



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 : Science de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Kabot Ouassila & Merizig Maroua

Le : 28-6-2022

L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO:Al déposées par spray pneumatique.

Jury :

Dr.	Bennaceur Kheira	M.C.A	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Dr.	Hamani Nadjette	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Président
Dr.	Lakel Abdelghani	M.C.A	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Premièrement, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon travail. Nous exprimons mes profondes gratitudes à nos parents pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

*Nous tenons tout d'abord à exprimer nos reconnaissances à **Madame Bennaceur Kheira** pour avoir accepté de nous encadrer dans cette étude. Nous la remercions pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail, merci pour la confiance qu'elle nous a accordée.*

*Nous remercions très sincèrement, **Madame Hamani Nadjette**, maitre de conférence B à l'université de Biskra qui nous a fait l'honneur de présider le jury.*

*Nos remerciements les plus élogieux à **Monsieur Lakel Abdelghani** maitre de conférence A à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

Nous remercions aussi nos amis avec qui nous partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui nous ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période : Merizig

*Abdelhak maitre de conférence B à université de Biskra, Bouti
Yassmine , Ailan Amira , Benkhalfallah Moufida , Hamida Zineb ,
Soltani Daloula .*

*Enfin, nous tenons à adresser un grand merci à toutes les personnes
qui nous a données un soutien direct ou indirect.*

dédicace

Grâce au Dieu le tout puissant, qui nous a donné la volonté, et qui nous a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Nous dédions ce modeste travail à :

Nos chers parents.

Nos frères et soeurs

Nos neveux : Malak, Louay et les deux choses Sirin Lilya et Chahd.

Nos chers amis.

Sans oublier ceux qui ont nous aide à faire ce travail par leurs conseils et leurs encouragements.

Wassila et Maroua

Tableaux & Figures

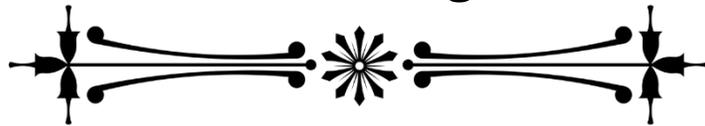


Table des figures

Figure I.1 : Diagramme représente les étapes du procédé de fabrication de couches mince	5
Figure I.2 : les trois modèles de croissance d'une couche mince	8
Figure I.3 : Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p)	9
Figure I.4 : Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p)	10
Figure I.5 : GSpectres de transmission, réflexion et absorption d'une couche mince de SnO ₂ :F de 1.14 μm d'épaisseur	11
Figure I.6 : Quelques Applications des OTC	13
Figure I.7 : (a) Une vue trois dimension du cristal wurtzite du ZnO. (b) indique les pro- jections orthogonales des atomes dans le plan (001)	14
Figure I.8 : Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre	15
Figure I.9 : Transmission d'un film d'oxyde de zinc avec différentes concentrations d'aluminium	17
Figure I.10 : La structure de base d'une cellule solaire.	19
Figure I.11 : Transistor à base d'oxyde de zinc	20
Figure II.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.	27
Figure II.2 :Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule	28

Table des figures

Figure II.3 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats	29
Figure II.4 : Bâti de dépôt par canon à électrons. Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser.	30
Figure II.5 : les différentes techniques de dépôt chimique en phase à vapeur	31
Figure II.6 : Représentation schématique de processus de déposition par Dip- et Spin-coating	32
Figure II.7 : Schéma de la disposition expérimental du technique spray pyrolyse.....	33
Figure II.8 : Schéma des modes la décomposition des gouttelettes en fonction de la température dans le processus de déposition.....	36
Figure II.9 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	37
Figure II.10 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.....	37
Figure II.11 : Principe d'une diffraction à deux cercles	38
Figure II.12 : Fiche JCPDS numéro 36-1451.....	39
Figure II.13 : le principe de fonctionnement d'UV-visible	42
Figure II.14 : (a) Exemple d'un spectre de transmission pour une couche mince ZnO (b) Principe des mesures de transmission	43
Figure II.15 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée.....	44
Figure II.16 : Schéma d'un dispositif quatre pointes.	45
Figure II.17 : Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solides	46
Figure III.1 : schéma du banc de déposition de couche mince par le technique spray pneumatique	54
Figure III.2 : Schéma récapitulative les étapes de déposition	55
Figure III.3 : Four de recuit.....	56

Table des figures

Figure III.4 : Spectres de diffraction de rayons X d'oxyde de zinc dopée à Al (1%.wt) avant et après le recuit.	57
Figure III.5 : A set of four subfigures.	58
Figure III.6 : Fichiers JCPDS de ZnO.	59
Figure III.7 : Les paramètres des mailles en fonction de température de recuit.	61
Figure III.8 : La taille de cristallites en fonction de recuit.	62
Figure III.9 : La variation de la transmittance des films de d'AZO (1%.wt) en fonction de la longueur d'onde avant et après le recuit.	63
Figure III.10: A set of four subfigures.	64
Figure III.11 : La courbe de (dT/dE) en fonction de l'énergie.	65
Figure III.12 : La variation de gap optique en fonction de la température de recuit.	65
Figure III.13 : Détermination de la résistance carrée (R_s) par l'extrapolation à partir de la variation de la tension en fonction de l'intensité du courant.	66
Figure III.14 : Courbe de variance du R_s en fonction de température recuit.	67

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite	16
Tableau I.2 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO	16
Tableau III.1 : représente les différentes propriétés physiques et chimiques d'acétate de zinc	52
Tableau III.2 : représente les différentes propriétés physiques et chimiques de chlorure d'aluminium	52
Tableau III.3 : représente les conditions expérimentales pour le dopage	53
Tableau III.4 : Les éléments de montage	54
Tableau III.5 : Paramètres structuraux des couches minces de ZnO : Al avant et après le recuit	59
Tableau III.6 : récapitule les valeurs de la résistance carrée (R_s) en fonction de la température de recuit	67
Tableau III.7 : Transmittance, résistance carrée et facteur de mérite en fonction du température de recuit.	68

Table des matières

Remerciements	i
dédicace	iii
Introduction Générale	1
I Synthèse bibliographique sur l'oxyde de Zinc	4
I.1 Introduction	4
I.2 Couches minces	4
I.2.1 Définition d'une couche mince	4
I.2.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince	5
I.2.3 Classification des modes de croissance	7
I.3 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	8
I.3.1 Définition	8
I.3.2 Les propriétés des OTC	9
I.3.3 Les propriétés des OTC	10
I.3.4 Applications des oxydes transparents conducteurs	12
I.4 Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO)	13
I.4.1 Différentes propriétés de ZnO	13
I.5 Applications de ZnO	18
I.5.1 Application au photopile solaire	19
I.5.2 Autres applications	20
II Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces	26
II.1 Introduction	26

II.2	Techniques d'élaboration des couches	26
II.2.1	Dépôt physique a phase vapeur (PVD)	27
II.2.2	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	29
II.2.3	technique de sol gel	31
II.2.4	dépôt spray pyrolytique	32
II.3	Méthodes de caractérisation	36
II.3.1	Caractérisation structurale :	36
II.3.2	Caractérisation optique	41
II.3.3	Caractérisation électrique	44
III	Résultats et discussions	51
III.1	Introduction	51
III.2	Elaboration des couches minces de ZnO : Al (AZO)	51
III.2.1	Procédure expérimentale	51
III.2.2	Le protocole expérimental utilisé	54
III.2.3	Déposition des couches minces	54
III.2.4	Recuit des échantillons	55
III.3	Résultats expérimentaux et discussions	56
III.3.1	Propriétés structurales	56
III.3.2	Propriétés optiques	62
III.3.3	Propriétés électriques	66
	Conclusion générale	71
	Résumé	72



*Introduction
générale*

Introduction Générale

Parmi les matériaux qui ont révolutionné le monde de la technologie moderne figure les oxydes transparents conducteurs car ils possèdent des propriétés structurales, optiques et électriques.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par diverses procédés de déposition tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

Cette révolution a touché un large éventail de domaines technologiques : photovoltaïque, optoélectronique, microélectronique, mécanique, traitement de surface, etc. Actuellement, nous avons sur le marché un TCO avec une résistance d'environ $10^{-4}(\Omega.cm)$. Accompagné d'une transmission optique de 90%. Les propriétés physiques de ces matériaux sont très sensibles aux techniques et conditions d'interdiction, et donc les travaux de recherche sur ce type de matériaux se multiplient de plus en plus avec le temps. En effet, outre l'amélioration de ses propriétés physiques, on cherche aujourd'hui à réduire le coût de préparation du dépôt sur divers supports de formes complexes dans cette race d'oxyde de zinc pour les couches minces et du fait de ces propriétés semi-conductrices piézoélectriques et optiques, en plus sa non-toxicité et son faible coût de préparation font de ce matériau un candidat sérieux pour ces diverses applications.

Les procédés de dépôt sur couche mince à partir de ZnO sont différents, telle que le PVD et le CVD. Quelle que soit la technologie adoptée, les films obtenus sont très sensibles aux conditions de préparation. Parmi les nouvelles méthodes qui ont été découvertes, il y a la technologie de pyrolyse par pulvérisation, qui est une technique simple, peu encombrante et peu coûteuse. Sur l'échantillon, qui peut être large, ce qui lui donne un aspect grossier et une vitesse de sédimentation importante. Elle présente également l'avantage d'un bon contrôle du taux d'inoculation et ne nécessite pas de matériel important par rapport aux méthodes de sédimentation sous vide, ce qui lui a permis de montrer sa capacité à produire des sédiments de bonne qualité.

Dans ce contexte, notre objectif de recherche est de connaître l'effet de la température de

recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques du dépôt d'un film mince d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, en utilisant la technique de spray pneumatique.

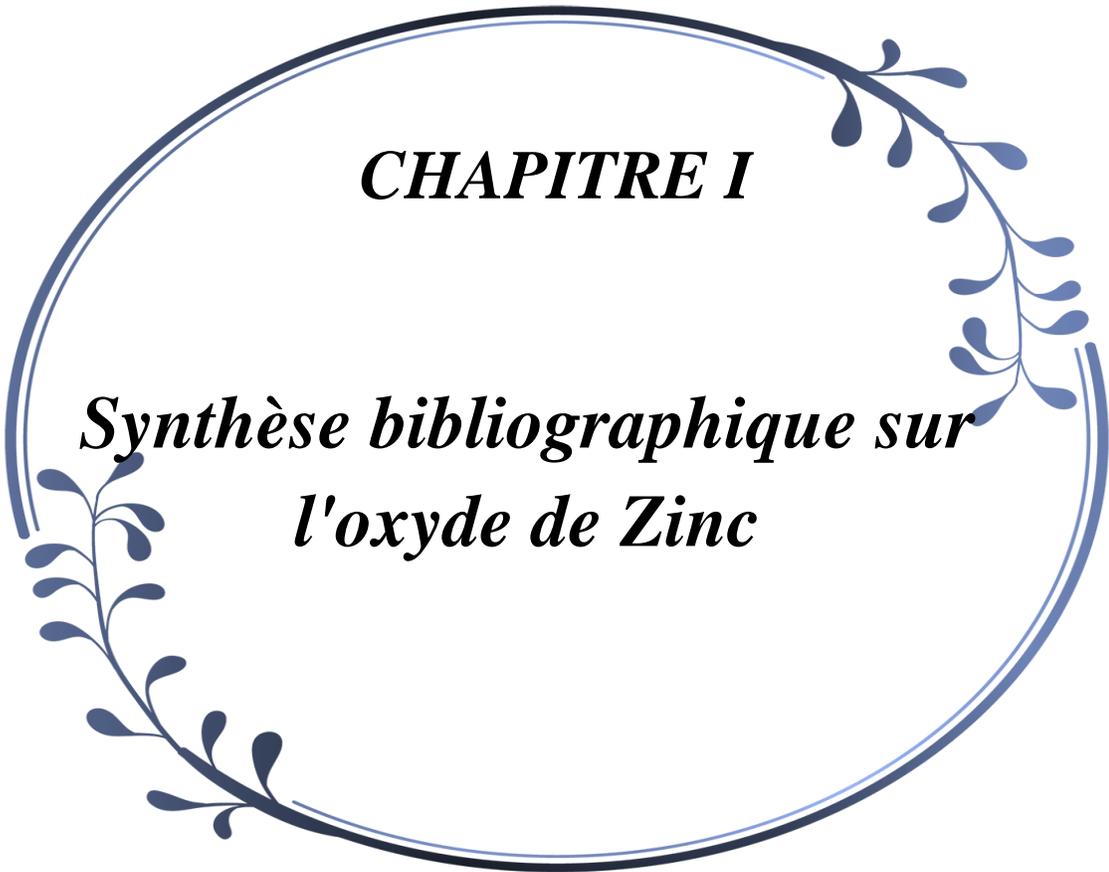
Nous nous sommes d'abord intéressé à la mise au point d'un banc de dépôt par spray pneumatique au niveau de laboratoire de physique de l'université de Biskra. Puis au dépôt des films minces de ZnO. Ce travail comporte trois chapitres :

Le 1er chapitre est consacré à donner des généralités sur les couches minces et en suite, les propriétés des OTC et en particulier celles de l'oxyde de zinc (ZnO) et de ses applications sous forme de couches minces.

Le 2ème chapitre décrit quelques méthodes d'élaborations des couches mince, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des couches minces d'oxyde zinc (ZnO) élaborées qui sont : la diffraction des Rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, et la méthode de quatre pointes ces dernières nous permis de déduire les propriétés structurales, optiques et électrique d'oxyde de zinc.

Enfin, dans le 3ème chapitre nous présentons les étapes principales d'élaboration des couches minces d'oxyde zinc à 1% dopage et les résultats obtenus et leurs discussions.

Finalement nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe les différents résultats significatifs obtenus durant cette étude.



CHAPITRE I

***Synthèse bibliographique sur
l'oxyde de Zinc***

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur l'oxyde de Zinc

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions simples sur les couches minces et quelques applications. Ensuite rappelons les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC) et en particulier celles de l'oxyde de Zinc (ZnO).

I.2 Couches minces

I.2.1 Définition d'une couche mince

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

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

effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2]. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [3].

I.2.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince

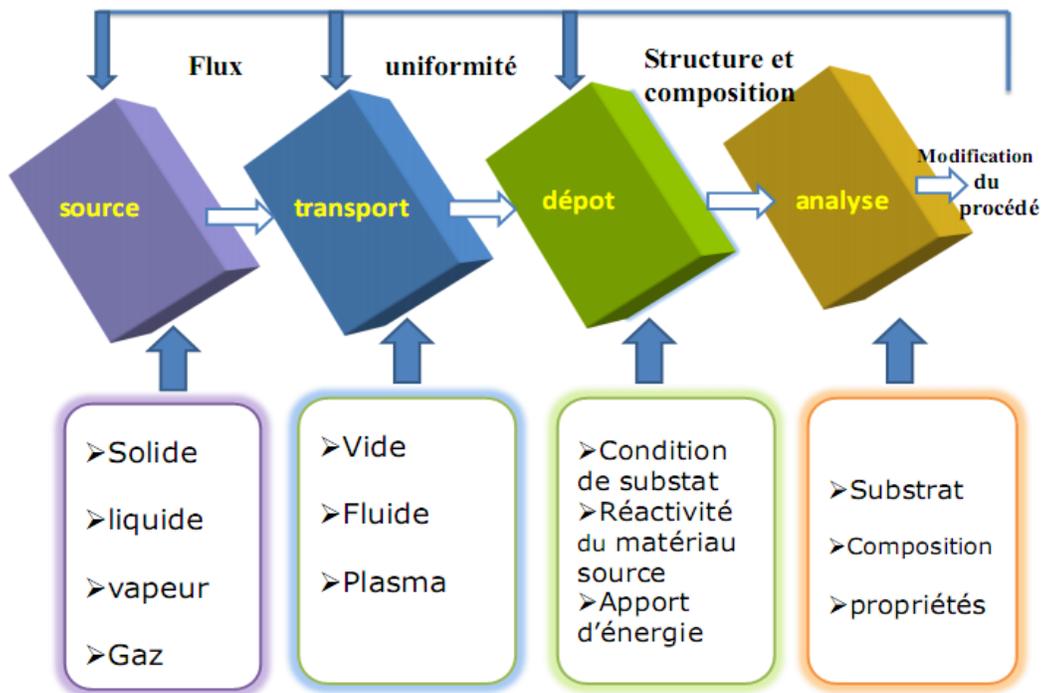


FIGURE I.1 – Diagramme représente les étapes du procédé de fabrication de couches mince [4].

