'effectue couramment à travers un dopage. Cette opération permet, selon le type de dopant, d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant et le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type n ou p.

Ainsi, selon la littérature [38,39], il est possible de doper la matrice de ZnO généralement avec des éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple :

- ✚ Pour les propriétés optoélectroniques : Al, In, Ga, Mo, Eu, Er, Yb, Sn...
- ✚ Pour les propriétés magnétiques : Cu, Fe, Co, Mn, ...

## I.8. Applications du ZnO

### I.8.1. Piézoélectricité

La piézoélectricité, découverte en 1817 par l'abbé René Just Haüy, est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique direct et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro symétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. [40]

### I.8.2. Diodes électroluminescentes

Des diodes électroluminescentes (LED) sont réalisées avec, entre autres, des couches de OTC. A l'inverse de la cellule solaire, le principe de LED consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium GaN et, grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également des applications dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais ZnO à certains avantages par rapport au GaN. On peut citer, par exemple, sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. [41,42]

Cependant, il est difficile d'utiliser l'oxyde de zinc pour la réalisation de couches stables de type p nécessaires à la réalisation des LED. [41]

### I.8.3. Cellules solaires photovoltaïques

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Le rendement des cellules photovoltaïques est amélioré par l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, en dopant ces couches avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules. [43]

### I.8.4. Capteurs de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), du monoxyde de carbone (CO). [44]

## I.9. Principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [11] :

- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ ). Parmi les plus hauts de tous les Semi-conducteurs.
- Conductivités thermiques élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 GPa (indique la stabilité de cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.



# *Chapitre II*

## *Technique de dépôt et caractérisation des couches minces*

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

## **II.1. Notion générale sur les couches minces**

### **II.1.1. Définition d'une couche mince**

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' auquel l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. [14]

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. 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 par exemple. Il résulte de ses deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction. [45]

## **II.2. Mécanisme de croissance des couches minces**

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

### II.3. Technique de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Déposition et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Déposition) la classification des, méthode est présentée sur le schéma de la figure II.1.

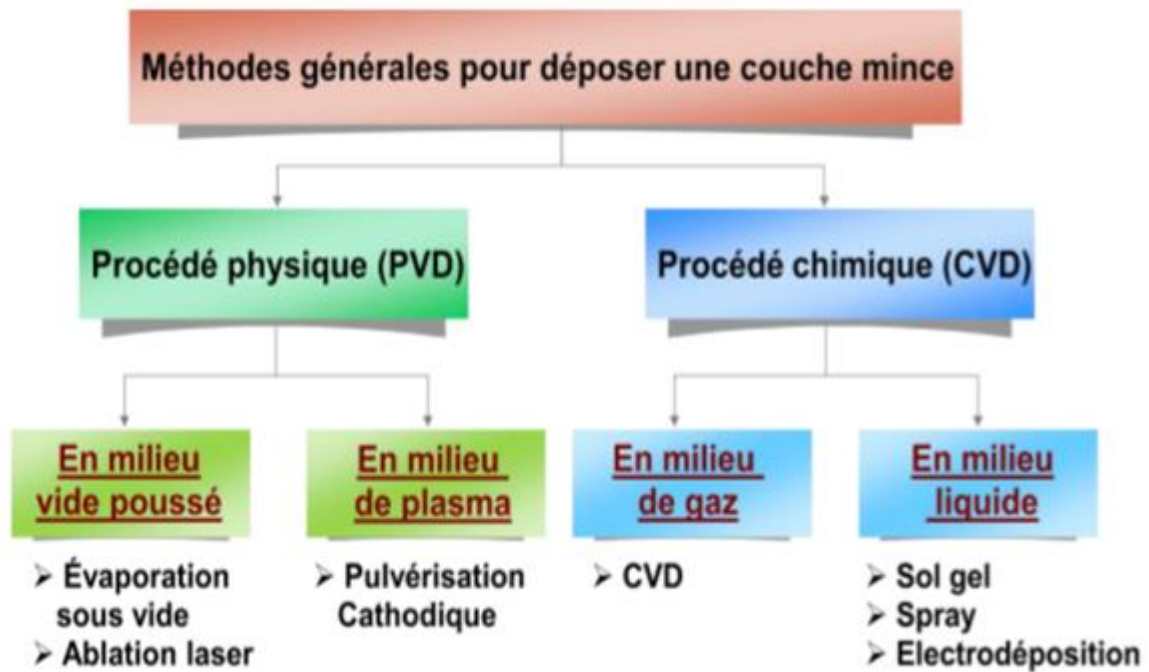


Figure II.1 : Technique de dépôt des couches minces [46].

### II.4. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La caractéristique importante d'une technique de CVD est qu'elle implique essentiellement une réaction chimique à la surface du substrat. Lorsqu'un composé volatil d'une substance à déposer est vaporisé, la vapeur est décomposée thermiquement ou réagit avec d'autres gaz, vapeurs ou liquides sur le substrat pour produire, des produits de réaction non volatils qui déposent atome sur atome sur le substrat. Ainsi, le procédé CVD implique l'exposition du substrat aux vapeurs de réactif appropriés et leur réaction près ou à la surface pour produire un film d'un produit de réaction en phase solide. La décomposition thermique d'un composé pour obtenir un dépôt du résidu stable est appelé ultrasonique.

Cette technique est moins chère. Des taux de croissance élevés et un revêtement sur une grande surface sont possibles et un appareil maison peut être utilisé. De plus, cette méthode convient très bien aux couches minces d'oxydes métalliques. [47]

## II.5. Méthode de spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique .Il se compose de : spray et ultrasonique.

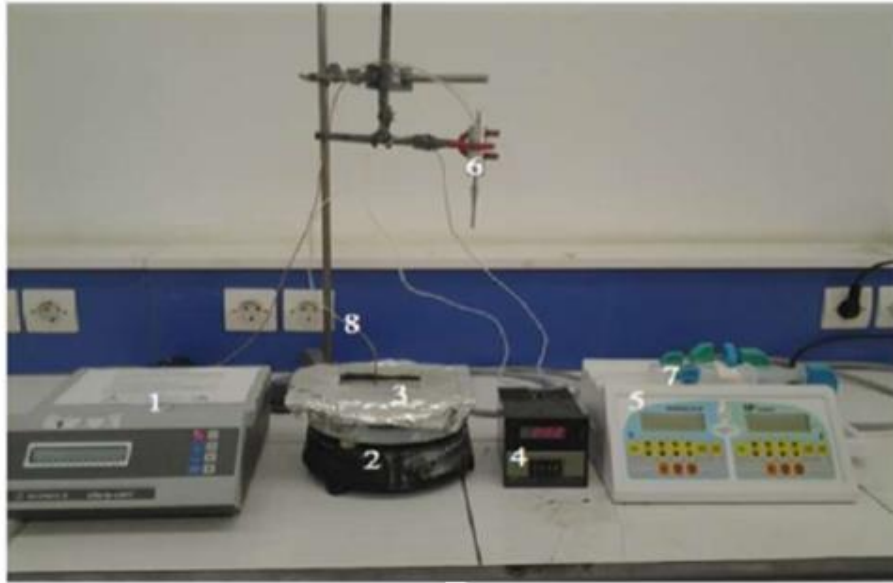
- **Spray** : est un mot anglais qui indique Jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- **La pyrolyse** : est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles. [48]

Dans cette étude, nous avons retenu une méthode par voie chimique qui est le spray ultrasonique. Le choix de cette méthode d'élaboration repose sur les raisons suivantes :

- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peu coûteuse.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires.

Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.2.

- 1) Un générateur ultrason de 50 KHz avec d'une amplitude 35%.
- 2) Une résistance chauffante.
- 3) Porte substrat.
- 4) Régulateur de température.
- 5) Appareille pour contrôler le débit (pousse seringue).
- 6) Un atomiseur.
- 7) Une seringue (récipient de solution).
- 8) Thermocouple.



**Figure II.2 :** Dispositif complet de dépôt de couche mince par la technique de Spray pyrolyse.

## II.6. Choix du substrat de dépôt

Le choix des substrats est dicté par :

- + **l'adhésion** : la solution doit adhérer au substrat.
- + **les propriétés physiques** : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple :
  - pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.
  - le coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO  
 ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche - substrat, et pour des raisons économiques.  
 [49,50]

Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre. Dans notre travail, nous avons utilisé des substrats en verre.

## II.7. Procédure d'élaboration du ZnO : Sn

### II.7.1. Nettoyage des substrats

Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'impuretés comme la poussière. Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous l'avons choisi est le suivant :

- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'acétone (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'éthanol (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min).
- Séchages à l'aide d'un séchoir.

### II.7.2. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé les précurseurs suivants : l'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol une concentration de (0.2 M). cette solution a servi pour le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc pur. Nous avons également élaboré des couches de ZnO dopées à des concentrations massiques de Sn de 1%, 3%, 5%, 7%, 9% la source de dopage au Sn utilisée est le déchlorure d'étain.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de concentration du dopant Sn dans la solution de départ sur les diverses propriétés des couches ZnO.

Les conditions expérimentales de préparation de couche sont présentées dans le Tableau II.1.

Pour plus de détails, nous présentons, ci-après les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

#### II.7.2.1. Propriétés physiques de L'acétate de Zinc

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

La formule moléculaire :  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Formule Wight : 219.50.