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

1. Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.

3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [5].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

1. **La condensation.** Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

2. **La nucléation.** Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [6].

3. **La croissance.** Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives

des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.[6]

I.2.3 Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure I.2 :

- La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) : Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.2.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.
- La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :
Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.2.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.
- La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :
Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.2.c).

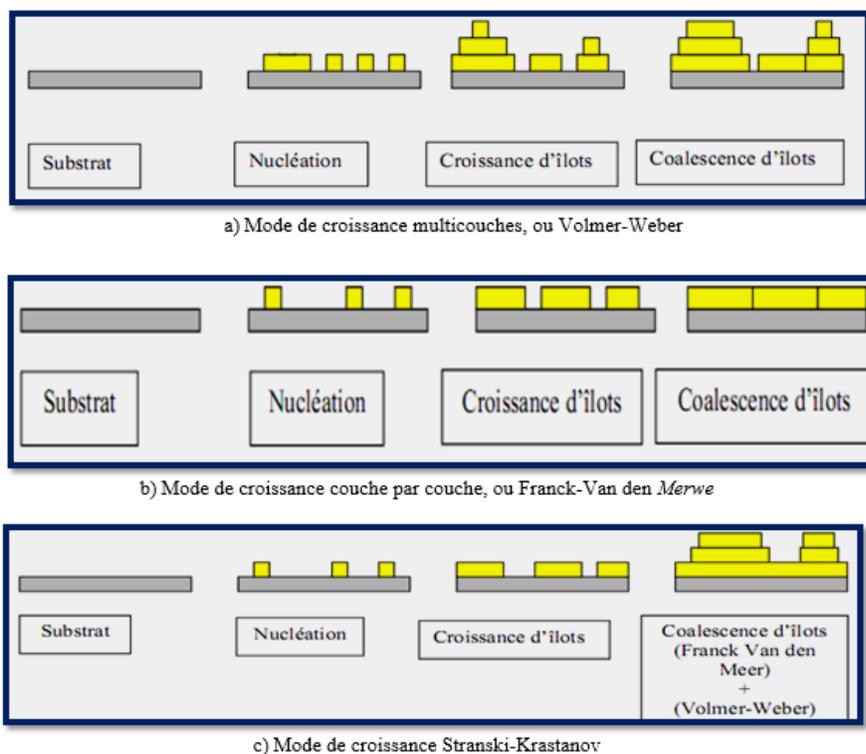


FIGURE I.2 – les trois modèles de croissance d'une couche mince [7].

I.3 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.3.1 Définition

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, quand 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 [8].

Un matériau OTC est un semi-conducteur dégénéré à large gap supérieurs à 3.1 eV, qui est à la fois, transparent dans le domaine visible, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm- 620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la bande de valence (BV)

vers la bande de conduction (BC) (figure I.4), d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTC est liée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque, situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur [9].

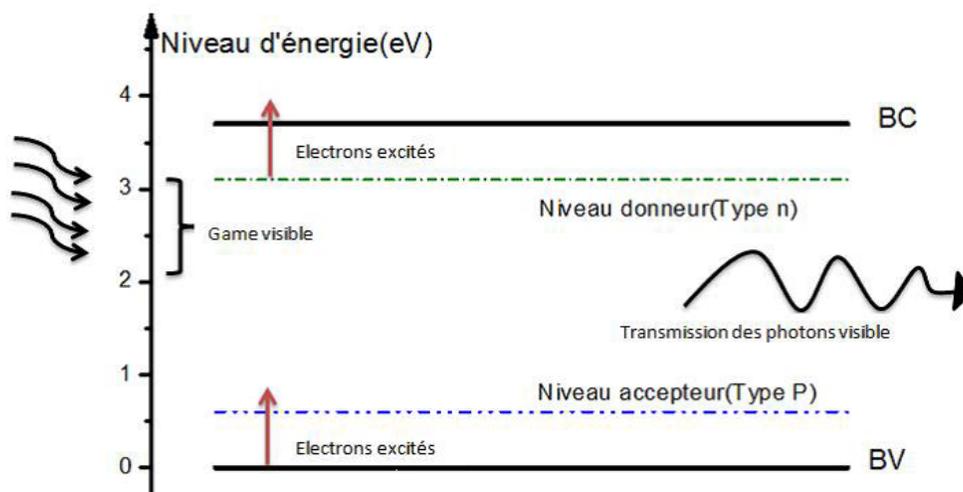


FIGURE I.3 – Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [10].

I.3.2 Les propriétés des OTC

I.3.2.1 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. 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. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté à la figure I.5. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al [11]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le

gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres.

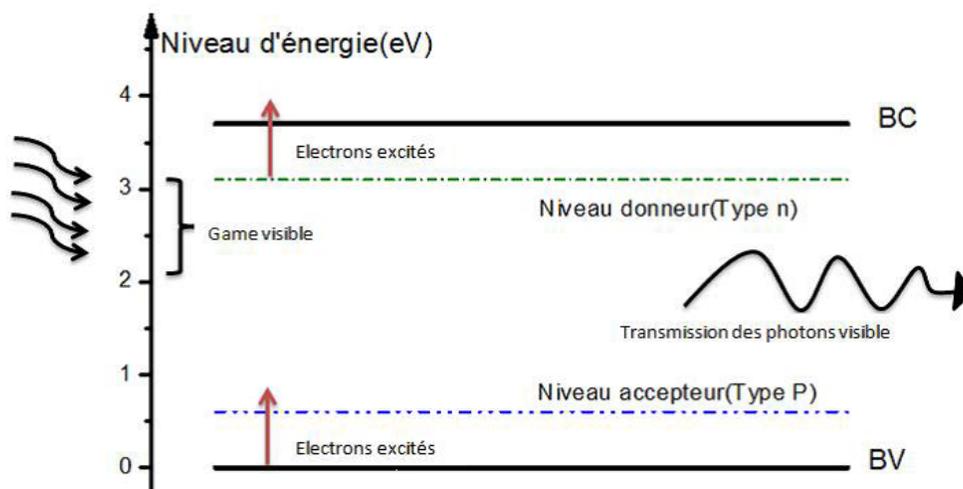


FIGURE I.4 – Gap d'énergie d'un OTC pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p) [11].

I.3.3 Les propriétés des OTC

I.3.3.1 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. 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. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO_2 :F, est représenté à la figure I.5. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al [11]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres.

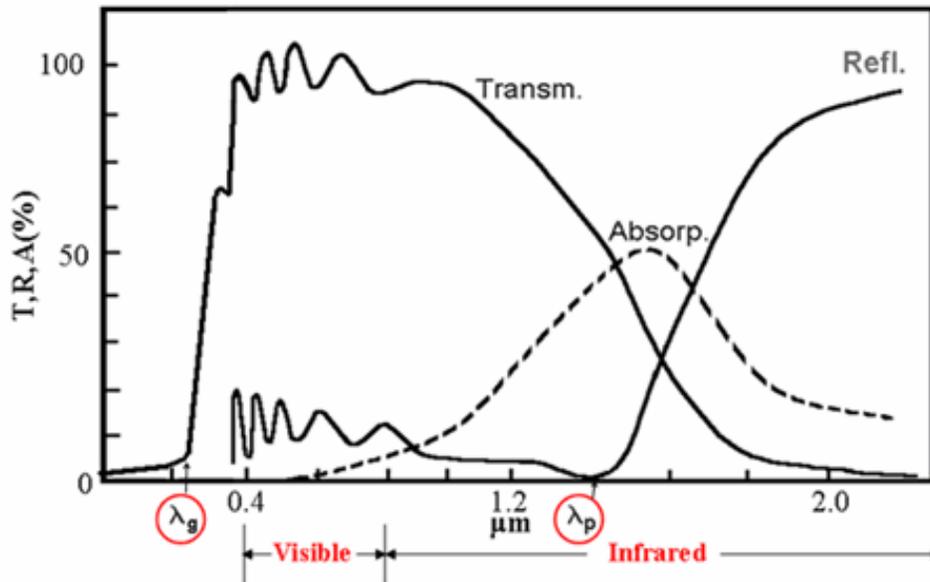


FIGURE I.5 – Spectres de transmission, réflexion et absorption d'une couche mince de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur [11].

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. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), 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 permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchi par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [12]. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (I.1)$$

Avec c : célérité de la lumière.

A 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 [13].

Les TCO sont transparents pour ($\lambda < \lambda_p$). Dans cette fenêtre optique, la couche est très peu absorbante et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (\text{I.2})$$

Avec T : le coefficient de transmission, R : le coefficient de réflexion, d : l'épaisseur de la couche considéré et α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

I.3.3.2 Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges nv en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.3). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = qn_v\mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.3})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance carrée R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation I.4 [14] :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.4})$$

I.3.4 Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des OTC en particulier mises en évidence précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.



FIGURE I.6 – Quelques Applications des OTC [15].

I.4 Présentation de l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule «ZnO». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée «zinc blanc» ou «blanc de zinc» non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. Il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.

I.4.1 Différentes propriétés de ZnO

I.4.1.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc, un semiconducteur à large bande interdite et direct, est un matériau binaire II-VI fortement absorbant dans l'UV et transparent dans le visible et le proche infrarouge. Il cristallise dans trois types de réseaux : rocksalt, zinc blende et wurtzite.

La structure wurtzite (Figure I.7), a une symétrie cristalline hexagonale et est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes [16,17]. Elle possède de par sa structure

cristallographique deux paramètres de maille $a = 3,25\text{\AA}$ et $c = 5,2\text{\AA}$ et une direction de croissance préférentiel selon l'axe c [001]. Sa maille élémentaire contient six atomes de zinc ainsi que six atomes d'oxygène. Moins stables, les structures rocksalt (NaCl) de ZnO ne sont obtenues qu'à haute pression alors que les structures zinc blende ne peuvent être stabilisées que par croissance sur les substrats à réseau cubique [18].

En phase wurtzite, le ZnO est composé de deux sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés (Figure I.6) dont les biplans atomiques alternés s'empilent suivant la séquence ABAB et ceci selon la direction [001]. Dans une structure idéale, chaque sous-réseau est constitué d'un type d'atome (Zn ou O) déplacé par rapport à l'autre le long de l'axe c par la grandeur u , soit $u = 3/8 = 0.375$ en coordonnées fractionnaires.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes :

Zn : $0,0,0, 1/3, 2/3, 1/2$

O : $0,0,\mu; 1/3, 2/3, \mu+1/2$

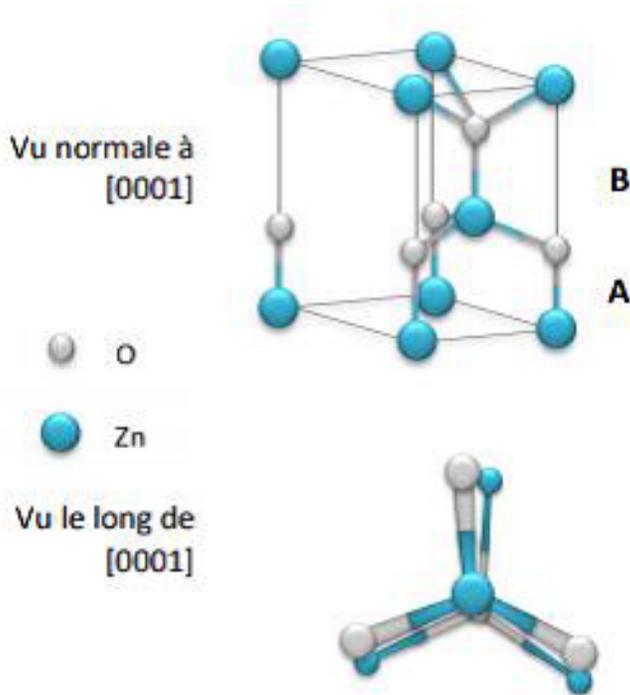


FIGURE I.7 – (a) Une vue trois dimension du cristal wurtzite du ZnO. (b) indique les projections orthogonales des atomes dans le plan (001) [19].

Les atomes d'interface pourvus de liaisons pendantes et qui réagissent avec l'environnement, chaque atome de zinc (respectivement d'oxygène) est entouré de quatre atomes d'oxy-

gène (respectivement de zinc) situés aux sommets d'un tétraèdre non symétrique comme présenté par la figure I.8.

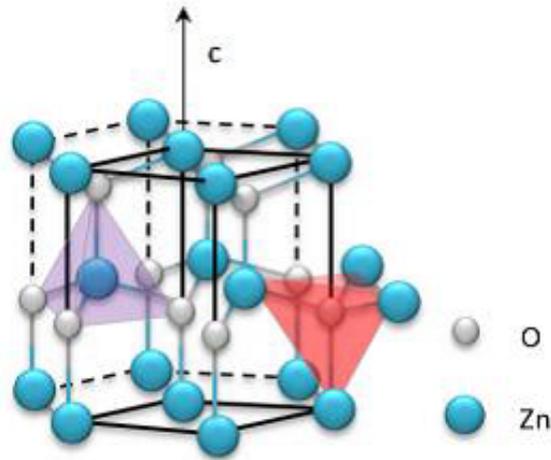


FIGURE I.8 – Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre [19].

La distance atomique entre les proches voisins dans la direction « c » est plus petite que celle des trois autres voisins. Le rapport $c/a = 1.602$ est légèrement inférieur à la valeur attendue $(8/3)^{1/2} = 1.633$ dans une structure wurtzite idéale avec pour conséquence la piézoélectricité du ZnO [20].

Les différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I.1.

TABLEAU I.1 – Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite [21].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
$a_0 a_0$	1,602 (1,633 pour la structure idéale)
Masse volumique	5,606 g cm^{-3}
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1.2 W $m^{-1} K^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire ($^{\circ}C$)	$a_0 : 6.5 \cdot 10^{-6}$, $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8.656
Indice de réfraction	2.008-2.029
Energie de la bande interdite (gap)	3.4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 cm^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Masse effective du trou	0.59

En vue des valeurs des rayons ioniques de cation (Zn^{2+}) et de l'anion (O^{2-}) indiquées dans le tableau I.2, il est clair que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume total du cristal [22], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Cela met en évidence le fait que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle.

TABLEAU I.2 – Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [23].

Liaisons covalente	Zn neutre : 1.31 Å	O neutre : 0.66Å
Liaison ionique	$Zn^{2+} : 0.70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0.78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0.60 \text{ \AA}$	$O^{2-} : 1.32 \text{ \AA}$ (Pauling) $O^{2-} : 1.24 \text{ \AA}$ (Goldsmisth) $O^{2-} : 1.38 \text{ \AA}$ (Shannon)

Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [23].

I.4.1.2 Propriétés optiques du ZnO

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec les corps solides se traduit par des phénomènes de réflexion, d'absorption et de transmittance. Ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption).

L'oxyde de zinc est aujourd'hui utilisé comme un oxyde transparent. Lorsqu'il est de qualité cristalline, il laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible. Il présente un seuil d'absorption aux environs de 360 nm, une longueur d'onde dans l'ultraviolet, qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite. Par contre, il est transparent dans le spectre visible comme l'indique la figure I.9. La transparence des films de ZnO dépend fortement de traitement thermique et de la concentration du dopant [24-25].

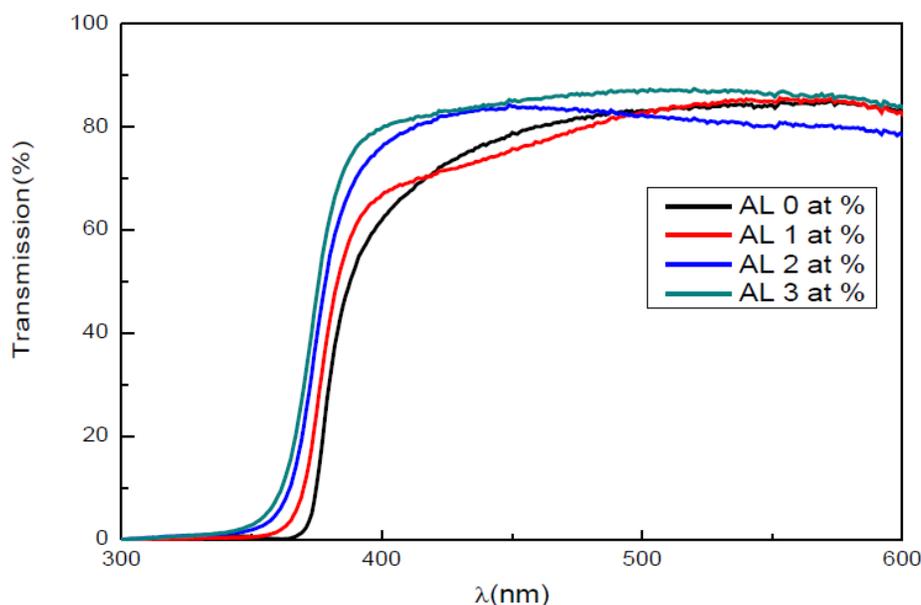


FIGURE I.9 – Transmission d'un film d'oxyde de zinc avec différentes concentrations d'aluminium [26].

En plus de ces propriétés de transparence, l'oxyde de zinc présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO (généralement 3,37eV), l'oxyde de zinc émet des photons. C'est ce qu'on appelle la photoluminescence.

I.4.1.3 Propriétés électriques du ZnO

L'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui fait de l'oxyde de zinc un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés de transport électronique d'un monocristal idéal de ZnO peuvent être décrites par sa conductivité (σ). Cette conductivité est assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence de défauts intrinsèques (zinc en position interstitielle (Zni), lacune d'oxygène (VO), substitution d'anions O^{2-} par des hydroxydes OH^-). Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont en grande partie liées au dopage c'est à-dire à la substitution d'une très faible quantité d'atomes qui constitue le réseau par d'autres atomes aux propriétés bien choisies.

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage de type n. Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Le dopage n intentionnel se fait généralement avec des éléments de la colonne III en substitution du zinc, notamment Al, Ga, et In et les éléments de la colonne VII (Cl, I) en substitution de l'oxygène.

Un semi-conducteur est de type p lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur. Ces matériaux sont obtenus après un dopage de type p. Le dopage p de ZnO est difficile notamment à cause de la compensation, qui peut causer son instabilité. Ce dopage peut se faire avec un élément de la première colonne tel que Li, Na, K, Cu ou Ag en substitution de Zn, ou par un élément de la colonne V tel que N, P, As ou Sb en substitution de O.

I.5 Applications de ZnO

Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau. On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels

que l'on peut trouver aujourd'hui.

I.5.1 Application au photopile solaire

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. Une récente étude [27] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique, c'est-à-dire il sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de la structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure I.10.

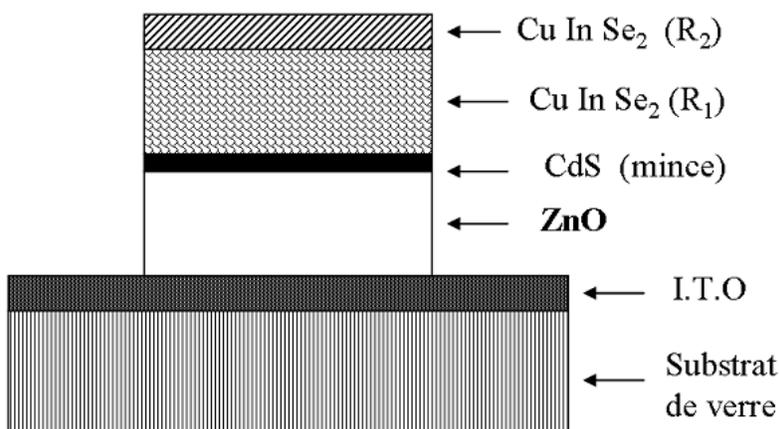


FIGURE I.10 – La structure de base d'une cellule solaire.

Par rapport à la photopile type CdS ou ZnS/ CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que : Le ZnO transmet des photons

dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au CuInSe alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS ou ZnS mince. Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

I.5.2 Autres applications

L'utilisation de ZnO s'est en revanche accrue dans certains domaines d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les media acousto-optiques, les capteurs à gaz, les varistances.

Les couches minces de ZnO ont montré aussi de très bonnes propriétés piézoélectriques qui leur permettent d'être utilisées dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW (surface acoustic wave) [28 -29], des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécanique. Ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [30].

Le ZnO possède d'autre propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur d'humidité [31] ou chimique . Nanto et al [32] ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Récemment, des transistors à base d'oxyde de zinc ont été signalés, en ouvrant la possibilité de concevoir des dispositifs microélectroniques qui sont transparents et travaillant à des températures élevées Figure I.11.



FIGURE I.11 – Transistor à base d'oxyde de zinc [33]

Les propriétés physiques de ZnO (large bande interdite et grande énergie de liaison (60meV) en font aussi un candidat idéal pour la réalisation de diodes électroluminescentes émettant jusque dans l'UV à température ambiante.

Le ZnO possède la particularité aussi d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [34] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [35] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Une autre application prometteuse de l'oxyde de zinc est l'alliage avec des atomes magnétiques comme le manganèse, le cobalt, ou le nickel pour préparer des semiconducteurs magnétiques dilués. Ces derniers associent les propriétés des semiconducteurs avec le spin de l'électron pour de nouvelles fonctionnalités [36].

Il a été montré récemment que les nanostructures à base de ZnO, sont des émetteurs de lumière très intéressants dans l'ultra-violet, car ils peuvent conserver des propriétés quantiques jusqu'à température ambiante.

Le ZnO a été utilisé aussi comme un photocatalyseur qui est utilisé dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Il est aussi employé dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

Références bibliographiques du chapitre I :

[1] B. Lilia, Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de Zinc obtenues par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université Constantine, (2006).

[2] A. MOSBAH, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine, (2009).

[3] D. OUARDA, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).

[4] H. Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).

[5] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).

[6] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).

[7] S. HARIECH, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire de magister, université de Constantine, (2009).

[8] 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).

[9] R. Ben atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016).

[10] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249 ,183-196, (2005)

[11] P. Drude, Ann. Phys. 3, 369,(1900)

[12] K. makhija, A. Ray, R.M. Patel, U. B. Trivedi and H. N. Kapse,Bull. Mater. Sci., 28 9–17,(2005)

[13] Hsin-LunSu, Wei-Hsu Chi,Abstract, 1446, 218th ECS Meeting.

- [14] F. YNINEB, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [15] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hua, Z. Wei, "Effects of Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films", Superlattices Microstructure. 54, pp.107–117, (2013)
- [16] E. Holmelund, J. Schou, S. Tougaard, N.B. Larsen, "Pure and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition", Applied Surface Science, 197-198, pp.467–471, (2002)
- [17] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, "Improving the electrical conductance of chemically deposited zinc oxide thin films by Sn dopant", Materials Science and Engineering: B 141(1-2) pp.23–27
- [18] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, "Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films", Superlattices and Microstructures 46(3), pp. 469–475, (2009)
- [19] A.D. Acharya, S. Moghe, R. Panda, S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi, D.M. Phase, V. Ganesan, "Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO", Journal of Molecular Structure 1022 ,pp. 8–15(2012)
- [20] F. Kadi Allah, S. Yapi Abe, C.M. Nunez, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Bernede, A. Bougrine, M.A. del Valle, F.R. Diaz, "Characterisation of porous doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique", Applied Surface Science 253 pp,9241–9247,(2007)
- [21] X. Li, X. Zhu, D. Yang and J. Li, "Effect of Sn-Doped concentration on structural, Optical and Electrical Properties of ZnO:Sn Thin Film Prepared by Sol-Gel method", nanoscience and nanotechnology Letters, 9 pp. 1539-1543, (2017)
- [22] H. S. So, S. B. Hwang, D.H. Jung and H. Lee, "Optical and Electrical Properties of Sn-doped ZnO Thin Films Studied via Spectroscopic Ellipsometry and Hall Effect Measurements", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 70, No. 7, pp. 706-713, (April 2017)
- [23] H. Abdelkader, Y. Fayssal, D. Warda, A. Nadhir and A. Mohamed Salah, Nature et Technologie, 6,25-26,(2012)
- [24] R. Swapna and M.C. Santhosh Kumar, Materials Science and Engineering B, 178 1032–1039 (2013).

- [25] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah and M. Mollar, *Afrique SCIENCE* 02,3 , 245 – 254, (2006)
- [26] D. Kim, H. Kim, Proc. of SPIE 7603 ,pp. 76030G-1-76030G-8,(2010)
- [27] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton 443-489,(2006)
- [28] J. W. Grate, S. J. Martin, R.W. White, *Analyt Chem.* 65,987, (1993)
- [29] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481-249, (2001)
- [30] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science*, 242, 212, (2005)
- [31] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 380, (1994)
- [32] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29, 6529, (1994)
- [33] P. I. Reyes, C-J Ku, Z. Duan, Y. Lu, A.Solanki and Ki-Bum Lee², *APPLIED PHYSICS LETTERS* 98, 173702, (2011)
- [34] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 418. (1999)
- [35] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 190 (2000).
- [36] I. Satoh, T. Kobayashi, K. Katayama, T. Okada, T. Itoh, *Appl. Phys. A* 79, 1445, (2004)



CHAPITRE II
Techniques d'élaboration
et caractérisation
des couches minces

Chapitre II

Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons exposé en première partie les différentes techniques d'élaborations des couches minces (PVD, CVD), puis dans la deuxième partie les méthodes de caractérisation des couches minces telles que RX (DRX), spectroscopie UV-visible et la technique de quatre pointes. Ces dernières pour connaître les propriétés cristallographiques, optiques et électriques d'oxyde de zinc.

II.2 Techniques d'élaboration des couches

Les techniques d'élaborations utilisées pour dépôt une couche mince peut être divisée en deux groupes :

1. Les techniques des dépôts par voie sèche telle que : la pulvérisation, l'évaporation thermique,...
2. Les techniques des dépôts par voie humide (nécessitant l'utilisation d'un liquide) comme par exemple : le procédé électrochimique, sol gel,...

La classification des techniques est présentée sur le schéma de la figure suivante :

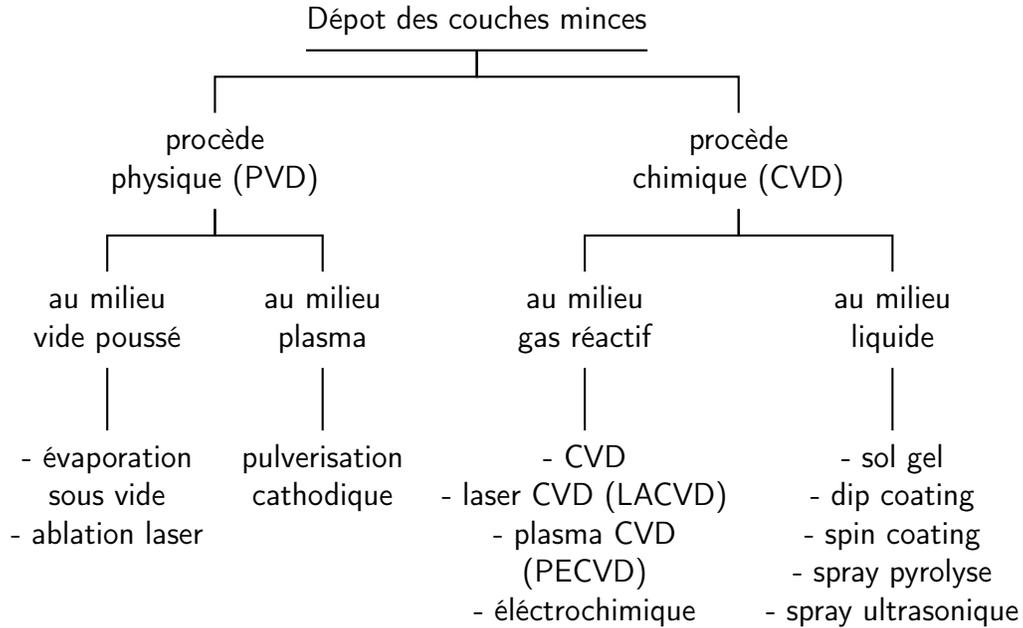


FIGURE II.1 – Classification des procédés de dépôt de couches minces.

II.2.1 Dépôt physique a phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau a déposé pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque.

Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez pousse (de 10⁻⁵a 10⁻¹⁰ Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée a une condensation en phase homogène.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple :

- Les films sont denses,
- Le processus est facile à contrôler [1].

II.2.1.1 Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la tem-

pérature de fusion du creuset (en tungstène). La figure (II.2) montre le principe de cette technique; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variation d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées [2].

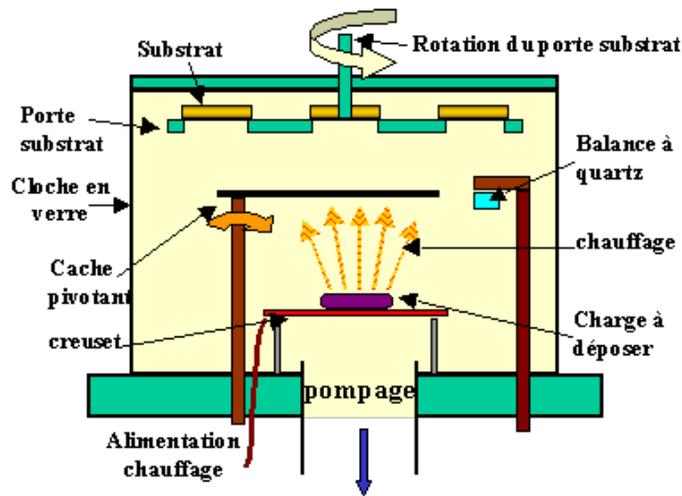


FIGURE II.2 – Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule .

[2]

II.2.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. Dans le cas de la figure (II.3), montrant de façon simplifiée le principe de cette technique, les ions argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concen-

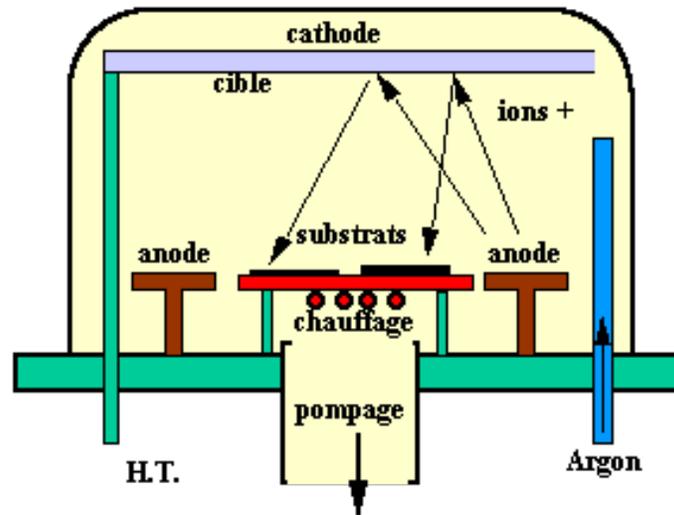


FIGURE II.3 – Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats .

[3]

trée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leurs trajectoires focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La figure suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique.

Notons, qu'afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées, il est souhaitable de déplacer en permanence les substrats. Sur la figure (II.4), on peut remarquer que le porte substrat est tournant.

Les techniques de pulvérisation cathodique et canon à électrons, de par leur principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc...). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés .

II.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence). Le principe consiste à mettre en

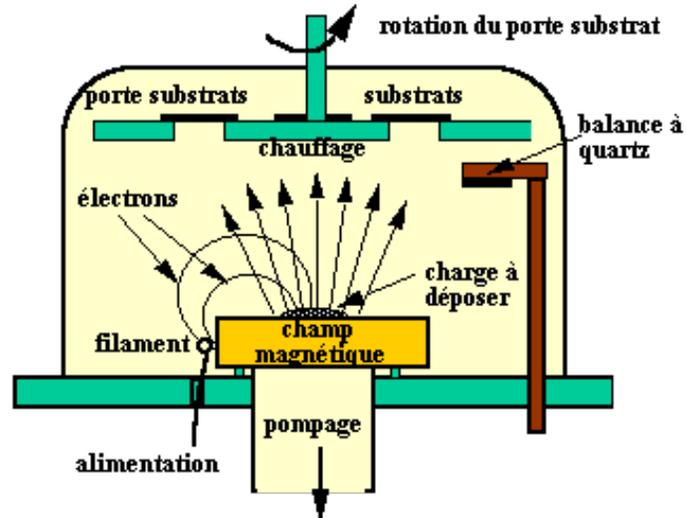


FIGURE II.4 – Bâti de dépôt par canon à électrons. Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser .

[4]

contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz . Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- Transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat ;
- Adsorption des réactifs sur la surface ;
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film ;
- Désorption des produits secondaires volatils ;
- Transport et évacuation des produits gazeux.

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température MOCVD 4, la CVD à basse pression LPCVD 5 ou encore le chauffage très localisé par laser LACVD 6 [5].

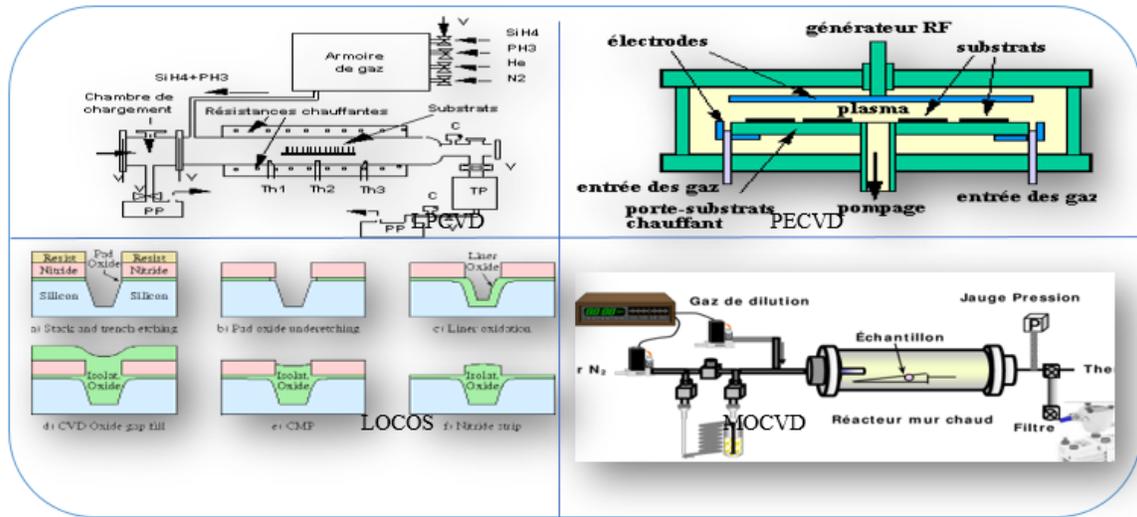


FIGURE II.5 – les différentes techniques de dépôt chimique en phase à vapeur . [6]

II.2.3 technique de sol gel

Le principe du procédé Sol-Gel : en premier lieu et à partir d'un précurseur chimique en solution on forme une suspension stable (Sol), et on la laisse évoluer au cours de l'étape de gélification par une série d'interaction entre le solvant et les espèces en suspension pour donner un système à l'état (Gel; dit humide).

Par la suite ce Gel transforme en matière sèche amorphe soit par l'évacuation des solvants (obtention d'un aérogel), ou bien par l'évaporation sous pression atmosphérique (obtention d'un xérogel) [2]. On peut faire cette déposition par deux méthodes (Figure II.6) [7] :

- Méthode spin-coating ou centrifugation : dans un substrat rotatif par une tournette on verse le gel (ou le sol) pour le déposé, sous l'action de force centrifugeuse l'excès du liquide est éjecté. L'épaisseur de la couche mince dépend de la vitesse de rotation du substrat et du temps de déposition [9, 10].
- Méthode dip-coating ou trempé : On trempe un substrat dans la solution à déposer, puis on le retire avec une vitesse constante qui contrôle l'épaisseur de la couches mince déposé [8, 11].

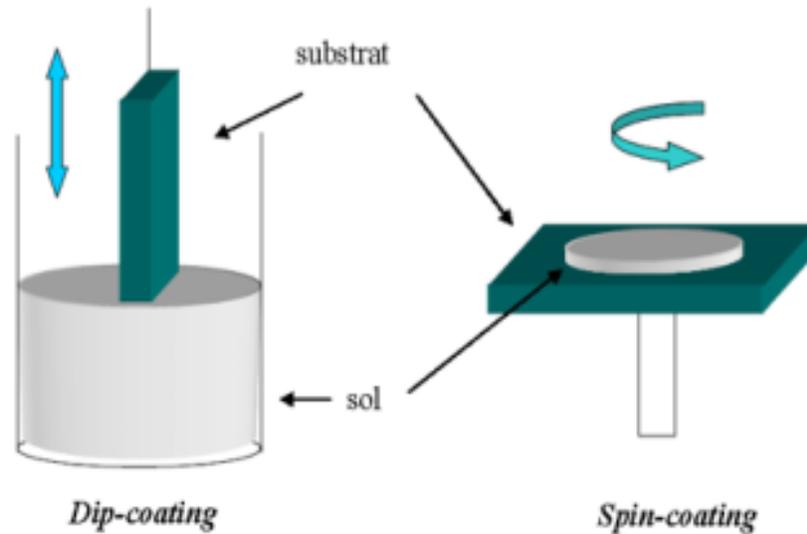


FIGURE II.6 – Représentation schématique de processus de dépôt par Dip- et Spin- coating [8]

II.2.4 dépôt spray pyrolytique

II.2.4.1 Définition

Par définition, le Spray est un jet de liquide en fines gouttelettes lancé par la pulvérisation, la pyrolyse est un processus par lequel un liquide (ou un solide) subit une dégradation en petites molécules volatiles; sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec un oxydant. Donc le spray pyrolyse est une pulvérisation chimique réactive en phase liquide de la solution du précurseur[12].

Cette technique est utilisée pour la préparation des couches minces denses, poreuses et pour la production des poudres. Par contre aux autres techniques de dépôt le spray pyrolyse tire ces avantages de sa simplicité et de la facilité de sa mise en œuvre qui est à la fois peu coûteuse et flexible; c'est pour cela elle a été utilisée durant plusieurs années dans l'industrie des verres et la production des cellules solaires [13,14].

II.2.4.2 Le montage expérimental

Le montage de cette technique est schématisé dans la Figure II.7 :

Les principaux éléments du montage sont :

- Le compresseur : pour comprimer le gaz porteur (sous une pression contrôlable), qui as-

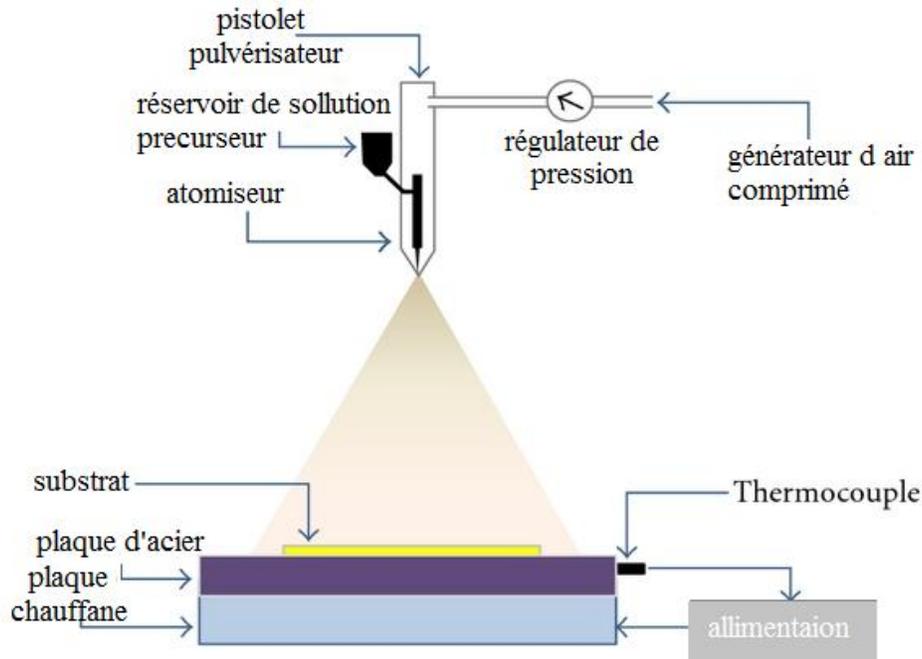


FIGURE II.7 – Schéma de la disposition expérimental du technique spray pyrolyse [15].

sure l'arrivé des gouttelettes générées par l'atomiseur vers le substrat.

- L'atomiseur : transforme la solution du départ sous l'effet de la pression en jet de gouttelettes.
- L'enceinte de la solution : en général sous forme cylindrique, étanche et calorifugée; ayant deux ports : le premier lié au compresseur et le deuxième lié à l'atomiseur. On la place souvent sur un élévateur qui aide à contrôler la distance atomiseur-substrat.
- La porte substrat : formé par une plaque chauffante muni d'un thermocouple et un régulateur de température.
- Le chronomètre : pour définir le temps de la déposition [16].

II.2.4.3 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un compresseur (ou un générateur ultrasonique) et un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre

de réaction) sous un vide, de 50 Torr environ. La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée Comme suit :

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de Pyrolyse [17].

✓ **Solutions de départ (source)** La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants .

✓ **Génération des gouttelettes (transport)** L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique par gravitation, etc. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' O_2 pour $CuAlO_2$. Cependant, pour

la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dis-solvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur .

✓ **Réaction sur le substrat (dépôt)** Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (à des hautes températures), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [18].

II.2.4.4 La décomposition des gouttelettes de la solution précurseur

La décomposition des gouttelettes dépend de la température de substrat, ce qui a mené Spitz et Viguié à proposer les différents modes motionnés dans la figure II.8 :

- **Mode 1** : à très basse température la gouttelette arrive à la surface du substrat, avec l'évaporation du solvant et la décomposition du précipité restant en état solide.
- **Mode 2** : à basse température le solvant s'évapore avant que la gouttelette atteigne la surface du substrat contrairement au précipité qui frappe le substrat et se décompose en phase solide.
- **Mode 3** : à haute température la gouttelette n'arrive pas au substrat, car le solvant s'évapore et même le précipité s'évapore où se sublime ; donc que les vapeurs se diffusent et atteignent la surface du substrat pour débiter une réaction en phase hétérogène. Ce processus correspond aux conditions de déposition en phase vapeur (notre cas).
- **Mode 4** : à plus haute température la gouttelette n'arrive pas au substrat, mais le solvant et le précipité évaporé arrivent au niveau du substrat commencent cette fois-ci une réaction homogène (gazeuse); avec la production de fines particules de poudre qui peuvent

se déposer sur le substrat [19, 20].

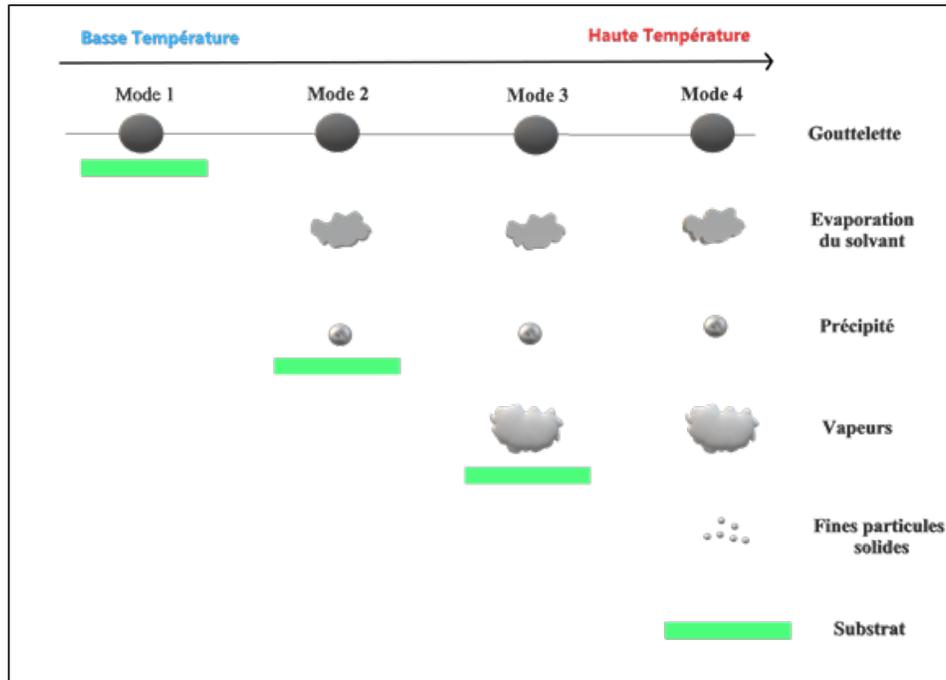


FIGURE II.8 – Schéma des modes la décomposition des gouttelettes en fonction de la température dans le processus de déposition.

II.3 Méthodes de caractérisation

Le but de cette partie est d'exposer les outils de caractérisation des films minces afin de connaître les propriétés des couches déposées.

II.3.1 Caractérisation structurale :

II.3.1.1 Diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder

aisément aux distances interarticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles [21].

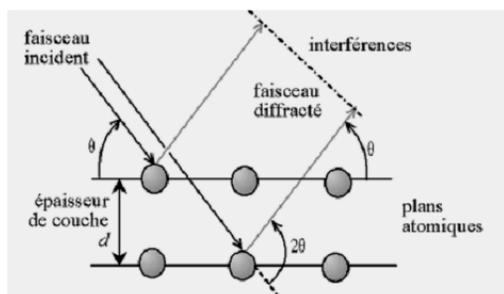


FIGURE II.9 – Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [22].

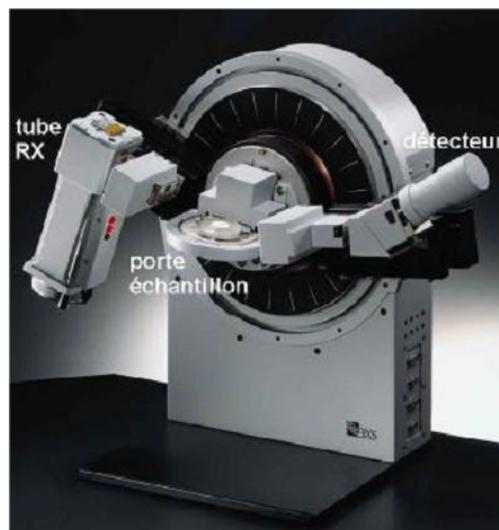


FIGURE II.10 – Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8 [23].

Le schéma de l'appareillage est présent dans la figure :

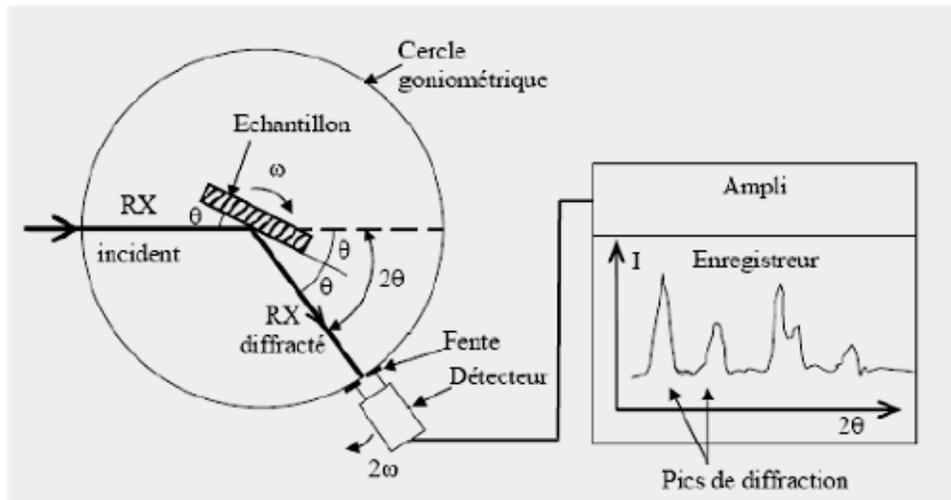


FIGURE II.11 – Principe d'une diffraction à deux cercles [24].