Masse moléculaire : 219.49 (g/mole).

Densité : 1,735 g/ml à 20°C.

Point de fusion : 237°C.



**Figure II.3 :** Acétate de zinc.

### II.7.2.2. Propriétés physiques de la source de dopage

Apparence : solide pentahydrate, blanc.

La formule moléculaire :  $\text{SnCl}_2$ .

Masse moléculaire : 189,61 (g/mole).

Point de fusion : 246,00°C.

Densité : 3,95 g/ml à 20°C.

Solubilité dans l'eau : 900,00 g/l à 20°C.

Point d'ébullition : 652,00 °C.

**Tableau II.1 :** Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de ZnO.

<b>Solution</b>	<b>Dopage</b>	<b>Temps de</b>	<b>Temperature</b>	<b>La masse de</b>
Acétate de zinc $((\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (0.2M)	(%wt)	dépôt (min)	du substrat (°C)	$\text{SnCl}_2$

<b>Non dopé</b>	0	10	400	0
<b>Dopé à Sn</b>	1	10	400	0.007457357
	3	10	400	0.022372071
	5	10	400	0.037286785
	7	10	400	0.052201499
	9	10	400	0.067116213

### II.7.2.3. Choix des dopants

Le choix des dopants est également régi par le type d'application recherchée. Certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'aluminium (Al) et l'indium (In) d'autre à améliorer les propriétés magnétiques comme le cobalt (Co)... dans notre cas nous avons utilisé l'étain (Sn). L'étain est connu pour sa capacité à réduire le gap optique du matériau, ce qui nous a motivés pour l'amélioration des propriétés optiques des couches minces ZnO.

### II.7.2.4. Procédure de dépôt des couches non dopées et dopées

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

On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts. Dans notre cas, la température de dépôt est fixée à 400°C.

Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le dépôt du jet de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation des gouttelettes. Ces dernières sont très fines et sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

A la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre. Les échantillons obtenus sont ensuite récupérés et soigneusement gardés dans un dessiccateur.



## II.8. Techniques de Caractérisation des couches minces

### II.8.1. Mesure structurale

#### II.8.1.1. Diffractomètre des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée obtenu vérifié la loi de Bragg

Figure II.4 [51].

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

Où :  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayon X utilisé,  $\theta$  : l'angle d'incidence (angle de Bragg),  $n$  : est l'ordre de la diffraction et  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en ( $\text{\AA}$ ).

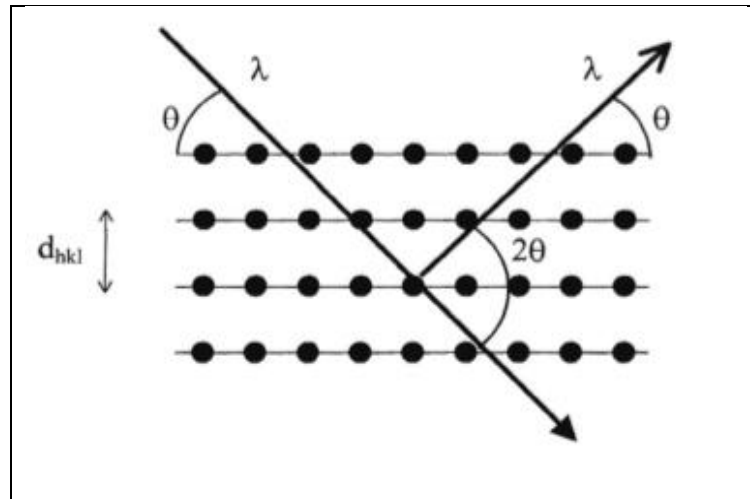


Figure. II.4 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg. [51]

### II.8.1.2. Taille des grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [52,53] donnée par la relation :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où :

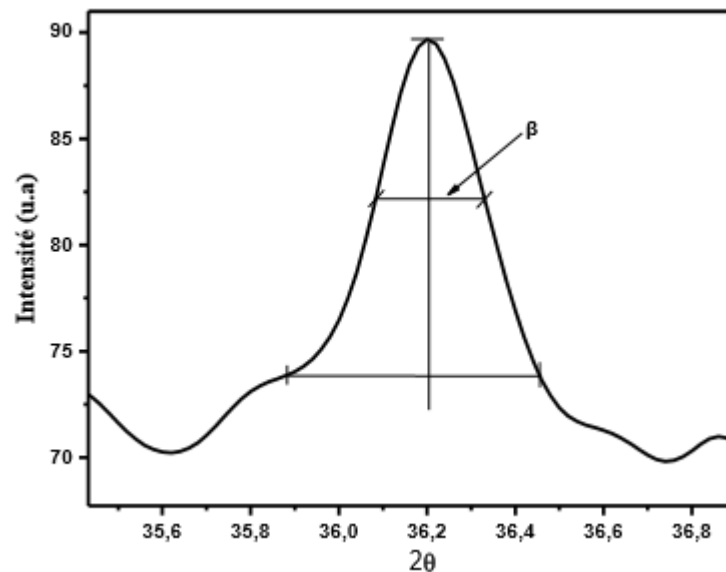
D : est la taille des grains en (nm).

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X (Å).

$\beta$  : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum), la figure II.5.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

$\theta$  : est l'angle de diffraction en degrés.



**Figure II.5 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

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

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.3})$$

### II.8.1.3. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, Si ses forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique). [54]

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg.

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

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

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

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

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques  $c_0=5.205$  Å° paramètre de maille de ZnO. [55]

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

$$\delta = \left( 2.c_{13} - \frac{(c_{11}+c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right) . e_{zz} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Avec } c_{33}^{couche} = \frac{0,99c_{33}^{cristal}}{(1-e_{zz})^4}$$

$$e_{zz} = \frac{c_0}{c} - 1$$

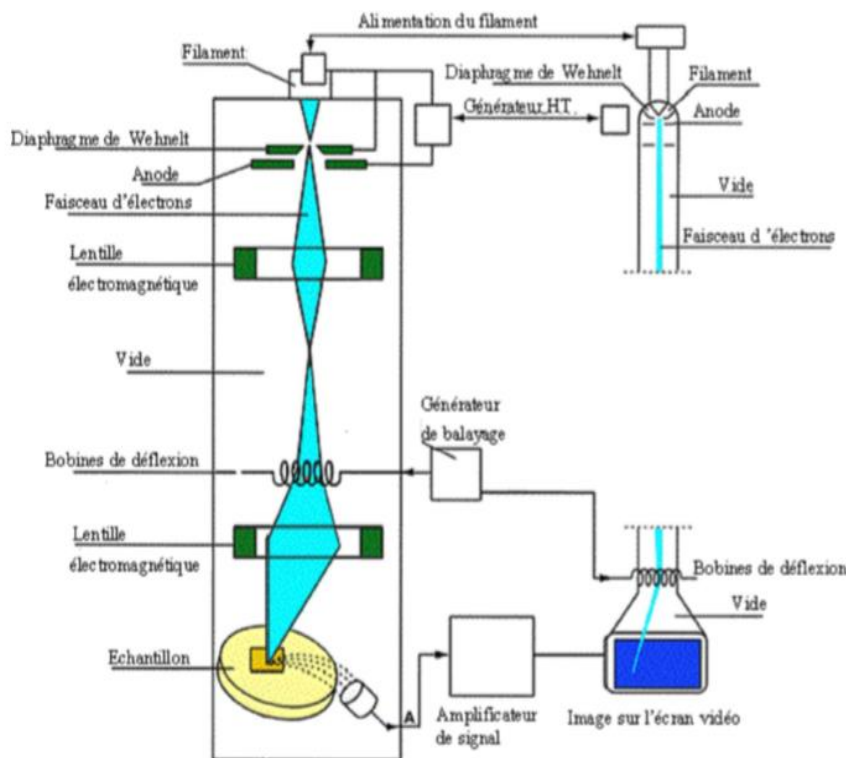
Pour les constantes élastiques  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  et  $c_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa. [56]

## II.8.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les différentes techniques les plus performantes pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique non destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage la diversité des informations fournies.

### II.8.2.1. Principe

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure II.6). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.



**Figure II.6 :** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un microanalyseur de rayon X.

### **II.8.2.2 Analyse EDS**

EDAX est une technique largement utilisée pour analyser les composants chimiques dans un matériau sous SEM (MEB). Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon peut être obtenue. Les données des rayons X produits sont traitées pour obtenir le pourcentage de chaque élément présent dans les parties constituant le matériau. La composition et les données morphologiques sont ensuite combinées pour l'analyse exploratoire des données. SEM-EDAX sont plusieurs fois couramment utilisés pour obtenir des informations morphologiques de la surface des matériaux et de l'identification de leur composition chimique.

### **II.8.3. Caractérisation optique**

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodoluminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau tel que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique et l'énergie d'Urbach.

#### **II.8.3.1. Spectroscopie (UV-VISIBLE)**

Le principe de mesure cette technique consiste deux étapes principales :

- Placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qu'est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Les spectres obtenus enregistrés 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.