La direction où l'interférence est constructive peut être déterminée très simplement par l'équation suivante, connue sous le nom de loi de Bragg (Figure II.9) :

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

Où : d est distance inter réticulaire, θ est demi angle de déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X. Et tant que les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller ($h k l$), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dé-pouillement se fait à l'aide des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives [25].

36-1451		Wavelength= 1.5418-			
ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
	47.580	23	1	0	2
Zincite, syn	56.653	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 $_3$ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α : β : γ : Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F $_{27}$ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
ω : $\eta\omega\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\alpha(l_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white, PSC: hP4, To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

FIGURE II.12 – Fiche JCPDS numéro 36-1451 [26].

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre d'université de Biskra de type Rigaku MiniFlex600 les rayons- X ont été prype oduits à partir d'une source de radiation CuK à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda=1,54183\text{\AA}$. Avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.



FIGURE II.13 - Diffractometer Rigaku MiniFlex600.

- Détermination de la taille des cristallites :** La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces films. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de

Scherrer [27,28].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où

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

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en (Å°),

θ_{hkl} : l'angle de diffraction en degrés

β : la largeur à mi-hauteur (FWHM).

2. **Détermination des contraintes :** Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections .

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter-réticulaires d_{hkl} intervenir des paramètres de maille de l'échantillon.

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

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

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

Par 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 déposée si les comparaisons aux valeurs théoriques $C_0=5.206\text{Å}$ paramètre de maille de ZnO [29].

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

$$\sigma = \left[2 \cdot c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) \cdot c_{33}}{2 \cdot c_{13}} \right] \times \epsilon \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$$\epsilon = \frac{c_{\text{couche}} - c_0}{c_0} \quad (\text{II.5})$$

$$\sigma(\text{GPa}) = -232.8 \times \epsilon \quad (\text{II.6})$$

Où

c_{ij} : sont les constants élastiques de ZnO.

c_{11} : 209.7 GPa; c_{12} : 121.1 GPa; c_{33} : 210.9 GPa .

II.3.2 Caractérisation optique

II.3.2.1 La spectroscopie UV-visible :

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques des matériaux tels que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre **UV-Visible UV 770** dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 250 nm à 1500 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Figure [II.13](#)) [30].

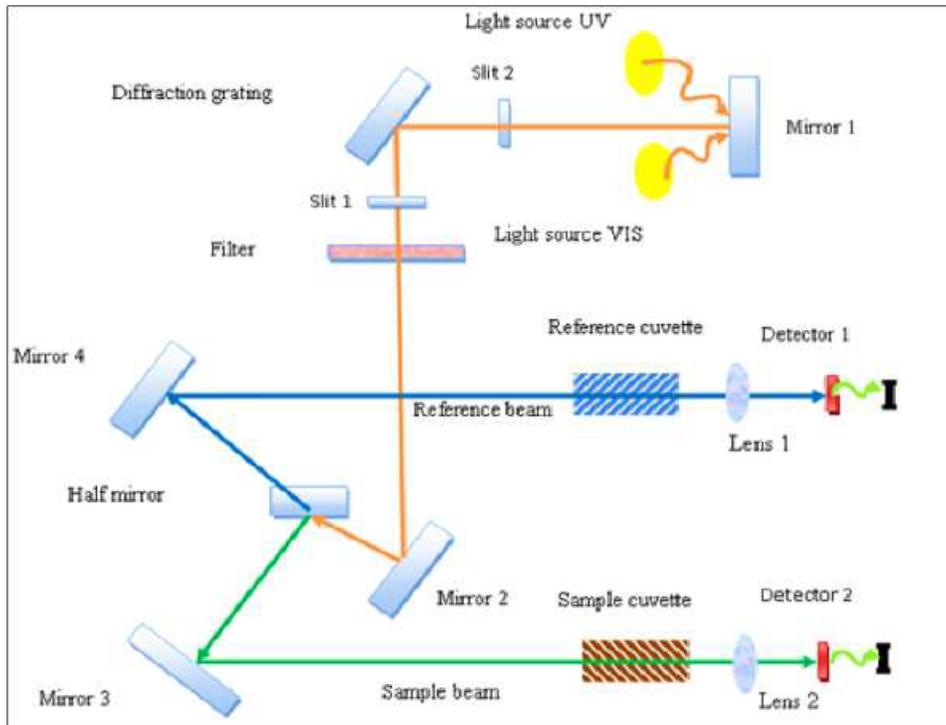


FIGURE II.13 – le principe de fonctionnement d'UV-visible [30].

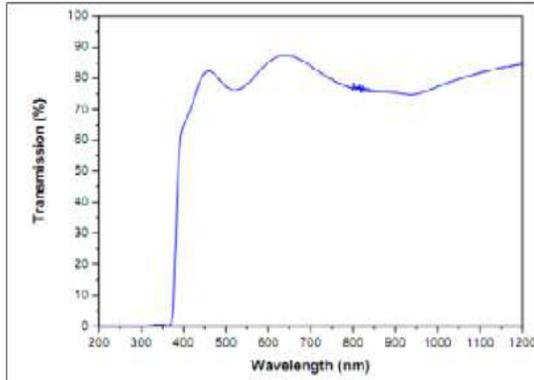
II.3.2.2 Principe spectroscopie (UV-VISIBLE)

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.13, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV Visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.[31]

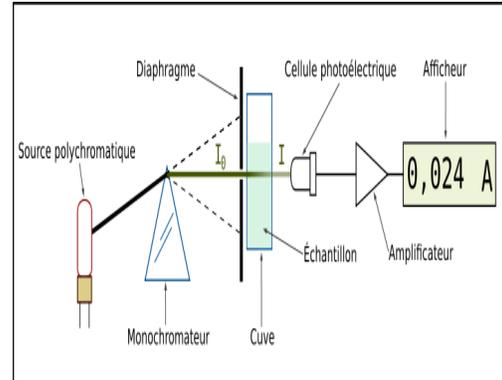
Le principe de mesure cette technique consiste deux étapes principales :

- ✓ 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 [32].



(a) Exemple d'un spectre de transmission pour une couche mince ZnO



(b) Principe des mesures de transmission

FIGURE II.14 – (a) Exemple d'un spectre de transmission pour une couche mince ZnO [33] (b) Principe des mesures de transmission [34]

- **Mesure du gap optique :** Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable. Au cours de ce travail, nous avons déterminé les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de la première dérivée des spectres de transmittance [35].

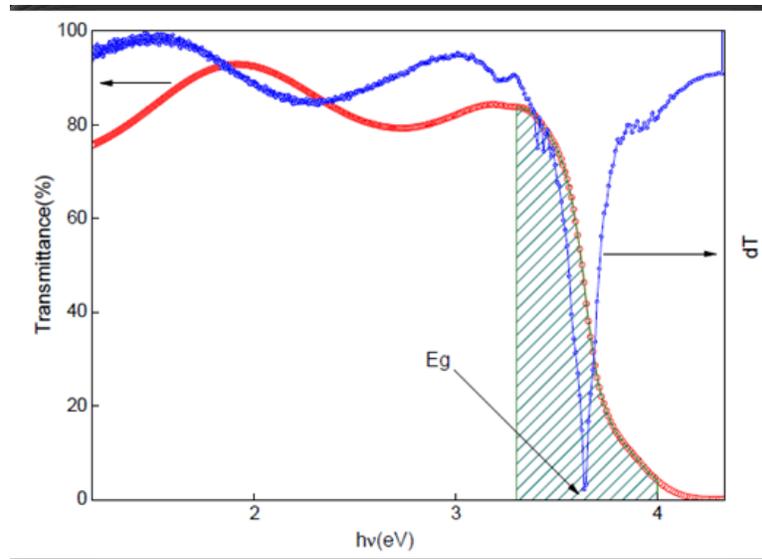


FIGURE II.15 – Calcul du gap optique par la méthode de dérivée .

Le tracé de la première dérivée des courbes de transmittance nous permet de remonter à la valeur du gap optique des couches. En effet, la première dérivée des courbes de transmittance en fonction de l'énergie montre un pic (un minimum) dans la zone du saut de transmittance qui correspond au gap optique [36].

II.3.3 Caractérisation électrique

II.3.3.1 Mesure de résistivité

La méthode quatre pointes sert à déduire la conductivité électrique à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [37].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.16). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures, la tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.[37]

Lorsque la distance « a » entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, (i.e. $e \ll a$), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle

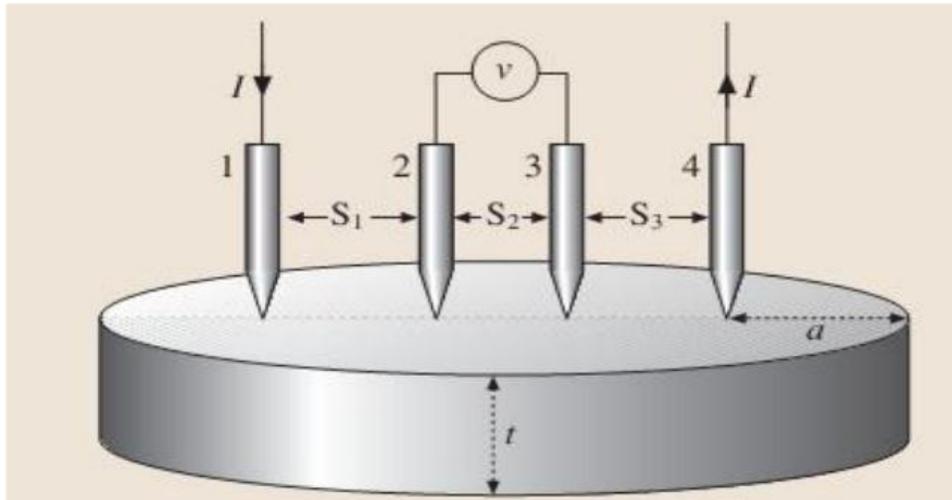


FIGURE II.16 – Schéma d'un dispositif quatre pointes [37].

bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.7})$$

ρ : la résistivité de la couche et d leur épaisseur. En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\frac{\ln(2)}{\pi})$.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} d \quad (\text{II.8})$$

Le rapport ρ/d caractérise la couche, on le note R_s (Ω). On a alors :

$$\rho = R_s \times d \quad (\text{II.9})$$

En général, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et des impérities. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semi-conducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications.

La figure ci-dessous représente l'intervalle de la variation de la conductivité électrique de quelque corps solide.

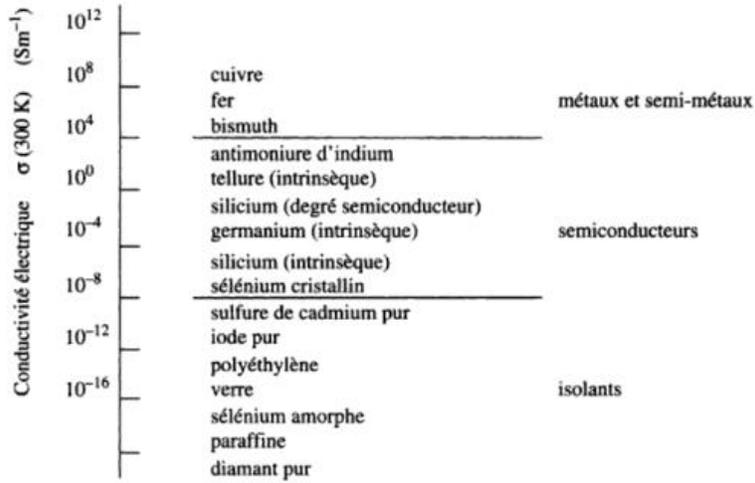


FIGURE II.17 – Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solides [38].

II.3.3.2 Facteur de mérite

L'oxyde de zinc est largement utilisé dans les cellules solaires. Le facteur de mérite est utilisé pour déterminer l'efficacité du ZnO. Ce facteur de mérite est proposé par Haacke [39] :

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{II.10})$$

Références bibliographiques du chapitre II.

- [1] F.Talbi, and L. Ferhat. Conception et réalisation d'un spin coater pour le dépôt en couches minces. Diss. Université Mouloud Mammeri, (2016).
- [2] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>
- [3] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>
- [4] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c>.
- [5] Y. Benkhetta « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», mémoire master univ-biskra 2013, chapitre 2 pages 16.
- [6] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8e.htm>
- [7] G. Somia, "Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂," Mémoire de Master Université Larbi Tébessi - Tébessa, (2016).
- [8] A. Mennad, "Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications," *Revue des Energies Renouvelables*, vol. Vol 18 N°4, (2015).
- [9] F. C. Yong and N. S. Shiong, Sol-Gel Spin Coating Growth Of Gallium Nitride Thin Films A Simple, Safe, and Cheap Approach: Penerbit USM.
- [10] S. Rahmane, "Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces Par Spray Pyrolyse Et Pulvérisation Magnétron," Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider Biskra, (2008)
- [11] L. Hadjeris, A. Hafdallah, and M. s. Aida, "Elaboration par spray pyrolyse et caractérisation de couches minces de ZnO semiconductrices et transparentes," presented at the Conférence International sur la Physique et ses Applications, Oran, Algérie, 2007.
- [12] Y. Benkhetta, "Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications," Doctorate Thesis, University Mohamed Khider of Biskra, (2019).
- [13] Bari, Ramesh H., Sharad B. Patil, and Anil R. Bari. "Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H₂S gas sensor." *International Nano Letters* 3.1 (2013): 1-5.
- [14] Ider, Mina. Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles. Diss. Université du Maine; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), (2017).
- [15] S .DILMI, I.TALI, « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'Sila, (2018).

- [16] A .DJADAI, « L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et Électriques des couches minces de ZnO », Mémoire de Magister, Université de Biskra (2012).
- [17] A. TAABOUCHE, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine,(2010).
- [18] J. S. J. C. Vigui, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures," J. Electrochem. Soc.: SOLID - STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. Vol. 122, No. 4, 1975
- [19] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, Principes d'analyse instrumentale: De Boeck, 2003.
- [20] M.Girtan, H.Cachet, Thin Solid Films 427(2003).
- [21] S.GUITOUNI, Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, mémoire de magister, université de Constantine,(2010).
- [22] D. OUARDA, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [23] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, Physica E 35,131-138(2006) .
- [24]R.azizi , L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray Ultrasonique,univ-biskra,(2013).
- [25] A .CHENNOUFI, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium déposées par spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Biskra, (2012).
- [26] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO », Thèse doctorat,(2007).
- [27] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010).
- [28] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [29] Choi, Nak Heon, Soon-kwan Kwon, and Hansung Kim. "Analysis of the oxidation of the V (II) by dissolved oxygen using UV-visible spectrophotometry in a vanadium redox flow battery." Journal of the Electrochemical Society 160.6, A973. (2013)
- [30] M. Boubeche, «Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique »,mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2010).
- [31] S .Harchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de master, UNIVERSITE MENTOURI-Constantine (2009).
- [32] S. Benramache, »Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopés cobalt et indium » Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012)

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

[35] N.Lheraki, ' Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par voie chimique douce 'thèse doctorat univ- Biskra (2021).

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

[37] 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).

[38] F. Lévy, "Physique et technologie des semiconducteurs", *Traitait des matériaux*, Vol. 18, pp. 2,(1995)

[39] A. Allag, R. Saad, A. Ouahab, H. Attouche and N. Kouidri , "Optoelectronic properties of SnO₂ thin films sprayed at different deposition times", *Chin. Phys. B.* 25 (2016) 04680.

CHAPITRE III

Résultats & Discussion



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus dans ce travail qui concernent l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium traitées à différentes températures de recuit (100° C, 300° C et 500° C) pendant une heure.

Pour obtenir ces résultats, Nous avons utilisé les méthodes de caractérisation suivantes : diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la méthode de quatre pointes.

III.2 Elaboration des couches minces de ZnO : Al (AZO)

III.2.1 Procédure expérimentale

III.2.1.1 Préparation des solutions

Afin d'obtenir une couche mince d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al), il faut préparer une solution de départ contenant du Zn et de l'Al. Pour cette raison, l'acétate de zinc $C_4H_6O_4 \cdot Zn \cdot 2H_2O$ est utilisé comme source de ZnO et le chlorure d'aluminium hexahydraté $Al(Cl_3) \cdot 6H_2O$ comme source d'Al. Ces produits sont dilués avec de l'eau distillée.

Les tableaux ci-dessous représentent les différentes propriétés physiques et chimiques de ZnO et Al :

TABLEAU III.1 – représente les différentes propriétés physiques et chimiques d'acétate de zinc

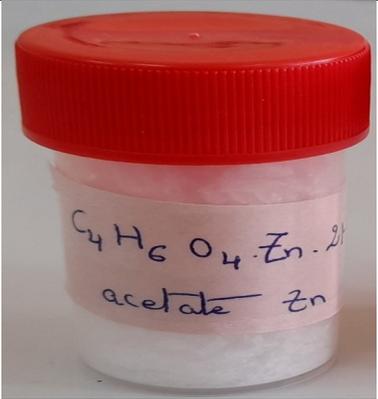
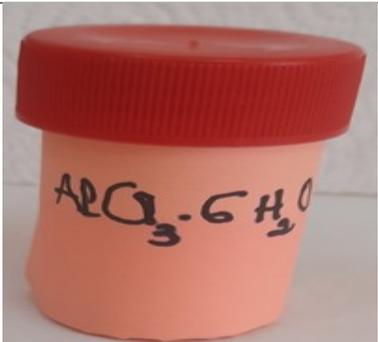
Les propriétés physiques et chimiques	L'acétate de zinc	Flacon d'acétate de zinc
Formule moléculaire	$C_4H_6O_4 \cdot Zn \cdot 2H_2O$	
	C 26%, H 3.3%, O 34.88%, Zn 35.64%	
Masse molaire	219.5±0.02 g/mol	
T° de fusion	237°C	
Solubilité	430g/l	
Masse volumique	1.84g/cm ³ anhydre	
	1.735g/cm ³ dihydrate	

TABLEAU III.2 – représente les différentes propriétés physiques et chimiques de chlorure d'aluminium

Les propriétés physiques et chimiques	Le chlorure d'aluminium	Flacon de chlorure d'aluminium
Formule moléculaire	$Al (Cl_3) \cdot 6H_2O$	
Masse molaire	241.33454±0.003 g/mol	
T° de fusion	190 °C	
T° d'ébullition	182,7 °C à 752 mmHg (sublimation)	
Masse volumique	2,44 à 2,48 g/cm ³	

Le tableau ci-dessous représente les conditions expérimentales pour le dopage (il y a une solution préparée donc le dopage est : pour 1%wt), Avec le volume constant (V=20 ml) et la concentration aussi (C=0.15mol/l).

TABLEAU III.3 – représente les conditions expérimentales pour le dopage

Molarité (mol/l)	Distance et substrat-atomiseur (cm)	Température de substrat (°C)	Temps de dépôts (min)	Taux de dopage (wt%Al)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)
0.15	17	300	3	1	100	60
					300	
					500	

III.2.1.2 Préparation des substrats

III.2.1.2.1 choisir le substrat On utilise des lames de verre ayant la même taille (L=25 mm,l=15mm) découpe par un stylo à pointe de diamant.

La raison du choix du verre comme un substrat est :

- La valeur du coefficient de dilatation thermique qui est proche celui de ZnO de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.
- Une raison économique.
- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

III.2.1.2.2 Nettoyage du substrat Le nettoyage de substrat passe par les étapes suivantes :

- Nettoyage avec une eau savonneuse ou un détergent. Ensuite, ils sont rincés à l'eau distillée pendant 10 min.
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 10 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Rinçage dans l'éthanol pendant 5 min à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.

Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

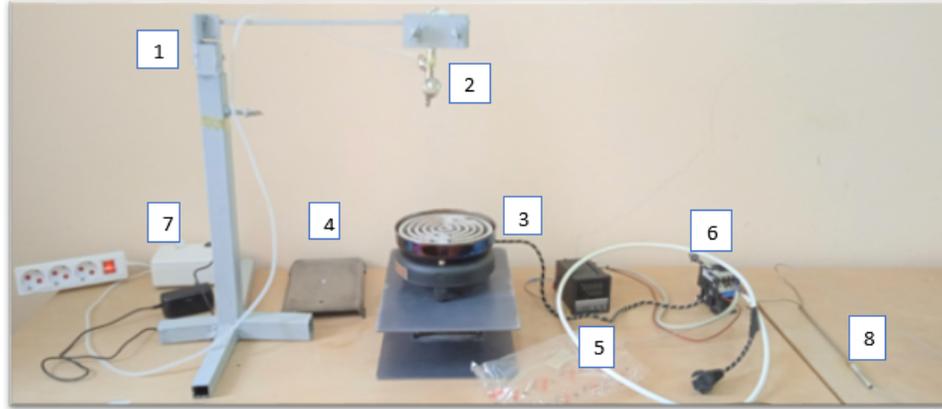


FIGURE III.1 – schéma du banc de dépôt de couche mince par le technique spray pneumatique.

TABLEAU III.4 – Les éléments de montage

N°	Désignation	N°	Désignation
1	Support de spray	5	Régulateur de température
2	Spray pneumatique	6	Disjoncteur
3	Résistance	7	Compresseur de spray
4	Plaque d'acier	8	Thermocouple

III.2.2 Le protocole expérimental utilisé

III.2.3 Dépôt des couches minces

Pour obtenir une couche mince bien déposée on a utilisé la procédure spray pneumatique, cette dernière subit une série des étapes :

1. On a réglé le détecteur de température à 300°C pour chauffer le substrat sur la porte de substrat pour éviter le choc thermique.
2. Après ça on met la solution dans une injection pour remplir le pot de spray pneumatique.
3. A l'aide de compresseur des fines gouttelettes sont pulvérisés sur le substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de solution, où le solvant s'évapore en raison la température est très élevée et la couche ZnO : Al sous forme à la surface du substrat.

Ces étapes sont récapitulées dans le schéma ci-dessous :

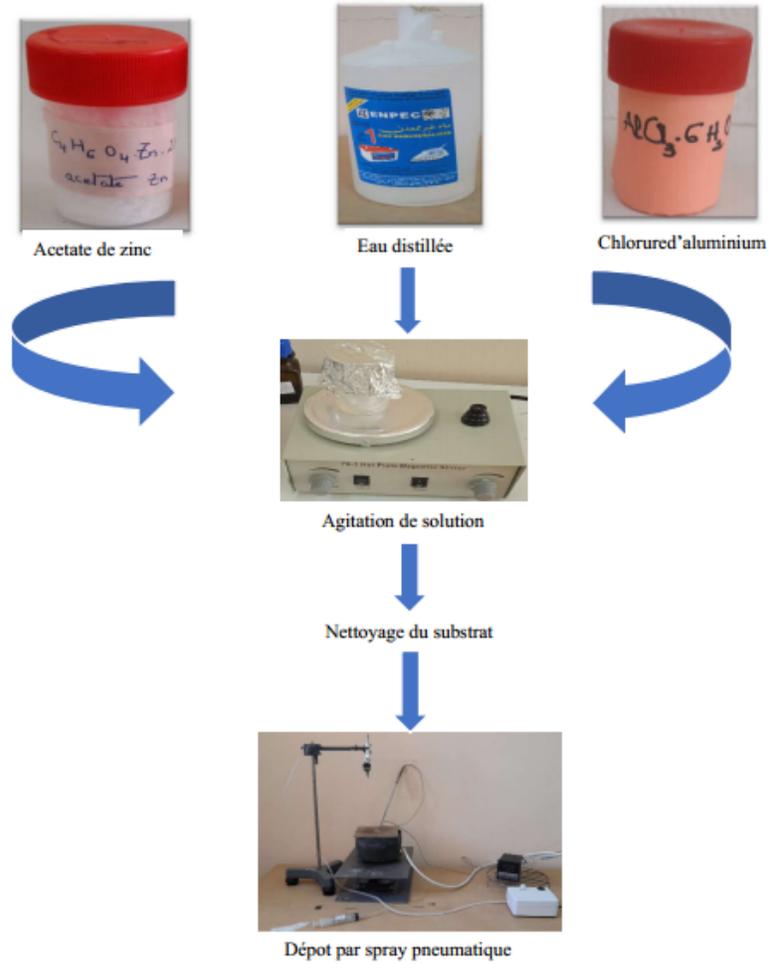


FIGURE III.2 – Schéma récapitulatif des étapes de déposition .

III.2.4 Recuit des échantillons

Les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer les propriétés physicochimiques des couches minces selon les besoins technologiques. Le recuit peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivi par un refroidissement généralement lent. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation du film et quelques propriétés physiques. Pour notre cas, les films ZnO :Al ont été traités thermiquement à l'air libre dans un four programmable (Figure III.3). La température du four augmente progressivement jusqu'à une température choisie (100°C, 300°C, 500°C) pendant une heure (plateau thermique). Et ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement à une descente en température de 1°C/min.



FIGURE III.3 – Four de recuit.

III.3 Résultats expérimentaux et discussions

III.3.1 Propriétés structurales

III.3.1.1 Diffraction des rayons X

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre. La figure III.4 présente les diagrammes DRX des couches minces ZnO :Al (1%.wt) pour différentes températures de recuit (100 °C, 300 °C et 500 °C)

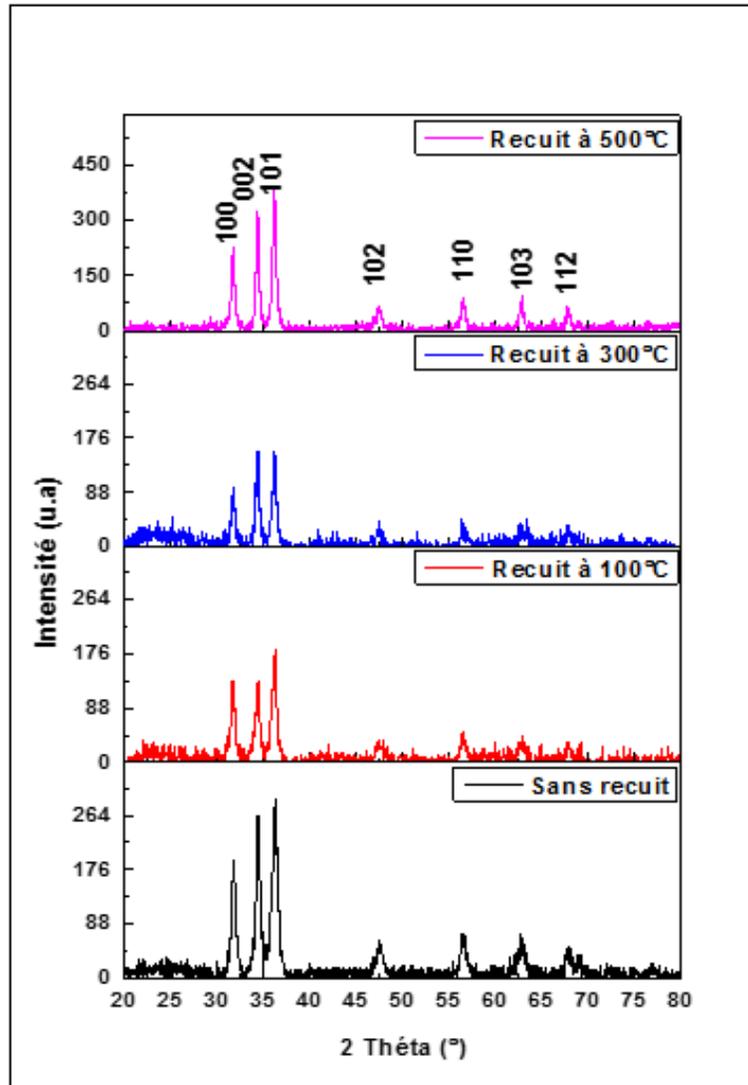


FIGURE III.4 – Spectres de diffraction de rayons X d’oxyde de zinc dopée à Al (1%.wt) avant et après le recuit.

A partir la figure III.5, les pics de diffraction ont été observés à $2\theta = 31,84^\circ$, $34,50^\circ$, $36,30^\circ$, $47,54^\circ$, $56,48^\circ$, $62,80^\circ$ et $67,84^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). On peut déduire que toutes les couches obtenues sont poly cristallines. Ces pics trouvés sont en bon accord avec les données du fichier JCPDS références (N36-1451) qui confirmera la structure hexagonale de type wurtzite pour toutes les couches élaborées. On voit également que les intensités de trois pics majoritaires (100), (002) et (101) augmentent avec la température de recuit. Cela révèle l’amélioration de la cristallinité due à la quantité suffisante d’énergie cinétique et la mobilité des grains [1]. C’est à dire la température de recuit

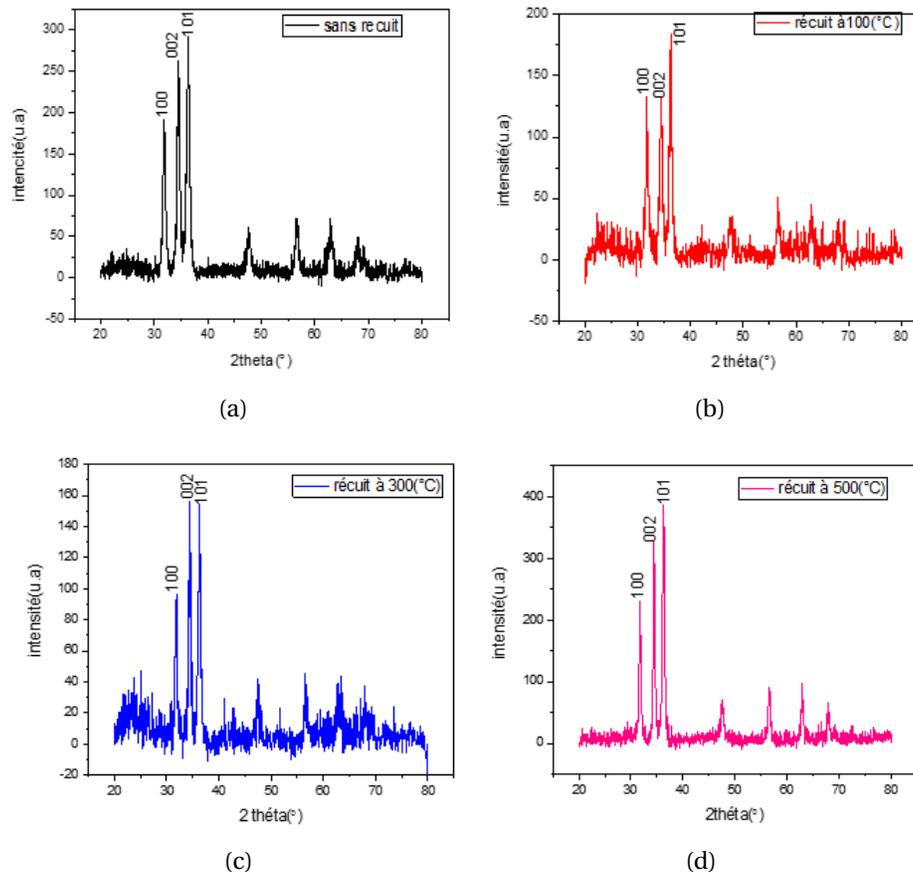


FIGURE III.5 – spectres de diffraction de rayons X d’oxyde de zinc dopée à Al pour différentes températures : (a) sans recuit; (b) recuit 100; (c) recuit 300; et, (d) recuit 500.

fournit l'énergie thermique nécessaire à cet effet. Il a également été observé que l'intensité des pics de diffraction augmentait avec l'augmentation de la température de recuit[2].