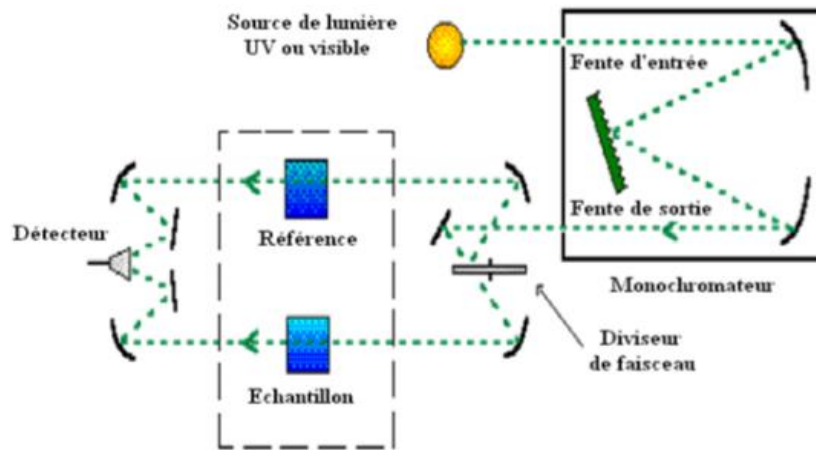


Figure II.7 : Schéma de principe du spectrophotomètre. [57]

### II.8.3.2. Mesure de l'épaisseur par méthode des franges d'interférences

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part est lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche ; il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minimums et des maximums en fonction de la longueur d'onde. La figure II.8 illustre un spectre de transmission d'une couche du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'onde de deux maximums consécutifs,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minimum qui se trouve entre les deux ; l'épaisseur de la couche est déterminée en utilisant la méthode de Swanepoel suivant la relation. [3,58]

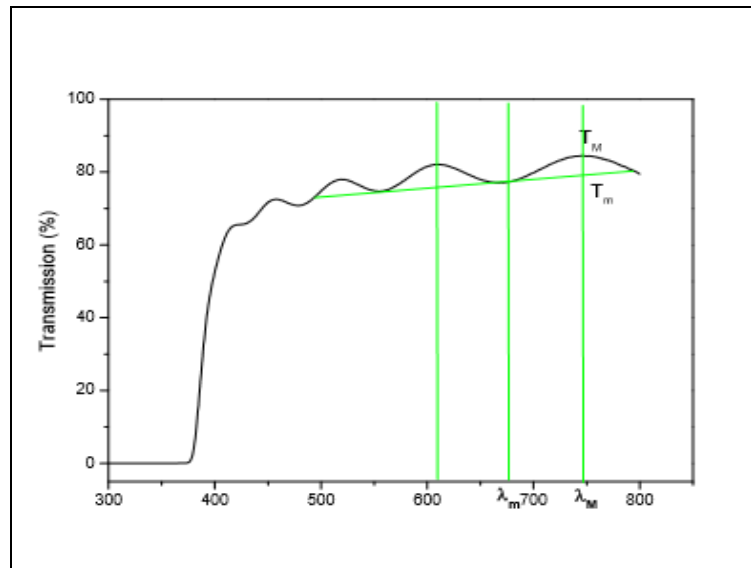
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (II.6)$$

$n_1$  Et  $n_2$  sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  ; les indices  $n_1$  et  $n_2$  sont déterminées par les relations :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s)}} \quad (II.7)$$

$$\text{Où : } N_{1,2} = 2 S \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (II.8)$$

$n_s$  : C'est l'indice de réfraction du substrat de verre égale 1.5.



**Figure II.8 :** Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales. [3]

### II.8.3.3. Mesure de l'épaisseur par méthode de différence de masse

Pour un substrat de verre, On peut déterminer l'épaisseur par la méthode de différence de masse par ce que le gap de silicium est petit a celle de couche mince donc la lumière absorbé par le substrat dans le spectrophotomètre. Cette méthode donné l'épaisseur  $d$  en fonction de la masse déposée  $\Delta m$  selon la relation II.9 [59] :

$$\mathbf{d} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad \text{(II.9)}$$

Où :  $S$  et  $\rho$  sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée.

### II.8.3.4. Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche ( $d$ ), on peut déterminer le coefficient d'absorption( $\alpha$ ) on fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert. [60]

$$\mathbf{T} = e^{-\alpha d} \quad \text{(II.10)}$$

Si on exprime la transmittance  $T$  en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{(II.11)}$$

$d$  : épaisseur de l'échantillon.

$T$  : transmission mesurée.

Et si l'on exprime  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  est l'intensité lumineuse transmise

Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.12})$$

### II.8.3.5. Gap optique

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption. [61]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.13})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est exprimé par  $c/\lambda$ , et  $B$  est une constante. Suivant une transition de gap direct ou indirecte. Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$  (sachant que :  $h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et que l'on extrapole la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$  (Figure II.9).

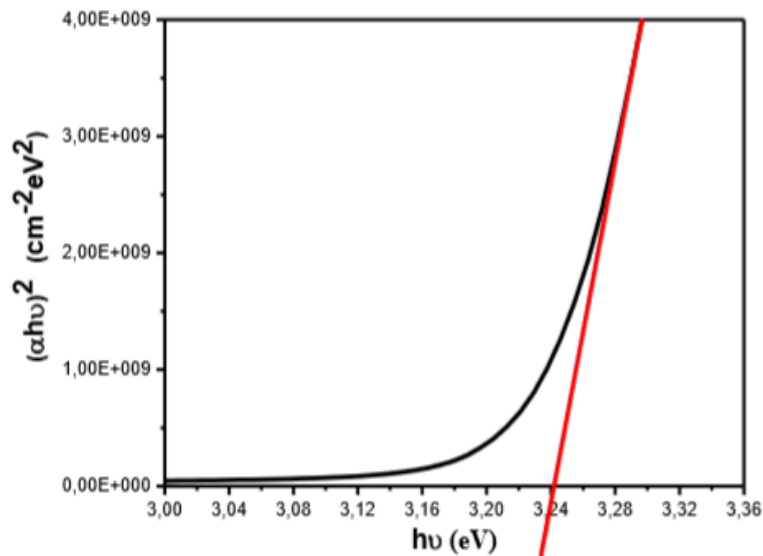


Figure II.9. : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.



### II.8.3.6. Énergie d'Urbach

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». C'est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme. [11]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.14})$$

$\alpha_0$  : Est constant.

$E_{00}$  : L'énergie d'Urbach.

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $(h\nu)$  (figure II.10), on peut accéder à la détermination de la valeur  $E_{00}$  :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.15})$$

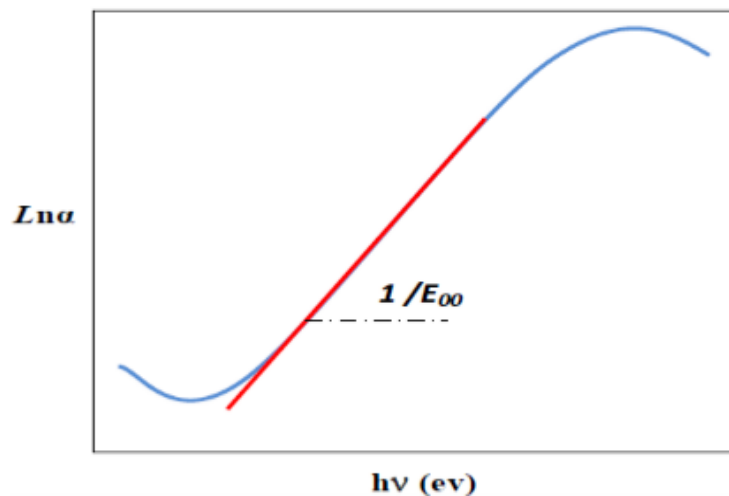


Figure II.10 : Détermination d'énergie d'Urbach. [62]

### II.8.3.7. Indice de réfraction

Ravindra et al a été proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimer selon la relation II.16. [63,64]

$$n = 4.08 - 0.62 * E_g \quad (\text{II.16})$$

### II.8.4. Mesure électrique par la méthode quatre pointes

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs méthodes ont été développées. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe. Deux géométries de mesure peuvent exister : pointes alignées et pointes disposées en carré. Dans la configuration des 4 pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant  $I$  tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel  $V$ . [65]

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R_s \cdot d \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Avec : } R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (\text{II.18})$$

$R_s$  : La résistance carrée. (En  $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ).

$d$  : L'épaisseur de la couche.