En outre, tous les pics sont larges, indiquant la petite taille des cristallites (nanométriques) formant la couche. D'après l'analyse de DRX, on remarque que la température du recuit joue un rôle important dans la stabilisation des paramètres des mailles et influe significativement sur les propriétés structurales des couches ZnO : Al. Dans le tableau III.5, on observe quelques

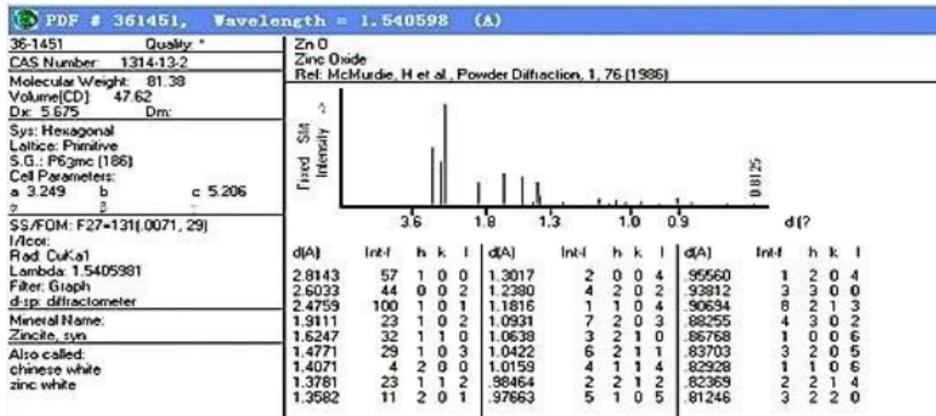


FIGURE III.6 – Fichiers JCPDS de ZnO.

différences entre les résultats expérimentaux et les données de la fiche JSPDS d'oxyde de zinc dans les valeurs de distance (d), les valeurs des paramètres de maille pour chaque température et les positions des pics.

On peut voir que la position des pics n'est pas exactement la même pour toutes les températures qui nous renseigne sur le changement des paramètres de maille. Ce comportement a été conclu par d'autres auteurs [3]. Ce décalage est lié aux changements de déformation du réseau cristallin [4]. En outre, ce shift indique un changement de la distance réticulaire dhkl ce qui entraîne une variation significatif des paramètres de maille a et c. À travers le tableau on remarque que les valeurs positives de la contrainte indiquent que les films ont subi la contrainte de traction, tandis que les valeurs négatives de la déformation indiquent que les films sont sous la déformation de compression [5].

TABLEAU III.5 – Paramètres structuraux des couches minces de ZnO : Al avant et après le recuit

TABLEAU III.5 – Paramètres structuraux des couches minces de ZnO : Al avant et après le recuit

Échantillons	Sans recuit			Recuit à 100 °C			Recuit à 300 °C			Recuit à 500 °C		
2θ (°)	31.8484	34.5039	36.3005	31.7824	34.4450	36.2430	31.8152	34.4525	36.2621	31.7809	34.4584	36.2549
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)
Intensité (a.u)	102.329	142.515	193.682	64.429	66.914	102.940	42.171	66.556	74.880	95.170	121.818	178.882
d(hkl)	0.2807	0.2597	0.2473	0.2813	0.2602	0.2476	0.2810	0.2601	0.2475	0.2813	0.2601	0.2476
FWHM ou β (°)	0.5945	0.6046	0.7441	0.5948	0.5971	0.6447	0.5267	0.4760	0.5774	0.4629	0.4096	0.4961
Taille des cristallites D (nm)	14.513	14.369	11.735	14.503	14.54 9	13.54 1	16.38 1	18.25 1	15.12 1	18.63 8	21.20 7	17.59 7
D_{moy} (nm)	13.539			14.198			16.584			19.147		
a (nm)	0.3241			0.3248			0.3245			0.3248		
c (nm)	0.5194			0.5203			0.5202			0.5201		
Déformation ε	-2.3048×10^{-3}			-6.3381×10^{-4}			-8.4508×10^{-4}			-1.0179×10^{-3}		
Contrainte σ (GPa)	0.53656			0.14755			0.19673			0.23697		

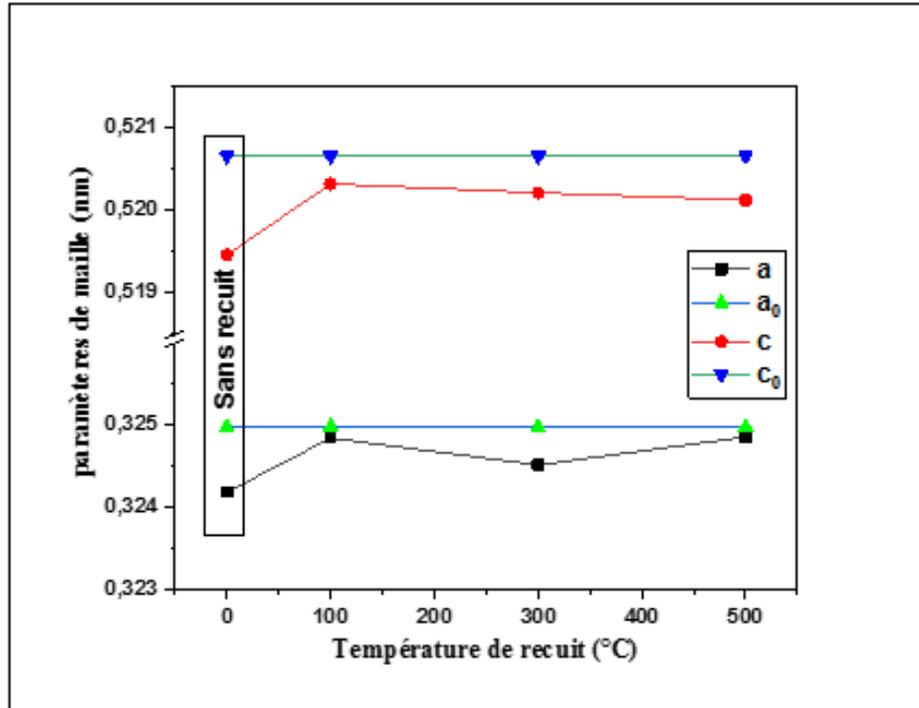


FIGURE III.7 – Les paramètres des mailles en fonction de température de recuit.

Selon les données du JCPDS standard les paramètres de maille de ZnO sont : $a_0 = 0.3249$ nm et $c_0 = 0.5206$ nm [6]. Les paramètres des mailles standard et calculés de ZnO :Al en fonction de la températures de recuit sont présentées dans la Figure III.7. Le paramètre de maille calculé "c" est inférieur à "c₀" donné par le JCPDS. Ceci montre que les couches ont été soumises à des contraintes de compression selon l'axe c en raison de l'augmentation de la température de recuit. Cette contrainte de compression survient habituellement en cas de défauts et de déformations dans la maille voir tableau III.5.

III.3.1.2 Taille des cristallites :

A partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (voir tableau III.5), on peut calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer(voir chapitre 02). La figure III.8 représente la taille de cristallites avant et après le recuit .

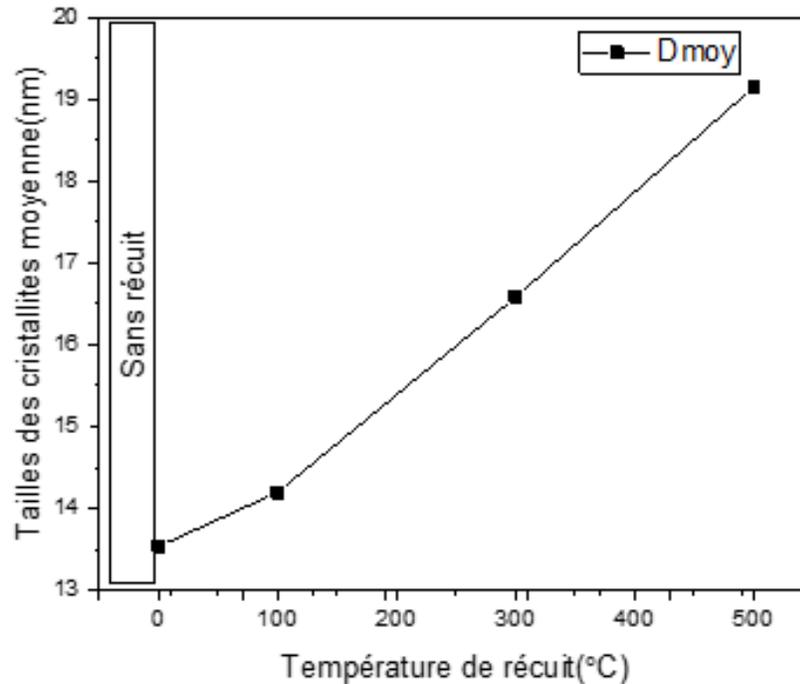


FIGURE III.8 – La taille de cristallites en fonction de recuit.

On constate que les valeurs de la taille des cristallites sont entre 13 et 19 nm. On peut également voir qu'une taille minimale des cristallites a été atteinte pour des films non recuits. On remarque aussi que la taille des cristallites des films de ZnO : Al augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci est dû à la diminution de la densité des centres de nucléation dans les couches ZnO : Al, ce qui entraîne la formation de grandes cristallites. D'autre part, l'augmentation de la taille des cristallites peut être attribuée à la coalescence des petits grains par diffusion aux joints de grains qui a provoqué une croissance importante des grains. Le même résultat a été observé par Ennaceria et al [7].

III.3.2 Propriétés optiques

Pour caractériser les propriétés optiques de la couche AZO, on a utilisé le spectrophotomètre à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible. La variation de la transmission des couches de ZnO : Al en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes températures de recuit (100°C, 300°C et 500°C) est représenté dans la

figure suivante :

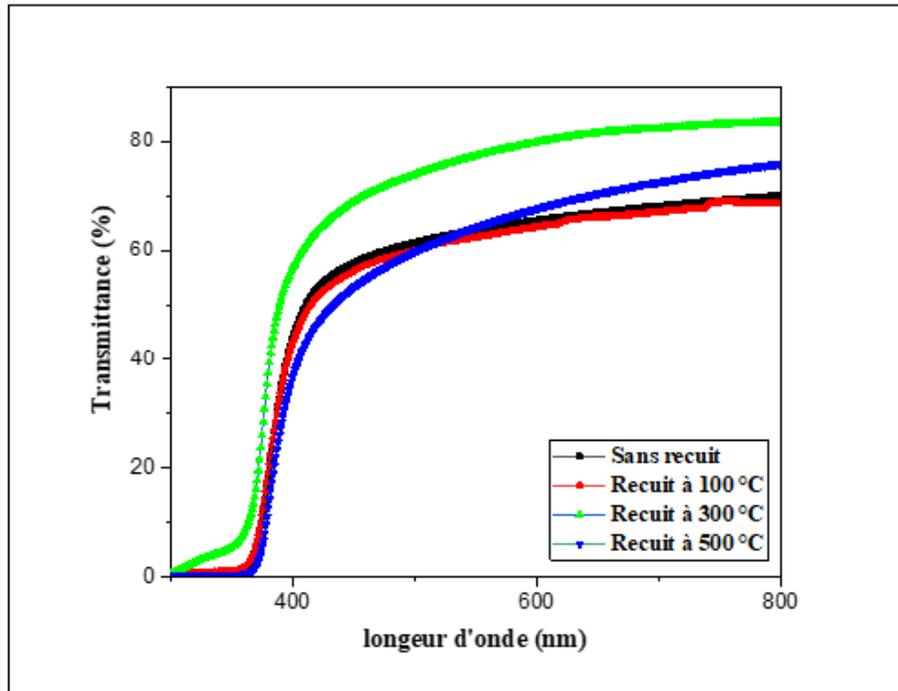


FIGURE III.9 – La variation de la transmittance des films de AZO (1%.wt) en fonction de la longueur d'onde avant et après le recuit.

La figure (III.9) représente la variation de transmittance optique de couche ZnO : Al en fonction de la longueur d'onde, dans la gamme [300-800nm], a été déposé aux différentes températures de recuit. On peut découper les spectres de transmittance en deux intervalles : **[300-400nm]** : dans cet intervalle, on remarque que la couche a une absorbance très élevée à cause de l'énergie suffisante, cette dernière provoque l'électron de bande de valence à passer vers la bande de conduction. Cet intervalle est utilisé pour calculer le gap optique.

[400-800nm] : dans cet intervalle, on remarque que la transmittance est forte. Ses valeurs sont entre 50% et 83%. Tous les spectres montrent une grande transparence dans le domaine du visible (400-800nm).

III.3.2.1 L'énergie de gap :

On peut estimer l'énergie du gap optique de nos dépôts par la méthode de la première dérivée des spectres de transmittance. L'énergie de gap a été estimée en utilisant le programme d'Origin comme suit :

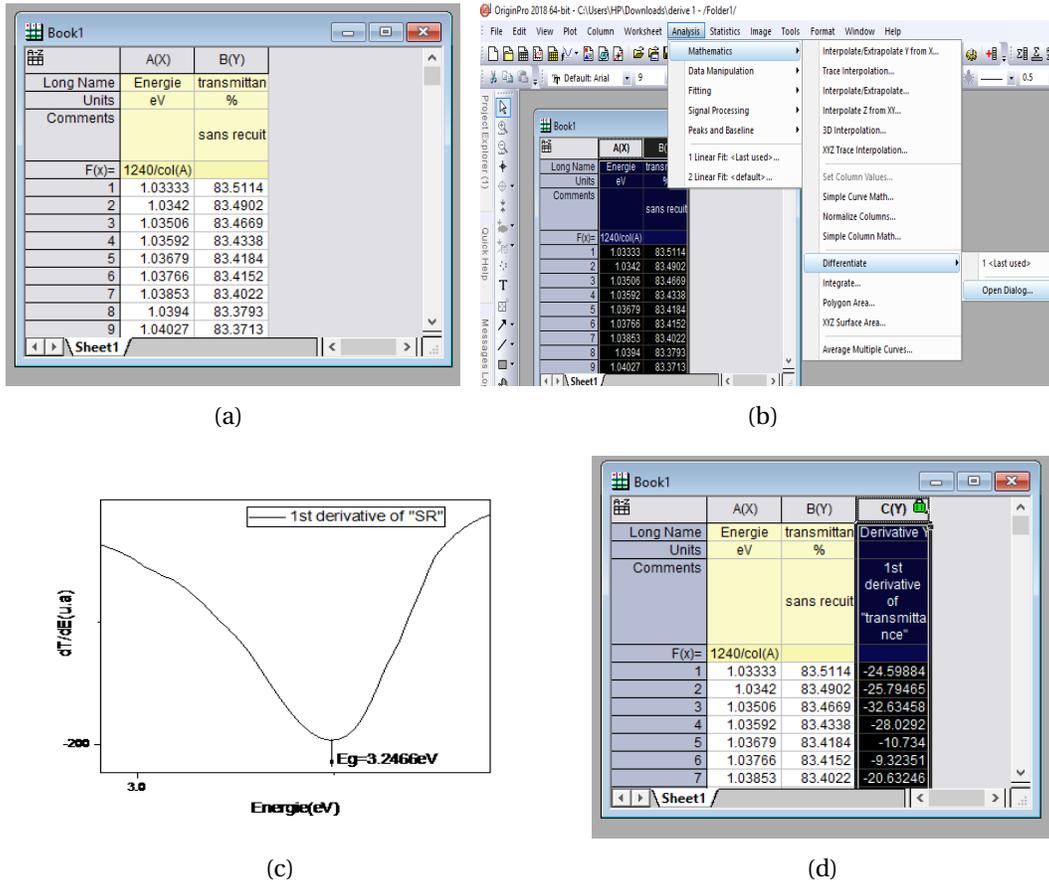


FIGURE III.10 – Schéma récapitulatif des étapes de déterminer l'énergie de gap de ZnO :Al. (a); (b); (c); et, (d) .

En suivant les étapes précédentes, on peut tracer les courbes à différentes températures de recuit.