D'après les considérations précédentes, nous avons déduit la formule pour calculer la conductivité par la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{Vd} \quad (\text{II.19})$$

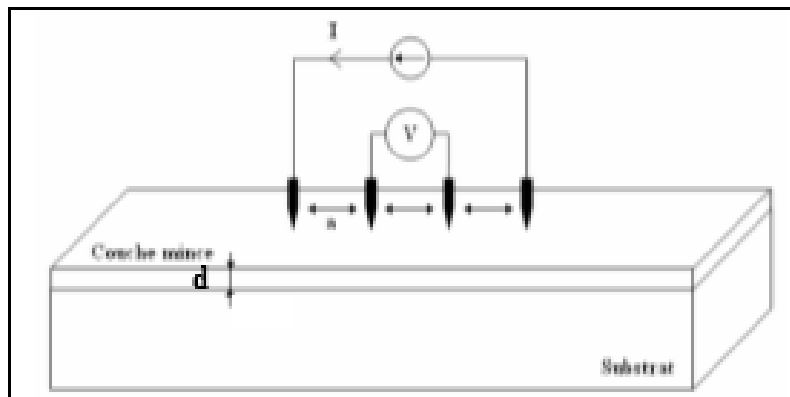


Figure II.11 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes. [65]

# *Chapitre III*

## *Résultats et Discussion*

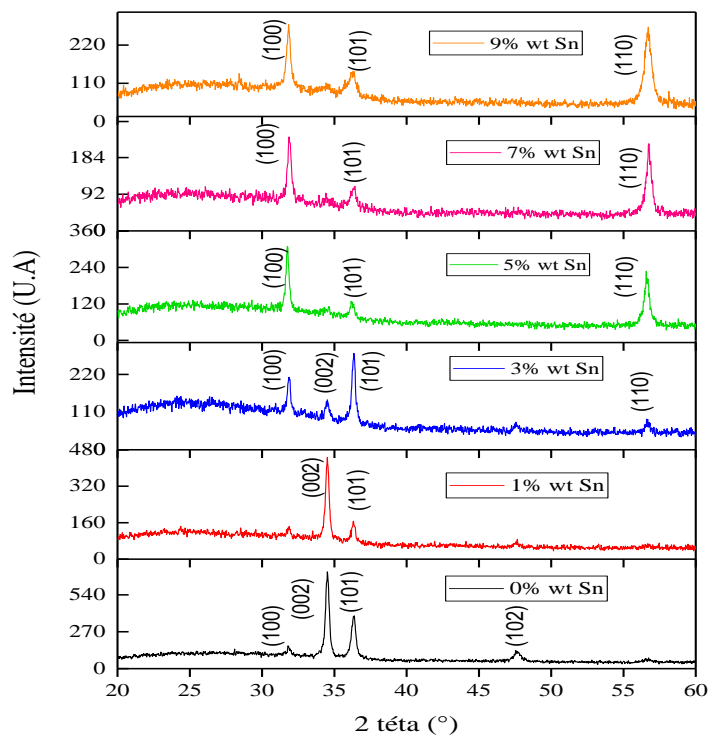
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures, obtenus sur les couches d'oxyde de zinc dopé et non dopé déposées par la technique de spray ultrasonique. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

### III.1. Propriétés structurale

#### III.1.1. Analyses par diffraction de RX

La figure III.1 montrent l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X pour une couche de ZnO non-dopée et des couches minces de ZnO dopé à des concentrations molaires de 1% à 9% de Sn. De plus on remarque que les films minces élaborées avec des valeurs de concentrations de Sn sont orientés préférentiellement selon les deux plans (100) et (002) avec les angles  $2\theta = 31,9^\circ$  et  $2\theta = 34,5^\circ$  respectivement.

Suggérant ainsi une dissolution complète de Sn au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn. Avec l'augmentation de la teneur en Sn, l'intensité relative des pics de diffraction décroît légèrement jusqu'à la teneur de 9% en Sn.



**Figure III.1** : Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc dopé Sn (0%,1%,3%,5%,7%,9%) obtenues par spray ultrasonique sur substrat en verre.

Tous les pics observés peuvent être indexés au sein de la structure hexagonale de type (wurtzite) du ZnO à l'aide de la carte de données JCPD N°361451(fiche ASTM ((American Society for Testing and Materials)) d'oxyde de Zinc. Figure III.2

36-1451		Wavelength= 1.5405981				
ZnO		2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.770	57	1	0	0
		34.422	44	0	0	2
		36.253	100	1	0	1
		47.539	23	1	0	2
Zincite, syn		56.603	32	1	1	0
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.864	29	1	0	3
Cut off: 17.7	Int.: Diffract. I/ICor.:	66.380	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		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 <sub>3</sub> mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.		92.784	3	2	1	0
		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 <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	107.430	1	2	0	4
		110.392	3	3	0	0
$\omega$ :	$\eta$ $\omega$ $\beta$ : 2.013 $\epsilon$ $\gamma$ : 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
Color: Colorless		136.520	1	1	0	6
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 Radzewski, 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.		138.513	2	2	1	4
		142.918	3	2	2	0

Figure III.2 : fiche ASTM d'oxyde de Zinc.

### III.1.1.1. Taille des grains

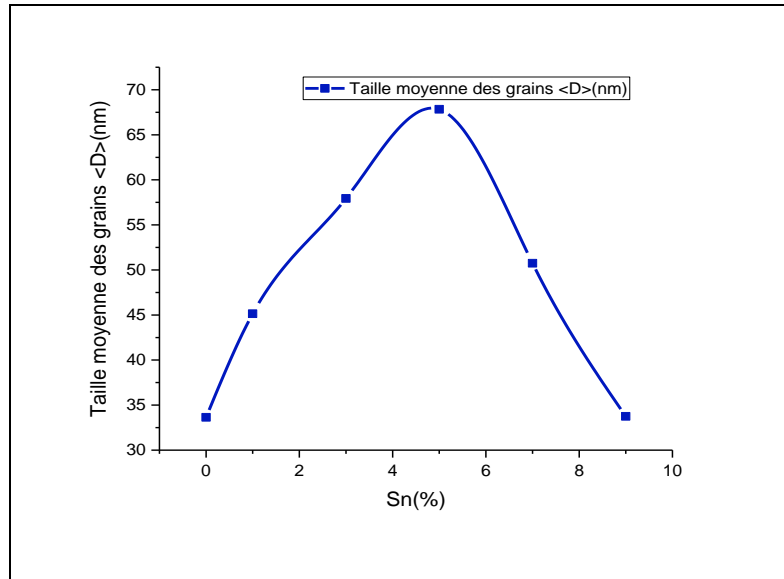
A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des grains de nos échantillons en utilisant la relation de Scherrer [66], Cette estimation nous permet d'avoir de plus informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films de ZnO et de ZnO dopé par Sn.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs déterminées de la taille des grains et des paramètres de maille pour les couches de ZnO pur et de ZnO de différentes concentrations de 1%, 3%, 5%, 7% et 9% de Sn.

**Tableau III.1** : Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts ZnO : Sn.

ZnO pur ou dopé Sn	$2\theta(^{\circ})$	paramètres de maille (nm)	Plan (h k l)	Taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ (nm)
<b>ZnO</b>	31,8707	a =0,32396	100	33,643
	34,5459	c =0,51885	002	
<b>ZnO : Sn 1%</b>	31,88003	a =0.32387691	100	45,146
	34,49926	c =0,5195332	002	
<b>ZnO : Sn 3%</b>	31,92157	a =0,32346638	100	57,938
	34,49749	c =0,5195591	002	
<b>ZnO : Sn 5%</b>	31,75934	a =0,32507583	100	67,830
	34,667	c =0,517096	002	
<b>ZnO : Sn 7%</b>	31,9034	a =0.32364581	100	50,748
	34,47	c =0,5199608	002	
<b>ZnO : Sn 9%</b>	31,85391	a =0,3241356	100	33,750
	34,47	c =0,5199608	002	

La variation de la taille des grains en fonction de la concentration du dopant Sn de ZnO est montrée dans la figure III.3, on remarque que dans tous les spectres de DRX de nos couches minces sont bien cristallisés, par ailleurs il est possible d'observer une augmentation de la taille des grains avec augmentation de la concentration de Sn, cette augmentation est interprétée par l'amélioration de cristallinité. Sauf dans le cas de concentration 7% et 9%, la diminution de la taille de grain due à la diminution des intensités des pics (002) et (100).

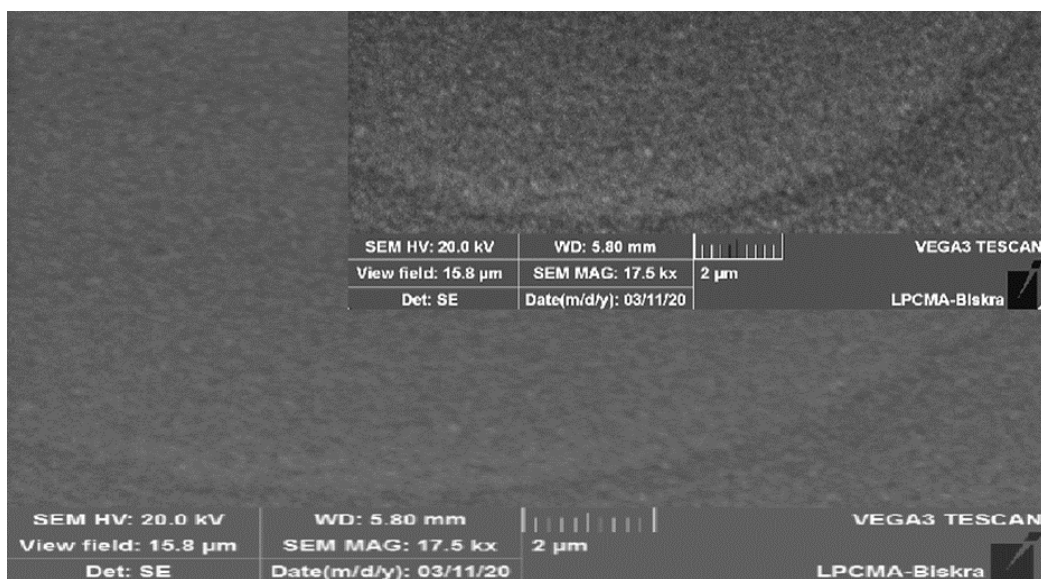


**Figure III.3** Variation de la taille des grains en fonction de la concentration du dopant Sn de ZnO.

### III.1.2. Analyses par MEB

A partir du microscope électronique à balayage TESCAN VEGA 3, on obtient la morphologie de nos couches minces qui sont élaboré par exemple ZnO : Sn (3%) est montré dans la Figure III.4.

On remarque, que la surface de nos couches est homogène, compacte et non poreuse.

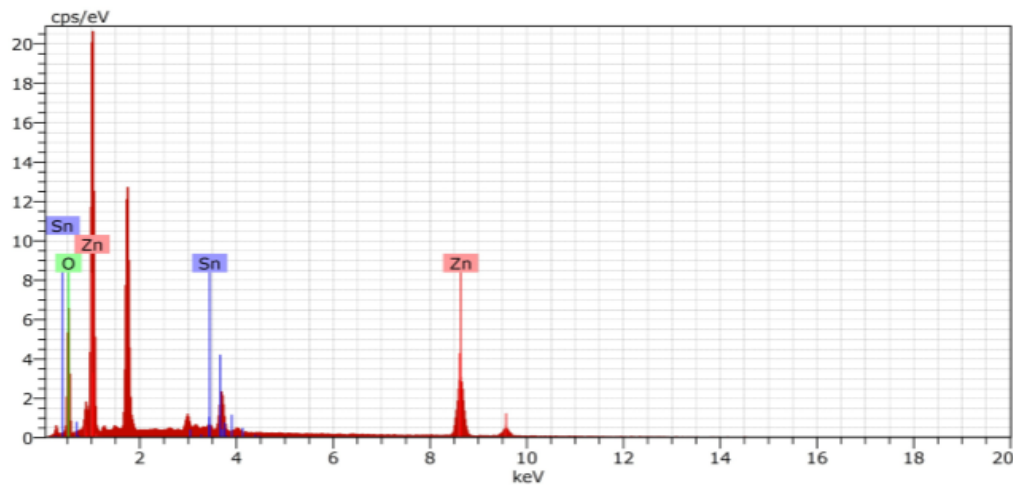


**Figure III.4 :** Image MEB de la couche mince de ZnO : Sn élaboré à concentration de dopage 3% Sn.

### III.1.2.1. Analyses par spectroscopie en dispersion (EDS)

En utilisant la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique de nos films minces de ZnO. Le spectre EDS d'échantillon de ZnO : Sn (3%) dans la figure III.5.

La composition chimique des couches minces de ZnO dopé Sn déposées sur des substrats en verre par la voie de spray ultrasonique a été déterminée par la technique d'Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX- Energy Dispersive X-ray Analysis) qui est contrôlée par le logiciel Genesis. EDAX est un équipement attaché au SEM (MEB).



**Figure III.5 :** Analyse d'EDS de nos couches minces de ZnO : Sn (3%).

A partir de spectres d'EDS, on a vérifié que nos couches minces élaborés sont des films de ZnO:Sn.

## III.2. Propriétés optiques

### III.2.1. Spectres de Transmittance

La figure III.6, représente des spectres typiques de la transmittance des couches minces de ZnO:Sn élaborées par différentes concentrations de Sn (1, 3, 5, 7 et 9 %) dans l'intervalle de longueur d'onde 300 -1200 nm.

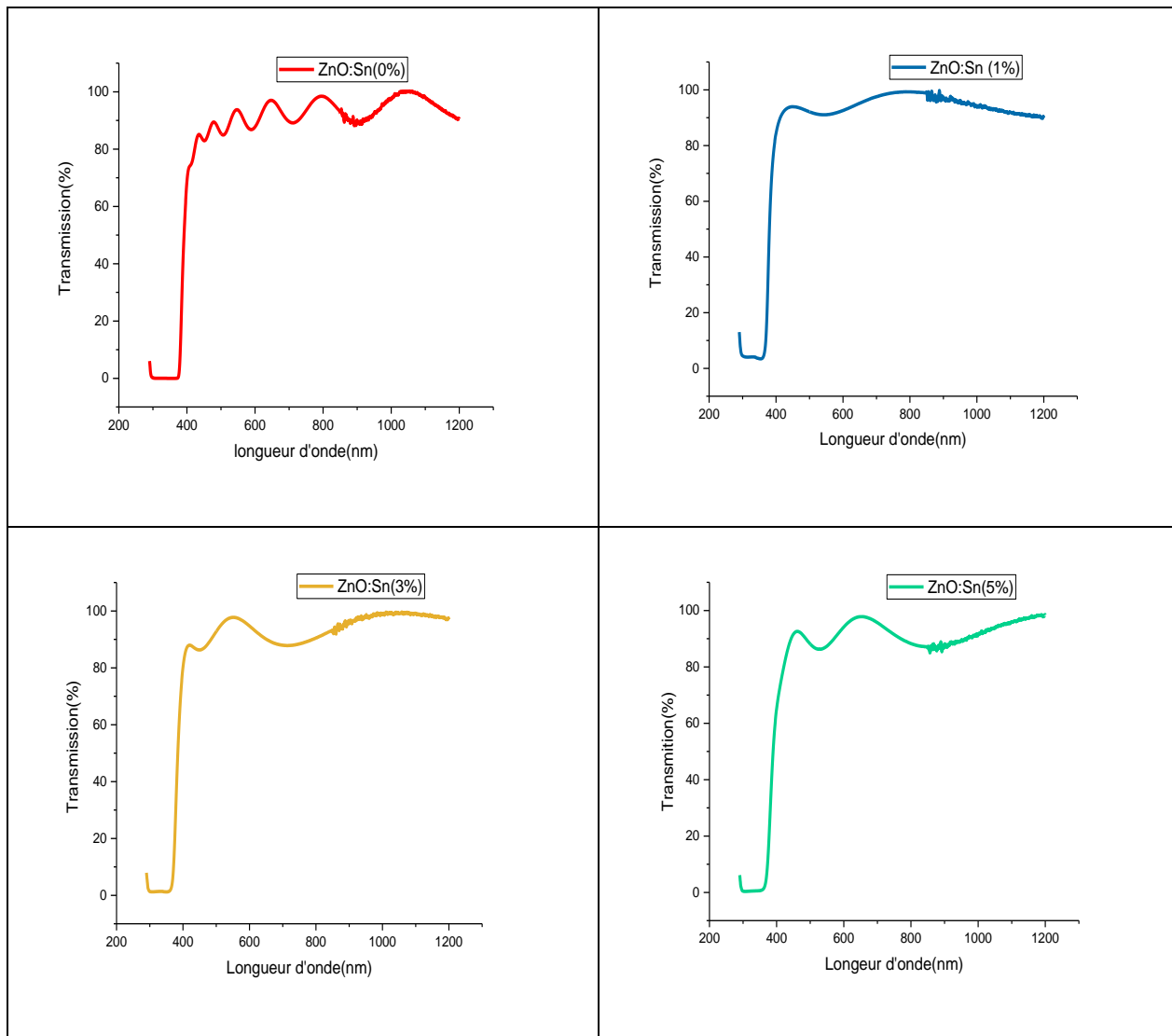
Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

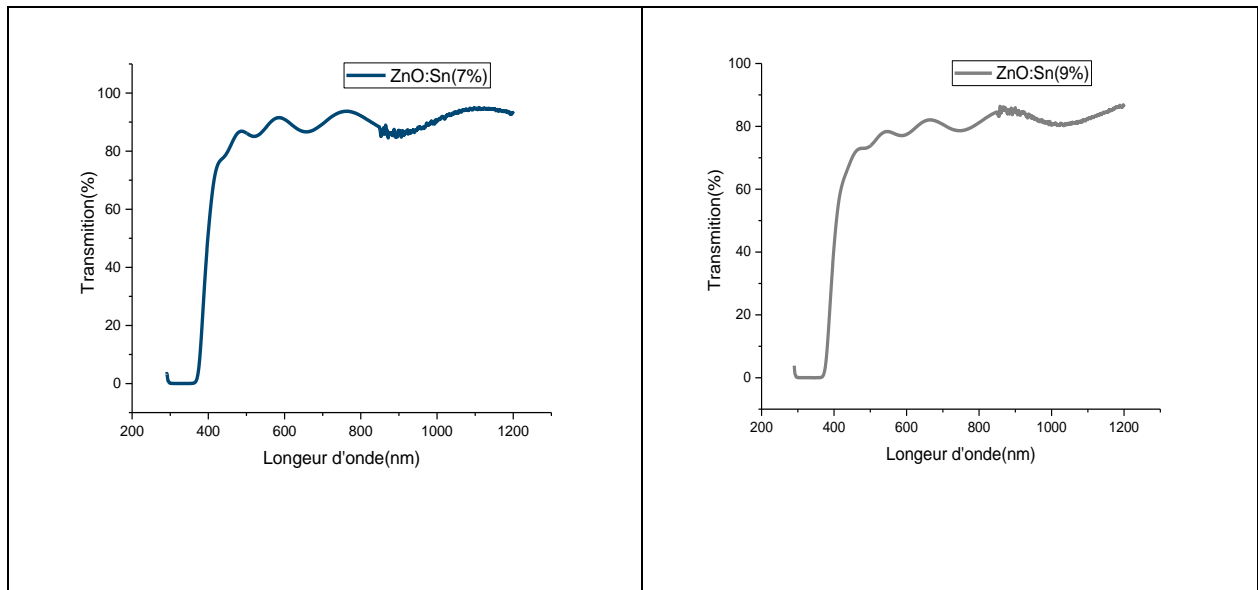
- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique et le désordre des films.
- Une région d'une grande transmittance sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 2000 nm. Cette zone permet de calculer l'épaisseur d'après les franges d'interférence.



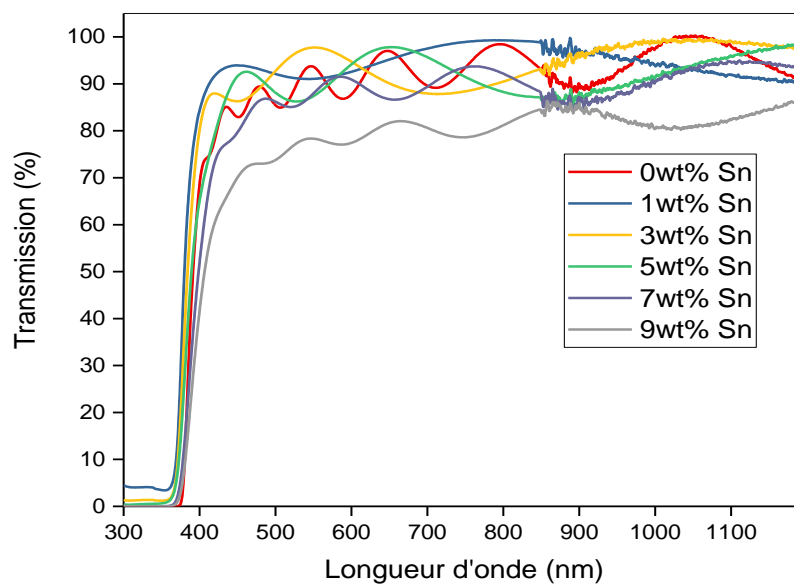
A partir des spectres de transmittance représentés dans la figure III.7, On remarque que les valeurs de transmittance de nos films minces élaborés sont variées entre 80 et 95 % dans la gamme visible.

La transmission diminue légèrement lorsque le pourcentage de Sn augmente. Toutes les couches montrent une transmission élevée dans le visible et avec un bord d'absorption nette à environ 380 nm.





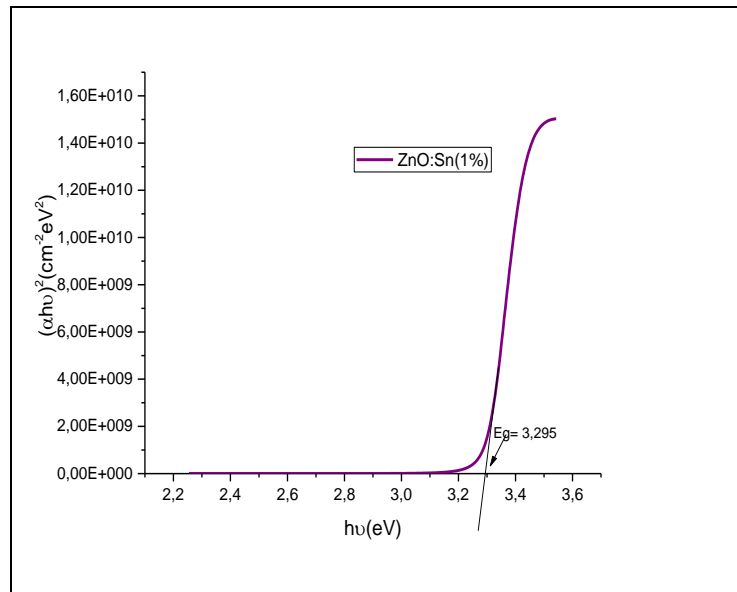
**Figure.III.6** : Spectres de transmittance de nos couches minces de ZnO : Sn.



**Figure III.7** : Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées et dopées 1%, 3%, 5%, 7%, 9% Sn préparées par spray ultrasonique.

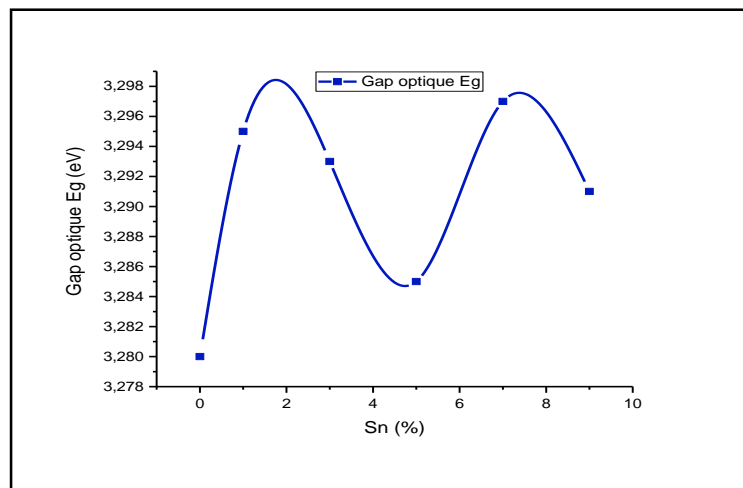
### III.2.2. Énergie de gap ( $E_g$ )

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (Gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons), (voir figure III.8).



**Figure III.8 :** Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour une couche  $\text{ZnO}:\text{Sn}$  (1%).

A partir de La figure III.9, montre les variations du gap optique en fonction du taux de dopage au Sn, Nous remarquons que lorsque la concentration du Sn augmente, l'énergie de gap augmente puis diminue. On peut interpréter cette augmentation avec la diminution de la taille moyenne des grains [67,68] et l'augmentation de l'épaisseur comme il a été expliqué par l'effet « Burstein-Moss», Ce phénomène est lié à l'augmentation du nombre de porteurs majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type n du semi-conducteur à base de ZnO. [69]



**Figure III.9 :** Variation du gap optique en fonction de la concentration de dopage au Sn.

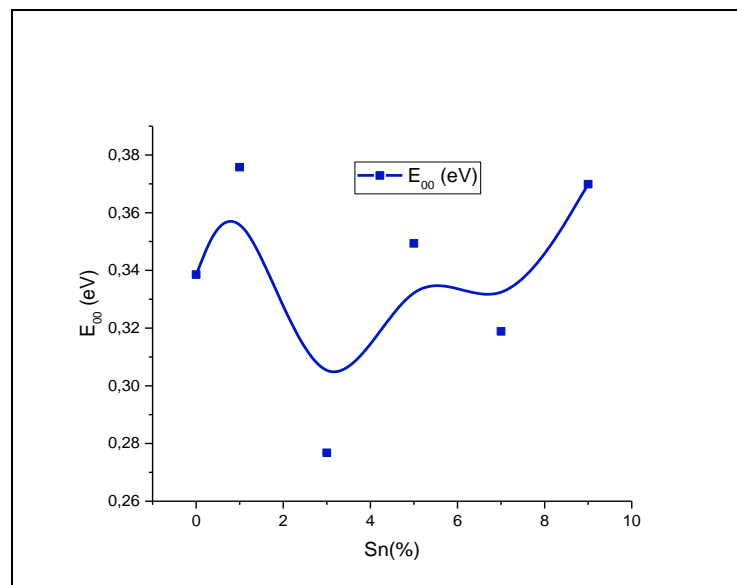
### III.2.3. Énergie d'Urbach $E_{00}$ (désordre)

Les valeurs du désordre ( $E_{00}$ ) sont illustrées dans le tableau III.2 (relation II.15) :

**Tableau III.2 :** Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration.

Sn (%)	0%	1%	3%	5%	7%	9%
$E_{00}$ (eV)	0.3385	0.3757	0.2767	0.3493	0.3188	0.3698

On remarque que l'énergie d'Urbach de ZnO : Sn augmente avec l'augmentation de la concentration de l'étain. Dans cette gamme de dopage les atomes Sn occupent des sites interstitiels ce qui provoque l'augmentation de la queue de bande, à cause de corrélation inverse entre la variation de gap optique et le paramètre d'Urbach, cette remarque est trouvée par plusieurs auteurs. [14, 70,71]



**Figure III. 10 :** Variation de l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction de la concentration de dopage au Sn.

### III.2.4. Indice de réfraction

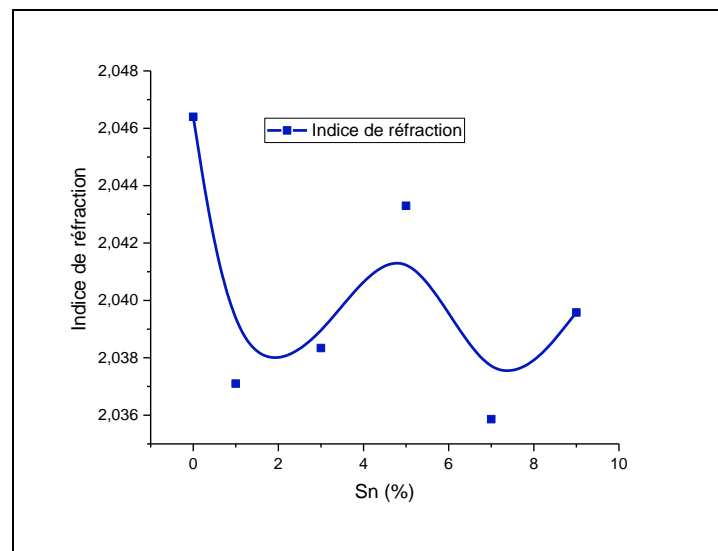
Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées (tableau III.3) à partir de la relation de Ravindra et al [63,64], (mentionné dans le chapitre II (la relation II.16)). La variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage par Sn est illustrée dans la figure III.11.

**Tableau III.3** : Variation d'indice de réfraction avec la concentration de Sn.

Sn (%)	0%	1%	3%	5%	7%	9%
<b>Indice de réfraction</b>	2.0464	2.0371	2.0383	2.0433	2.0358	2.0395

On observe que les valeurs de l'indice de réfraction sont diminuées avec le dopage et eu même temps quand la concentration de Sn augmente Jusqu'à Sn 5% ( $n=2.0433$ ) puis diminué. On peut interpréter cette diminution à l'augmentation de l'épaisseur de nos films minces de ZnO. [72]

On remarque aussi que les valeurs de l'indice de réfraction de nos films sont de l'ordre de la valeur de l'indice de réfraction de ZnO. [73,28 ,29]

**Figure III.11** : Indice de réfraction en fonction du dopage de nos couches de ZnO élaboré.

### III.3. Propriétés électriques

On utilisé la méthode de quatre points pour les mesures électrique (la conductivité et la résistivité) de nos couches minces ZnO : Sn d'après équations (II.19, II.17) respectivement. Pour calculé ses deux mesures il faut déterminer la valeur de resistance « R » de nos couches minces à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) (Figure III.12), cette figure montre une relation linéaire indiquant un contact ohmique. [74]

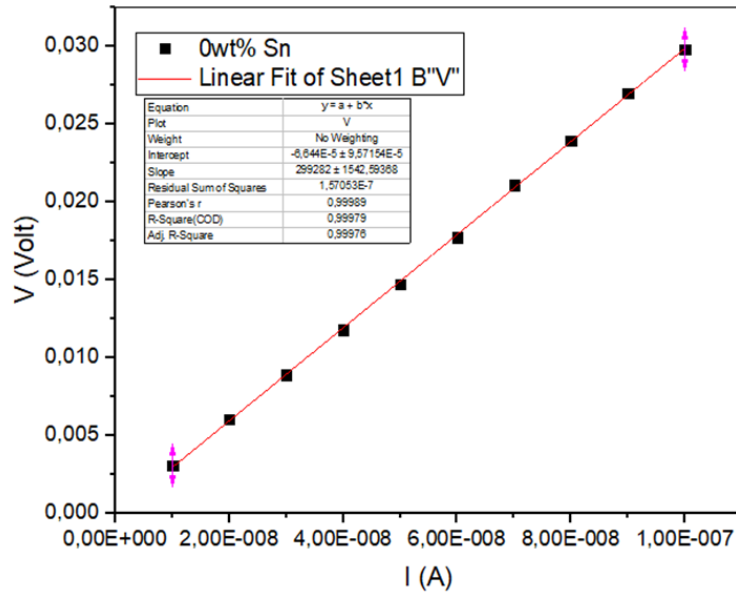


Figure III.12 : Variation de la tension en fonction de courant.

Le tableau suivant regroupe les valeurs expérimentale de la résistance carrée des couches minces élaboré.

Tableau III.4 : Récapitulatif des résultats de Rs des couches ZnO dopés à l'étain élaborés par Spray ultrasonique.

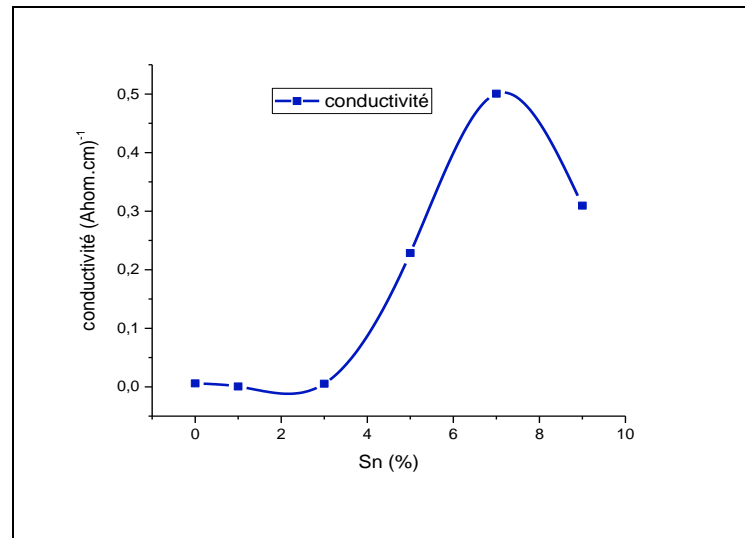
Echantillon (wt% Sn)	0%	1%	3%	5%	7%	9%
Rs (10 <sup>6</sup> * Ω)	2.99282	18.9252	3.03612	0.12285	0.01309	0.018

Après avoir calculé la résistance on peut avoir la conductivité et la résistivité, le tableau III.5 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la concentration de dopage de Sn.

Tableau III.5 : Evolution de la résistivité électrique avec la concentration de dopage.

Sn(%)	0%	1%	3%	5%	7%	9%
Résistivité (Ω.cm)	170.7483	1837.4949	188.1626	4.3782	1.9975	3.2324

Sur la figure III.13, on a représenté le tracé de la conductivité en fonction de la concentration en Sn pour les couches de ZnO dopé avec différentes concentrations.



**Figure III.13 :** Variation de la conductivité en fonction de la concentration de Sn.

A partir de la figure (III.13), on remarque que la conductivité des échantillons augmente avec l'augmentation du dopage et elle atteint sa valeur de  $5,09.10^{-1}(\Omega.cm)$  pour 7 % at. Sn. Cette augmentation peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs  $Sn^{+4}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{+2}$ . [75]

# *Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnO et de ZnO dopé avec différentes pourcentages de l'étain (1, 3, 5,7 et 9%) par spray ultrasonique. Les produits chimiques de synthèse utilisés sont : l'acétate de zinc (précurseur), le méthanol (solvant), et  $SnCl_2$  comme source du dopant.

La préparation des solutions se fait à une température proche de l'ambiante par un mélange des produits chimiques su-cités auparavant, dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour en obtenir des solutions avec différents degrés de dopage. Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

La technique de dépôt des couches utilisées dans de ce travail est simple, facilite de réalisation, et non recours au vide. Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité et présentent une excellente adhérence.

Après les caractérisations structurales optique et électriques les résultats obtenus ont montré que :

- ✚ Les couches minces de ZnO ont une structure poly-cristalline de type hexagonale (wurtzite).
- ✚ La taille moyenne des grains est variée avec le dopage entre 33.643 et 67.860 nm.
- ✚ Le paramètre moyen des mailles c est varié entre 5.17 et 5.19 Å proche de ZnO massif.
- ✚ La surface des couches minces est homogène, compacte et non poreuse.
- ✚ A partir des spectres d'EDS, nous avons vérifié que les couches minces sont des couches de ZnO : Sn.
- ✚ Les valeurs de transmittance des couches minces de ZnO entre 80% à 95 % dans le domaine visible. On a également observé l'augmentation du nombre des franges d'interférences avec l'augmentation du dopage.
- ✚ La largeur de la bande interdite est variée avec le dopage entre 3.280 et 3.297 eV.
- ✚ L'énergie d'Urbach est variée avec le dopage entre 0.2767 et 0.3757 eV.
- ✚ Les valeurs de l'indice de réfraction de nos couches sont situées entre 2.03586 et 2.0464.

✚ Notre mesure électrique montre que la meilleure valeur de conductivité se trouve pour le taux de dopage égal à 7 wt. Sn. Cependant pour obtenir de bonnes valeurs de conductivité, aux futures il faut utiliser des concentrations des dopages supérieurs à 9 wt. Sn

Au terme de cette étude, on peut dire que Le développement et la poursuite de la déposition des films ZnO en vue des applications photo-catalytiques et photovoltaïques constitue une des perspectives envisagées à l'avenir.

## *Références bibliographiques*

**Références bibliographiques :**

- [1] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, *Thin Solid Films* (1993) 27.
- [2] J. Garnier, «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», thèse de doctorat, école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, (2009).
- [3] Maâche. Mostafa, « dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO par Spray pyrolyse », Mmoire de magister, Université de Biskra, (2005).
- [4] R.G. Gordon. *MRS Bull*, 8 (2000) 52.
- [5] A. Douayar « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) », Thèse de doctorat, Université MOHAMMED V – AGDAL de Rabat, (2013).
- [6] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, *MRS Bulletin*, 25(8) (2000) 58-65.
- [7] N.R. Mathews, Erik R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, *Solar Energy* 83 (2009) 1499-1508.
- [8] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent conductive Zinc Oxide* (2008).
- [9] D. S. Ginley and C. Bright, *MRS Bulletin*, pp. 15–18, Aug. 2000.
- [10] T. Adel, "contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister, Constantine 2010.
- [11] A. Hafdallah, «Étude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [12] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), (2009) 537-540.
- [13]. G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2) (2007) 127- 156.
- [14] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [15] S. MENAKH «Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO » mémoire de magister en physique de Semi-conducteurs univ -Mentouri-Constantine (2011).

- [16] S. Faÿ, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [17] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [18] S. Aurore, "matériaux nano hybrides à large bande interdite : étude de synthèse, propriétés et applications", Thèse de doctorat, université de la méditerranée Aix Marseille II (2007).
- [19] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [20] Daranfad Ouarda, "élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique", thèse magister, université de Constantine.
- [21] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Cody Academic Press, 908, 1990.
- [22] 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 Larbi ben m'hidi - Oum el bouaghi, 2008.
- [23] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [24] Annaïg Denis, Thèse de doctorat, université bordeaux I, N° d'ordre : 2705,2003.
- [25] Père Roca i Cabarrocas, Thèse de doctorat, Paris VII (1988).
- [26] A. Dutta and S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34 (1993) 41.
- [27] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2004).
- [28] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films 348 (1999)165.
- [29] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol 35 (2000) 1193.
- [30] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [31] Major S, Banerjee A, Chopra K. L, Nagpal K. C, thin Solid Films 143 (1986) 19.

- [32] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res, B169(2000)59.
- [33] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999)627.
- [34] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett, 79 (2001) 943.
- [35] Chelouche Salim, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de MAGISTER, Université de Ferhat Abbas (2012).
- [36] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Mater. Sci. Semicon. Proc. 4 (2001) 617.
- [37] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Thin Solid Films 473 (2005) 49. 51.
- [38] Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, International Journal of Nanoparticles, 6, 93 – 102, 2013.
- [39] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanuja, Progress in Natural Science : Materials International, 24 (2014) 142-149.
- [40] K. HELALI, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative », Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [41] Liu Yang, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», These de DOCTORAT, Université de la littorale côte d'opale (2012).
- [42] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, Materials Chemistry and Physics, 85 (2004) 257-2620.
- [43] Noua Bouhssira, «Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés», Thèse de DOCTORAT, UNIVERSITE CONSTANTINE 1 (2013).
- [44] A. Bedia, « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales », thèse de doctorat, université de Tlemcen(2015).
- [45] R. Aziz, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) déposées par spray Ultrasonique», Mémoire de master, université de Biskra, (2013).

- [46] A. Yahia, «L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating) », mémoire de master, université de Biskra, (2015).b
- [47] S. Johnson jeyakumar, «Deposition, characterization and theoretical analysis of industrially important In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films», thèse de doctorat, university de bharathidasan.india, (2014).
- [48] L. Baghriche, «élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique», thèse de doctorat, université de Mentouri- Constantine, (2015).
- [49] B. AMRANI, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique D'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », Thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [50] S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Thèse de Magister, Université de Constantine(2005).
- [51] J. P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, édition DUNOD paris (1997).
- [52] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [53] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.
- [54] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO », Thèse doctorat, (2007).
- [55] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010).
- [56] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [57] E. Defaÿ, «Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) sur silicium pour applications aux microsystèmes», thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1999).
- [58] Géraldine HUERTAS « Etude de nouveaux Matériau d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pou des couches minces microbatteries au Lithium », thèse de doctorat.

- [59] Jyoti P.Borah, J.Barman, K.C.Sarma, Chalcogenide Letters, Vol 5, No. 9 (2008) 201- 208.
- [60] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientistes', John Wiley et sons (1972).
- [61] Taabouche Adel, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [62] A. Derbali, «élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) en vue d'applications photovoltaïques», thèse de doctorat, université de Biskra, (2018).
- [63] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [64] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100 (1980) 715.
- [65] M. Maache, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol gel», Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [66] 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 de Biskra, (2013).
- [67] Pesika N S, Stebe K J, Searson P C (2003) Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra. Adv. Mater. 15:1289–1291.
- [68] A. Mosbaha, S. Abeda, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 144–149.
- [69] M. krunks, Enn Mellikov, Thin solid films 270 (1995) 33-36.
- [70] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physique-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : l'effet des sources d'étain», Mémoire de magister, University Mohamed Khider – Biskra (2013).
- [71] S. Kemach, « Elaboration et caractérisation de couches minces de  $Ni_{1-x}Zn_xO$  », Mémoire de master, Université de Tébessa (2014).
- [72] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 3, 2007.
- [73] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [74] A. belaoura, « étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », université de Tébessa, (2016).



[75] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M.A. Aegerter ; "Influence of structure zone model parametres on the electrical properties of ZnO : Al sol–gel coatings", *Thin Solid Films* 502 (2006) 67 – 71.

## Résumé

*Élaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique.*

Dans ce travail, nous avons utilisé un système de dépôt basé sur la technique de spray ultrasonique. A partir de ce dernier on a déposé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) avec la variation de dopage Sn (1%, 3%, 5%, 7%, 9%), et on fixe l'autre paramètre tel que la concentration de la solution, le temps de dépôt, débit de la solution, température de substrat et la distance bec-substrat.

Afin d'étudier l'influence du dopage par l'étain sur les propriétés des couches élaborés, on a utilisé plusieurs techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure des couches, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie des surfaces, la spectroscopie (EDS) pour l'étude de la composition chimique, la spectroscopie UV-Visible-Nir pour déterminer les propriétés optiques et la méthode de quatre pointes pour les propriétés électriques des couches minces.

Les résultats expérimentaux ont montré que : les couches préparés ont une structure hexagonale du type (Wurtzite), la taille moyenne des grains varie de 33,643 nm à 67,830 nm. Les spectres UV-Vis indiquent que la transmittance des couches est comprise entre 80% et 95% dans le domaine du visible et que la bande interdite varie entre 3,280 eV et 3,297eV lorsque le dopage augmente de 1% à 9%. Ainsi que les mesures électriques ont indiqué que la conductivité de nos couches préparés est faible et varie entre  $0,00054 (\Omega.cm)^{-1}$  et  $0,50061 (\Omega.cm)^{-1}$ .

### Mots clés :

L'oxyde de zinc, spray ultrasonique, couches minces, dopage par Sn, propriétés structurales, propriétés optiques, propriétés électriques.

## ملخص

التحضير والتوصيف الفيزيو-كيميائي لطبقات  $ZnO:Sn$  الرقيقة الناتجة عن الرش بالأمواج

فوق الصوتية.

قمنا في هذا العمل باستعمال جهاز يعتمد على الرش بالأمواج فوق الصوتية. الذي من خلاله حضرنا شرائح رقيقة من أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) مع تغيير نسبة التطعيم (1%، 3%، 5%، 7%، 9% Sn)، وتثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول، مدة التوضع، معدل التدفق، درجة حرارة المسند والمسافة التي تفصل بين المرذاذ والمسند.

من اجل دراسة تأثير التطعيم بالقصدير على خصائص الشرائح الرقيقة المحضرة استعملنا عدة تقنيات للتشخيص مثل: انعراج الاشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الشرائح، المجهر الالكتروني الماسح (MEB) لدراسة مورفولوجية السطح، مطيافية (EDS) لدراسة التركيبية الكيميائية، التحليل الطيفي UV-Visible-Nir من اجل تحديد الخواص الضوئية وتقنية المسابر الأربعة لتحديد الخواص الكهربائية للشرائح الرقيقة.

النتائج التجريبية بينت ان: بنية الشرائح الموضوعة سداسية من نوع (Wurtzite)، المقاس المتوسط للحبيبات يتغير من 33.643 الى 67.830 نانو متر. اشارت اطياف UV-Vis الى ان نفاذية الاغشية تتراوح بين 80% و95% في المجال المرئي والفاصل الطاقي بين 3.280eV و 3.297eV عندما تتزايد نسبة التطعيم من 1% الى 9%. كذلك اظهرت القياسات الكهربائية ان ناقلية الاغشية المحضرة ضعيفة وتتراوح بين

$$0.00054(\Omega.cm)^{-1} \text{ و } 0.50061(\Omega.cm)^{-1}.$$

## كلمات مفتاحية

أكسيد الزنك، الرش بالأمواج فوق الصوتية، شرائح رقيقة، التطعيم بالقصدير، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية.

## ***Abstract***

***Elaboration and characterization physico-chemical of thin layers of ZnO:Sn produced by ultrasonic spray.***

In this work, we used a system based on ultrasonic spray technique. From the latter we have deposited thin films of zinc oxide (ZnO) with the variation of doping from Sn (1%, 3%, 5%, 7%, 9%), and installations other parameters such as the concentration of the solution, the deposition time, solution flow rate, substrate temperature and the nozzle -substrate distance.

In order to study the influence of the doped with tin on the properties of the films produced, we used several characterization techniques such as : X-ray diffraction for determination of the film's structure, the scanning electron microscopy (SEM) for the morphology of the surfaces, (EDS) spectroscopy for the chemical composition, UV-Visible-Nir spectroscopy for determining the optical properties and the four-point method was used to determine electrical properties of thin films.

The experimental results show that : the films have hexagonal structure of the type (Wurtzite), the average size of grains varies from 33.643 to 67.830 nm. The UV-Vis spectra indicated that the transmittance of the films is between 80% and 95% in visible range and the band gap varies between 3.280 eV and 3.297eV, when doping increases from 1% to 9%. As well as the electrical measurements indicated that the prepared films have the low conductivity varies between  $0.00054 (\Omega.cm)^{-1}$  and  $0.50061 (\Omega.cm)^{-1}$ .

### **Keywords :**

Zinc oxide, ultrasonic spray, thin films, the doping Sn, structural characterization, optical characterization, electrical characterization.