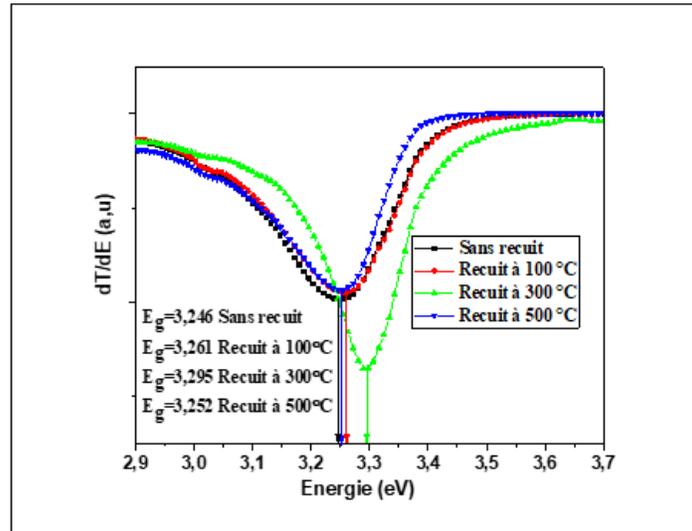


FIGURE III.11 – La courbe de (dT/dE) en fonction de l'énergie .

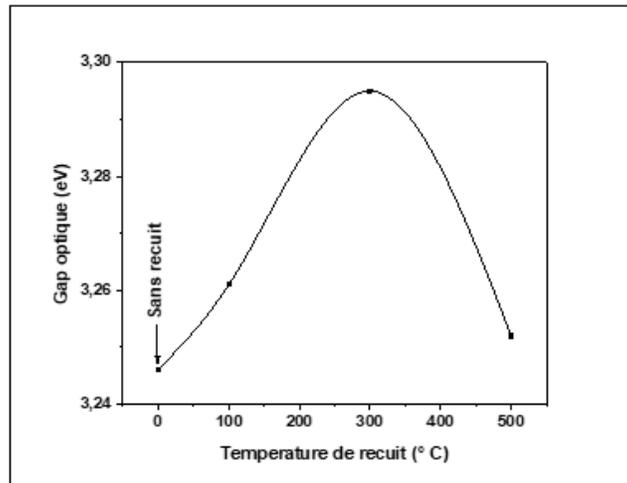


FIGURE III.12 – La variation de gap optique en fonction de la température de recuit.

La figure III.12 montre la variation du gap optique en fonction de la température de recuit. On observe que les valeurs de la bande interdite calculée pour nos couches sont relativement inférieures à celles de ZnO massif (3,37 eV). On constate que le gap optique augmente avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 300°C, puis diminue. L'élargissement du gap s'explique par l'effet "Burstein-Moss". Il est connu que le gap optique est la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. Lorsque les porteurs de charge introduits dans les couches de ZnO remplissent les états d'énergie située juste au-dessus du minimum de la bande de conduction, le gap optique s'élargit [8].

En outre, l'augmentation du gap optique est dû à l'augmentation de la déformation de compression selon l'axe c le contrainte de traction (voir tableau??). Cela est attribué à la diminution du paramètre de réseau, ce qui implique que les atomes se rapprochent.

III.3.3 Propriétés électriques

D'après la figure III.12, on peut déduire la résistance carré des films ZnO : Al avant et après le recuit.

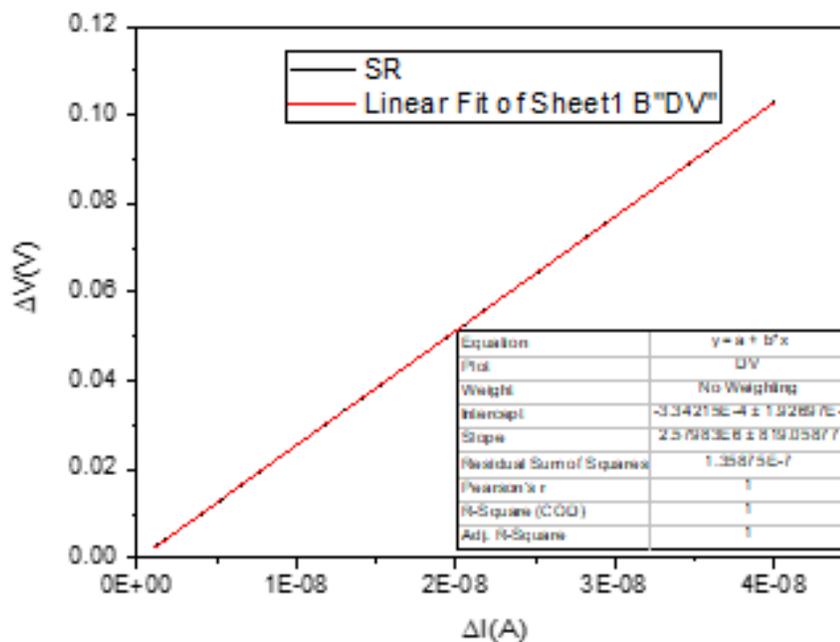


FIGURE III.13 – Détermination de la résistance carrée (R_s) par l'extrapolation à partir de la variation de la tension en fonction de l'intensité du courant.

A partir de la figure III.14 on peut déterminer la valeur de la résistance carrée (R_s) à partir de la pente comme suit :

$$R_s = 4.53 \times a \tag{III.1}$$

$a = \frac{\Delta V}{\Delta l}$ Où : a est la pente.

TABLEAU III.6 – récapitule les valeurs de la résistance carrée (R_s) en fonction de la température de recuit.

Température de recuit (°C)	a	$R_s(\Omega) = 4.53 \times a$
0	1,11766E7	5,06307E7
100	2,35851E6	1,06842E7
300	3,20251E6	1,45076E7
500	1,17848E7	5,33859E7

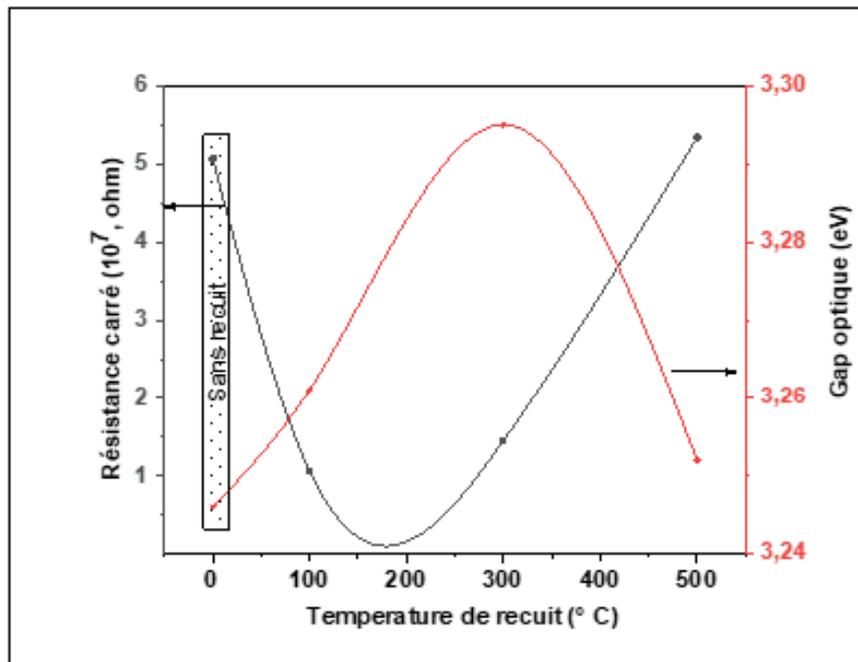


FIGURE III.14 – Courbe de variance du R_s en fonction de température recuit.

La figure III.14 représente la variation de la résistance carrée (R_s) et du gap optique (E_g) en fonction de la température de recuit. On observe que la résistance et le gap optique varient de manière inverse. La valeur la plus élevée de résistance carrée est obtenue pour le film non recuit. La diminution de la résistance carrée avec l'augmentation de la température de recuit peut être

attribuée à l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons). Ce qui est cohérent avec l'interprétation de l'augmentation de l'énergie de gap. Il est bien connu que la conductivité électrique des couches minces de ZnO est due aux effets donneurs (les défauts intrinsèques attribués généralement au zinc interstitiel et lacunes d'oxygène). Ces défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent du comportement conducteur type n de ZnO. Ils ont expliqué le rôle des défauts (lacunes d'oxygène) pour diminuer la résistance carrée à la suite d'un recuit [9]. La croissance de la résistance pour les films recuits à 500 °C est peut être due à l'augmentation de la mobilité des porteurs. Ils ont rapporté que l'augmentation de la résistance pour les couches recuits à 500 °C est peut être causée par l'introduction des atomes de Al (Cl₃).6H₂O dans les joints de grains (l'oxydation de dopant d'Al) dans les couches minces ZnO :Al [10]. N. Kumar et al, en étudiant les propriétés électriques et optiques des couches de ZnO :Al élaborés par la technique d'évaporation par faisceau d'électron, ont trouvé que la résistance des couches ZnO :Al (AZO)augmante pour la température de recuit élevée [11]. Il est évident que la valeur la plus élevée du facteur de mérite est obtenue pour le film recuit à une température estimée de 300°C (voir le tableau III.7). Ceci est dû à la formation d'une bonne qualité du film d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

TABLEAU III.7 – Transmittance, résistance carrée et facteur de mérite en fonction du température de recuit.

Température de recuit(°)	Transmittance à 600 nm (%)	Résistance carrée $R_s(\Omega)$	facteur de Mérite $\times 10^{-1}(\Omega)^{-1}$
Sans recuit	65.63	5,06307E7	2.928
100	64.30	1,06842E7	11.312
300	79.86	1,45076E7	72.72
500	67.61	5,33859E7	3.74

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] A. Sudha, S.L. Sharma, T.K. Maity, "Effects of annealing temperature on structural and electrical properties of indium oxide thin films prepared by thermal evaporation ", *Materials Letters* 157 19–22(2015).
- [2] J. H Cha, K. Ashok, N. J. Suthan Kissinger, Y.H. Ra, J. Kwan Sim, J. Soo Kim and C. Ro Lee, "Effect of Thermal Annealing on the Structure, Morphology, and Electrical Properties of Mo Bottom Electrodes for Solar Cell Applications ", *J Korean Phys Soc.* 59 2280–2285(2011).
- [3] R. Vinodkumar, K.J. Lethy, P.R. Arunkumar, Renju R. Krishnan, N. Venugopalan Pillai, V.P. Mahadevan Pillai, Reji Philip, "Effect of cadmium oxide incorporation on the microstructural and optical properties of pulsed laser deposited nanostructured zinc oxide thin films ", *Mater. Chem. Phys.* 121 (3) 406–413(2010).
- [4] N. Hamani, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique", Thèse de doctorat Université de Biskra, (2021).
- [5] C. Li, X.C. Li, P.X. Yan, E.M. Chong, Y. Liu, G.H. Yue, X.Y. Fan, "Research on the properties of ZnO thin films deposited by using filtered cathodic arc plasma technique on glass substrate under different flow rate of O₂", *Appl. Surf. Sci.* 253 4000–4005 (2007).
- [6] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, WileyVCH, Heidelberg, Germany, (2009).
- [7] H. Ennaceria, M. Boujnah, D. Erfurt, J. Rappich, X. Lifei, A. Khaldoun, A. Benyoussef, A. Ennaoui, A. Taleb, "Influence of stress on the photocatalytic properties of sprayed ZnO thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 201 110058(2019).
- [8] K. Bennaceur, "Elaboration and characterization of SnO₂:In thin films deposited by spray pyrolysis technique", PhD thesis, University of Biskra, (2020).
- [9] M. A. Islam, K. S. Rahman, F. Haque, N. A. Khan, M. Akhtaruzzaman , M. M. Alam, H. Ruslan, K. Sopian, and N. Amin, "Effect of Sn Doping on the Properties of NanoStructured ZnO Thin Films Deposited by Co-Sputtering Technique", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 15 9184–9191(2015).
- [10] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya ; "Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films", *Thin Solid Films* 517 63056309(2009).
- [11] N. Kumar, B. Joshi, K. Asokan, "The effects of thermal annealing on the structural and electrical properties of zinc tin oxide thin films for transparent conducting electrode applications", *Physica B: Condensed Matter* 558 5–9(2019).



***Conclusion
Générale***

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces d'oxyde de zinc dopées à l'aluminium sur des substrats de verre avec taux de dopage 1%, à différentes température (100,300 et 500°C) en utilisant la technique de spray pneumatique. Nous avons étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés d'oxyde de zinc, en utilisant l'acétate de zinc comme source de zinc, à l'aide des méthodes de caractérisation qui sont : Diffraction des Rayons X (D.R.X), spectroscopies UV-visible et la technique de quatre pointes, desquelles on a évalué les propriétés des films d'oxyde de zinc.

- L'étude structurale des films par D.R.X a montré que tous les films d'oxyde de zinc obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale. Les diffractogrammes présentent trois pics principaux sont (100), (002) et (101). D'autre part, l'exploitation de ces spectres nous a permis d'obtenir les valeurs des tailles des grains et des déformations et les constantes de réseau qui varient dans l'intervalle [14.513–17.597 nm] et $[1.0179 \times 10^{-3} - 8.4508 \times 10^{-4}]$ et [0.3241–0.3248 nm] respectivement.
- Pour les propriétés optiques on a remarqué qu'ils sont modifiés par la température de recuit, car on a noté que la transmittance dans la gamme visible atteint 70% et 85%. Les couches à 300°C possèdent une grande transparence dans le visible. On observe que le désordre et le gap optique varient de manière inverse. Les valeurs du gap optique obtenues de nos films sont dans la gamme [3,246– 3.295 eV].
- Les valeurs de la résistance carrée des films minces qui sont élaborés dans l'intervalle $[5.06307 \times 10^7 (\Omega) - 5.33859 \times 10^7 (\Omega)]$. Les résultats ont montré que le film exposé à une température de 300°C possède une valeur maximale de mérite.

D'après les résultats trouvés dans ce travail, on peut déduire que la meilleure couche obtenue pour l'application dans les cellules solaires est celle qui a été exposée à une température de 300°C.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de spray pneumatique pour déposer des couches minces en oxyde de zinc (ZnO) dopé d'Aluminium (Al) sur des substrats en verre avec un pourcentage de 1 %, où nous avons changé la température (100, 300 et 500 °C). Afin d'étudier les propriétés des films élaborés on a utilisé différentes techniques de caractérisations qui sont : DRX, UV-VIS et la technique de quatre pointes. L'étude structurale a montré que les films sont polys cristallins avec une structure hexagonale et une orientation préférentielle selon le plan (002), la taille des grains varie dans l'intervalle de [14.513 – 17.597 nm]. Les résultats de l'étude optique ont montré que les films de ZnO : Al a une transmittance élevée dans le domaine visible de 70% à 85%.

De plus, la résistance carré varie dans l'intervalle de [5.06307×10^7 – $5.33859 \times 10^7 (\Omega)$]. Les résultats ont montré que le film exposé à 300 °C possède une valeur maximale de mérite. Ceci est dû à la formation d'un film de bonne qualité en termes de conductivité et de transmittance.

Les mots clés :

Oxyde de zinc, couches minces, dopage, spray pneumatique, propriétés optiques, propriétés électrique .

المخلص

في هذا العمل قمنا باستخدام تقنية الرش الهوائي لترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالألومنيوم (Al) على ركائز من الزجاج مع نسبة تطعيم 1% ، حيث قمنا بتغيير درجة الحرارة (100, 300, 500°C) وبهدف دراسة خصائص الشرائح المتحصل عليها استخدمنا تقنيات تشخيص مختلفة: انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجية- المرئية، تقنية النقاط الأربعة. الدراسة البنيوية بينت ان الشرائح الرقيقة متعددة البلورات مع بنية سداسية ذات اتجاه مفضل وفق المستوي (002) وحجم الحبيبات يتغير في المجال [14.513-17.597nm] ، نتائج الدراسة الضوئية وضحت ان شرائح أكسيد الزنك المحضرة تمتاز بنفاذية عالية تتراوح بين 70% و 85% في المجال المرئي. بالإضافة الى ذلك المقاومة المربعة تتغير في المجال [5.06407×10^{-7} - $5.33859 \times 10^{-7} \Omega$]. النتائج أظهرت ان الفيلم المعرض ل 300°C له اعلى قيمة لمعامل الاستحقاق . هذا بسبب تشكل فيلم عالي الجودة من ناحية الناقلية والنفاذية.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، التطعيم، الرش الهوائي، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهربائية .