

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès



Faculté de Génie Electrique

Département d'Electronique

Thèse présentée par : M^r. Karim SALIM

Pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat 3^{ème} Cycle en Electronique

Spécialité : Matériaux avancés pour applications photovoltaïques

**Amélioration des propriétés électriques et optiques des
couches minces de ZnO destinées aux applications
photovoltaïques.**

Soutenu le : 05 / 11 / 2020

Présentée devant le jury composé de:

Président: Mr. Mohamed Chellali

Pr. Université de Sidi Bel Abbès

Encadreur: Mr. Mourad Medles

MCA. Université de Sidi Bel Abbès

Examineur: Mr. Mohammed Khadraoui

MCA. Université de Sidi Bel Abbès

Examineur: Mr. Mohamed Ouassini Bensaid

MCA. Université de Tiaret

Année universitaire : 2019-2020

Laboratoire d'élaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM)

A la mémoire de mon père

Je lui dois ces longues années d'étude et ses sacrifices pour le bien être de toute la famille et qui nous a soudainement quitté le 21-01-2017 en laissant derrière lui un vide énorme.

A ma très chère mère qui m'a aidé à accomplir si bien mes études.

A mes frères et ma sœur qui ont là toute ma profonde affection et ma gratitude.

Karim

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années de labeur. Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire Elaboration et Caractérisation des Matériaux (LECM) à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, sous la direction de Monsieur Mourad MEDLES Maître de conférences classe A, à l'université de Sidi Bel Abbès qui a suivi ce travail. Je suis heureux de lui témoigner ici ma reconnaissance pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé mon travail. Il a été présent tout au long de ce travail et a fait tout son possible pour réussir cette thèse. Je tiens à dire que je suis très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude. J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Mohamed Chellali Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury, Monsieur Mohammed Khadraoui Maître de conférences classe A à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, Mr. Bensaid Mohamed Ouassini Maître de conférences classe A à l'université de Tiaret qui ont accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

J'adresse un grand merci tout particulier aux membres des équipes du LECM qui m'ont apporté leur aide et leur soutien dès la première année en doctorat, en particulier au Professeur M^{me} A. Bouzidi, M^r R. Miloua, M^r A. Nakrela et M^r R. Desfeux professeur de l'université Artois Lens France. Un grand merci pour leur efficacité et leur gentillesse, dans le cadre de la manipulation des matériels au niveau du laboratoire. Mes remerciements vont également à mes amis sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail. Je remercie enfin toute ma famille, et tout particulièrement mes parents mon père dont j'aurais souhaité sa présence parmi nous aujourd'hui, ma mère, ma sœur et mes frères pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études.

Induction générale.....	1
-------------------------	---

Chapitre I. Etude bibliographique

I. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs).....	3
I.1. Historique.....	3
I.2. Définition d'un matériau TCO.....	4
I.3. Critères de choix d'un oxyde transparent et conducteur TCO.....	5
I.4. Les propriétés des TCOs.....	6
I.5. Propriétés optiques et électriques.....	6
I.6. Domaine applications des TCOs.....	6
I.6.1. Capteurs à gaz.....	6
I.6.2. Applications optoélectroniques.....	7
I.6.3. Cellules solaires photovoltaïques.....	7
I.7. Exemples de TCOs.....	8
II. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	8
II.2. Propriétés du ZnO.....	10
II.2.a. Propriétés Structurales.....	10
II.2.b. Structure de bandes.....	12
II.2.b. Propriétés Morphologiques.....	13
II.2.d Propriétés optiques.....	14
II.2.e Propriétés électriques.....	15
II.3. Procédé du dopage pour le ZnO.....	17
III. Domaines d'application de l'oxyde de zinc.....	18
III.a. Utilisation de ZnO en poudre.....	18

III.b. Utilisation de ZnO en couche mince.....	19
IV. Conclusion.....	20

Chap. II Techniques de préparation des couches minces

I. Techniques d'élaboration de couches minces.....	32
I.1. Procédés physiques.....	33
I.1.1. Milieu à vide poussé.....	33
I.1.1.a. Evaporation sous vide.....	33
I.1.1.b. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD).....	34
I.1.2. Milieu plasma.....	36
I.1.2.a. Pulvérisation cathodique.....	36
I.2. Procédés chimiques.....	37
I.2.1. Milieu en gaz réactive.....	37
I.2.1.a. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).....	37
I.2.1.b. Dépôt Chimique en phase Laser (LACVD).....	38
I.2.1.c. Dépôt Chimique en phase Plasma (PECVD).....	39
I.2.2. Milieu liquide.....	41
I.2.2.a. La technique Sol gel.....	41
I.2.2.b. L'électrodéposition.....	42
I.2.2.c. Technique Spray Pyrolysis.....	43
I.2.2.c.1. Généralité sur le procédé Spray Pyrolysis.....	44
I.2.2.c.2. Montage expérimental.....	45
I.2.2.c.3. Procédure expérimentale.....	45
II. Conclusion.....	46

Chap. III Techniques de caractérisation des couches minces

I. Caractérisation structural.....	51
I.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	51
I.1.a. Les distances interréticulaires d_{hkl}	52
I.1.b. Les paramètres de maille.....	53
I.1.c. Détermination de la taille des cristallites.....	54
I.1.d. Détermination des contraintes.....	55
I.1.e. Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X.....	55
I.1.e.1. Méthode de Le Bail	56
I.1.e.2. Méthode de Rietveld.....	57
I.1.e.2.a. Analyse de phase quantitative de Rietveld.....	59
I.1.e.2.a. Conditions d'utilisation de la méthode de Rietveld.....	60
I.1.e.3. Méthode de Pawley.....	60
I.2. Analyse de la composition chimique.....	61
I.3. Spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS).....	62
II. Caractérisation de la morphologie.....	63
II.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	63
II.2. Profilomètre Dektak XT Stylus.....	64
II.2.a. Mesure de l'épaisseur.....	65
III.1.a. Méthode profilomètre Dektak XT Stylus.....	65
III.1.b. Méthode franges interférences.....	66
IV. Mesures de la rugosité.....	67
V. Caractéristiques optiques	68

III.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Infrarouge (UV-VIS-IR).....	68
V.1.a. La transmittance et de réflectance optique.....	69
V.1.b. Détermination du coefficient d'absorption	70
V.1.c. Détermination de la largeur de la bande interdite	71
V.1.d. Détermination de l'énergie d'urbach	72
V.1.e. Détermination les constantes optiques et diélectrique	72
VI. Caractérisation électrique	74
VI.1. Mesure par effet Hall	75
VII. Conclusion.....	76

Chap. IV Résultats et discussions

I. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopées.....	82
I.1. Caractérisation Structurale.....	83
I.2.1. Calcul de la cristallinité	86
I.2. Caractérisation optique.....	89
I.2.1. Gap optique... ..	90
I.3. Caractérisation électrique.....	92
II. Choix du précurseur chimique.....	93
III. Elaboration et caractérisation des films de ZnO dopées avec l'aluminium.....	93
III.1. Détails expérimentaux.....	94
III.2. Caractérisation structurale et morphologique.....	95
III.2.a. Diffraction à rayons X (DRX).....	95
III.2.b. Analyse de la composition chimique et morphologie de la surface.....	97

III.2.c. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS).....	99
III.3. Caractérisation optique.....	100
III.3.a. Détermination du gap optique.....	101
III.3.b. Détermination de l'énergie d'urbach.....	102
III.4. Propriétés électriques.....	103
IV. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées avec l'étain (Sn).....	104
IV.1.a. Détails expérimentaux.....	105
IV.1.b. Caractérisation structurale et morphologique.....	106
IV.1.b.1. Diffraction à rayons (DRX).....	106
IV.1.b.2. Analyse de la composition chimique.....	108
IV.1.c. Caractérisation optique.....	109
IV.1.c.1. Gap optique.....	110
IV.1.c.2. Détermination de l'énergie d'urbach.....	111
IV.1.d. Propriétés électriques.....	111
V. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO co-dopées avec l'aluminium (Al) et l'étain (Sn).....	112
V.1. Détails expérimentaux.....	113
V.2. Caractérisation structurale et morphologique.....	114
V.2.1. Diffraction à rayons (DRX).....	114
V.2.2. Analyse de la composition chimique.....	118
V.2.3. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS).....	119
V.2.4. Analyse morphologique.....	121
V.3. Caractérisation optique.....	122
V.3.1. Détermination du gap optique.....	125

V.3.2. Détermination de l'énergie d'Urbach (Eu).....	126
V.4. Propriétés électriques.....	126
VI. Elaboration des composites SnO ₂ /ZnO en couches minces.....	128
VI.1. Détails expérimentaux.....	128
VI.2. Caractérisation structurale et morphologique.....	128
VI.2.1. Diffraction à rayons X (DRX).....	128
VI.2.2. Analyse morphologique et composition chimique.....	132
VI.3. Propriétés optiques des couches de SnO ₂ /ZnO.....	135
VI.4. Propriétés électriques.....	139
VI.5. Performances opto-électriques (front de Pareto).....	141
VII. Conclusion.....	142
Conclusion générale.....	155

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur du groupe II-VI appartenant à la famille des oxydes transparents et conducteurs. Il est très convoité dans les applications optoélectroniques et photovoltaïques en raison de sa disponibilité, sa stabilité chimique et son non toxicité. Grâce à sa large bande interdite (3.30 eV à température ambiante), il est considéré comme un excellent émetteur de lumière dans l'Ultra-Violet (UV).

En couches minces, différents procédés technologiques ont été utilisés pour fabriquer le ZnO. On peut citer les techniques chimiques qui consistent à l'élaborer par des réactions chimiques ou des décompositions de molécules et les méthodes physiques qui consistent à avoir les films de ZnO par extraction de la matière à partir de cibles. L'avantage des techniques chimiques est qu'elles sont économiques par rapport aux techniques physiques.

Dans la catégorie des techniques chimiques, le spray pyrolysis est tout particulièrement la technique la plus adaptée à la réalisation de larges surfaces de ZnO ce qui convient le plus à son application comme fenêtres optiques dans les cellules photovoltaïques. C'est la raison pour laquelle de plus en plus d'industriels s'intéressent à cette technique, qui en plus d'être très économique, a l'avantage d'être simple à utiliser.

Avec la technique spray pyrolysis et dans le but d'avoir des films de ZnO ayant les meilleures propriétés structurales, optiques et électriques, différents précurseurs chimiques, telles les acétates de zinc et les nitrates de zinc, ont été utilisés ainsi que de différents éléments chimiques ont été introduit comme dopants pour ce matériau. En effet, en consultant la littérature, on se rendra compte que des éléments tels que le gallium, l'indium, l'aluminium, l'étain etc.....ont été utilisés pour doper les couches minces de ZnO fabriquées à partir de différents précurseurs chimiques.

Tout récemment, il y a eu l'apparition du co-dopage qui consiste à utiliser conjointement deux éléments chimiques donneurs ou accepteurs dans le but de créer le plus d'électron libres ou de trous libres et ainsi améliorer le plus possible la conductivité des couches minces de ZnO.

L'étude bibliographique que nous avons menée dans le cadre de ce travail nous a montré que bien que le ZnO obtenu, en couches minces en utilisant le spray pyrolysis à partir des nitrates de zinc, possède une bonne cristallinité, sa conductivité et sa transparence restent insatisfaisantes pour pouvoir l'utiliser en tant que TCO dans les cellules photovoltaïques, et le nombre de travaux de recherche faits pour les améliorer reste nettement inférieur au nombre de travaux effectués dans le but d'améliorer celles du ZnO obtenu à partir des acétates de zinc, qui elles donnent des couches minces de ce matériau ayant une qualité cristalline médiocre.

Dans ce sens, le but du présent travail est d'essayer de fabriquer, en utilisant la technique spray pyrolysis, des couches minces de ZnO avec le précurseur chimique qui donne les meilleures propriétés à la fois structurales, optiques et électriques. Et pour atteindre cet objectif nous avons adopté le plan de travail qui consiste à utiliser, au départ, trois précurseurs chimiques les nitrates de zinc, les acétates de zinc et le chlorure de zinc pour arrêter le choix sur le précurseur qui donne les films de ZnO ayant les meilleurs propriétés structurales. Ensuite, on a examiné l'impact des dopants Aluminium (Al) et Etain (Sn) sur les propriétés des films de ZnO obtenus à partir du précurseur choisi dans le but de les améliorer. A la fin, on procédera à un double dépôt : dépôt de ZnO sur des substrats en verre suivi par un dépôt du SnO_2 sur les structures ZnO/substrats. Les bicouches ainsi obtenues vont subir un recuit thermique à 350°C et à l'air libre. Leurs caractérisations structurale, optique et électrique vont être explorées dans le cadre de cette thèse.

Ce manuscrit expose en détails, les démarches adoptées dans notre travail et il est divisé en quatre chapitres. Le chapitre I est dédié à la description, des oxydes transparents et conducteurs de manière générale, et plus précisément du matériau ZnO tout en récapitulant ce qui a été déjà fait quant à l'amélioration de ses propriétés. Dans le chapitre II, un exposé a été fait sur les techniques de préparation de ce matériau, en couches minces, tout en se focalisant sur la technique spray pyrolysis. Le chapitre III exposera toutes les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de notre travail. Et finalement, tous les résultats discutés de ce travail sont exposés dans le chapitre IV.

La particularité des matériaux oxydes transparents et conducteurs (TCOs : Transparent Conducting Oxides) réside dans le fait qu'ils combinent à la fois une bonne transparence optique dans le domaine du visible et proche infrarouge ainsi qu'une bonne conductivité électrique.

En photovoltaïque, ces deux paramètres (optique et électrique) sont tellement importants pour les couches fenêtres qu'ils se présentent comme des critères de choix essentiels dans la sélection du matériau pour ces couches à côté, bien sûr, de la disponibilité de la matière première et le coût économique.

Actuellement, l'Oxyde d'Indium dopé Etain (ITO : Indium Tin Oxide) est le matériau le plus utilisé vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique. Mais étant donné que l'indium est un matériau rare, l'ITO est moins attractive à cause de son coût.

Récemment, l'Oxyde de Zinc (ZnO), non dopé et dopé, est étudié massivement comme matériau de substitution à l'ITO. A cause de ses propriétés électriques et optiques intéressantes et son coût économique, il offre diverses possibilités dans les applications optoélectroniques.

Dans ce chapitre, une généralité sur les oxydes transparents et conducteurs (TCO) est présentée tout en se focalisant sur les propriétés de l'oxyde de zinc (cristallographiques, électriques et optiques) ainsi que ses applications.

I. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs)

I.1. Historique

Lors de la découverte des couches minces d'Oxyde de Cadmium (CdO) en 1907 [1], les oxydes transparents et conducteurs ont été observés pour la première fois. Les recherches dans le domaine des films TCOs n'ont réellement commencé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets, sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé, obtenus respectivement, en 1931 et 1942 [2-3].

Quelques années plus tard, des travaux de recherche sur les couches TCOs à base d'Oxyde d'Indium dopé avec l'Etain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ ou ITO) ont permis de mettre à la lumière sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [4-5].

En 1960, les chercheurs constatèrent, que les couches minces à base du ZnO, SnO₂, In₂O₃ et leurs alliages sont également de bons TCOs [6]. Il suit en 1971 et pour la première fois, des couches minces de ZnO dopé à l'Aluminium (ZnO:Al) ont été élaborées [7].

Actuellement, les TCOs les plus connus et utilisés sont des composés binaires tels que In₂O₃, ZnO et SnO₂, ainsi que leurs phases dopées comme par exemple In₂O₃:Sn, ZnO:Al et SnO₂:F etc., qui sont préparées avec les différentes techniques [7].

I.2. Définition d'un matériau TCO

Selon la théorie quantique des bandes, les matériaux se présentent en trois états : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction BC et la bande de valence BV se recouvrent, permettant ainsi la libre circulation des électrons. Dans le semi-conducteur, il y a présence d'une bande interdite séparant les deux bandes BV et BC, communément appelée gap et notée (E_g). Les électrons ne peuvent pas occuper les niveaux d'énergie situés dans le gap. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la BC. Enfin, un isolant on peut le qualifier aussi comme étant un semi-conducteur (Figure I.1) mais avec un large gap supérieur à 4 eV [8] ce qui implique que sa bande de conduction BC est vide en permanence à la température ambiante.

Un TCO est un matériau semi-conducteur de type oxyde ayant une bande interdite (gap) de valeur suffisamment grande pour éviter l'absorption de la lumière dans le visible sans toutefois être un parfait isolant ($\text{gap} < 4 \text{ eV}$) et que l'on dope généralement pour améliorer sa conductivité. Sous forme de films minces, les TCOs sont généralement polycristallins voire amorphes. Leur conductivité est de type n sans dopage et celle-ci est due essentiellement aux différents lacunes résultants des défauts de stœchiométrie lors du dépôt suite au manque d'atomes oxygène. Ces lacunes engendrent des niveaux d'énergie juste en dessous de la bande de conduction et qui s'ionisent à la température ambiante.

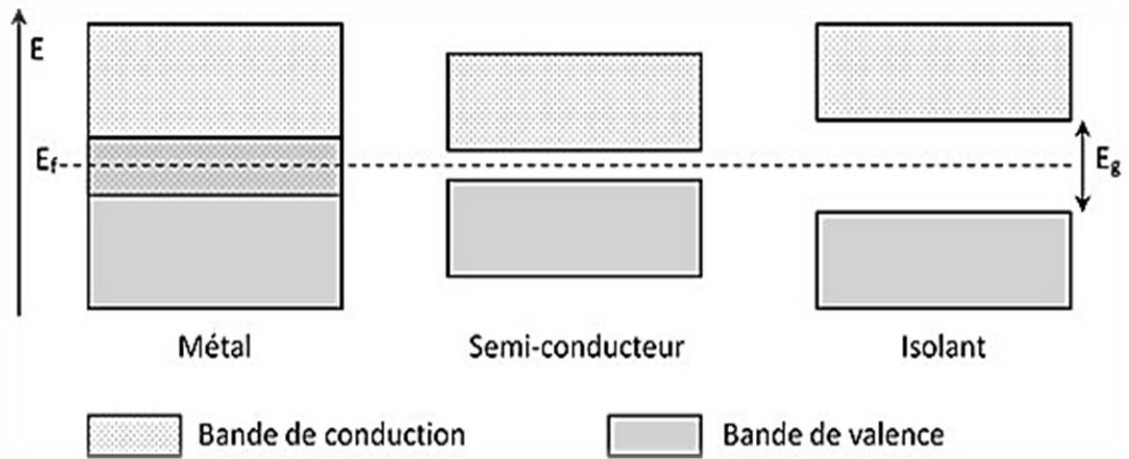


Fig. I.1 : Structure en bandes dans un métal, un semi-conducteur et un isolant [9-10].

I.3. Critères de choix d'un oxyde transparent et conducteur TCO

Un TCO qui possède une bonne conductivité électrique, une bonne transparence optique, ainsi qu'un bon facteur de mérite (Q), est le plus approprié pour les applications photovoltaïques. Le facteur de mérite (Q) est défini comme étant une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCOs. Ainsi G. Haacke a suggéré en 1976 [11] que ce facteur Q est défini comme étant le rapport entre la transmission optique moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée du film TCO [10-13]:

$$Q = \frac{T}{R_s} \quad (I.1)$$

Par ailleurs, plusieurs évaluations quantitatives de la qualité du TCO ont été proposées sous forme de figures de mérite [10-11] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon [12-13].

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \cdot \ln(R + T)} \quad (I.2)$$

avec :

σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) : Conductivité électrique ;

α (cm^{-1}) : Coefficient d'absorption optique ;

R_s : Résistance carrées (sheet). Ω^{-1} ;

T [%] : Transmittance optique totale ;

R [%] : Réflectivité optique totale.

Dans son travail, Gordon [13], et en utilisant des mesures récoltées de la littérature, a évalué les valeurs de mérite pour certains TCOs tout en les comparant aux valeurs de ses échantillons préparés par CVD à pression atmosphérique. Il a obtenu des valeurs oscillant entre $0.2 \Omega^{-1}$ pour les couches de ZnO dopé Indium et $7 \Omega^{-1}$ pour les couches de ZnO dopé Fluor.

I.4. Les propriétés des TCOs

Un TCO devrait avoir les quatre qualités suivantes : transparence optique importante, bonne conductivité électrique, stabilité chimique et une durabilité mécanique y compris la flexibilité [14]. Le coût économique de sa production est généralement un paramètre qui change avec les évolutions des techniques de dépôt.

I.5. Propriétés optiques et électriques

En ordre de grandeur, c'est généralement connu pour qu'un TCO soit apprécié il devrait posséder une transmittance optique supérieure à 80% et une résistivité inférieure à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ [15-20].

I.6. Domaines d'application des TCOs

Les propriétés des TCOs citées précédemment permettent d'envisager leurs emplois dans de nombreuses applications :

I.6.1. Capteurs à gaz

Les propriétés électriques des TCOs peuvent changer en présence de certains gaz. Le gaz est adsorbé à la surface de la couche mince du TCO ou par les joints de grains de celui-ci. Un électron libre peut être capturé lorsque la molécule de gaz est adsorbée. Ce qui engendre une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre la résistivité avant et après la présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas forcément être adsorbé à la surface de la couche TCO, il peut perturber les atomes d'oxygène de la surface et en conséquence il perturbera la résistivité de manière indirecte.

Le dopage a un rôle important pour les couches minces. En effet, Shishiyanu *et al.* [20] ont montré que le dopage avec les atomes Sn, dans le cas des couches de ZnO, a la plus grande sensibilité comparé avec d'autres dopants tels que l'Al, Cu, Pd etc.... Par ailleurs, des études ont été faites pour optimiser la concentration en dopants pour améliorer la sensibilité comme par exemple le dopage à l'indium des couches de SnO_2 pour détecter le gaz du monoxyde de carbone [19-22]. D'autre part, en associant des TCOs avec d'autres matériaux

tels que le $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ou le MgIn_2O_4 , Vishal Balouria *et al.* [23] ont pu réaliser un capteur de gaz Dichlore (Cl_2) ayant une grande sensibilité.

I.6.2. Applications optoélectroniques

Avec les couches TCOs, des diodes électroluminescentes sont maintenant réalisables. En effet, des LEDs sont fabriquées à base de jonctions n-ZnO/p-GaN. Grâce à l'émergence des TCOs de type p, des systèmes de jonctions type PN basés sur des TCOs ont vu le jour. Actuellement, ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est grande ouverte pour l'électronique transparente [24].

Avec les TCOs de type n, en l'occurrence le ZnO, des jonctions PN ont pu être réalisées, telle que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO [22] pour produire des LEDs. En effet, avec un dopage à l'Antimoine, le ZnO, déposé par l'équipe de S. Tata *et al.* [25], montra un caractère de type p, ce qui a rendu possible la réalisation d'une jonction PN et d'avoir une émission dans le proche UV et le visible. Par ailleurs, K.M. Sandeep *et al.* [26], dans leur travail ont pu, à partir du ZnO dopé Al, réaliser des LEDs à partir du ZnO en couches minces.

I.6.3. Cellules solaires photovoltaïques

Les oxydes transparents et conducteurs sont utilisés dans les cellules solaires comme électrodes transparentes (Fig. I.2). Ils doivent avoir une transmission optique élevée pour permettre le passage des photons jusqu'à la couche active et également une conductivité électrique importante afin d'obtenir moins de pertes de charges photo-générées.

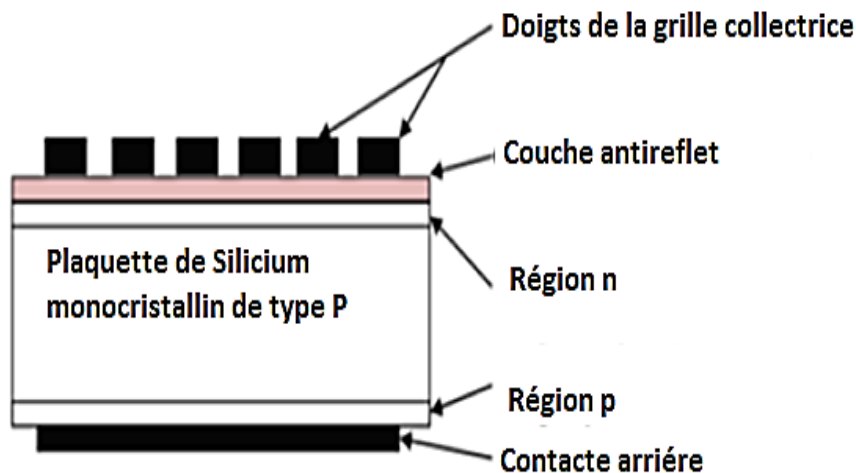


Fig. I.2 : Exemple d'une cellule solaire [16].

I.7. Exemples de TCOs

Le tableau I.1. Illustre quelques caractéristiques des oxydes transparents et conducteurs les plus utilisés en l'occurrence : l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO₂) et le dioxyde d'indium (In₂O₃).

Tab. I.1 : Caractéristiques de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ [2].

Paramètre	Unité	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂
Nom chimique	-	Zincite	Oxide d'Indium	Cassitérite
Gap optique	eV	3,4 (direct)	(direct) 3,6	3,6 (direct)
Réseau	-	Hexagonal	Cubique	Tétragonal
Structure	-	Wurtzite	Bixbyite	Rutile
Groupe espace	-	P63mc	Ia3	G P42/nmm
a, c	Å	0,325 - 0.5207	1,012	0.474 - 0,319
Densité	g/cm ³	5,67	7,12	6,99
Atomes dopants commun type-n	-	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sn Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si	Sb, F, Cl

II. L'oxyde de Zinc (ZnO)

Ces dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) est devenu un TCO très suivi par les chercheurs. Le tableau I.2 illustre quelques caractéristiques du ZnO. Son large gap 3.30 eV, même ordre de grandeur que celui du GaN (3.43 eV), lui permet d'être transparent dans la gamme visible de la lumière. Sa non-toxicité, son coût économique ainsi que ses qualités électriques et piézoélectriques font de lui un candidat très prometteur pour plusieurs applications telles que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes laser etc.... [25-27].

En effet, en se référant aux nombres d'articles de recherche publiés chaque année sur le ZnO (Fig. I.3) ainsi que sur ses applications, depuis les années 2000 jusqu'au 2014, on constate que ce TCO, au côté de l'ITO, suscite de plus en plus de l'intérêt des laboratoires de recherche et des industriels.

Tab. I.2 : Quelques propriétés du ZnO [29].

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	Würtzite
Group d'espace	P63mc
Paramètre de maille à 300 K	a=3.249 Å c=5.2042 Å
Densité volumique à 300K	5.675 g /cm ³
Gap optique à 300K	3.37 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Indice de réfraction (domaine visible)	2.008

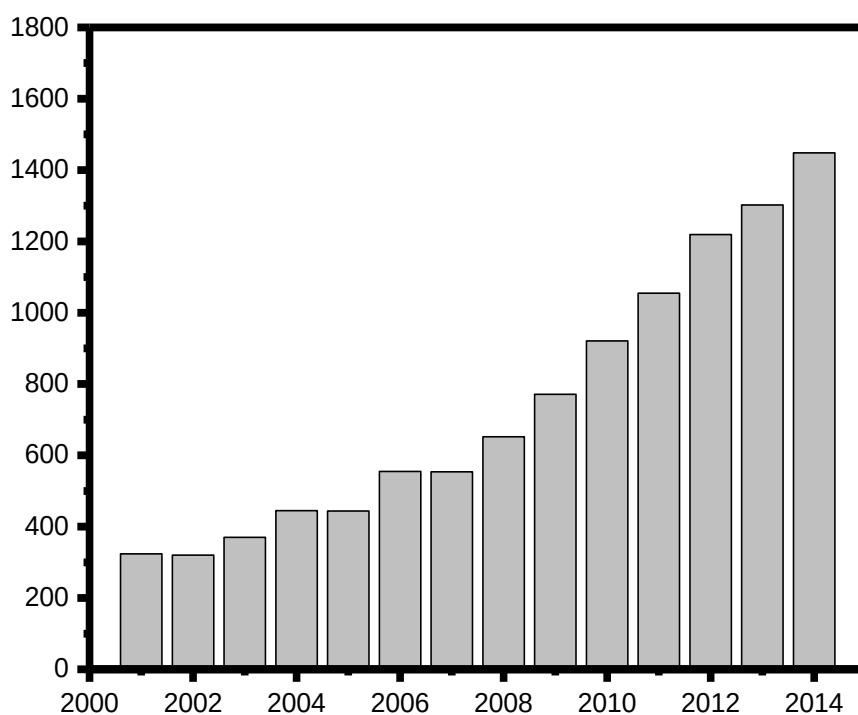


Fig. I.3 : Evolution du nombre de publications sur les TCOs à base de ZnO et de l'ITO entre 2000 et 2014 [28].

II.2. Propriétés du ZnO

II.2.a. Propriétés Structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur binaire de type II-VI, non toxique, il se cristallise dans une structure hexagonale de type Würtzite [29]. Il existe sous forme naturelle sous le nom chimique Zincite, mais il peut aussi être synthétisé artificiellement. Dans la figure I.4 la disposition des atomes, oxygène et zinc, est obtenu après projection stéréographique de l'ensemble des normales des faces.

Bien que la forme hexagonale de type Würtzite, désignée souvent par la phase B4, est la plus répondu pour le ZnO, il peut aussi se cristalliser dans la phase B3 (*cubique zinc blende*) et dans la phase B1 (cubique Rocksalt).

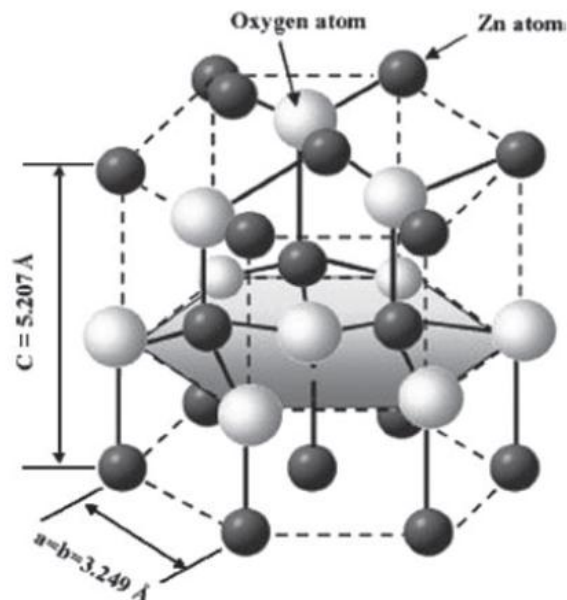


Fig. I.4 : La structure hexagonale Würtzite du ZnO [30].

La plupart des travaux, indiquent la phase hexagonale Würtzite (B4) pour le ZnO en couches minces avec le groupe d'espace P6₃mc [32]. La maille primitive est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont : O²⁻ : (0 0 0), ($\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$) et Zn²⁺ : (0 0 $\frac{3}{8}$), ($\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{7}{8}$). Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de 4.

La figure I.5 montre la distribution des atomes de Zn et de O pour construire la structure cristallographique wurtzite de ZnO. L'application d'une grande pression hydrostatique de

l'ordre de 10^{-15} GPa sur le ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

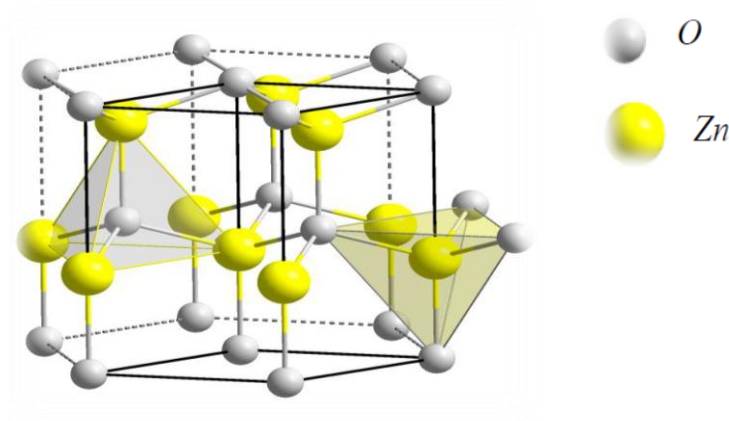


Fig. I.5: Maille primitive du ZnO (hexagonale Wurtzite) [33].

Les ions d'oxygène O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Fig. I.5). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts. La distance Zn-O varie suivant la direction considérée entre 1,95Å et 1,98Å [31]. La symétrie tétraédrique n'est pas parfaite.

Les rayons ioniques et covalents pour la coordination tétraédrique sont les suivants [31]:

Liaison covalente: $r_{Zn} = 1,31\text{Å}$, $r_O = 0,66\text{Å}$.

Liaison ionique : $r_{Zn^{2+}} = 0,70\text{Å}$, $r_{O^{2-}} = 1,32\text{Å}$ d'après Pauling.

$r_{Zn^{2+}} = 0,78\text{Å}$, $r_{O^{2-}} = 1,24\text{Å}$ d'après Goldschmidt.

Les valeurs des rayons avancés par Pauling ou de Goldschmidt conduit à une valeur proche de 2Å pour la distance interatomique Zn-O, ce qui favorise un ordre de grandeur de la liaison ionique de ZnO ($r_{O^{2-}} - r_{Zn^{2+}} \cong 2,02\text{Å}$). Par ailleurs, en sommant les rayons covalents tétraédriques, pour les atomes isolés, on constate une valeur d'un ordre de grandeur inférieur (1,97Å), ce qui permet de conclure que les liaisons Zn-O sont loin d'être parfaitement ioniques.

Selon les valeurs des rayons ioniques des cations et anions, indiquées dans le tableau I.3, on remarque que la structure est relativement espacée (ouverte). En effet, les atomes de zinc et

d'oxygène n'occupent pas la totalité du volume de la maille, uniquement 40 % du volume est occupé [34], laissant des espaces vides.

Cette façon d'occuper le volume de la maille élémentaire par les atomes, laisse la possibilité aux atomes de zinc en excès de se loger dans les espaces vides en positions interstitielles.

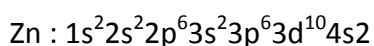
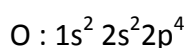
Cette particularité cristallographique du Zincite (ZnO), peut expliquer ses caractéristiques de photoconductivité et de photoluminescence [35].

Tab. I.3: Rayons atomiques et ioniques des atomes de Zn et O dans le Zincite (ZnO).

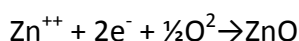
Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å [36]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å [37]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å [38]

II.2.b. Structure de bandes

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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



La figure I.6 donne l'allure de la structure en bandes d'énergie du Zincite (ZnO). Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin.

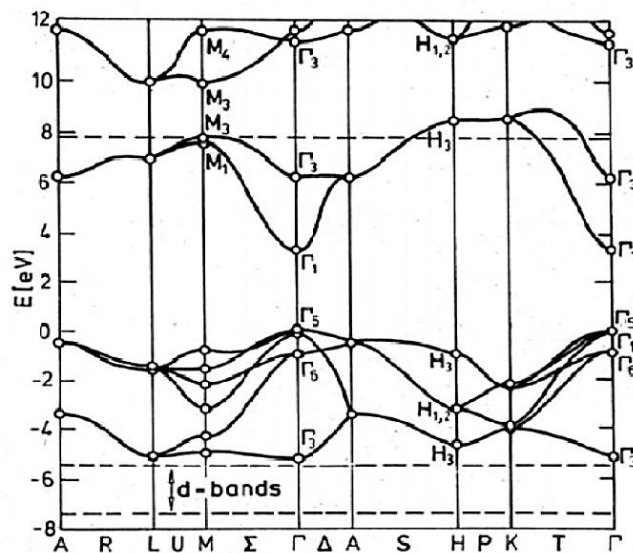


Fig. 1.6: Structure en bandes d'énergie du Zincite (ZnO) [38].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI avec une large bande interdite directe de 3,3 eV à la température ambiante [39-40]. Cette énergie, appelée également gap, correspond à la quantité en énergie nécessaire à acquérir par un électron de la bande valence (BV) pour passer à la bande de conduction (BC). En couches minces, le ZnO manifeste une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. Selon Zhanchang Pan *et al.* [41], en faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés comme le dopage ou le co-dopage, et on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV.

II.2.b. Propriétés Morphologiques

L'état de surface est une donnée importante pour les couches minces; elle permet la compréhension de quelques phénomènes telle que l'influence de la rugosité sur la transmittance et la réflectance optiques [39]. En outre, le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour les applications en nanotechnologie [40]. Les techniques de caractérisation qui sont généralement utilisées en recherche pour connaître les formes des cristallites et la morphologie des surfaces des couches minces sont la microscopie électronique à balayage (MEB) (Fig.I.7) ainsi que la microscopie à force atomique [42-45].

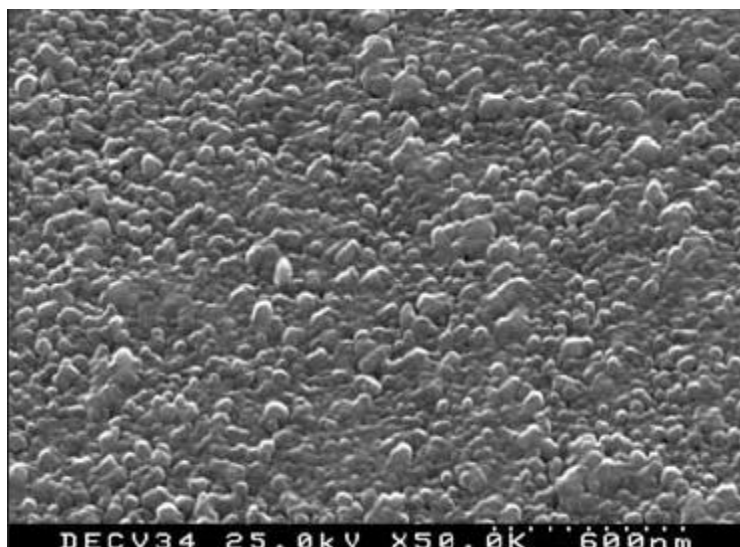


Fig. I.7 : Image MEB d'une couche mince ZnO obtenue par la technique sol-gel [44].

II.2.d Propriétés optiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur transparent dans le visible car il a un large gap, ce qui lui permet d'être classé dans la catégorie des oxydes transparents et conducteurs (TCOs) (transparent and conductive oxides). Sa transparence est plus importante lorsqu'il est dopé avec quelques éléments chimiques tels que l'Al et le Sn.

En effet, un dopage du ZnO avec l'étain permet d'augmenter son gap optique. Cette augmentation est relative à la concentration en atomes Sn. Dans leur travail, Chahmat *et al.* [45] ont constaté qu'avec une concentration de 6% en atomes Sn, le gap se décale de 3.22 eV, pour les couches ZnO non dopées, à 3.28 eV pour les couches dopées.

Par ailleurs, les techniques et les modes d'élaboration des couches minces du ZnO influent aussi sur les propriétés optiques de celles-ci. Le Tableau I.4 présente la transmission et l'énergie du gap des couches minces du ZnO obtenues avec différentes techniques.

Le ZnO présente une transparence optique élevée dans le visible et proche-infrarouge qui est due à sa large bande interdite. En outre, du fait qu'il possède des excitons robustes dont l'émission persiste au-delà de la température ambiante, il suscite l'intérêt des communautés scientifiques au même titre que le GaN et le ZnSe.

Tab. I.4 : Gap et transmittance optique du ZnO élaboré avec différentes techniques.

Méthode de dépôt	T° du dépôt (°C)	Transmittance T(%)	Gap (eV)	Réf
Spray pyrolysis	350	85	3.31	[55]
	450	85	3.32	[46]
	420	≈ 95	3.31	[48]
	350	≈ 80	3.18	[49]
Sputtering	200	80	3.10	[50]
	-	≈ 80	3.25	[51]
	200	93	3.33	[52]
CVD	300	87	3.24	[53]
	500	92	3.26	[54]
Sol gel	500	87	3.24	[47]
	400	92	3.26	[56]
PLD	400	99	3.17	[57]

De plus, le ZnO présente aussi de fortes absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets [44,57]. Il est à noter que pour les couches minces, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [44,61].

II.2.e Propriétés électriques

L'effet Hall est généralement la technique la plus utilisée pour déterminer les propriétés électriques des couches minces telles que la résistivité électrique, la concentration des porteurs de charge et la mobilité. La résistivité (ρ) est une grandeur physique importante pour quelques domaines d'applications tels que les dispositifs optoélectroniques et les cellules photovoltaïques. Dans ces domaines, Il est souhaitable que la résistivité soit faible afin de faciliter le transport du courant. Par contre, pour les applications de transduction électromécanique, on privilégie des grandes valeurs de (ρ) pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par les effets piézoélectriques.

Le Tableau I.5 présente les différents paramètres électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes techniques de dépôt. Il est à remarquer que les propriétés

électriques du ZnO sont largement influencées par la méthode de dépôt et les conditions de préparation (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement...).

La résistivité du ZnO varie sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs d'intervalle $10^{-4} \Omega.cm$ à $10^6 \Omega.cm$ [62-63,74]. Suivant les procédés d'élaboration, on peut avoir des films très conducteurs ($\rho=10^{-4} \Omega.cm$) ou peu conducteurs ($\rho=10^3 \Omega.cm$). La nature de la conductivité électrique est de type (n). Des recherches théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et du zinc interstitiels sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type (n) [75-76]. D'autres chercheurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [63]. La conductivité électrique de la couche mince du TCO de type (n) dépend majoritairement de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ) :

$$\sigma = en\mu_n = \frac{1}{\rho} \quad (I.3)$$

Tab. I.5 : Propriétés électriques du ZnO élaboré avec différentes techniques.

Méthodes de dépôt	Température de dépôt (°C)	ρ ($\Omega.cm$)	n (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Réf
Spray pyrolysis	350	2.70×10^3	2.4×10^{15}	0.34	[64]
	450	2.40×10^{-2}	-	-	[65]
	420	1.35×10^{-2}	-	-	[66]
	350	74.1×10^{-3}	1.75×10^{19}	4.82	[67]
Sputtering	-	3.00×10^3	2.5×10^{17}	-	[56]
	150	1.00×10^3	-	3	[68]
CVD	300	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	7.86	[69]
	500	3.07×10^{-3}	7.4×10^{20}	1.74	[70]
	140	7.31×10^{-4}	-	-	[71]
Sol gel	500	2.4×10^2			[72]
PLD	400	3	1.6×10^{17}	12.3	[73]

La mobilité μ est une caractéristique des milieux conducteurs et semi-conducteurs. Elle est donnée en unité $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Elle varie selon la technique et les conditions de croissance et le post-traitement. Selon le tableau I.5, on remarque qu'avec la méthode spray pyrolysis, on obtient des couches minces de ZnO présentant des propriétés électriques ayant le même ordre de grandeur que celles obtenues par des techniques plus sophistiquées.

II.3. Procédés de dopage du ZnO

Selon les applications, le recours au dopage du ZnO peut s'avérer nécessaire. Selon les méthodes de dépôt, le composé ZnO peut être obtenu avec une conductivité relativement élevée, soit par l'existence de défauts intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction d'ions dopants en substitution du zinc ou de l'oxygène [77-78]. En général, la présence de défauts intrinsèques conduit à une conduction de type (n).

Pour améliorer ses propriétés optiques ou électriques, le ZnO est dopé avec des éléments chimiques du groupe III (B, Al, In, Ga) et/ou un élément du groupe IV (Pb, Sn) remplaçant ainsi un certain pourcentage d'atomes de zinc ou avec un élément monovalent pour remplacer un certain pourcentage d'atomes d'oxygène. Les dopants, les plus utilisés sont l'aluminium, l'étain, l'indium et le fluor [79-82].

L'incorporation de dopants dans le réseau cristallin du ZnO induit des niveaux d'énergie donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique du ZnO. Paraguay *et al.* [83] ont étudié l'effet des différents dopants (Al, Cu, Fe, In et Sn) sur la microstructure des couches minces du ZnO déposées par la technique spray pyrolysis. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration en électrons libres d'environ 10^{+20}cm^{-3} a été constatée lorsqu'elles sont dopées avec Al et Sn [45-81].

L'aluminium(Al) est un élément chimique de numéro atomique 13. C'est un métal malléable, de couleur argent, qui se distingue par sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. Il est considéré comme le métal le plus abondant dans la croûte terrestre se positionnant ainsi en troisième position derrière l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve généralement sous la forme ionique Al^{3+} .

Le ZnO dopé en Al est obtenu, généralement, avec une conductivité de type (n) assez importante et une transmittance optique abordable. Ce qui lui permet de se positionner dans la catégorie des oxydes transparents et conducteurs TCOs.

Physiquement, lorsque des atomes Al sont incorporés dans la matrice ZnO, un processus de substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} prend place. Ainsi et du fait de l'état d'oxydation des ions Al^{3+} , des électrons libres supplémentaires vont se positionner dans la bande de conduction (BC), ce qui, en conséquence, augmente sensiblement la conductivité [81].

L'étain (Sn) est l'un des plus prometteurs dopants pour le ZnO, car il peut facilement se substituer aux atomes Zn en raison de son rayon ionique ayant le même ordre de grandeur que celui du zinc (0.074 nm pour le Zn^{2+} et 0.069 nm pour le Sn^{4+}). Son incorporation dans la matrice ZnO induit une légère distorsion du réseau [82]. Le dopage avec l'étain Sn détient la plus grande sensibilité (électrique et optique) comparé aux autres dopants (In, Sb, etc..). Par ailleurs, il a été mentionné dans la littérature qu'avec une faible concentration en étain, on peut augmenter la sensibilité des couches minces du ZnO pour détecter du gaz NO_2 [84].

Le ZnO en couches minces a été aussi obtenu en utilisant le co-dopage par les éléments tels que l'Al, le Ga et le Sb. Par ailleurs, peu de travaux sur le (ZnO) co-dopé Al-Sn sont rapportés dans la littérature.

L'étude bibliographique montre que les couches minces du ZnO dopées sont obtenues par voie solide [86], voie chimique sol-gel [84,91], hydrothermale [89] et par spray pyrolysis [74,82]

III. Domaines d'application de l'oxyde de zinc

III.a. Utilisation de ZnO en poudre

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice de l'oxyde de zinc, avec une part de 57%. Une faible quantité ajoutée, de 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation pour le caoutchouc. Pour une plus grande quantité, de 20 à 30%, on obtient une amélioration de la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et permet de ralentir le vieillissement du caoutchouc.

L'industrie de la peinture, quant à elle, l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.

Il entre également dans l'industrie des céramiques. Notamment dans la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [91].

Par ailleurs, il sert aussi dans la fabrication de varistances, car en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [92].

III.b. Utilisation du ZnO en couche mince

Vue ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et électriques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces a de diverses applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les films de (ZnO) sont utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images [93]. Avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation (films de ZnO) dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [94]. Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) sont aussi utilisées comme capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz [95]. Récemment, il a été démontré que les couches minces de (ZnO), dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour les gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [96].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO) sont, par ailleurs, les raisons de son utilisation dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Comme elles sont aussi les motivations de son utilisation comme électrode transparente dans les dispositifs optoélectroniques et dans les cellules solaires ainsi que les photopiles [96-101].

Selon les récents travaux de recherche, les couches minces de ZnO présentent aussi des propriétés d'électrochromes [86] qui les rendent utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction des rayonnements incidents. En effet, Nunes *et al.* [102] 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 [102-104].

Les couches d'oxyde de zinc peuvent être aussi déposées sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés par le laboratoire des matériaux inorganiques (Université Blaise Pascal) montrent la grande efficacité des couches minces de (ZnO) déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le polyéthylène-téréphtalate (PET) [102-103] ou le polyéther éther cétone (PEEK) [102] contre la photo-dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par les couches minces de ZnO déposées par PECVD [92]. D'autres polymères, comme le polyester [104-108] et le polyéthylène-naphthalate (PEN) [109], revêtus de (ZnO) par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude bibliographique entreprise nous a permis de décrire l'intérêt des matériaux transparents et conducteurs (TCOs) dans les applications ainsi que celle de l'oxyde de zinc (ZnO).

En raison de leurs propriétés structurales, électriques et optiques et leurs diverses possibilités d'applications dans les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes etc..., les TCOs suscitent, de plus en plus, l'intérêt des chercheurs et des industriels. En effet, Leur double propriété de bonne transparence et bonne conductivité les rend importants pour beaucoup d'applications.

Cependant, trouver l'oxyde transparent et conducteur le plus approprié ayant toutes les caractéristiques adaptées aux besoins spécifiques à telle ou telle application demeure un défi de taille à surmonter.

Dans le présent travail, notre choix s'est porté sur l'oxyde de zinc (ZnO), car à côté de ses propriétés intéressantes, il est aussi économique surtout avec la technique de dépôt chimique Spay Pyrolysis. Ce matériau en couches minces a fait déjà l'objet de travaux de recherche au niveau de notre laboratoire LECM. La particularité de notre travail est qu'en plus du dopage avec l'aluminium, déjà réalisé, nous avons entrepris un co-dopage aluminium-étain qui nous a permis d'atteindre des valeurs très importantes en termes de transparence et de conductivité.

Références

- [1] K. Baedeker, Ann, Electrical conductivity and thermoelectric power of some heavy metal, *Compound Phys.* 22 (1907) 749.
- [2] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 3097.
- [3] H. A. McMaster, Conductive coating for glass and method of application, US Patent (1947) 2429420.
- [4] G. Rupprecht, Zeitschrift fur, Études de la conductivité électrique et lumière-électricité des couches minces d'oxyde d'indium, *Physik* 139 (1954) 504.
- [5] H. Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D.B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444.
- [6] G. Haacke, Ann. Rev. Transparent conducting coatings, *Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [7] T. Minami Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *MRS Bull* 8 (2000) 38.
- [8] B. S. Jeong, P. Norton, J. D. Budai, Conductivity in transparent anatase TiO_2 films epitaxially grown by reactive sputtering deposition, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 2275-2278
- [9] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, France (2009).
- [10] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Université Mentouri de Constantine, Algérie (2010).
- [11] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4086.

- [12] O. Boussoum, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2011).
- [13] https://www.researchgate.net/profile/Roy_Gordon2/publication/231747341_Criteria_for_Choosing_Transparent_Conductors/links/540b10170cf2f2b29a2ce37c.pdfB.
- [14] J. Baliga, Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications. Rev. IEEE Electron Device Letters. N° 10 (1989) 455-457.
- [15] K. Laga, Etude et réalisation du semi-conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque. Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2003).
- [16] <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/5/>.
- [17] P. D. C. King, T. D. Veal, Conductivity in transparent oxide semiconductors, Condens. Matter 23 (2011) 33.
- [18] S. Logothetidis, A. Laskarakis, S. Kassavetis, S. Lousinian, C. Gravalidis, and G. Kiriakidis. Optical and structural properties of ZnO for transparent electronics, Thin Solid Films 516 (2008) 1345-1349.
- [19] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabasa, E. Dalchieleb, and J. R. Ramos- Barradoa. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films 426 (2003) 68-77.
- [20] S. T. Shishiyanu, Teodor S. Shishiyanu, Oleg I. Lupan, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor, Sensors and Actuators B 107 (2005) 379-386.
- [21] Salehi, M. Gholizade, Gas sensing properties of indium doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration, Sensors and Actuators B 89 (2003) 173-179.
- [22] T. Miyata, Hikosaka, T. Minami, High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films, Sensors and Actuators B: Chemical 69 (2000) 16-21.

- [23] Vishal Balouria, Arvind Kumar, A. Singh, S. Samanta, Temperature dependent H₂S and Cl₂ sensing selectivity of Cr₂O₃ thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical* 157 (2011) 466-472.
- [24] J. Z. Zhao, H.W. Liang, J. C. Sun, J. M. Bian, Q. J. Feng, L. Z. Hu, H. Q. Zhang, X. P. Liang, Y. M. Luo, and G. T. Du, High quality, highly transparent Cu incorporated WO₃ thin films suitable for blue LED application, *Vacuum* 172 (2020) 109044.
- [25] S. Tata, L. Chabane, N. Zebbar, M. Trari, Study of morphological and electrical properties of the ZnO/p-Si hetero-junction: Application to sensing efficiency of low concentration of ethanol vapor at room temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing* 109 (2020) 104926.
- [26] K. M. Sandeep, Shreesha Bhat, S. M. Dharmaprakash, Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104 (2017) 36-44.
- [27] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, A. Olsen, Nano-structural properties of ZnO films for Si based heterojunction solar cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8479-8483.
- [28] www.elsevier.com.
- [29] T. Pauporte, D. Lincot, B. Viana, F. Pelle, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 233112.
- [30] Mohammad Vaseem, Ahmad Umar, Yoon-Bong Hahn, ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* Chapter: 4 Publishers: American Scientific Publishers March (2010).
- [31] ELKAIEM Abdellah, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, Thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri de Constantine, Algérie (2015).

- [32]** P. V. Raghavendra, J. S. Bhat, N. G. Deshpande, Enhancement of photoluminescence in Sr doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 68 (2017) 262-269.
- [33]** Xudong Meng, Wei Zheng, Bing Han, Shuo Li, Junping Cai, Fu Yang, Jingyu Nan, Yanfeng Wang, Optical and electrical properties of H and V co-doped ZnO films sputtered at room temperature, *Optik* 128 (2017) 297-303
- [34]** A. many. Critical Reviews in Solid State science, Relation between physical and chemical processes on semiconductor surfaces, *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences* 4 (1974) 515-539.
- [35]** CHELOUCHE Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [36]** Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J-L. Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing Gardette, *Euro. Polym. J.* 38 (2002) 1349.
- [37]** Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, Thèse de Doctorat, Université de Caen, France (2006).
- [38]** P. RA, S. WE, McMenamin JC, Photoemission studies of wurtzite zinc oxide, *Physical Review B* 6 (1972) 3056.
- [39]** J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs Joubert, *J. Phy. I* 4 (1994) 1243-1251.
- [40]** B. J. Lokhand, M. D. Uplane, Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films, *Applied Surface Science* 167 (2000) 243-246.
- [41]** Zhanchang Pan, Pengwei Zhang, Xinlong Tian, Guo Cheng, Yinghao Xie, Huangchu Zhang, Xiangfu Zeng, Chumin Xiao, Guanghui Hu, Zhigang Wei, Properties of fluorine

- and tin co-doped ZnO thin films deposited by sol–gel method, *J. Alloy. Compd.* 576 (2013) 31-37
- [42] Van Heerden, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [43] Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [44] Viorica Musat and Monica Mazilu, ZnO-based nanostructured materials y chemical methods, *Technologies in machine building* 1221 (2009) 4566.
- [45] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M. S. Aida, M. Ghers, Structure, Microstructure and Optical Properties of Sn-doped ZnO Thin Films, *J. Alloy. Compd.* 593 (2014) 148-153.
- [46] Liang Peng, Teng-Feng Xie, Min Yang, Ping Wang, Dan Xu, Shan Pang, De-Jun Wang, Light induced enhancing gas sensitivity of copper-doped zinc oxide at room temperature, *Sensors and Actuators* 131 (2008) 660-664.
- [47] Seung Hwangbo, Yun-Ji Lee, Kyu-Seog Hwang, "Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol–gel process, *Ceramics International* 34 (2008) 1237-1239.
- [48] Seema Rani, PoonamSuri, P.K.Shishodia, R.M.Mehra, Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1639-1645.
- [49] Hua Wang, Mu-hui Xu, Ji-wen Xu, Ming-fang Ren, Ling Yang, Low temperature synthesis of sol–gel derived Al-doped ZnO thin films with rapid thermal annealing process, *J Mater Sci: Mater Electron* 21 (2010) 589-594.
- [50] V. Ganesh, I.S. Yahia, S. AlFaify, Mohd. Shkir, Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications, *J. Phys. Chem. Solids* 100 (2017) 115-125.

- [51]** C. Y. Tsay, H.C. Cheng, Yen-Ting Tung, W.H. Tuan, C. K. Lin, Surface characteristics, optical and electrical properties on sputtered synthesized Sn-doped ZnO thin film, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032-103.
- [52]** M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Characterisation of TCO AZO-glass structures by spectroscopic ellipsometry, *Afrique Science* 02 (2006) 245-254.
- [53]** T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis, *Journal of Alloys and compounds* 485 (2009) 413-417.
- [54]** T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, *Physica B* 405 (2010) 2226-2231.
- [55]** A. Ashour, M. A. Kaid, N. Z. El-Sayed, A. A. Ibrahim, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique , *Applied Surface Science* 252 (2006) 7844-7848.
- [56]** A. Douayar, R. Diaz, F. Cherkaoui El Moursli, G. Schmerber, A. Dinia, M. Abd-Lefdil, Eur, Fluorine-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Phys. J. Appl. Phys.* 53 (2011) 20501-20505.
- [57]** Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, Preparation of highly textured surface ZnO thin films, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 144-149.
- [58]** J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, Tuning the Relative Concentration Ratio of Bulk Defects to Surface Defects in TiO₂ Nanocrystals Leads to High Photocatalytic Efficiency, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2177-2181.
- [59]** B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition, *Physica B* 401-402 (2007) 399-403.
- [60]** S. J. Kang, Yang Hee Joung, Influence of substrate temperature on the optical and piezoelectric properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7330-7335.

- [61]** K. Talla ,J. K. Dangbégnon , M.C. Wagener ,J.R. Botha, ZnO Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition: Effect of Substrate on Optical and Structural Properties, SAIEE Africa Research Journal 101 (2010) 37-41.
- [62]** C.Strümpel, C., McCann, M., Beaucarne, G., Arkhipov, V., Slaoui, A., Švrček, V., del Cañizo, C., Tobias, I. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency-An overview of available materials, Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (2007) 238-249.
- [63]** N. Han, X. Wu, D. Zhang, G. Shen, H. Liu, Y. Shen, CdO activated Sn-doped ZnO for highly sensitive, selective and stable formaldehyde, Sensor Act B: Chem. 152 (2011) 324-329.
- [64]** C .Y. Tsay, K. S. Fan, S. H. Chen, C. Haotsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method, Journal of Alloys and compounds 495 (2010) 126-130.
- [65]** A. Amala Rani, Suhashini Ernest. Structural, Morphological, Optical and Compositional Characterization of Spray deposited Ga doped ZnO thin film for Dye-Sensitized Solar Cell Application, Superlattices and Microstructures 75 (2014) 398-408.
- [66]** R. Mimouni, O. Kamoun, A. Yumak, A. Mhamdi, K. Boubaker, P. Petkova, M. Amlouk, Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds, J. Alloy. Compd. 645 (2015) 100-111.
- [67]** M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films, Physica B 403 (2008) 3326-3330.
- [68]** Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique, Opt. Mater. 36 (2014) 1123-1130.
- [69]** M. D. McCluskey, S.J. Jokela, Defects in ZnO, J. Appl. Phys. 106 (2009) 071101.

- [70]** K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403.
- [71]** C. G. Van de Walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012.
- [72]** T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, *Physica B* 405 (2010) 2226-2231.
- [73]** T. V. Vimalkumar, N. Pornima, C. Sudha Kartha, K. Vijayakumar, Reliable and damage-free estimation of resistivity of ZnO thin films for photovoltaic applications using photoluminescence technique, *Materials Science and Engineering B* 175 (2010) 29-35.
- [74]** A. Ashour, M. A. Kaid, N. Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7844-7848.
- [75]** Gökhan Algün, Namık Akcay, Enhanced sensing characteristics of relative humidity sensors based on Al and F co-doped ZnO nanostructured thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 16124-16134.
- [76]** J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, Enhanced thermoelectric properties in AZO thin films by introducing Ti co-dopant, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2177-2181.
- [77]** H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, Current–voltage characteristics of high-resistive ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum* 74 (2004) 567-570.
- [78]** B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition, *Physica B* 401-402 (2007) 399-403.
- [79]** S. T. Tan, B.J. Chen, X. W. Sun, X. Hu, X. H. Zhang, S. J. Chua, Transparent conducting yttrium-doped ZnO thin films deposited by sol–gel method, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 571-576.

- [80]** A. Amala Rani, Suhashini Ernest. Structural, Morphological, Optical and Compositional Characterization of Spray deposited Ga doped ZnO thin film for Dye-Sensitized Solar Cell Application, *Superlattices and Microstructures* 75 (2014) 398-408.
- [81]** M. Humayan Kabir , M. Al amin , M.S. Rahman , M.K.R Khan , Influence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic ZnO thin films prepared in an ambient atmosphere, *Chinese J. Phys.* 56 (2018) 2275-2284.
- [82]** S. Edinger , N. Bansal, M. Bauch¹, R. A. Wibowo, G. U'jvári¹, R. Hamid, G. Trimmel and T. Dimopoulos , Highly transparent and conductive indium-doped zinc oxide films deposited at low substrate temperature by spray pyrolysis from water-based solutions, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8591-8602.
- [83]** A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterization of ZnO:Al thin films, *Results in Phys.* 6 (2016) 133-138.
- [84]** H. Aydin H. M. El-Nasser C. Aydin Ahmed. A. Al-Ghamdi F. Yakuphanoglu, Synthesis and characterization of nanostructured undoped and Sn doped ZnO, Thin Films via Sol–Gel Approach, *App. Surf. Sci.* 350 (2015) 109-114.
- [85]** F. Paraguay ,D. M. Miki-Yoshida, J. Morales, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Thin Solid Films* 373 (2000) 137-140.
- [86]** A. D. Acharya , S. Moghe, R. Panda , S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi , D.M. Phase , V. Ganesan, *Journal of Molecular Structure* 1022 (2012) 8-15.
- [87]** N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M. Ghers, Structure, Microstructure and Optical Properties of Sn-doped ZnO Thin Films, *J. Alloy. Compd.* 593 (2014) 148-153.
- [88]** R. Deng, X.T. Zhang, J. Lumin. Effect of Sn concentration on structural and optical properties of zinc oxide, *Nano* 128 (2008) 1442-1446.

- [89] J. Rosowska, J. Kaszewski, Witkowski, Wachnicki, Kuryliszyn-Kudelska M, Godlewski, The effect of iron content on properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method, *Optical Materials* 109 (2020) 110089.
- [90] X. Sh. Fang, Ch. H. Ye, L. D. Zhang, Y. Li, Z. D. Xiao, Chem. Formation and optical properties of thin and wide tin-doped ZnO, *Nano. Lett.* 34 (2005) 436-437.
- [91] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204-7210.
- [92] J. Löffler, R. Groenen, J. L. Linden, M. C. M van de Sanden, R. E. I Schropp, Amorphous silicon solar cells on natively textured ZnO grown by PECVD, *Thin Solid Films* 230 (2001) 315-319.
- [93] S. Ameen Akhtar, M. Shaheer, H. K. Seo, Y.S. Kim, H.S. Shin, Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 351-356.
- [94] N. Ye, J. Qi, Z. Qi, X. Zhang, Y. Yang, J. Liu, Y. Zhang, Improvement of the performance of dye-sensitized solar cells using Sn-doped ZnO nanoparticles, *Power Sources* 195 (2010) 5806-5809.
- [95] B. Corea Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, *Journal of Applied Electrochemistry* (1996) 83-89.
- [96] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux Nanocristaux semi-conducteurs de CdSe, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1, France (2000).
- [97] Jing Zhao, Klaus-Hermann Dahmen, Henry O. Marcy, Lauren M. Tonge, Tobin J. Marks, Bruce W. Wessels, and Carl R. Kannewurf, Organometallic chemical vapor deposition of high T_c superconducting films using a volatile, fluorocarbon-based precursor, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1750.
- [98] Abdellah Moustagh, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de Doctorat, Université blaise pascal, France (2004).

- [99] Ghalmi Leila, Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2018).
- [100] M. K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran, Bull. Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering, Bulletin of Materials Science 25 (2002) 227-230.
- [101] S. Faÿ, A hierarchy of low-dimensional models for the transient and post-transient cylinder wake, Thèse de Doctorat, École Polytechnique, Fédérale de Lausanne (2003).
- [102] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. BrazFernandes, P. Vilarinho, R. Martins Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, Vacuum 64 (2002) 281-285.
- [103] Xinshuang Chang, Hang Liu, Hang Yang, Co-guiding the dendrite-free plating of lithium on lithiophilic ZnO and fluoride modified 3D porous copper for stable Li metal anode, Journal of Materiomics Volume 6 (2020) 54-61.
- [104] Y. F. Yuan, J. P. Tu, S. Y. Guo, Characteristics and electrochemical performance of Ni-coated ZnO prepared by an electroless plating process, Applied Surface Science 254 (2008) 5080-5084.
- [105] S.B.Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films, Materials Science and Engineering B103 (2003) 16-25.
- [106] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, Preparation of zinc oxide films by low-pressure chemical vapor deposition method, J. Am. Ceram. Soc 363 (2011). 3469.
- [107] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, Crystal data Inorganic Compounds, Vol 2, 3 ème Edition JCPOS (1973).
- [108] R. W. G. Wyckoff, The preparation, structures and infrared absorption of salts of cobalt (III) hexafluoride ionCrystal Structures, Inter Science Publishers, INC. New York, USA (1960) 19.
- [109] L. Guedri, S. Ben Amor, J. L. Gardette, M. Jacquet, A. Rivaton, Lifetime improvement of polyethylene naphthalate by ZnO adhesive coatings, Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 199-205.

Les propriétés des matériaux conducteurs et transparents (TCOs), en couches minces, dépendent fortement des méthodes, des conditions de préparation ainsi que des produits chimiques utilisés. Dans ce présent chapitre, les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des couches minces de différents matériaux (oxyde de zinc dans le cas de notre travail) seront présentées. L'accent sera fait sur la technique Spray pyrolysis qui a été utilisée pour l'élaboration des couches minces de ZnO, matériau sujet de notre travail.

I. Techniques d'élaboration de couches minces

Le choix de la technique d'élaboration des couches minces dépend de plusieurs paramètres: nature du matériau à déposer, vitesse du dépôt, épaisseur de la couche, substrat support de la couche, température de dépôt, stœchiométrie du matériau désiré, la qualité cristalline et le coût économique.

Actuellement, il existe de nombreuses techniques de fabrication des couches minces qui sont divisées, selon leur nature, en deux catégories de procédés : procédés physiques et procédés chimiques.

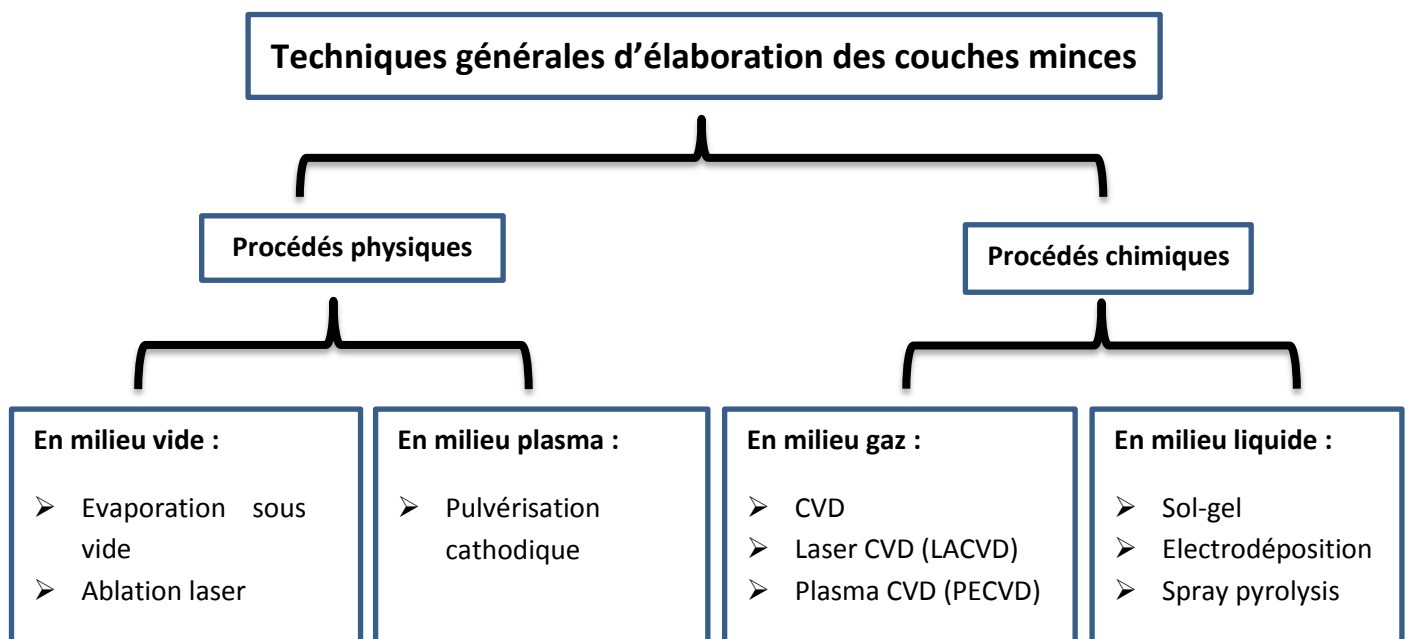


Fig. II.1 : Classification des procédés de fabrication des couches minces.

Selon la figure II.1, à partir de chaque procédé (physique ou chimique), découle plusieurs techniques de dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur dite "PVD" (Eng.

Physical Vapor Deposition) [1], l'ablation laser [2], l'évaporation sous vide [3] et la pulvérisation Cathodique [4]. Les méthodes chimiques incluent quant à elles, les techniques de dépôt en phase gazeuse et les techniques à solutions chimiques.

Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [5] et (LACVD, PECVD) [6], tandis que les méthodes de spray pyrolysis [7] et de sol-gel [8], emploient des solutions chimiques comme précurseurs.

I.1. Procédés physiques

I.1.1. Milieu à vide poussé

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur incluent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation avec toutes ses formes). Ces procédés se basent sur le même processus et se réalisent en trois étapes fondamentales:

- vaporisation de la matière à déposer ;
- transport de la matière en phase vapeur de la source vers le substrat ;
- condensation à la surface du substrat et par conséquent croissance de la couche.

I.1.1.a. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide se fait en deux étapes, évaporation et condensation de la matière issue de la cible. Dans un creuset on place le métal et on le porte à sa température d'évaporation avec un canon à électrons piloté qui balayera la cible. On utilise un faisceau d'électrons pour éviter la pollution de la cible par le creuset. L'évaporation se passe sous vide afin de permettre la propagation des particules en ligne droite et arrivent au substrat pour avoir un dépôt uniforme sur toute la surface. La figure II.2 montre le schéma de principe de l'évaporation sous vide.

La vitesse de dépôt avec l'évaporation sous vide dépend de la pression de la vapeur du métal cible sous un vide secondaire (en général 10^{-3} à 10^{-5} m Bar). Pour avoir un dépôt homogène à la surface du substrat avec une épaisseur uniforme, celle-ci est maintenue en mouvement de rotation par rapport à la source. Les meilleurs résultats de dépôt sont obtenus sur des surfaces mises perpendiculairement au flux de vapeur. Par ailleurs, il a été remarqué pour

cette technique que les couches minces obtenues sont peu adhérentes au substrat et souvent amorphes, lorsque la pression n'est pas suffisamment faible [9].

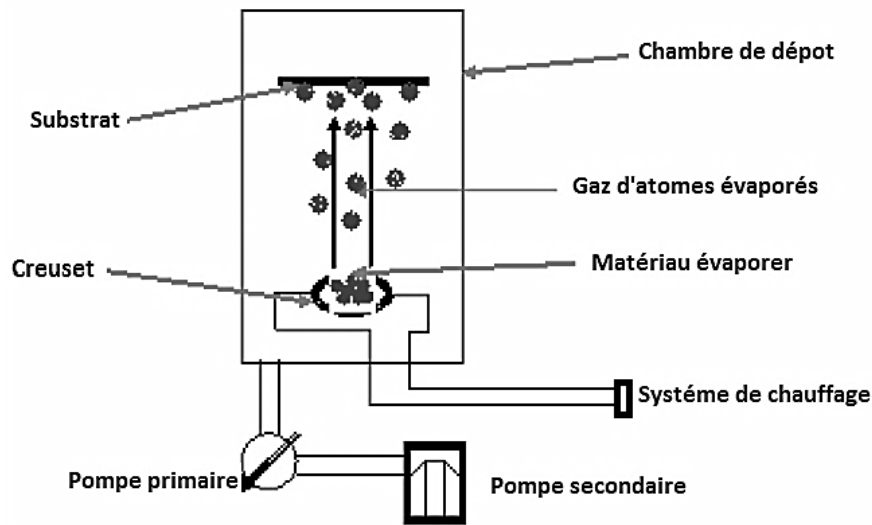


Fig. II.2 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide [10].

Les problèmes affrontés dans l'usage de cette technique sont :

- La dissociation des oxydes ;
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact ;
- Les dégazages, la décomposition et les micro-explosions des matériaux à évaporer ;
- La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation sous vide est une méthode appréciée par les chercheurs, car elle permet d'élaborer des matériaux purs et donne des résultats comparables avec ceux obtenus par le procédé d'épitaxie par jets moléculaires.

I.1.1.b. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

Cette technique, connue depuis de vingtaines années, a prouvé toute son efficacité pour le dépôt d'une large variété de matériaux.

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une méthode de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte

sous ultraviolette. Les impulsions lasers donnent la vaporisation des matériaux sous forme de plasma [11].

La figure II.3 montre le schéma de principe de cette méthode. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [12], c-à-d des particules ionisées de haute énergie cinétique (1eV) sont alors éjectées sur le substrat.

Les avantages de cette technique sont multiples, en l'occurrence le pouvoir d'utiliser des pressions élevées pour réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance importante à des températures faibles [13]. Les propriétés des couches minces obtenues sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. Par ailleurs, l'augmentation de la pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène.

Les films obtenus par cette technique présentent des propriétés structurales et optiques importantes. Ceci est dû à la diminution des défauts et des tailles des grains. En outre, la réalisation des dépôts à une température ambiante avec cette technique, permet de le faire sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [14].

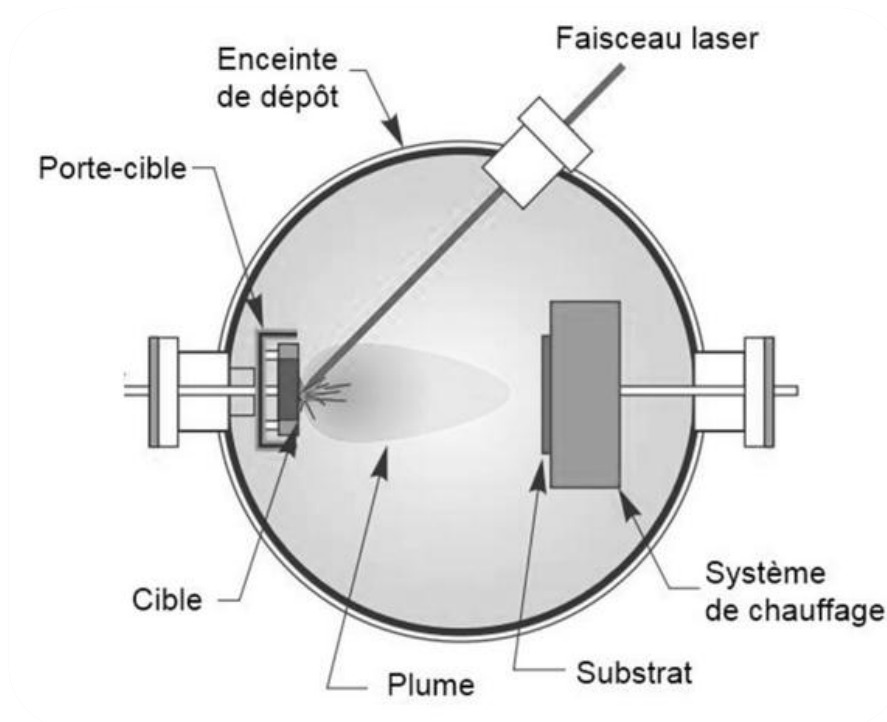


Fig. II.3 : Schéma conventionnel de la technique d'ablation laser [15].

I.1.2. Milieu plasma

I.1.2.a. Pulvérisation cathodique

Cette technique est très utilisée par les chercheurs à travers le monde et possède une grande popularité en milieux industriels. Elle est moins performante que d'autres procédés quant au nombre de couches réalisées simultanément et la vitesse de dépôt, mais elle est simple à mettre en œuvre. Elle permet, pratiquement, le dépôt de n'importe quel matériau à des températures ordinaires, et elle est efficace pour les cibles qui sont difficiles à évaporer.

Dans cette technique, des ions sont créés par décharge électrique dans un gaz (argon par exemple) à faible pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} m bar, pour obtenir la rupture des liaisons entre les atomes superficiels du corps à déposer (cible) et les atomes sous-jacents de ce même corps, sur une dizaine de couches environ.

La cible est fixée sur la cathode et le substrat sur l'anode, toutes les deux sont portées à une différence de potentiel (3000 à 4000 V). La décharge est auto-entretenue par l'émission d'électrons secondaires [16]. Ainsi, les atomes arrachés de la cible sont projetés sur le substrat intercalé sur leur parcours (Fig.II-4). Leur énergie est alors suffisante pour provoquer une pénétration plus profonde et un accrochage sur des sites d'énergie minimale.

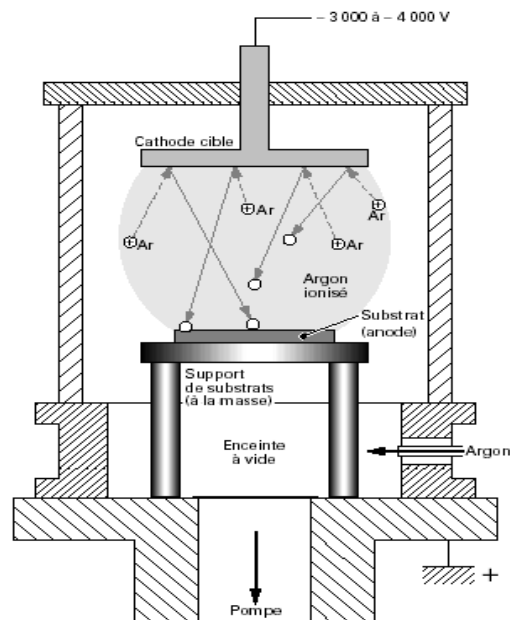


Fig. II. 4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [17].

Cette méthode est très utilisée dans le domaine de l'élaboration des matériaux semi-conducteurs et des diélectriques [18], elle présente les avantages suivants :

- une bonne uniformité des épaisseurs des couches fabriquées;
- un bon rendement quant à la matière déposée;
- elle est bien adaptée au dépôt des substances réfractaires ;
- elle est bien adaptée au dépôt des corps composés et d'alliages ;

Par ailleurs, elle présente les inconvénients suivants:

- faible vitesse de dépôt;
- difficultés dans la fabrication des couches très pures.

Il est à noter qu'il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible conductrice ou isolante : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF) et DC (ou RF) magnétron.

I.2. Procédés chimiques

I.2.1. Milieu en gaz réactive

I.2.1.a. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD est utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. C'est une technique qui consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. La figure II.5 illustre le schéma de principe d'une installation de production à basse température -200°C à -250°C (LTCVD) d'oxy-nitrure de silicium sur Si ou InSb, par décomposition du silane en présence d'oxygène et d'ammoniac [19].

Le CVD permet de réaliser des films ayant des épaisseurs très variables aussi bien sur des substrats isolants que des substrats conducteurs. Le principal avantage de cette technique est son faible coût, car elle permet d'obtenir des dépôts de matériaux complexes sans la nécessité d'un vide poussé. Et son principal inconvénient est la déformation des substrats

due au gradient thermique ainsi que la diffusion d'impuretés provenant de la surchauffe des substrats.

Le CVD a généralement deux types de réacteurs (le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide) :

Dans le premier cas réacteur à paroi chaude, celui-ci est chauffé simultanément avec le substrat, ce qui permet d'opérer à faible pression à peu près ($75 \cdot 10^{-3}$ Torr), pour laquelle des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois. Cette technique est dite LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Fig.II.5) [20].

Et pour le deuxième cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé et on évite ainsi d'avoir des dépôts sur les parois. Cette technique est dite LTCVD (Low température Chemical vapor Deposition).

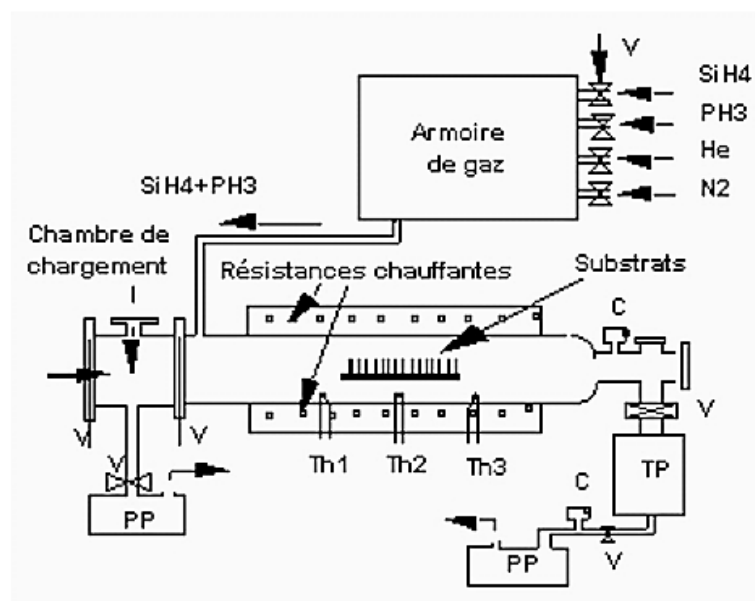


Fig. II.5 : Dépôts CVD à basse pression (LPCVD) [19-20]

I.2.1.b. Dépôt Chimique en phase Laser (LACVD)

LACVD est une technique qui permet d'obtenir des couches minces à partir des atomes du matériau source à déposer qui sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à qu'ils arrivent à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD) pour (METAL-ORGANIC CVD) (soit à pression atmosphérique ou basse pression) ou encore un plasma

(PECVD pour « Plasma Enhanced CVD »). Ces dépôts sont peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD pour « Atmosphère-Plasma CVD ») [21]. La figure II.6 présente un schéma de principe de dépôt chimique en phase Laser.

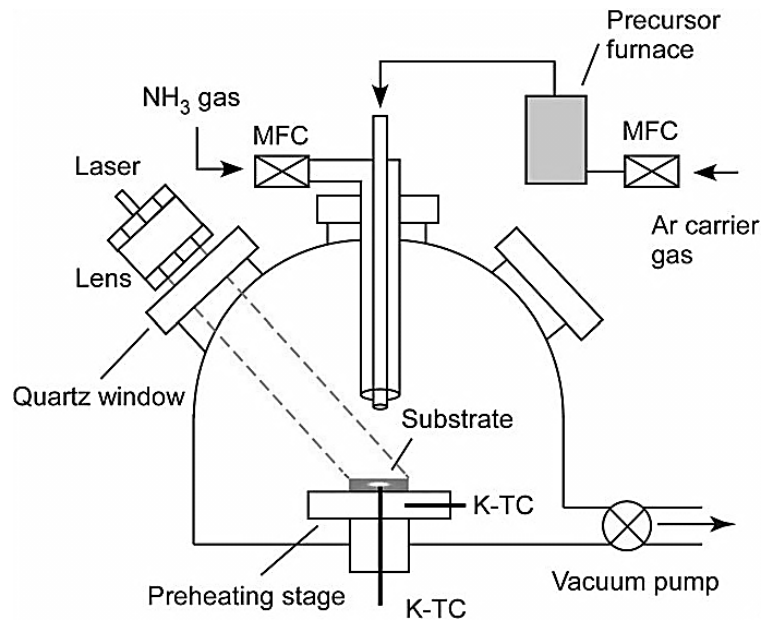


Fig. II.6 : Schéma de la technique de dépôt chimique en phase Laser [21].

I.2.1.c. Dépôt Chimique en phase Plasma (PECVD)

Pour le PECVD, le substrat est chauffé à une température qui est en général comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux à déposer afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer [23-24]. Pour cette raison cette méthode de dépôt se fait par plasma.

Le Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD) (figure II.7), est un procédé par voie chimique qui se fait par plasma, et qui permet de donner des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et des réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique.

- soit des plasmas « froids », tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions: décharges basse fréquence, radiofréquence ou micro-onde.

Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté au plasma est la possibilité à déposer des couches sur des substrats à des températures relativement basses (< à 300°C) [25]. En effet, l'énergie thermique est importante aux réactions dans le cas du dépôt non assisté au plasma qui est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance. Donc, on peut déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté au plasma.

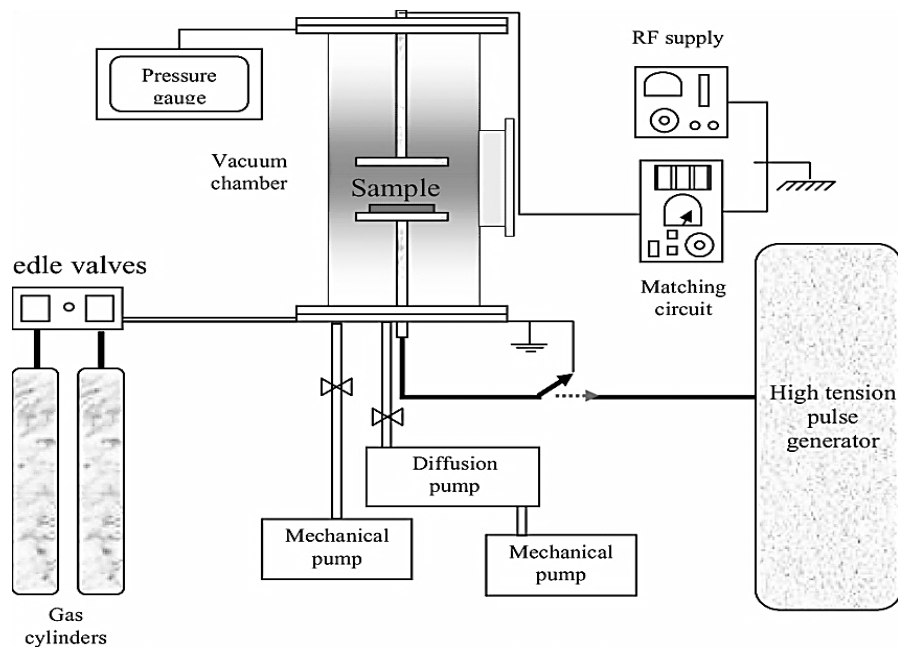


Fig. II.7 : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD) [25].

La figure II.7 montre le principe du processus de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La pièce est placée dans un réservoir chauffé qui est pompé sous vide. Deux gaz vecteurs différents mélangés à diverses substances, sont liés au récipient. Un mélange gazeux est admis, réagit avec et recouvre la surface de la pièce supportée par le plasma. Le plasma accélère le processus et donc c'est un processus plus rapide [26]. Le mélange gazeux restant est ensuite pompé à nouveau avec une pompe à vide. Ensuite, le deuxième mélange de base est libéré dans la chambre qui réagit ensuite avec et s'appuie sur le revêtement précédent [26].

I.2.2. Milieu liquide

I.2.2.a. La technique Sol gel

La technique sol gel est parmi les techniques les plus intéressantes et les plus économiques pour fabriquer des couches minces, des poudres, et des fibres à des températures apparemment basses. L'un des avantages intéressant de cette technique est qu'elle permet d'obtenir un dépôt homogène de bonne pureté avec un contrôle de la concentration des dopants.

Cette méthode est basée sur deux principes : le trempage (dip-coating) et la centrifugation (spin coating). La Figure II.8 donne le principe de la technique sol gel.

Dip-coating (le trempage) [27] : le trempage consiste à immerger le substrat dans la solution afin de laisser à sa surface une fine couche. L'épaisseur de la couche est influencée par la vitesse verticale de trempage du substrat.

Spin-coating (la centrifugation) [28]: la centrifugation est utilisée que le trempage. Elle consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat.

Quatre étapes sont essentielles pour faire la préparation d'une couche :

- Le dépôt de la solution sur le substrat ;
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès de la solution sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur de la couche déposée.

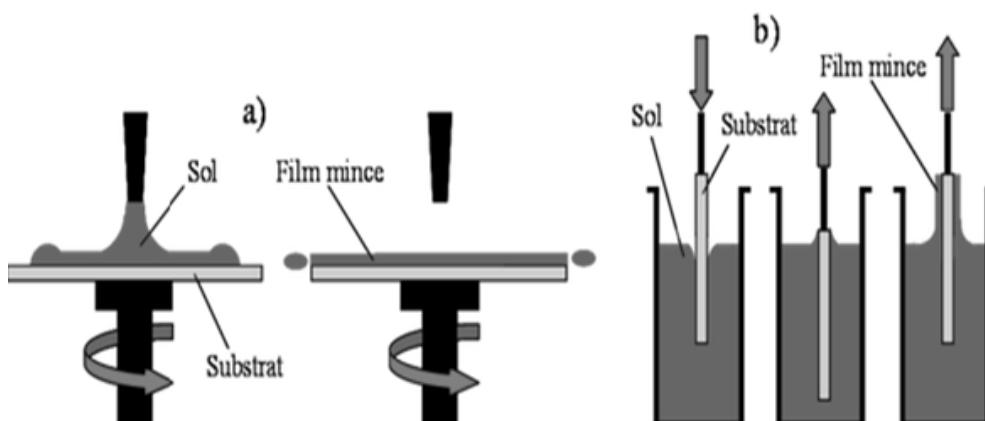


Fig. II.8 : Schéma de principe du sol gel **a)** la centrifugation et **b)** trempage pour la préparation de films minces [27].

Le sol gel est un processus assez simple car il ne nécessite pas d'équipement lourd et il permet d'ajuster les quantités des différents constituants de la couche (Zn, O, Al,...) par le biais de dosage des précurseurs. En contrepartie, la stœchiométrie finale de la couche est assez difficile à obtenir. Son principal inconvénient est la faible épaisseur de dépôt qui est de l'ordre de 50 nm après une passe du procédé. Ainsi, une répétition des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectuée pour avoir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui donne des risques de craquelure car les premières couches déposées subissent toutes les recuits successifs.

I.2.2.b. L'électrodéposition

Ces derniers temps, l'électrodéposition a été l'un des objectifs de plusieurs travaux pour la réalisation des structures nanocristallines comme les membranes nano-poreuses et l'aluminium anodisé, les alliages de zinc pour l'industrie automobile, les alliages Fe-Ni pour les têtes de lecture, les circuits imprimés [29] et les couches minces photovoltaïques [30-31]. L'élaboration des couches minces par l'électrodéposition se réalise à partir d'un bain électrolytique qui contient des éléments chimiques sous la forme (CuCl_2 , SnCl_2 etc...) [31]. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées [32].

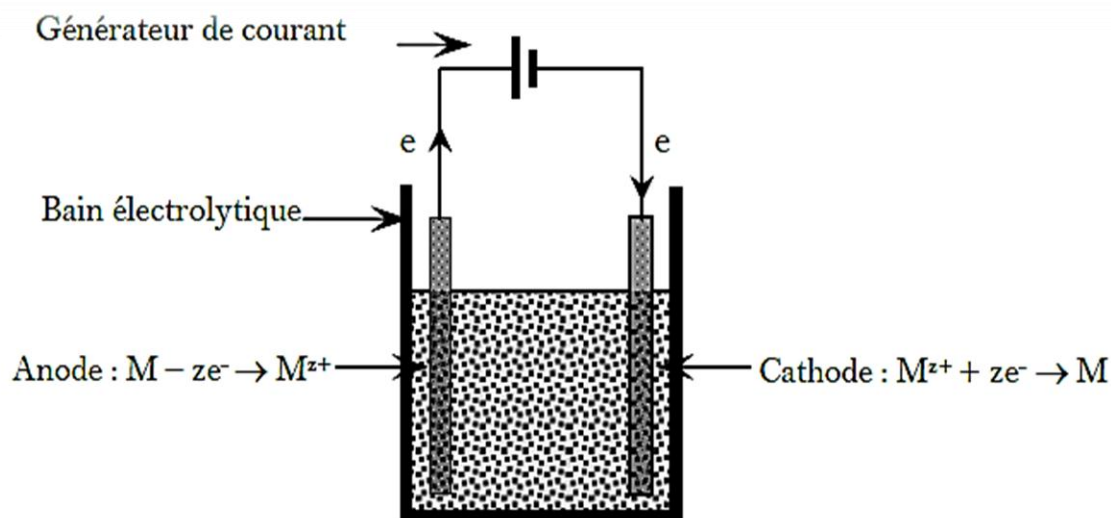


Fig. II.9 : Schéma de dépôt des couches minces par électrodéposition [30].

L'électrodéposition d'un métal se base sur la réduction des cations métalliques M^{+Z} , présents dans la solution électrolytique, suivant la réaction de réduction [33]: $M^{+Z} + Ze^- \rightarrow M$. L'équipement standard pour l'électrodéposition d'un métal consiste en une cellule contenant une solution électrolytique avec deux électrodes : la cathode appelée l'électrode de travail et l'anode appelée la contre-électrode ou bien l'électrode auxiliaire et un générateur de courant. La figure II.9 illustre le montage utilisé pour la technique électrodéposition.

I.2.2.c Technique Spray Pyrolysis

C'est l'une des techniques les plus pratiquées pour préparer des couches minces, du fait de sa rapidité et de sa simplicité dans la mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de grandes surfaces avec une homogénéité moyenne. Cette technique est aussi utilisée pour préparer des couches épaisses.

Dans le cadre de notre travail, le choix de cette méthode d'élaboration a été fait pour les raisons suivantes:

- Un large choix de précurseurs chimiques ;
- Possibilité de déposer plusieurs matériaux ;
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;

- Environnement de la réaction contrôlable, sous gaz neutre ou sous l'air à pression atmosphérique ;
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type ;
- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une moyenne uniformité et sur de larges surfaces ;
- C'est une technique simple et peu coûteuse ;
- C'est une méthode adaptée aux dépôts des oxydes conducteurs ;
- Contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir en faisant varier la molarité.

I.2.2.c.1. Généralité sur le procédé Spray Pyrolysis

Une solution de différents composés est vaporisée puis projetée avec un atomiseur sur des substrats chauffés. La température du substrat permet de booster l'activation de la réaction chimique entre les composés [35]. Le procédé peut être réalisé dans l'air [36], dans une enceinte sous un vide ou bien dans une chambre à réaction.

La réalisation des films par la méthode Spray Pyrolysis peut être résumée comme suit: (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec d'atomiseur. (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction thermochimique.

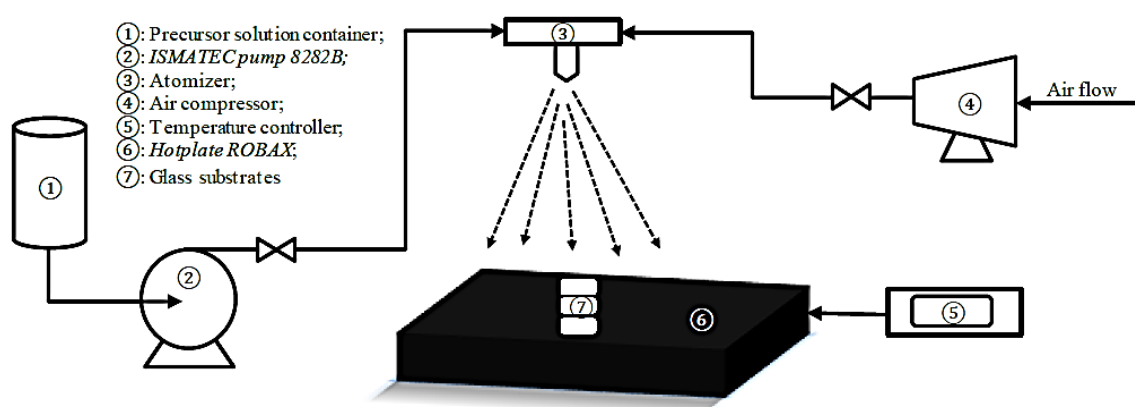


Fig. II.10: Schéma de principe de la technique Spray Pyrolysis.

La figure II.10 représente le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos couches minces par la technique spray pyrolysis au niveau de notre laboratoire(LECM).

I.2.2.c.2. Montage expérimental

Le montage expérimental contient :

- Récipient de la solution précurseur;
- Pompe ISMATEC 8282B;
- Atomiseur;
- Un compresseur SIDERIS modèle 25/190;
- Plaque chauffante ROBAX;
- Contrôleur de température LEYBOLD.

I.2.2.c.3. Procédure expérimentale

Nous présentons ci-dessous la procédure de préparation des substrats, ainsi que la préparation des solutions pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO).

Préparation des substrats : Les substrats utilisés pour nos dépôts sont des lames de verre ordinaire de dimensions ($71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$). Avant de les utiliser pour le dépôt des films, un traitement (nettoyage) de ces substrats est effectué. Le nettoyage de ces substrats est une étape très importante, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées.

Les substrats doivent être dépourvus de graisses et de poussières. Le nettoyage se fait de la manière suivante :

- * Les substrats découpés aux tailles voulues et numérotés, sont rincés à l'eau bidistillée.
- * Trempés dans un bécher rempli d'acétone pendant 10 min pour éliminer la présence de la graisse, puis lavés une deuxième fois avec l'eau bidistillée.
- * Nouveau nettoyage, mais cette fois-ci dans un bécher rempli d'Ethanol pendant 10 min, afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.
- * Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau bidistillée et séchés avec du papier Joseph. Les substrats sont conservés dans un endroit à l'abri de la poussière.

Préparation des solutions: Le choix des précurseurs chimiques et leurs concentrations dans le solvant ont une forte influence sur la qualité des films obtenus. Les solutions pulvérisées sont obtenues en dissolvant les nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*Nous avons utilisé les nitrates de zinc comme précurseur*), dans l'eau doublement distillée à une concentration de 0,1 M.

La masse de la poudre du $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ a été calculée conformément à l'expression suivante :

$$M = \frac{\text{masse} \times 100}{\text{masse(molaire)} \times V} \quad \text{Où : } M : \text{Molarité, } V : \text{Volume choisi}$$

La masse calculée est pesée avec une balance de précision.

La température du dépôt : Dans notre travail la température choisie est de $350 \pm 10^\circ\text{C}$ pour le dépôt de l'oxyde de zinc (ZnO).

Le dépôt : après la préparation des substrats, l'opération de dépôt à l'air libre, s'est fait suivant les étapes ci-dessous :

On dépose les substrats sur la plaque chauffante dont l'alimentation est connectée à un régulateur de température. Les substrats sont chauffés à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température 350°C pour éviter le choc thermique. Une fois la température de 350°C est atteinte, on commence la pulvérisation de la solution. La distance entre l'atomiseur et les substrats est fixée à 30 cm. L'opération de dépôt consiste à pulvériser la solution pendant 10 secondes et attendre 30 secondes avant la pulvérisation suivante. Quand la solution pulvérisée arrive sur les substrats chauds, le solvant s'évapore et les nitrates de zinc se décomposent thermiquement pour former le l'oxyde de zinc (ZnO). A la fin, on laisse les échantillons se refroidir avec la plaque chauffante jusqu'à la température ambiante.

II. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné des généralités sur les méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces. Nous avons, ensuite, présenté la méthode Spray Pyrolysis qu'on a utilisé vu ses multiples avantages. Cette méthode a été adoptée pour préparer les couches minces de ZnO, sujet de notre travail.

Références

- [1] H. R. Bakhsheshi Rad, E. Hamzah George, Diasc Safaa, S. audb, F. Yaghoubidoust, Z. Hadisi, Fabrication and characterisation of novel ZnO/MWCNT duplex coating deposited on Mg alloy by PVD coupled with dip-coating techniques, *Journal of Alloys and Compounds* 728 (2017) 159-168.
- [2] Tae Hyun KimJin, Jae Park Sang, Hwan, Nam Hye Sun Park, Nu Ri Cheong, Jae Kyu Song, Seung Min Park, Fabrication of Mg-doped ZnO thin films by laser ablation of Zn:Mg target, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5264-5266.
- [3] E. Płaczek Popko, K. M. Paradowsk, M. A. Pietrzyk, A. Kozanecki, Carrier transport mechanisms in the ZnO based heterojunctions grown by MBE, *Opto-Electronics Review* 5 (2017) 181-187.
- [4] Huixin Li, Jin Huang, Qinghong Zheng, Yilin Zheng, Flexible ultraviolet photodetector based ZnO film sputtered on paper, *Vacuum* 89 (2020) 109089.
- [5] Sudhisht Kumar, P. D. Sahare, Surender Kumar, Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth Its photoluminescence and field emission properties, *Materials Research Bulletin* 105 (2018) 237-245.
- [6] Giwoong Nam, Jae Young Leem, Fast-response photoconductive ultraviolet light detectors fabricated using high-quality ZnO films obtained by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Ceramics International* 43 (2017) 11981-11985.
- [7] K. Salim, M. Medles, A .Nakrela, R. Miloua, A. Bouzidi, R. Desfeux, Enhancement of optical and electrical properties of spray pyrolysed ZnO thin films obtained from nitrate chemical by Al-Sn co-doping, *Optik* 210 (2020) 164504.
- [8] Qingqing Fan, Dongning Li, Junhong Li, Chenghao Wang, Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 82915 (2020) 154483 .
- [9] Tadatsugu Minami, Satoshi Ida, Toshihiro Miyata, Youhei Minamino, Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation, *Thin Solid Films* 445 (2003) 268-273.

- [10]** Hassiba Moualika, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2010).
- [11]** N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Pulsed laser deposition of thin films, Wiley 511 (1994) 613.
- [12]** R. Dietstch, Th. Holz, D. WeiBbch, R. Scholz, large area PLD of nanometre-multilayers, Applied surface Science 198 (2002) 169-174.
- [13]** C. Germain, Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (1993).
- [14]** Sang Sub Kim, Byung Teak Lee, Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si (001), Thin Solid films 446 (2004) 307-312.
- [15]** Zaiter Gousem, Modélisation de l'Accélération des Ions Cu⁺ dans un Plasma Partiellement Ionisé, Thèse de Doctorat, Université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana, Algérie (2017).
- [16]** D. B. Chrisey and G. K. Hubler, pulsed laser deposition of thin films, John Wiley, Sons Inc. (1994) 613.
- [17]** Techniques de l'ingénieur, traité Électronique E3 (2006) 365.
- [18]** C. E. Morosanu, thin films by chemical vapor deposition, Vol 7 Elsevier (1990).
- [19]** O. Bonnaud, Present status and future trends of LPCVD processes involved in polysilicon thin film devices, Conférence invitée, Proceedings XI SBMICRO'96, pp. IT52-63, São Paulo, Brésil (1996).
- [20]** J. Boucher, Principes et fonction de l'électronique intégrée 2, Cepadues éditions 1981.
- [21]** J. L. Vossen and W. Kern (eds.), Preparation of the c-axis oriented AlN film by laser chemical vapor deposition using a newly proposed Al (acac) 3 precursors, Journal of Crystal Growth 365 (2013) 1-5.

- [22] Faÿ Sylvie, Shah Arvind, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de Doctorat, EPFL Lausanne (2003).
- [23] Y. JIANG, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de Magister, Université de Paris-Sud, France (1992).
- [24] Z. Bendjellouli, Contribution à la modélisation d'une cellule solaire, Thèse de Doctorat, Université de Bechar, Algérie (2009).
- [25] R. M. Santos Rafael, Gustavo TurriRafael, Gustavo TurriSteven, F. Durrant Steven, F. Durrant, Diverse Amorphous Carbonaceous Thin Films Obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Physics Procedia 32 (2012) 48-57.
- [26] A. Richardt et A. M. Durand, les interactions ions énergétiques solides, paris INFINE, France (1997) 383.
- [27] www.manufacturingguide.com/en/plasma-assisted-chemical-vapor-deposition-pacvd.
- [28] Masahiro Toyoda, Junko Watanabe, Toshifumi Matsumiya, Evolution of structure of the precursor during sol-gel processing of ZnO and low temperature formation of thin films Journal of Sol-Gel, Science and Technology (1999) 93–99.
- [29] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 862.
- [30] É. Chassaing, Alliages électrodéposés, Technique de l'ingénieure M1 620, 1-16.
- [31] M. E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, ITO substrate resistivity effect on the properties of CuInSe₂ deposited using two-electrode system Sol. Energy Mater. Sol. Cells 59 (1999) 59-75.
- [32] C. J. Huang, T. H. Meen, M. Y. Lai, W. R. Chen, The electrochemical self-assembly of hierarchical dendritic Bi₂Se₃ nanostructures, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 553-565.

- [33]** K. T. L. De Silva, W. A. A. Priyantha, J. K. D. S. Jayanetti, B. D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I. M. dharmadasa, Electrodeposition and characterisation of CuInSe₂ for applications in thin film solar cells. Thin Solid Films 382 (2001) 158.
- [34]** D. Vaufrey, Semiconductor Science and TechnologyITO-on-top organic light-emitting devices: a correlated study of opto-electronic and structural characteristics, These de Magister, UMR CNRS 5512, France (2003).
- [35]** Amar Khelfane Kesri, Elaboration de films minces de ZnO non dopé et dopé au cuivre par la technique spray et détermination de sa structure de bandes d'énergie, Thèse de Doctorat, Université houari boumediene, Algérie (2012).
- [36]** Labidi Herissi, Abdelkader, Hafdallah Abdelkader, Hafdallah Lazhar, Hadjeri Lazhar Hadje M. s. AidaM.s. Aida, CIPA'2007 USTOMB, Algérie (2007).

Dans le but de faire une investigation générale, des couches minces fabriquées avec les différentes méthodes de dépôt, qui permettra d'observer et d'optimiser l'influence des facteurs de dépôt tels que : le temps, la température de dépôt, etc..., différentes techniques, se basant sur des principes exploitants quelques phénomènes physiques dans les matériaux, sont utilisées.

Ce chapitre présentera les techniques qui ont été utilisées dans le cadre de notre travail. Il inclura les détails des machines, tels que les caractéristiques, marques et modèles, des différents équipements exploités

I. Caractérisation structurale

I.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conrad Röntgen en 1895 [1]. Le DRX est utilisé pour faire une étude structurale afin de déterminer les orientations cristallographiques des matériaux et de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites etc.... Les mesures DRX sont effectuées avec un diffractomètre utilisant un faisceau incident monochromatique de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

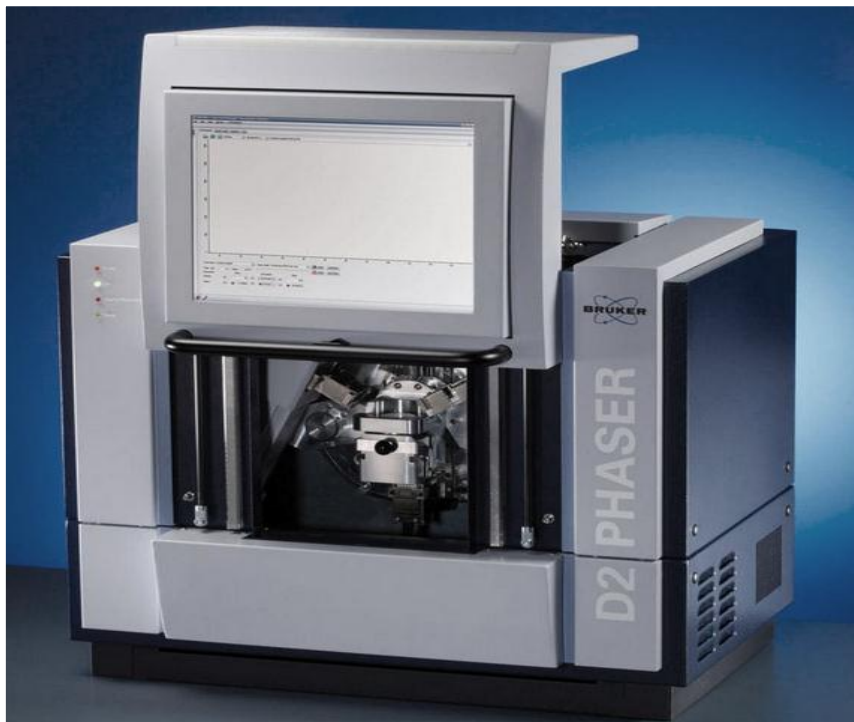


Fig. III.1 : Diffractomètre à rayons X Bruker modèle D2 Phaser [1].

Dans notre travail, les mesures diffractométriques ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker modèle D2 Phaser, dans la configuration $\theta - 2\theta$ (fig. III.1),

I.1.a. Les distances interréticulaires d_{hkl}

Lorsque un faisceau monochromatique de rayons X, émis par une source, irradie la surface de l'échantillon sous un certain angle (angle incident), le rayonnement X incident excite les atomes du cristal qui se relaxent en émettant des radiations. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille des plans (hkl) considérés, de distance interréticulaire d_{hkl} , responsables de la diffraction sous l'angle θ et ceci arrive lorsque la condition de Bragg suivante est vérifiée [2-3] :

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

Avec :

θ : Angle entre le faisceau incident et les plans d'indices hkl ;

d_{hkl} : Les distances interarticulaires entre les plans ;

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ;

n : L'ordre de la diffraction.

La figure III.2. représente le principe de la diffraction des rayons X.

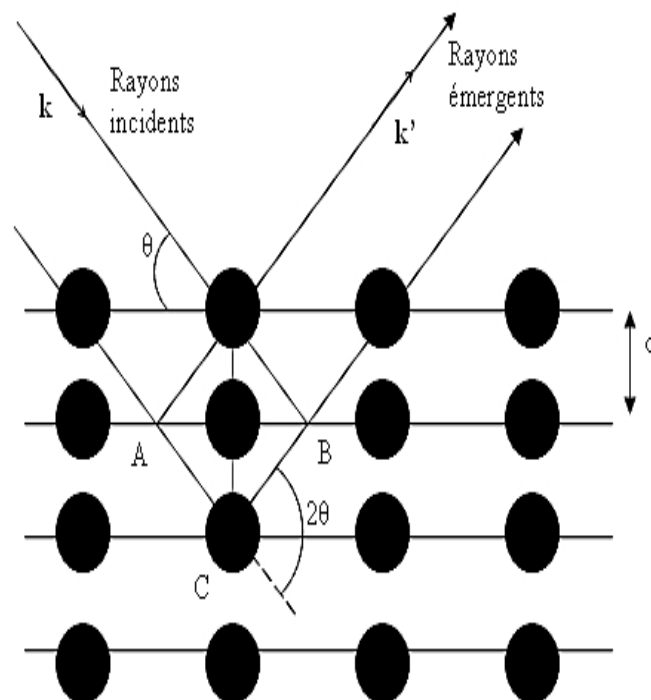


Fig. III.2 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices hkl d'un solide [1].

I.1.b. Les paramètres de maille

D'après la loi de Bragg, le balayage en θ - 2θ permet de mesurer la valeur de la distance interréticulaire d_{hkl} du réseau cristallin. Elle est donnée par la formule suivante [4-5]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas d'une structure hexagonale, les distances interarticulaires d_{hkl} sont données par la formule suivante [4] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \quad (\text{III.3})$$

La comparaison des diffracto-grammes enregistrés expérimentalement (Fig. III.3) avec les fiches JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) permet d'indexer les spectres de diffraction. La figure III.5 représente un spectre DRX du silicium [5].

La résolution des deux équations (III.2) et (III.3) permet la détermination des paramètres de maille (a) et (c). La comparaison des valeurs obtenues des paramètres (a) et (c) avec les valeurs théoriques fournies dans la JCPDS fiche donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [7].

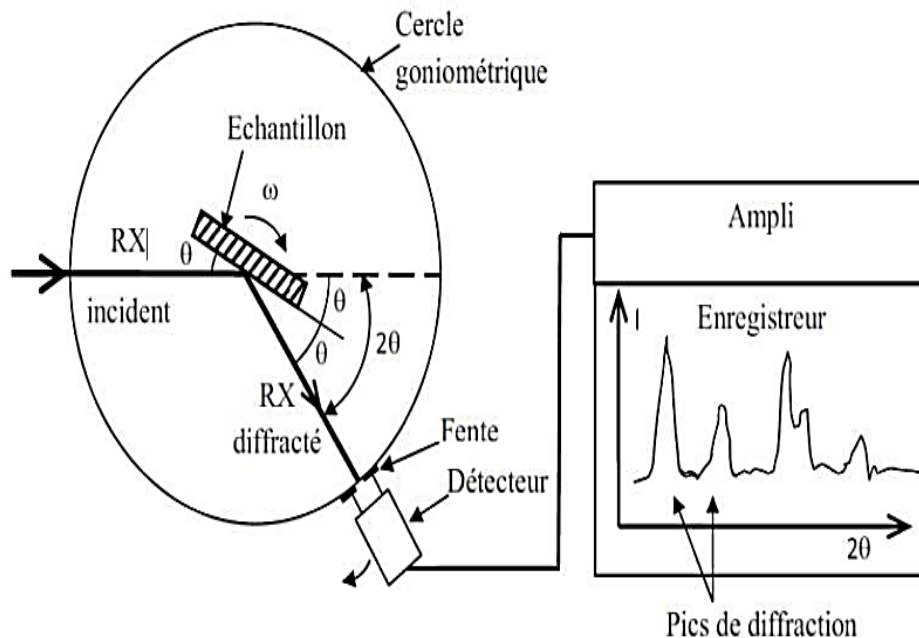


Fig. III.3 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre [6].

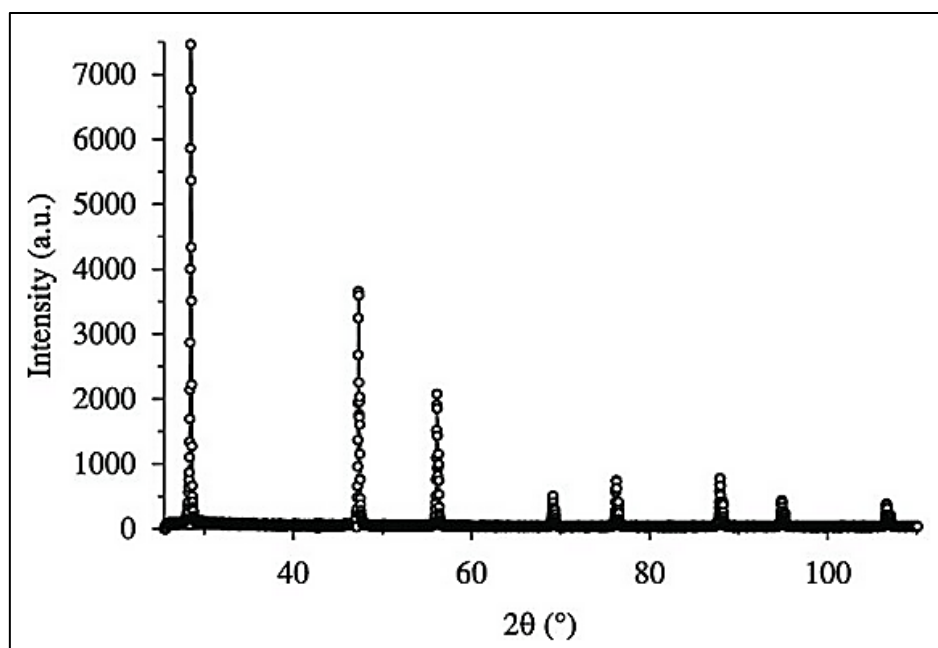


Fig. III.4 : Spectre DRX du silicium [5].

I.1.c. Détermination de la taille des cristallites

Pour déterminer la taille des cristallites on utilise la formule de Scherrer [8] (Eq. III.4), qui utilise la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM) β . La figure III.5 montre comment définir β à partir du spectre de diffraction des rayons X :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

D : C'est la taille des cristallites en Å ;

β : La largeur à mi-hauteur exprimée en radian ;

θ : La position angulaire du pic de diffraction considéré.

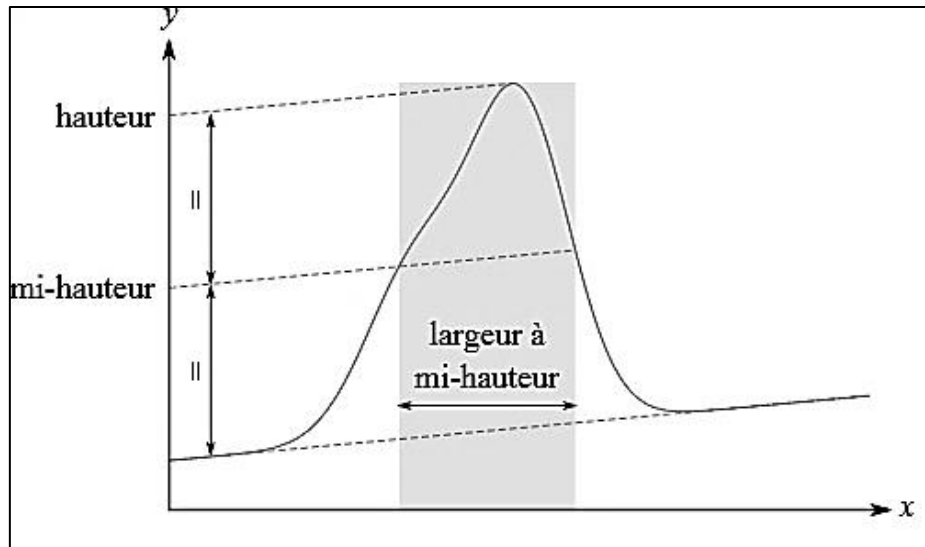


Fig. III.5 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) β [9].

I.1.d. Détermination des contraintes

Les contraintes sont des forces internes à la matière. Si chaque cristallite donne une contrainte différente, on va avoir donc une juxtaposition de pics proches qui se superposent. Si ces forces engendrent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), les distances interarticulaires d_{hkl} vont varier, et donc modifiant les positions des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut déduire ces contraintes de déformation. Les contraintes internes peuvent être aussi sources d'imperfections [10].

Les contraintes (ε) sont estimées à l'aide de la formule III.5 suivante [11]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.5})$$

La densité de dislocation est estimée à l'aide de la formule ((III.6)) suivante [11]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.6})$$

I.1.e. Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X

Les paramètres structuraux sont affinés en adoptant la méthode itérative des moindres carrés à travers une minimisation des paramètres résiduels. L'ajustement d'un diagramme simulé par rapport à un diagramme expérimental se fait avec la méthode de Le Bail ainsi qu'avec la méthode de Rietveld. Ces deux méthodes sont complémentaires [12] :

I.1.e.1. Méthode de Le Bail

LE BAIL a proposé une méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé par un calcul de l'intensité via les facteurs de structure [13].

Cette méthode donne un algorithme numériquement plus stable dérivé du principe de la méthode de Rietveld (C'est ce que nous allons voir dans la partie suivante) [14]:

$$|F_{o,Q}|^2 = \sum_i \frac{(y_{i,o} y_{i,b}) W_{i,Q} |F_{c,Q}|^2}{\left[\left(\sum_Q W_{i,Q} |F_{c,Q}|^2 \right) y_{i,b} \right]} \quad (\text{III.7})$$

Avec, $|F_{o,Q}|^2$ le module au carré du facteur de structure observé et correspondant aux intensités mesurées soustraites de la contribution du fond $y_{i,o} y_{i,b}$. L'ajustement est réalisé à partir :

- D'un facteur de structure initial, $\sum_Q W_{i,Q} |F_{c,Q}|^2$, déterminé de manière théorique à partir des règles d'extinction du groupe d'espace utilisé pour décrire la maille cristalline ainsi que du facteur de multiplicité des raies ;
- Du facteur de Lorentz-Polarisation ;
- De la solution analytique définissant le profil des raies.

Avec la succession des cycles d'ajustement, l'écartement entre les intensités mesurées expérimentalement et les intensités déterminées par le calcul devient plus minimisé sans contrainte sur le respect des rapports d'intensités théoriques. Lorsque les raies de diffraction présentent un recouvrement considérable, leurs intensités initiales sont identiques et de même pondération statistique. L'ajustement force ensuite la convergence entre les intensités mesurées et celles calculées en ajustant le facteur de pondération statistique quel que soit le motif de la maille. Ainsi, parce que le calcul des intensités ne fait pas intervenir la position atomique. Si plusieurs groupes d'espaces sont compatibles, l'affinement de Le Bail sera fait dans le groupe le plus symétrique et ne permettra pas de trancher entre les différents groupes d'espaces.

I.1.e.2. Méthode de Rietveld

La méthode développée par Rietveld (1969) a été créée pour affiner les structures cristallines à l'aide de données de diffraction neutronique. Actuellement, elle est considérée comme l'une des techniques les plus puissantes pour l'analyse structurale, les études de perfection cristalline, les mesures de paramètres cellulaires et l'analyse quantitative en diffraction des rayons X sur poudre.

Avec cette méthode, l'affinement consiste en un ajustement point à point de l'ensemble des intensités expérimentales du motif (y_{iobs}) avec les intensités calculées (y_{ical}) en fonction d'un certain modèle de structure cristalline, des effets optiques de la diffraction, des facteurs instrumentaux et d'autres caractéristiques de l'échantillon. Les paramètres inclus dans le modèle choisi sont affinés jusqu'à ce que le meilleur ajustement des moindres carrés des points y_i soit obtenu. La quantité minimisée est le R_y résiduel [17] :

$$R_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (III.8)$$

Où : $w_i = 1 / y_{iobs}$ dans le raffinement des moindres carrés (méthode standard) ou $w_i = 1 / y_{ical}$ (raffinement du maximum de vraisemblance).

La solution est obtenue en comparant globalement les points du diagramme de rayons X expérimental, avec les intensités calculées aux angles 2θ donnés (y_{ical}). Les y_{ical} sont obtenus en additionnant les contributions du fond et de toutes les réflexions de Bragg pour toutes les phases (p).

Par ailleurs, l'affinement est réalisé en utilisant l'équation suivante [15-17] :

$$Y_{ical} = Y_{iobs} + \sum_{\phi=1}^{phase} S_{\theta} \sum_{K=1}^{pics} J_{\phi k} \cdot L_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A_{\phi k} \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} \quad (III.9)$$

Y_{ical} ; est la valeur optimale de l'intensité calculée en chaque point i ;

Y_{iobs} : intensité du bruit de fond à la position (fonction polynomiale) ;

S : facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné ;

$J_{\phi k}$: facteur de multiplicité de la $k^{ième}$ réflexion (pic);

$L_{p\Phi k}$: facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X ;

$O_{\Phi k}$: facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle ;

A : facteur d'absorption ;

$|F\Phi k|$: facteur de structure ;

$\Omega_{i\Phi k}$: fonction de profil des pics.

La qualité de l'affinement obtenu est évaluée à partir de la différence mesurée entre le diagramme calculé et les valeurs observées. On utilise souvent les facteurs de profil (R_p), de profil pondéré (R_{wp}) et attendu (R_{exp}) pour caractériser de la qualité de l'affinement [18]. Ces facteurs sont des révélateurs de l'écart entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé. Ils sont classés en deux catégories :

- Ceux qui sont calculés pour chaque type d'affinement, dans ce cas, il y a une intervention des intensités de chaque point de mesure. Les deux principaux facteurs sont : facteurs de profil R_p et facteurs de profil pondéré R_{wp} .
- Ceux qui sont calculés uniquement pour les affinements des modèles structuraux, dans ce cas, il y a une intervention de l'intensité intégrée des réflexions de Bragg. Ces facteurs on ne les rencontrera que dans les dernières étapes de la détermination structurale, c'est-à-dire à partir du moment où l'on introduit les atomes dans la maille cristalline. Les deux principaux facteurs sont : facteur de Bragg R_B et facteur de structure R_F .

Les expressions de ces facteurs sont les suivantes [16]:

$$\text{Facteurs de profil : } R_p = \frac{\sum_{i=1,n} |y_{iobs} - y_{icalc.}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (\text{III.10})$$

Où y_{iobs} et y_{icalc} sont respectivement les intensités observées et calculées du $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme.

$$\text{Facteurs de profil pondéré : } R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1,n} \omega_i |y_{iobs} - y_{icalc}|^2}{\sum_{i=1,n} \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

Où $\omega_i = 1/\sigma_i^2$ est le poids associé à l'intensité y_i au ième pas du diagramme et σ_i est la variance associée à l'observation y_i .

$$\text{Facteur d'erreur statistique: } R_{\text{exp}} = \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1,n} \omega_i y_i^2} \right]^2 \quad (\text{III.12})$$

Où n est le nombre d'informations utilisées (nombre de points de mesure) et P est le nombre de paramètres affinés.

Pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé, la qualité de l'affinement est suivie à travers la valeur de la grandeur :

$$GOF = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right] \quad (\text{III.13})$$

GOF : Goodness of Fit qui doit tendre vers 1 [20].

$$\text{Facteur de Bragg : } R_B = \frac{\sum_h |I_{\text{obs},h} - I_{\text{calc},h}|}{\sum_h I_{\text{obs},h}} \quad (\text{III.14})$$

Où I_{obs} et I_{calc} sont respectivement les intensités observées et calculées de la i^{ème} réflexion.

$$\text{Facteurs de structure : } R_F = \frac{\sum_h |F_{\text{obs},h} - F_{\text{calc},h}|}{\sum_h F_{\text{obs},h}} \quad (\text{III.15})$$

I.1.e.2.a. Analyse quantitative de phases de Rietveld

L'analyse de phase quantitative (parfois appelée quantification Rietveld XRD) est une méthode puissante pour déterminer les quantités de composants cristallins et amorphes dans les mélanges multiphasés. La méthode repose sur la relation simple [19] :

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i (ZMV)_i \quad (\text{III.16})$$

Où W est la fraction pondérale relative de la phase p dans un mélange de n phases, et S , Z , M et V sont, respectivement, le facteur d'échelle de Rietveld, le nombre d'unités de formule par cellule, la masse de l'unité de formule (en unités de masse atomique) et le volume de cellule unitaire (en Å³).

Avantages de l'analyse quantitative Rietveld

- Les constantes d'étalonnage sont calculées à partir de données structurales fiables, plutôt que par des expériences laborieuses ;
- Toutes les réflexions dans le motif sont explicitement incluses pour le calcul ;
- Les effets de l'orientation préférentielle et de l'extinction sont réduits, car tous les types de réflexion sont considérés ;
- Les paramètres de la structure cristalline et de profil de pic, les statistiques de particules, la micro-absorption, etc. sont affinés dans le cadre de la même analyse.

L'analyse de phases est effectuée pour déterminer la quantité pondérale (ou volumique) des phases cristallines et amorphes qui sont présentes dans l'échantillon.

I.1.e.2.b. Conditions d'utilisation de la méthode de Rietveld

Si la résolution des pics de diffraction et l'intensité ne sont pas suffisantes, et si le mélange contient une ou plusieurs phases parasites inconnues, ou si la texture est très importante, l'utilisation de la méthode de Rietveld est compromise. En ce qui concerne les deux premiers critères, il faut noter l'importance des conditions d'acquisition du spectre, notamment le temps de comptage, principale source d'erreurs de raffinement du spectre expérimental. En effet, il a été montré que la précision du calcul des paramètres augmente avec le temps d'acquisition par pas [15]. De même, la réduction du pas d'acquisition améliore la qualité de raffinement [15]. En ce qui concerne le troisième critère, la présence de pics relatifs aux phases parasites ne peut être contournée que s'ils sont isolés. Dans ce cas, leur domaine angulaire peut être exclu lors de l'affinement [15].

I.1.e.3. Méthode de Pawley

Une autre méthode largement utilisée qui permet l'extraction d'intensité des données de diffraction de poudre est la méthode de Pawley, qui est essentiellement un raffinement complet du profil. Outre les paramètres de profil et de réseau, toutes les intensités sont affinées individuellement dans le processus des moindres carrés. Bien que cette procédure soit beaucoup plus lente que la méthode Le Bail, elle présente un avantage particulier pour les méthodes spatiales directes sur la détermination de la structure à partir des données de

diffraction de poudre. La covariance de l'ajustement de Pawley décrit le degré de corrélation entre les intensités individuelles des réflexions voisines et peut être activement utilisée dans le calcul du niveau d'accord entre les intensités mesurées et celles des structures d'essai dans un processus d'optimisation global comme le recuit simulé [22].

I.2. Analyse de la composition chimique

La composition chimique est une mesure importante pour les couches minces car elle nous donne des renseignements stœchiométriques et sert à la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon de couche mince comme la quantité de dopants (cas du dopage) que l'on a introduit. Cette mesure peut se faire à l'aide de plusieurs techniques. Dans notre travail on a utilisé la spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) relié au MEB. Son principe est basé sur la collecte de la dispersion énergétique des rayons X créés lorsque les électrons à haute énergie bombardent un échantillon. Le faisceau incident peut exciter un électron dans une coque interne, l'éjecter de la coquille (orbite) tout en créant un trou. Un électron provenant d'une enveloppe externe de plus haute énergie remplit alors le trou et la différence d'énergie entre les deux coquilles apparaît comme un rayon X émis par l'atome. L'énergie des pics conduit à l'identification des éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que l'intensité de pointe fournit la concentration élémentaire absolue ou relative (analyse quantitative) [23].

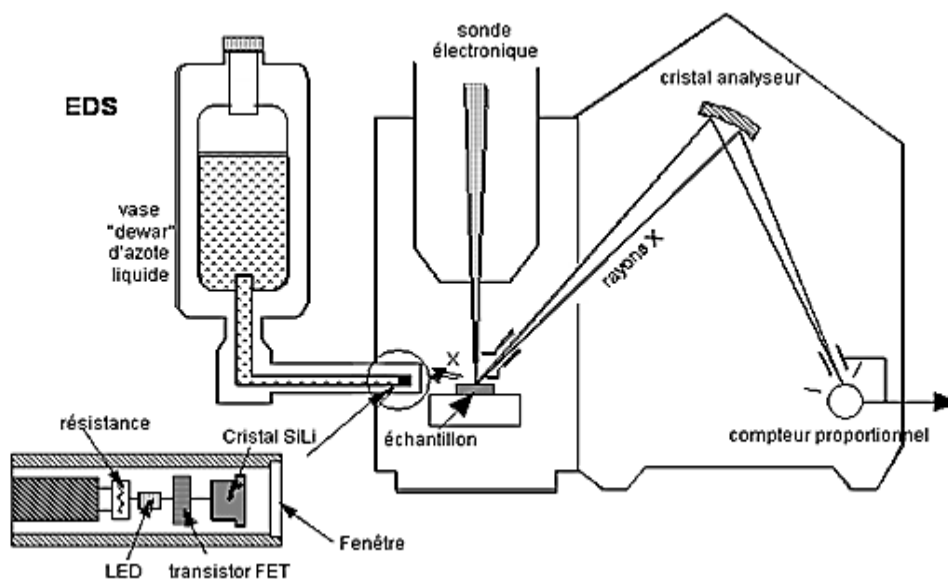


Fig. III.6 : Schéma de principe de l'EDS [23].

La figure III.6 montre le principe de fonctionnement d'une spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS). L'analyse EDS est faite au niveau de notre laboratoire (LECM) en utilisant un spectroscope de rayons X à énergie dispersive (EDS) modèle BRUKER couplé à un microscope électronique MEB modèle JOEL 5800.

I.3. Spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS)

L'XPS se fait avec un analyseur qui est un appareil d'analyse chimique permettant d'identifier rapidement avec précision les éléments chimiques présents à l'extrême surface d'un échantillon (conducteur ou isolant) (Fig. III.7).

L'échantillon est placé dans une chambre d'analyse qui est sous ultra vide, pour augmenter le libre parcours moyen des photoélectrons tout en évitant le risque de contamination de la surface à analyser, est bombardé par un faisceau de rayons X issu du monochromateur. Les photoélectrons vont être émis du matériau et vont être ensuite canalisés vers le détecteur spectroscopique (photomultiplicateur) grâce aux différentes lentilles électromagnétiques. A partir de ces photoélectrons, la composition chimique du matériau sera identifiée. Les dimensions de l'échantillon ne doivent pas dépasser 5 (mm) en hauteur, 3 cm en longueur et 3 cm en largeur au maximum et il n'est pas nécessaire de métalliser les échantillons isolants contrairement au MEB.

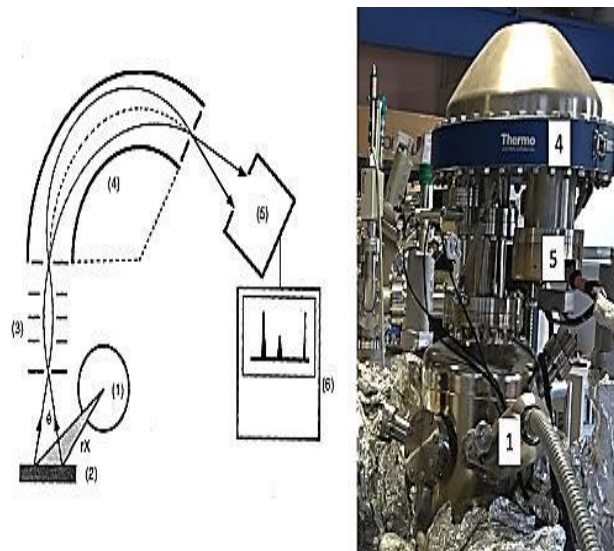


Fig. III.7 : Schéma et montage d'un analyseur XPS [24].

Avec : (1) Tube à rayons X; (2) Echantillon; (3) Système de focalisation électronique; (4) Analyseur ; (5) Détecteur à électrons ;(6) Système d'acquisition et de traitement des données.

Caractéristiques de la spectrométrie de photoélectrons par émission de rayons X [25]:

- Analyse élémentaire qualitative : Tous les éléments sont détectables sauf H et He ;
- Analyse semi quantitative à partir des spectres « haute résolution » ;
- Analyse non destructive (pas d'ionisation de la matière) ;
- Analyse d'extrême surface (inférieur à 20 nanomètres) ;
- Seuil de détection variant entre 0.1 et 0.5 % atomique ;
- Zone d'analyse de l'ordre de $150 \mu\text{m}^2$;
- Informations sur la nature des liaisons chimiques.

Dans la mesure XPS, l'échantillon capte le carbone de l'air ce qui donne une présence systématique d'un pic à 285 eV [24].

II. Caractérisation de la morphologie

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches minces à une échelle microscopique. Pour caractériser nos couches minces nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB et le Profilomètre Dektak XT Stylus.

II.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique de microscopie permettant d'avoir des images claires de la surface des échantillons réalisés avec une résolution élevée, d'intervalle de 0,4 nm à 10 nm et dépassant celle de la microscopie optique. Elle peut aussi présenter des informations sur le mode de croissance de la couche. Elle est basée sur l'analyse des interactions entre les électrons et la matière.



Fig. III.8 : Microscope électronique à balayage modèle JOEL 5800.

La composition du MEB:

- Une colonne qui contient le canon à électron à effet de champ (FEG Field Effect Gun). La colonne est sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient l'objectif focalisant le faisceau sur l'échantillon.
- Système de pompage: 3 pompes ioniques (vide de la colonne), une pompe à diffusion équipée d'une pompe à palettes (vide de la chambre) et une pompe à palette pour le sas.
- Une console regroupant l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- Une chambre d'environnement à double couche de métal qui protège la chambre colonne contre les rayonnements magnétiques.

L'interaction du faisceau d'électrons et le volume micrométrique de l'échantillon, donne naissance à d'autres électrons d'énergies différentes, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X... etc. La collecte des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur permet de former une image donnant la topographie du dépôt obtenu.

L'observation de la morphologie de nos couches minces fabriquées a été faite avec le microscope électronique (MEB) modèle JOEL 5800 qui est représentée sur la figure III.8. Cet appareil peut fonctionner à des grossissements de 18x à 300 000x et avec une tension d'accélération de 0,3 à 30 kV balayant la surface des couches minces. Les images de nos couches ont été réalisées sous une tension de 20 kV.

II.2. Profilomètre Dektak XT Stylus

La Profilométrie à stylet est une méthode qui permet de mesurer avec précision la topographie d'une surface. Il est capable de mesurer une hauteur de marche, telle que l'épaisseur d'un film déposé ou la profondeur de gravure d'un élément, ainsi que la rugosité d'une surface. Le Dektak XT est un profilomètre à stylet qui a quatre composants principaux: capteur de topographie, pivot, compensation de force, stylet. Le pivot relie le stylet au capteur de topographie, traduisant le changement de mouvement du stylet vers le capteur. Le mécanisme de compensation de force est connecté par le pivot pour déterminer la quantité de force qui sera exercée sur la surface de l'échantillon. Le Dektak XT de Bruker utilise un capteur LVDT (Linear Variable Differential Transformer) pour contrôler la force appliquée dans une plage comprise entre 0,03 et 15 mg. Il permet un balayage vertical jusqu'à 1 mm avec une résolution verticale < 0,5 nm et offre une excellente résolution pour

les mesures de rugosité RMS (Root Mean Square : valeur moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope).

Le Dektak XT est capable d'analyser la topographie de surface de différents types de matériaux solides (rigides et mous / organiques et inorganiques), avec la possibilité de fournir des cartes 2D et 3D de la morphologie de la surface, avec une longueur de balayage maximale de 200 mm. Il donne aussi des renseignements complémentaires au MEB comme la morphologie de la surface avec une vue 3D et aussi la rugosité de la surface analysée. La machine Dektak XT est représentée sur la figure III.9.

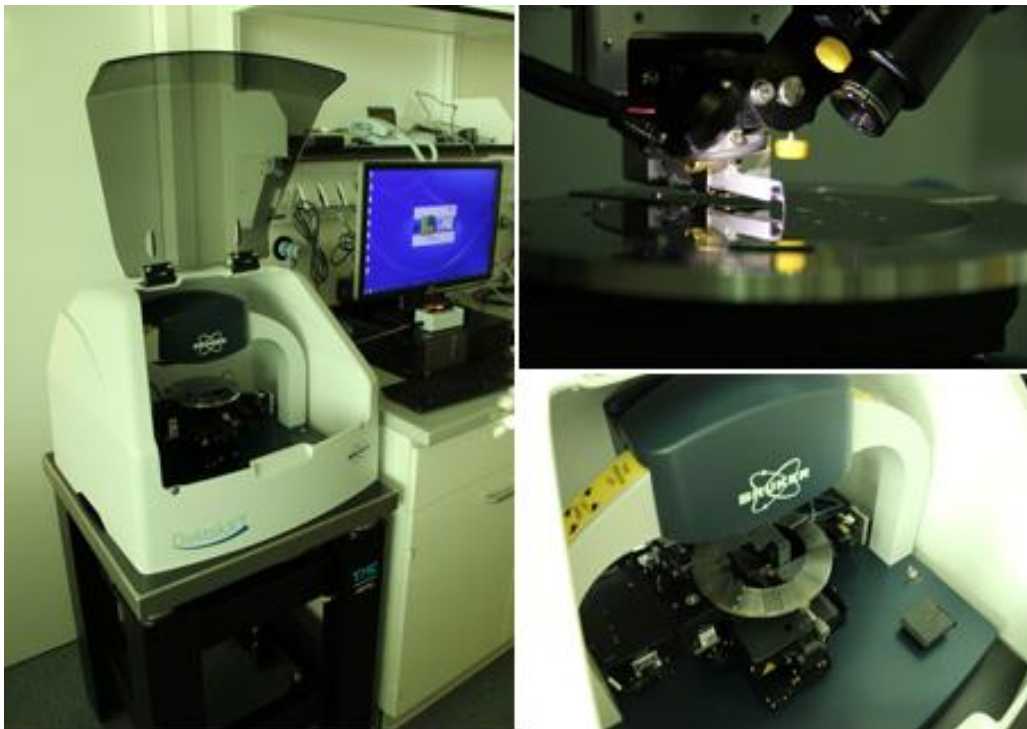


Fig. III.9 : Profilomètre de marque Bruker (Dektak XT Stylus Profilometer).

III.1. Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur est le paramètre le plus important pour une couche mince. Il y a plusieurs méthodes pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince qui utilisent différents appareils.

III.1.a. Méthode utilisant le Profilomètre Dektak XT Stylus

Sur l'échantillon posé abaisse une micro aiguille avec une estrade de grande précision (Fig. III.10). Sur l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur) l'aiguille se déplace en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement verticale de l'aiguille est mesuré électriquement est converti en

format numérique. La variation de la surface entraîne le déplacement de l'aiguille et permet d'obtenir un profil topographique de la couche qui permet de déterminer la valeur de l'épaisseur (d).

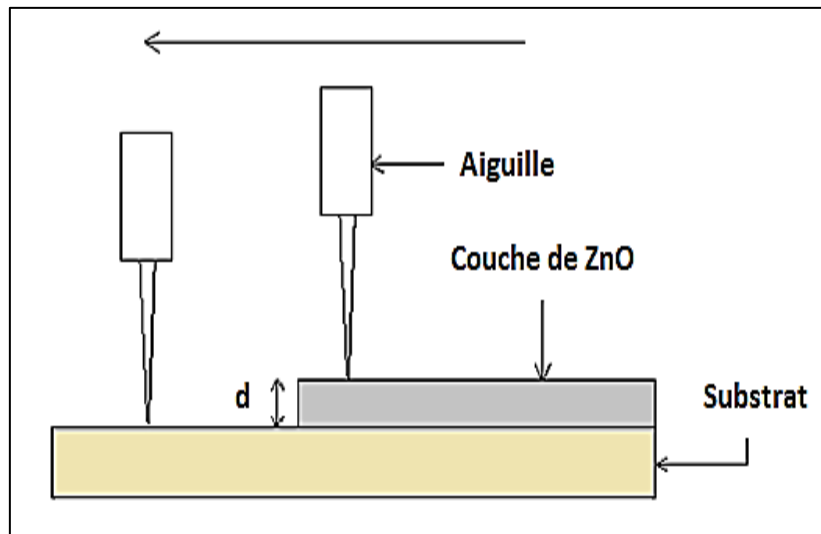


Fig. III.10 : Schéma de principe de la mesure de l'épaisseur avec le Dektak XT Stylus.

III.1.b. Méthode de franges interférences

Grâce aux interférences d'un spectre de transmittance d'une couche mince, on peut déterminer aussi l'épaisseur avec une méthode suggérée par Swanepoel [26]. Elle est fondée sur l'approche de Manifacier et *al.* [27] qui exploite les enveloppes supérieure et inférieure du spectre de la transmission au-delà de la limite d'absorption. La figure III.11 illustre un spectre de transmission d'une couche mince de ZnO et ses enveloppes maximales et minimales.

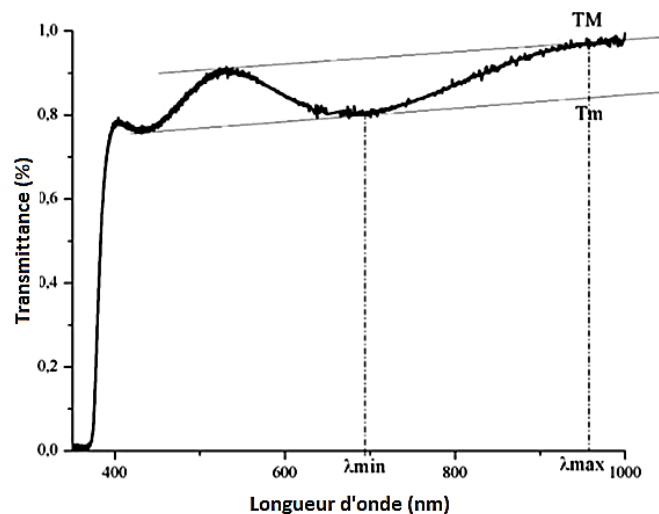


Fig. III.11 : Le spectre de transmission d'une couche mince de ZnO [28].

L'épaisseur « d » d'une couche mince est donnée par [25] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.17})$$

Avec n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondants aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ; les indices n_1 et n_2 sont déterminés par les relations :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}} \quad (\text{III.18})$$

$$\text{Où : } N = 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{III.19})$$

n_s est l'indice de réfraction du substrat en verre. Pour calculer n , il faut obtenir les valeurs de $T_{\max}$ et $T_{\min}$ à différentes longueurs d'onde λ .

IV. Mesures de la rugosité

Parmi les propriétés les plus importantes dans les couches minces, c'est la rugosité de surface des couches. Il est connu qu'une faible rugosité d'une surface transparente permet de réduire la dispersion de la lumière incidente, ce qui réduit les pertes de propagation et augmente ainsi la transmission.

Les mesures de la rugosité de surface de nos échantillons ont été effectuées avec le Profilomètre Dektak XT Stylus (Fig. III.9).

La rugosité RMS (RMS : Root Mean Square) est définie comme étant l'écart type de la hauteur dans la surface balayée ; elle est calculée à partir de la formule suivante [29] :

$$R_q(RMS) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (\text{III.20})$$

Z_i : est la valeur de la hauteur pour un point donné i de la surface de balayée.

$$\bar{Z} : \text{est la hauteur arithmétique moyenne dans la surface balayée : } \bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i}{N} \quad (\text{III.21})$$

N : est le nombre de point de la surface balayée.

La rugosité moyenne exprime l'écart en hauteur et elle est donnée par [25] :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})}{N} \quad (\text{III.22})$$

V. Caractéristiques optiques

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications, pour cela on a fait la caractérisation optique qui permet de donner un grand nombre de paramètres tels que le gap optique, l'épaisseur du matériau, l'absorption, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction...etc

V.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible-Infrarouge (UV-VIS-IR)

Le principe de cette technique se base sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, des perturbations dans la structure électronique des atomes ions ou molécules vont être provoquées si une énergie était absorbée. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [25]. Le principe de la spectroscopie d'UV-visible est schématisé sur la figure III.12.

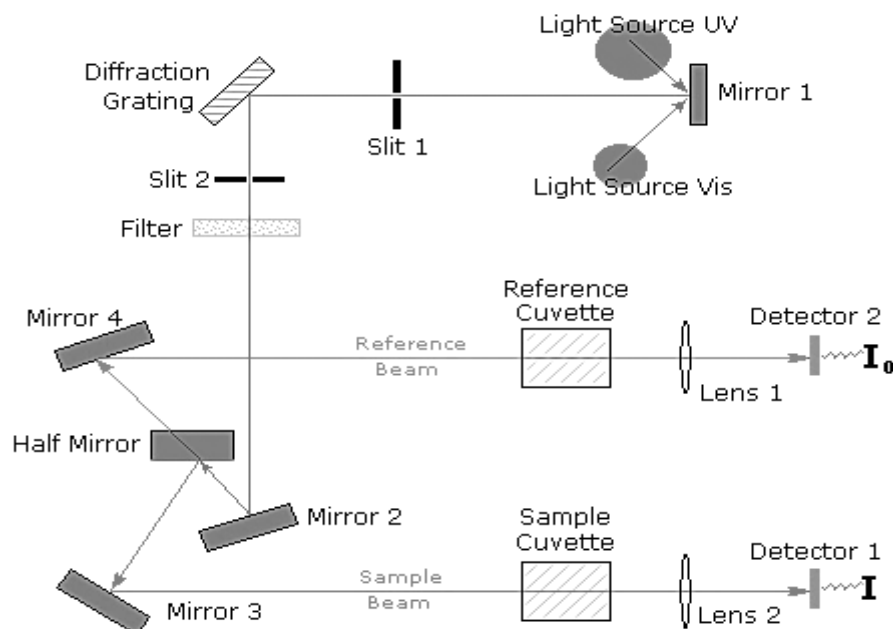


Fig. III.12 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre [32].

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre JASCO 570 type UV-vis-NIR (Fig. III.13).



Fig. III.13 : Spectrophotomètre modèle JASCO 570 type UV-VIS-NIR.

V.1.a. La transmittance et la réflectance optique

Le type de spectre produit est en fait l'enregistrement de la transmittance ou de la réflectance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (T%) est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [30-31]. La figure III.14 représente un modèle de spectres de transmittance et de réflectance (R%) pour l'un de nos échantillon du ZnO élaboré dans le cadre de notre travail.

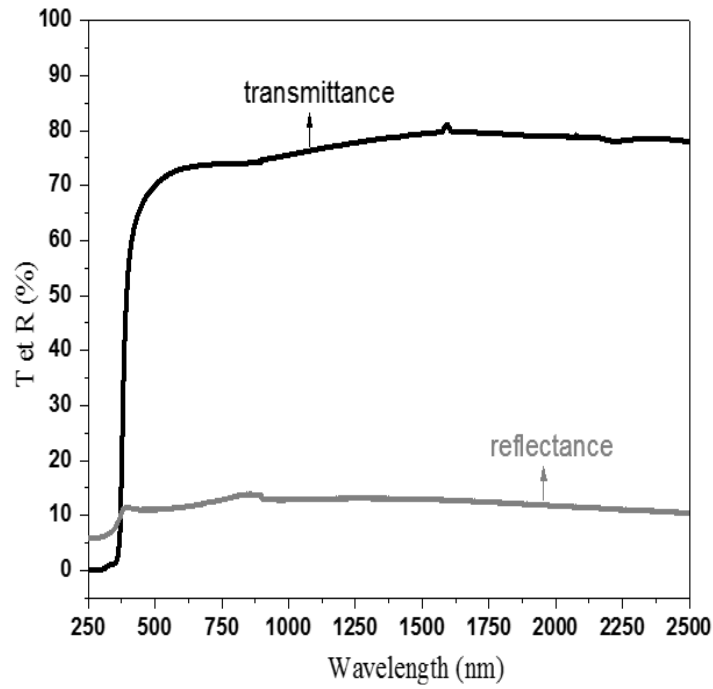


Fig. III.14 : Spectres de transmittance et réflectance d'un échantillon de ZnO.

V.1.b. Détermination du coefficient d'absorption

En connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption dans le domaine spectral où la lumière est absorbée pour chaque valeur de la transmittance $T\%$ qui correspond à [33] :

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{III.23})$$

$$\text{Où } T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.24})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{III.25})$$

Et si l'on exprime $T(\lambda)$ en %, cette expression devient :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{III.26})$$

Cette formule approximative est appliquée en négligeant les réflexions à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [34].

V.1.c. Détermination de la largeur de la bande interdite

L'absorption fondamentale qui correspond à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction est utilisée pour déterminer la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur.

Pour un spectre de transmission dans le visible, on peut déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [34]:

$$(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.27})$$

A : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure ;

E_g : est le gap optique [eV] ;

$h\nu$: est l'énergie du photon incident [eV] ;

$n = 2$ pour gap direct comme le ZnO et $n = 1/2$ pour un gap indirect.

Pour déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) , ont fait un balayage pour tout le domaine d'énergie et en traçant $(ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$: avec

$h\nu(\text{eV}) = \frac{h\nu}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$. En prolongent la partie linéaire de $(ah\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses,

on obtient la valeur de E_g . La figure III.15 représente un gap pour l'un de nos échantillon du ZnO fabriqué.

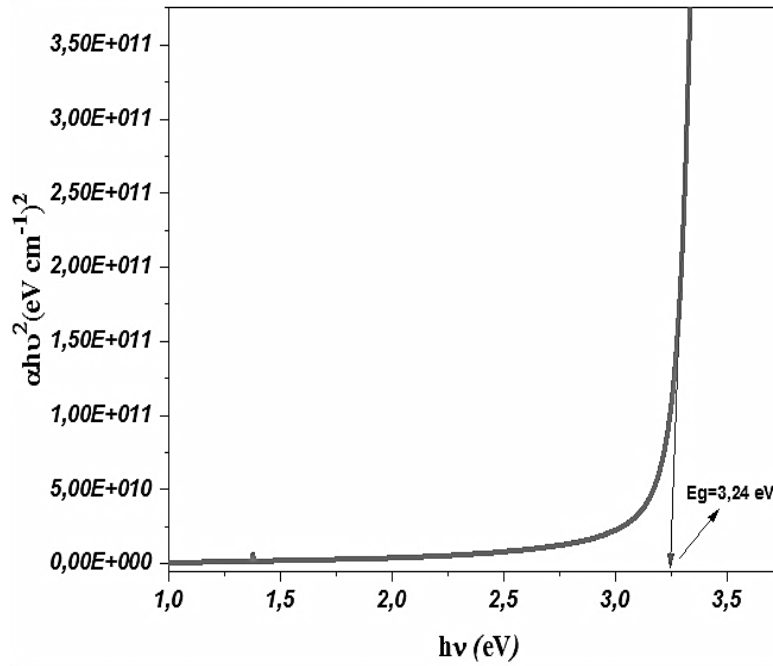


Fig. III.15 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un échantillon ZnO.

V.1.d. Détermination de l'énergie d'Urbach

Le paramètre qui caractérise le désordre d'un matériau est l'énergie d'urbach. Si la valeur d'énergie d'urbach est faible, la couche mince possède un faible désordre structural. D'après la loi d'urbach [35], l'expression du coefficient d'absorption a la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{III.28})$$

avec E_U : énergie d'urbach.

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut déterminer la valeur de E_U à partir de l'équation [34] :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{III.29})$$

V.1.e. Détermination des constantes optiques et diélectriques

L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) sont des constantes optiques avec des grandeurs sans dimension. On peut les extraire à partir des mesures expérimentales.

Les techniques d'extraction des constantes optiques prennent toujours un grand intérêt pour les chercheurs. C'est une phase essentielle dans la caractérisation optique des matériaux en couches minces. On trouve dans littérature plusieurs travaux qui ont été

publiés concernent la détermination des spectres des constantes optiques (n) et (k) des couches minces déposées sur un substrat en verre. L'indice de réfraction (n) identifie le comportement de la lumière, il dépend de la longueur d'onde et caractérise l'environnement dans lequel se propage la lumière. C'est une grandeur qui fait la liaison entre les propriétés optiques, cristallographiques ou encore diélectriques de la matière. L'indice de réfraction complexe est défini par [36]:

$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (\text{III.30})$$

L'indice de réfraction d'une couche $n(\lambda)$, est obtenu par la résolution de l'équation III.31 de Fresnel [36-38]. La partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe correspond au coefficient d'extinction.

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)} - K^2} \quad (\text{III.31})$$

Le coefficient d'extinction (k) peut s'exprimer fonction du coefficient d'absorption α [28] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.32})$$

La constante diélectrique (ϵ), appelée aussi la permittivité, définit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. La constante diélectrique complexe est défini par [39] :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III.33})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.34})$$

La partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2 sont reliées respectivement à l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k).

Pour extraire les constantes optiques on peut utiliser une méthode théorique appelé spPS (seed preprocessed Pattern Search) [40]. La méthode de recherche par motifs (spPS) est un algorithme très efficace lorsqu'il s'agit d'optimiser les fonctions continues, différentiables et bornées. Cet algorithme est résumé dans la figure III.16 [35] :

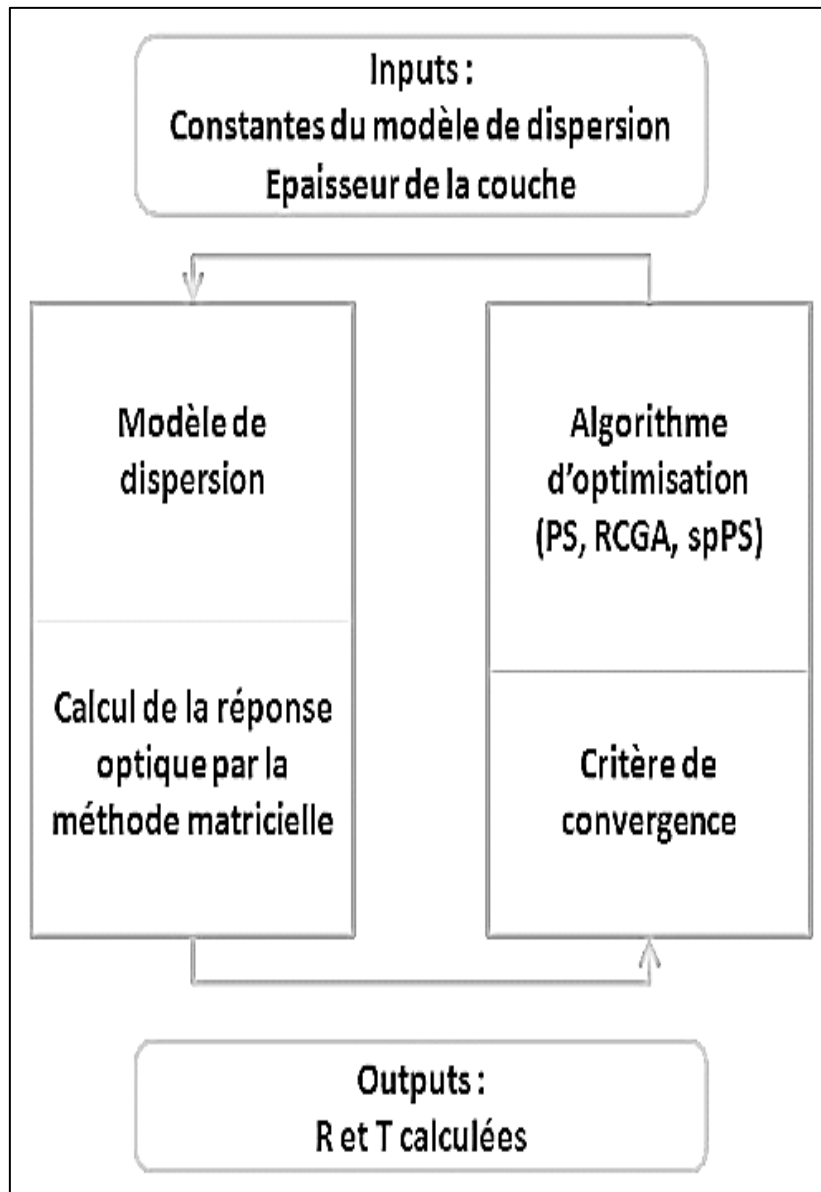


Fig. III.16 : Organigramme de la méthode d'ajustement numérique des constantes optiques et de l'épaisseur des couches minces [41].

VI. Caractérisation électrique

La détermination des propriétés électriques est très importante pour les couches minces (TCO). Elle permet de voir le comportement électrique de ces couches.

VI.1. Mesure par Effet Hall

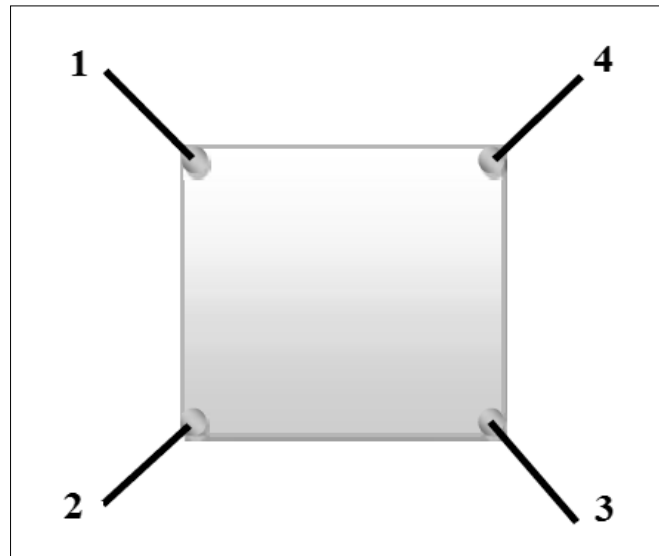


Fig. III.17. Brochage d'un échantillon utilisée dans les mesures électriques.

Le schéma de la figure III.17 permet de faire les mesures électriques selon la méthode de Van der Paw [42-43] et les mesures électriques sous l'influence d'un champ magnétique (Effet Hall) sur un échantillon. L'échantillon doit avoir la forme carrée. On dépose quatre gouttes de la laque d'argent sur les extrémités de l'échantillon afin d'améliorer le contact entre la couche et les pointes métalliques. Un courant est appliqué entre deux contacts consécutifs et la tension est mesurée entre les deux autres. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes.

Dans notre étude, les propriétés électriques telles que la résistivité (ρ), la conductivité électrique (σ), la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n , sont déduites à partir des mesures d'Effet Hall. L'appareil employé est le modèle ECOPIA HMS-5000 (Fig. III.18).

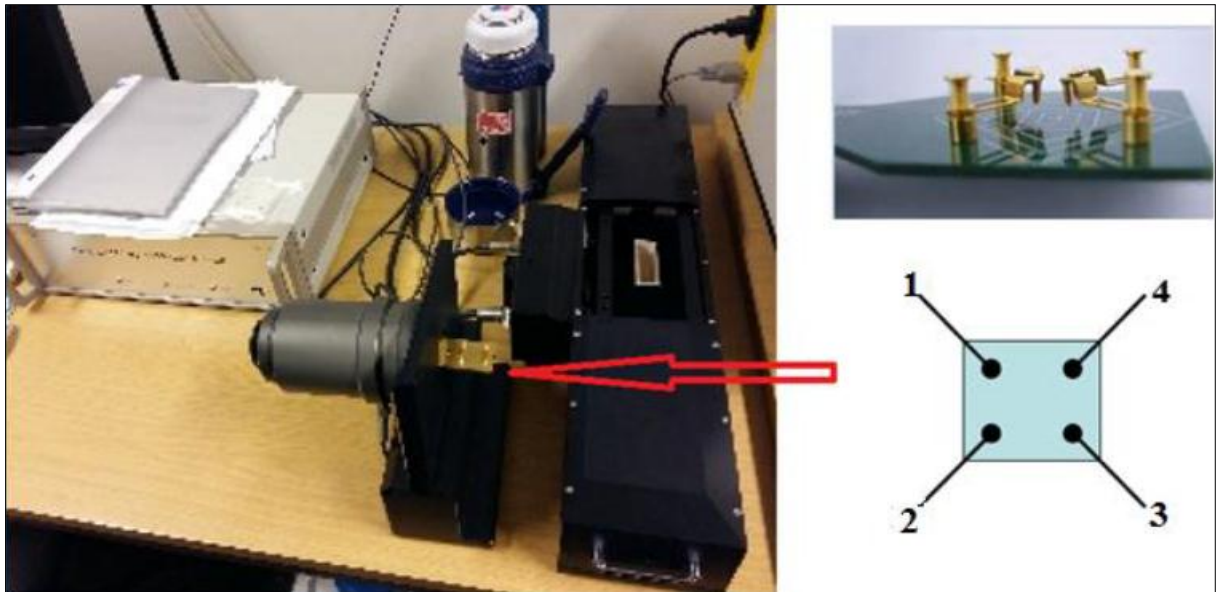


Fig. III.18 : Système à effet Hall, modèle ECOPIA HMS-5000.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre on a fait les descriptions des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de notre travail. Les modèles des équipements exploités ont été présentés.

Références

- [1] <https://journals.openedition.org/bibnum/714>.
- [2] Cullity, B. D. Stock, S. R. Elements of X-ray Diffraction, 3^{eme} Edition. Prentice-Hall (2001).
- [3] P. V. Raghavendra, J. S. Bhat, N. G. Deshpande, Enhancement of photoluminescence in Sr doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Mat. Sci. Semicon. Proc. 68 (2017) 262-269.
- [4] Xudong Meng, Wei Zheng, Bing Han, Shuo Li Junping, Cai Fu Yang, Jingyu Nan, Yanfeng Wang, Optical and electrical properties of H and V co-doped ZnO films sputtered at room temperature, Optik 128 (2017) 27-303.
- [5] Soumitra Patra, Partha Mitra, Swapan Kumar Pradhan, Preparation of Nanodimensional CdS by Chemical Dipping Technique and their Characterization, Materials Research 14 (2011) 17-20.
- [6] Tayeb Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO, Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Paris, France (2011).
- [7] A. R. Babar, P. R. Deshamukh, R. J. Deokate, D Haranath, C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure, Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 135404.
- [8] A. L. PATTER ON, Structural, The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination, Physical Review 56 (1939) .
- [9] Adel Taabiuche, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2010).
- [10] Belkacemi Hamida, Dépôt et Caractérisat ions des Couches minces de ZnO Avec Di f férentes Sources de Zinc, thèse de Doctorat, Université de Mohamed khider de Biskra, Algérie (2011).

- [11] Mohd Mubashshir, Hasan Farooqi, Rajneesh, K. Srivastava, Structural, optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles, J. Alloy. Compd JALCOM (2016) 38747.
- [12] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, New York (2009).
- [13] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: retrospection, Powder Diffraction 20 (2005) 316-326.
- [14] Denis Menut, Contribution au développement de la ligne MARS pour l'analyse au rayonnement synchrotron d'aciers à dispersion d'oxydes irradiés aux neutrons : évolution des phases secondaires sous irradiation, Doctorat en physique, Université de Caen Normandie, France (2016).
- [15] Salah Oudjertli, Etude structurale et microstructurale d'alliage nanométrique, thèse de Doctorat, Université d'Annaba, Algérie (2017).
- [16] K H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Cryst. 22 (1967) 151-152.
- [17] Rita D. Bonetto , Patricia E. Zalba, María S. Conconi, Marcelo Manassero, The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures, Revista Geológica de Chile 30 (2003) 103-115.
- [18] K. P. Gravereau, l'introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMC-CNRS, Université de Bordeaux I, France (2012).
- [19] <https://www.xrd.us/services/quantificatin.htm>.
- [20] L. Lutterotti, Introduction to diffraction and the Rietveld method, Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento, Italy (2013).
- [21] Vikash Kumar, Swati Kumari, Pawan Kumar, Manoranjan Kar, Lawrence Kumar, Structural analysis by rietveld method and its correlation with optical properties of nanocrystalline zinc oxide, Adv. Mater. Lett. 6 (2015) 139-147.
- [22] <https://www.fkf.mpg.de/233448/xrd.pdf>.
- [23] <https://www.stem.lps.u-psud.fr/book/export/html/237>.
- [24] http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=229
- [25] D. Mencanaglia, influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique, thèse de Doctorat, Paris, France (1987).

- [26] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214-1222.
- [27] J. C Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film, Phys. E: Sci. Instrum.9 (1976)1002.
- [28] BEDIA Asma, synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Université abou bakr belkaïd de Tlemcen, Algérie (2015).
- [29] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Doctorat En Sciences, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, Algérie (2015).
- [30] B. Volochine, P. Bergé, Mesures optiques par battements de photons au voisinage immédiat de la température critique d'un mélange binaire. Influence de la diffusion multiple, le journal de physique 31 (1970) 819.
- [31] Chelouche Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif Algérie (2012).
- [32] M. Attallah, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Magister en physique, Université de Constantine, Algérie (2006).
- [33] Othmane Mohamed, Dépôt et caractérisation ion des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Magister en Physique, Université Mohamed kheider-de Biskra, Algérie (2010).
- [34] T. Jannanea, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almaggoussi, A. Outzourhit, M. Chaik, Sol-gel Aluminum-doped ZnO thin films: synthesis and characterization, J. Mater. Environ. Sci. 8(1) (2017) 160-168.
- [35] Muhammad R. Islama, Mukhlasur Rahmana, S. F. U. Farhadb, J. Poddera , Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Aldoped ZnO thin films, Surfaces and Interfaces 16 (2019) 120–126.
- [36] Amroun Mohamed Nadhir, Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université de sidi bel abbés, Algérie (2018).

- [37] F. Abeles, Optical Properties of Solids, North-Holland, Publishing Company, London, UK (1972).
- [38] A. A. M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah, Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating technique, J. Alloys Compd. 09 (2011) 7900-7908.
- [39] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Abdou, J. Ebothie, A. Kuchouna, M. Troyon, Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés de sulfure de cadmium CdS déposé par bain chimique, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 438- 445.
- [40] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, and N. Benramdane, Determination of layer thickness and optical constants of thin films by using a modified pattern search method, Opt. Lett. 37 (2012) 449-451.
- [41] R. Miloua, Etude théorique des matériaux CdO, In_2O_3 , SnO_2 et ZnO en couches minces et en multicouches, Application aux cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie (2013).
- [42] L. J. Van Der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review 26 (1958) 8.
- [43] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université ENSAM de Paris, France (2009).

Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI [1-2], appartenant à la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides) [2] ayant un gap optique assez large et une conductivité de type (n) relativement moyenne due à l'existence de défauts natifs intrinsèques (atomes de zincs en sites interstitiels ou lacunes d'oxygène).

Cette conductivité peut être améliorée par l'incorporation de dopants extrinsèques [1] via un procédé de dopage (qui dépend de la technique de fabrication utilisée) en incorporant un élément chimique trivalent induisant un électron libre de plus, ou mieux encore un quadrivalent qui donnera deux électrons libres de plus.

Pour ce qui est la transparence optique du ZnO en couches minces, l'ajustement de ce paramètre est plutôt accessible via l'amélioration de la rugosité des surfaces des couches et les valeurs de leurs épaisseurs.

Dans ce dernier chapitre on va détailler notre contre contribution quant à l'amélioration des couches minces de ZnO fabriquées par ajustement du rapport transparence optique et conductivité électrique de ce TCO (ZnO) qui est le but visé dans notre travail de thèse.

Dans ce sens, on commencera par se fixer sur le choix du précurseur chimique qu'on utilisera pour fabriquer les couches minces de ZnO. Ce choix sera dicté en explorant les propriétés structurales des couches minces de ZnO obtenues par la technique Spray Pyrolysis en utilisant trois produits chimiques au départ (Acétates de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Chlorure de Zinc ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et Nitrates de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) pour arrêter le précurseur qui donnera des couches minces de ZnO ayant la meilleur cristallinité; dans la présente étude ça sera les nitrates de zinc.

Par la suite, on va procéder avec un dopage en Aluminium (Al) des couches minces de ZnO obtenues en utilisant les nitrates de zinc tout en étudiant leurs propriétés structurales, optiques, et électriques ainsi que leurs topologies de surfaces. Suivra par la suite la même étude (caractérisation) pour les couches minces de ZnO fabriquées avec le même précurseur nitrates de zinc mais dopées avec l'étain (Sn).

Par la suite on va procéder à un co-dopage Aluminium-Etain (Al-Sn) à différents taux de concentration pour voir les possibles améliorations quant au rapport transparence optique et conductivité électrique via l'étude structurale, optique, morphologique et topologies des

surfaces des couches de ZnO fabriquées. Il est à noter, que la recherche bibliographique entreprise dans le cadre de cette thèse montre que peu de travaux ont été consacrés au co-dopage (Al-Sn) pour les couches de minces ZnO [2-3].

A la fin, on procédera avec un double dépôt : de l'oxyde de zinc (ZnO) sur du verre puis de l'oxyde d'étain (SnO₂) sur la structure ZnO/verre. Les bicouches (SnO₂/ZnO/substrat) ainsi obtenues, on va leur faire un recuit à la température 350 °C pendant une heure et on va étudier leurs propriétés structurale, optique et électrique ainsi que leurs topologies de surfaces.

I. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopées

Les couches minces de ZnO non dopées ont été fabriquées par la technique de pulvérisation chimique spray pyrolysis sur des substrats en verre. Avant le dépôt, les substrats de dimensions 75×25 mm² ont été nettoyés avec de l'acétone et de l'eau bidistillée. La technique spray pyrolysis utilisée pour le dépôt de couches minces de ZnO a été décrite dans le chapitre précédent.

Tab. IV.1 : Conditions de dépôt des couches minces de ZnO non dopées

Précurseurs	acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Substrat utilisé	Verre de laboratoire
Température de dépôt	350 ± 10 °C
Distance atomiseur-plaque chauffante	30 cm
Débit de solution pulvérisée	2 ml /min
volume de solution pulvérisée	50 ml

Les précurseurs chimiques utilisés sont les acétates de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et les nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ces produits chimiques ont été dissous dans l'eau bidistillée avec la concentration 0.1M. Il est à noter, qu'une faible quantité d'acide chlorhydrique (HCl) a été ajoutée pour dissoudre le chlorure de zinc puisque

celui-ci donne un précipité chimique si on utilise uniquement de l'eau bidistillée pour le dissoudre.

Par ailleurs, toutes les couches minces de ZnO obtenues ont été fabriquées dans les mêmes conditions récapitulées dans le tableau IV.1.

I.1. Caractérisation Structurale

Pour identifier les couches minces de ZnO fabriquées, selon les différents précurseurs utilisés, et déterminer leur structure cristalline avec ses paramètres de maille correspondants, on a effectué un enregistrement des spectres de diffraction à rayon X des couches élaborées à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker modèle D2 Phaser dans la configuration θ -2 θ (voir chapitre III).

La figure IV.1 montre les spectres de diffraction XRD des couches minces de ZnO obtenues en utilisant les acétates de zinc (Fig. IV.1.a), le chlorure de zinc (Fig. IV.1.b) et les nitrates de zinc (Fig. IV.1.c) comme précurseurs.

La comparaison de ses spectres XRD avec la carte standard JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) N° 36-1451 [4] nous a permis de conclure qu'il s'agit de couches minces polycristallines de ZnO cristallisées dans la phase hexagonale Wurtzite.

Après indexation de ses spectres selon les données disponibles dans la carte JCPDS N° 36-1451 (positions angulaires des pics et leurs indices hkl correspondants), on a remarqué que les couches minces de ZnO obtenues en utilisant les acétates de zinc présentent plusieurs plans réflecteurs (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) avec un bruit de fond (Background) assez important par rapport aux maximums des intensités de pics réflecteurs. Ce qui signifie, que dans les couches minces de ZnO obtenues à partir des acétates, il y a coexistence de la matière ZnO amorphe et des cristallites ZnO orientés selon les plans cités ci-dessus. L'allure du spectre de diffraction enregistré, pour les couches de ZnO obtenues à partir des acétates, signifie aussi qu'il n'y a pas de forte orientation préférentielle pour les cristallites au sein de celles-ci.

Pour ce qui est les couches minces de ZnO obtenues à partir du chlorure de zinc, l'indexation de leur spectre XRD correspondant (Fig. IV.1.b), indique la présence des mêmes plans réflecteurs observés dans le spectre XRD relatif aux couches de ZnO obtenues à partir des

acétates, à savoir (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). Mais au contrario des couches obtenues à partir des acétates de zinc, le spectre XRD relatif à celles obtenues à partir du chlorure de zinc présente un bruit de fond (Background) faible en intensité par rapport aux intensités des pics correspondants aux plans réflecteurs; ce qui signifie que la matière amorphe ZnO est moi présente dans ces couches. Par ailleurs, pas de présence de forte orientation préférentielle des cristallites ZnO au sein des couches minces de ZnO obtenues à partir du chlorure de zinc tout comme celles obtenues à partir des acétates.

L'examen du spectre de diffraction XRD (Fig. IV.1.c), relatif aux couches minces de ZnO obtenues à partir des nitrates de zinc, est caractérisé par la présence de trois pics correspondants aux plans réflecteurs (110), (002) et (101) avec un bruit de fond quasiment nul si on compare son intensité par rapport à celle du pic (002). Par ailleurs, les intensités des pics enregistrés montrent une forte orientation préférentielle suivant le plan cristallographique [002], noté comme étant l'axe c qui est perpendiculaire au plan de croissance (plan du substrat) [5]. Ce résultat montre que les cristallites composants les couches minces de ZnO obtenues à partir des nitrates croient plus facilement suivant l'axe c qui peut être caractérisé comme étant l'axe relatif à la minimisation des contraintes internes et de l'énergie de surface [5].

Ces différences dans les spectres de diffraction entre les trois types de couches minces de ZnO, fabriquées à partir des acétates, chlorure et nitrates de zinc, sont conformes avec ce qui a été déjà reporté dans la littérature [6-8].

En effet, avec l'usage de la technique spray pyrolysis, le mécanisme de formation des couches minces de ZnO suppose qu'il existe des différences dans les taux de croissance cristalline à la surface du substrat selon la nature du précurseur chimique utilisé. Par ailleurs, de nombreux auteurs ont reporté différentes orientations préférentielles telle que [7-8].

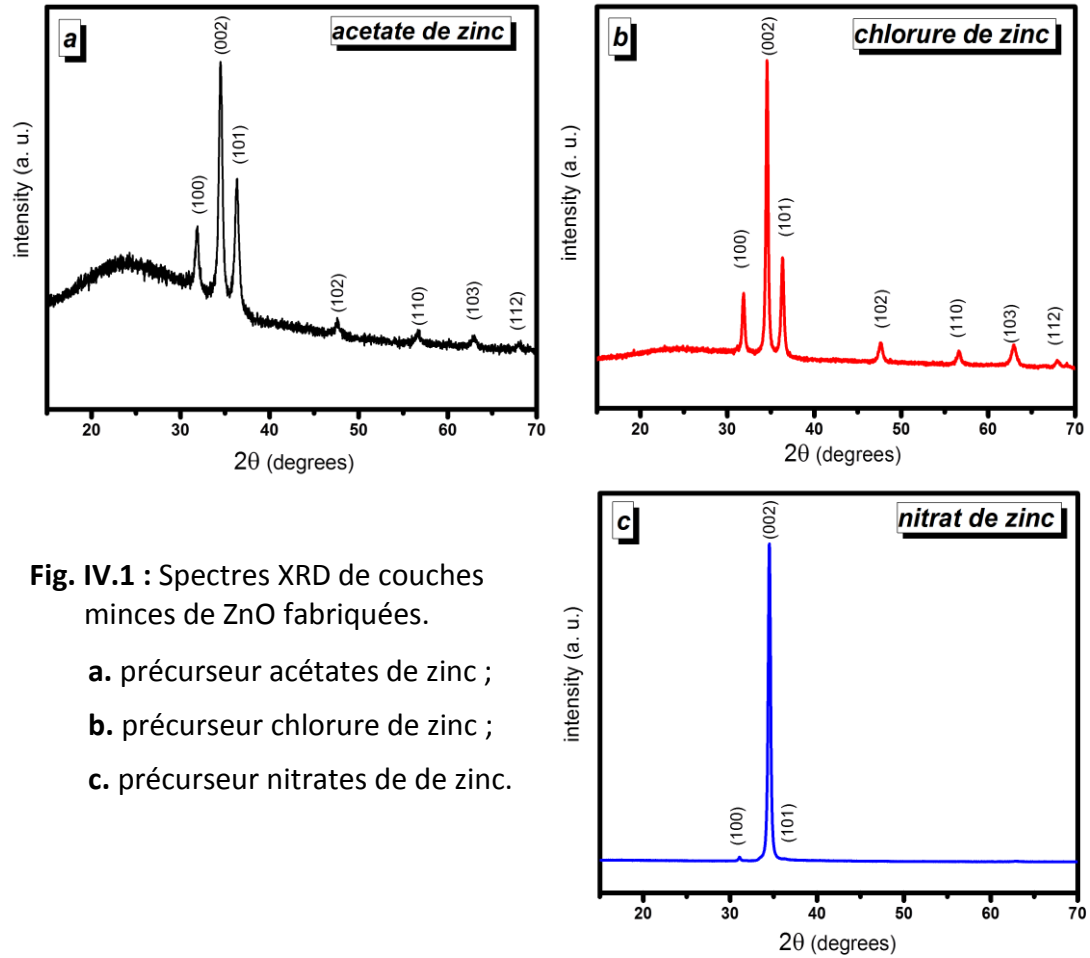


Fig. IV.1 : Spectres XRD de couches minces de ZnO fabriquées.
a. précurseur acétates de zinc ;
b. précurseur chlorure de zinc ;
c. précurseur nitrates de de zinc.

Les paramètres de maille « a » et « c » ont été calculés à partir de la condition de Bragg appliquée au cas de mailles hexagonales wurtzite (Eq. III.3); la taille des cristallites (D) a été estimée en utilisant la formule de Scherrer (Eq. III.4); les contraintes de déformation (ε) et les densités des dislocations (δ) ont été évaluées en utilisant les équations III.5 et III.6.

Le tableau IV.2. récapitule les valeurs de paramètres structuraux a, c, D, ε et δ calculées pour les trois types de couches minces de ZnO fabriquées selon les précurseurs chimiques utilisés.

Tabl. IV.2 : Paramètres structuraux des couches minces de ZnO fabriquées.

Couches minces de ZnO	$2\theta^0$ (002)	FWHM $\cdot 10^{-3}$ (°)	Taille cristalline (nm)	a (Å)	c (Å)	(ϵ) déformation (10^{-4})	(δ) densité des dislocations (10^{-4} Line/nm ²)
ZnO (acetate)	34.432	5.562	25.157	3.239	5.197	13.778	15.789
ZnO (chlorure)	34.574	5.460	26.595	3.234	5.195	13.033	14.138
ZnO (nitrate)	34.521	5.093	28.508	3.241	5.192	12.157	12.300

D'après le tableau IV.2, les valeurs des paramètres de maille (a et c) calculés sont en accord avec ceux du ZnO standard (carte JCPDS N°36-1451) et ceux reportés dans la littérature [10]. Par ailleurs, les tailles des cristallites orientées suivant le plan cristallographique [002] qui constituent les trois de couches de ZnO ont le même ordre de grandeur avec une légère différence et une cohérence avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [10-11]. En effet, on remarque que celles des couches minces de ZnO obtenues à partir des nitrates de zinc possèdent la taille la plus grosse relativement à celles des couches obtenues à partir des acétates et du chlorure. D'autre part, on remarque que les mailles des cristallites orientées suivant (002) subissent des contraintes de déformation qui sont les moins importantes pour les couches de ZnO fabriquées à partir des nitrates qui se traduisent également par la plus faible densité de dislocations (Tab. IV.2) et en conséquence moins de défauts structuraux par rapport aux films de ZnO obtenus à partir des autres précurseurs acétates de zinc et chlorure de zinc.

I.2.1. Calcul de la cristallinité

Lors de l'élaboration des couches minces polycristallines, la croissance de la matière sur les substrats amorphes, en l'occurrence le verre, n'est favorisée suivant aucun plan d'orientation cristallographique bien précis. Souvent, et pour des raisons thermodynamiques (énergie de formation, température etc...), la croissance de la matière se fait en un mélange cristallin et amorphe voire totalement amorphe (croissance désordonné).

Dans ce sens, on peut caractériser les couches obtenues par un paramètre qui peut nous informer sur leur qualité cristalline, indiquant ainsi les fractions amorphe et cristalline qui composent les échantillons ainsi obtenues.

Expérimentalement, l'état amorphe d'un matériau donné se traduit par l'enregistrement d'un spectre de diffraction présentant un très large pic sur tous les angles 2θ balayés. Ce qui est bien constaté dans le spectre de la figure IV. 2.d, relatif au verre qu'on a utilisé comme support de dépôt pour nos couches.

Par ailleurs, lorsqu'il s'agit d'une couche polycristalline, en l'occurrence les couches minces de ZnO fabriquées, leur spectres de diffraction sont composés à la fois d'une partie amorphe qui se distingue par un large enveloppe, appelé souvent bruit de fond « background » et des pics bien distincts et positionnés à des angles bien précis (Fig. IV.2.a, b et c) relatifs aux plans réflecteurs caractéristiques des plans d'orientation cristallographique des cristallites qui composent la couche.

On définit le pourcentage de la quantité de la matière amorphe ou désordonnée dans l'échantillon par l'expression [12] :

$$\% \text{ de la quantité de matière amorphe} = \frac{S_G - S_{pc}}{S_G}$$

avec :

S_G : aire globale de la surface du spectre de diffraction de la courbe;

S_{pc} : aire de la surface des pics cristallins.

Par conséquent, si on soustrait ce pourcentage de la quantité de matière amorphe de 100, on obtient le taux de la matière cristallisée au sein de l'échantillon, couramment appelée « *cristallinité* » :

$\% \text{ de la quantité de la matière cristalline} = 100 - \% \text{ de la quantité de la matière amorphe}$

Les résultats de calcul effectué en utilisant le logiciel Eva-Diffrac [12] sont donnés dans le tableau IV.3.

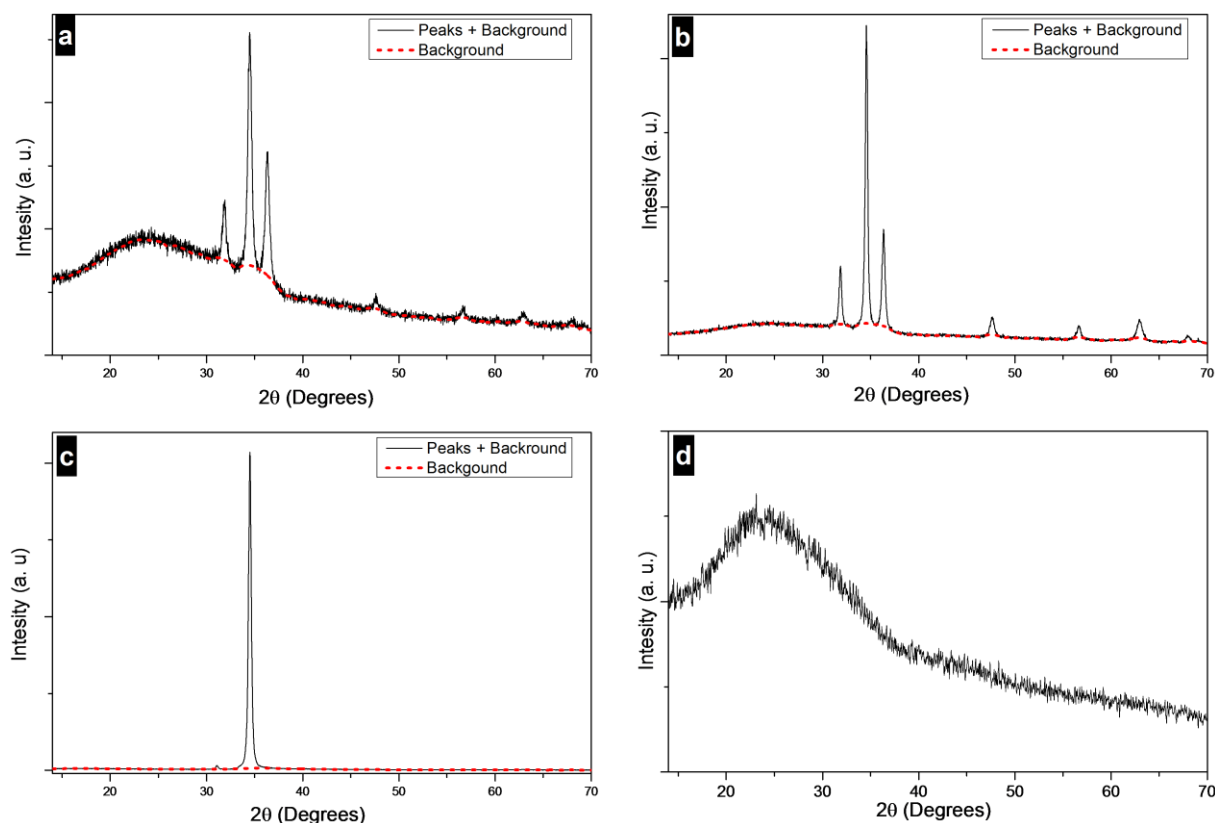


Fig. IV.2 : Spectres de diffraction XRD et ajustement de background.

- a** : spectre XRD des couches de ZnO obtenues à partir des Acétates ;
- b** : spectre XRD des couches de ZnO obtenues à partir des Chlorures ;
- c** : spectre XRD des couches de ZnO obtenues à partir des Nitrates ;
- d** : spectre XRD des substrats de verre utilisés.

Tab. IV.3 : Taux de cristallinité des échantillons de ZnO obtenus.

Couches minces de ZnO	Cristallinité (%)	Composition amorphe (%)
Obtenues à partir des Acétates	9.6	90.4
Obtenues à partir des Chlorures	22.4	77.6
Obtenues à partir des Nitrates	82.4	17.6

Il a apparait clairement, selon le tableau IV.3, que les échantillons de ZnO obtenus en utilisant le précurseur nitrates de zinc présente un taux de cristallinité nettement supérieur par rapport aux échantillons de ZnO obtenus à partir des précurseur acétates de zinc et chlorure de zinc. Ce qui indique que les couches de ZnO obtenues à partir des nitrates

possèdent une bonne cristallinité par rapport à celles obtenues à partir des deux autres précurseurs.

A noter que dans le calcul des résultats récapitulés dans le tableau IV.3, la contribution du substrat en verre dans les spectres de diffraction a été négligée. Cette approximation, est d'autant plus plausible si on considère des couches moyennement épaisses, ce qui est le cas dans notre expérimentation.

I.2. Caractérisation optique

L'utilisation des couches minces de ZnO comme des fenêtres optiques dans les applications photovoltaïques exige que celles-ci aient une grande transparence optique. Pour cette raison, on a entrepris une étude optique par des mesures spectrophotométriques UV-proche infrarouge en enregistrant les spectres de transmittances des trois types de couches minces de ZnO fabriquées.

Les figures IV.3(a), (b) et (c) montrent les spectres de transmittance optique (T) des couches minces de ZnO obtenues à partir des acétates de zinc, du chlorure de zinc et des nitrates de zinc, respectivement. Les spectres de transmission (a) et (b) reportés (Fig. IV.3) ne se sont pas d'une transparence acceptable dans la gamme visible de 200 nm à 800 nm. Cette transmission optique réduite des deux types d'échantillons de ZnO fabriqués pourrait être due aux diffusions aux joints de grains d'après l'étude de M.Krunks *et al.* [13] sur les films minces de ZnO. En effet, avec une température de dépôt aussi élevée que celle qu'on a utilisée ($350\pm 10^{\circ}\text{C}$) dans notre expérimentation, les couches minces de ZnO obtenues à partir des acétates et du chlorure ont une cristallinité de l'ordre de 10% et de 22% respectivement, impliquant ainsi une composition amorphe de l'ordre de 90% pour les films de ZnO obtenus à partir des acétates de zinc et de l'ordre de 78% pour ceux obtenus à partir du chlorure de zinc. Ces compositions représentent les joints de grains. Dans le cas des couches minces de ZnO fabriquées en utilisant le précurseur nitrates de zinc, on note que la transmission moyenne dans le visible avoisine les 65 % (Fig. IV.3.c) ce qui est en accord avec le travail de A.Nakrela *et al.* [14].

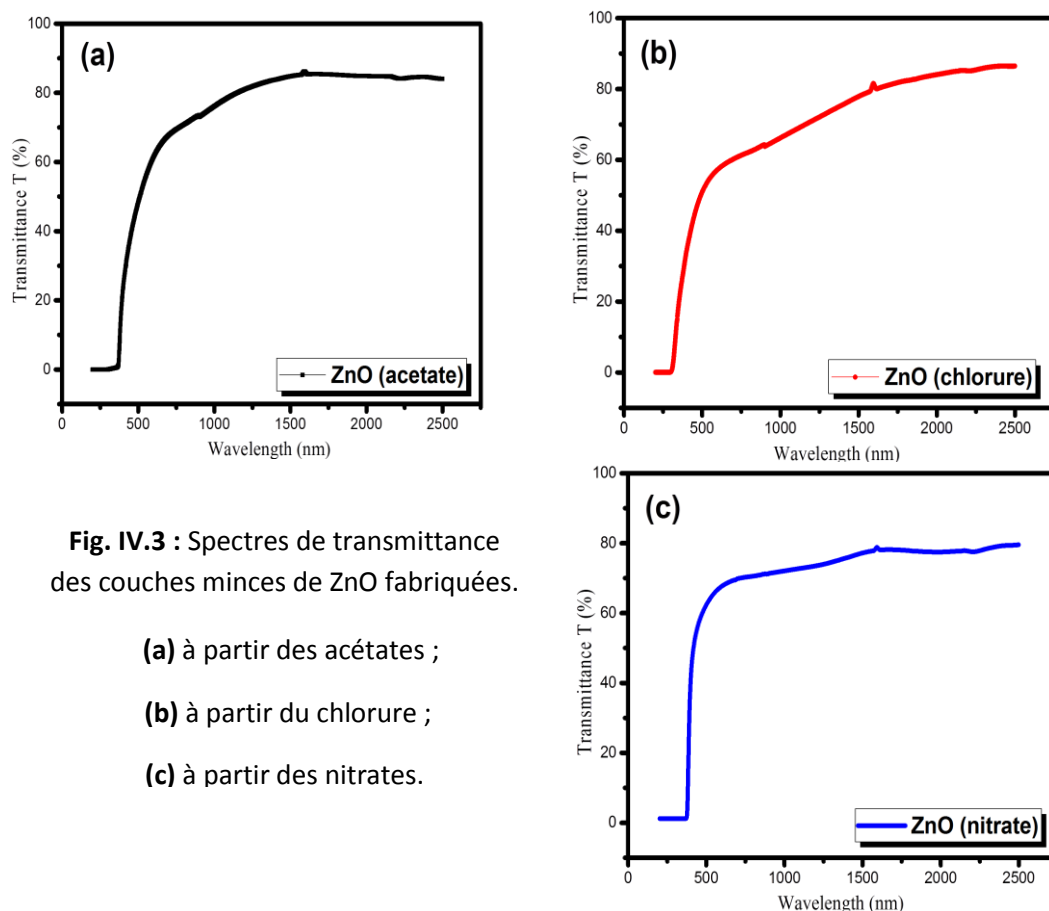


Fig. IV.3 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO fabriquées.

(a) à partir des acétates ;

(b) à partir du chlorure ;

(c) à partir des nitrates.

Cette transparence relativement importante est attribuée à leur bonne cristallinité, au contrario des couches minces de ZnO obtenues à partir des acétates de zinc et du chlorure de zinc qui ont des transmittances moins importantes de l'ordre de 58% et 61%, respectivement, en accord avec les travaux de H. Bezrouk et *al.*[15].

On note, par ailleurs, l'absence des franges d'interférence dans les spectres de transmission enregistrés, qui peut être due à la rugosité de la surface des couches déposées par spray pyrolysis [16] en raison de la faible taille des gouttelettes des solutions chimiques pulvérisées sur les substrats en verre chauffés [17].

I.2.1. Gap optique

La valeur de la bande interdite des couches minces de ZnO est un paramètre important pour estimer la limite de leur bande d'absorption. À partir des spectres de transmittance nous

avons calculé les gaps optiques, des différents films de ZnO fabriqués, suivant la méthode décrite dans le chapitre III (Eq. III.9), en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

L'intersection de l'extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe des énergies, qui permet de déterminer le gap optique, est représentée sur la figure IV.4. (Fig. IV.4. a, b et c relatives aux films de ZnO obtenus à partir des acétates, de chlorure et des nitrates respectivement). Les valeurs obtenues sont 3.19 et 3.17 eV pour les films de ZnO issus de l'utilisation des acétates de zinc et de chlorure de zinc, respectivement. En outre, la valeur du gap pour les films de ZnO fabriqués avec des nitrates de zinc a été estimée à 3.23 eV, en accord avec les résultats de la littérature [18].

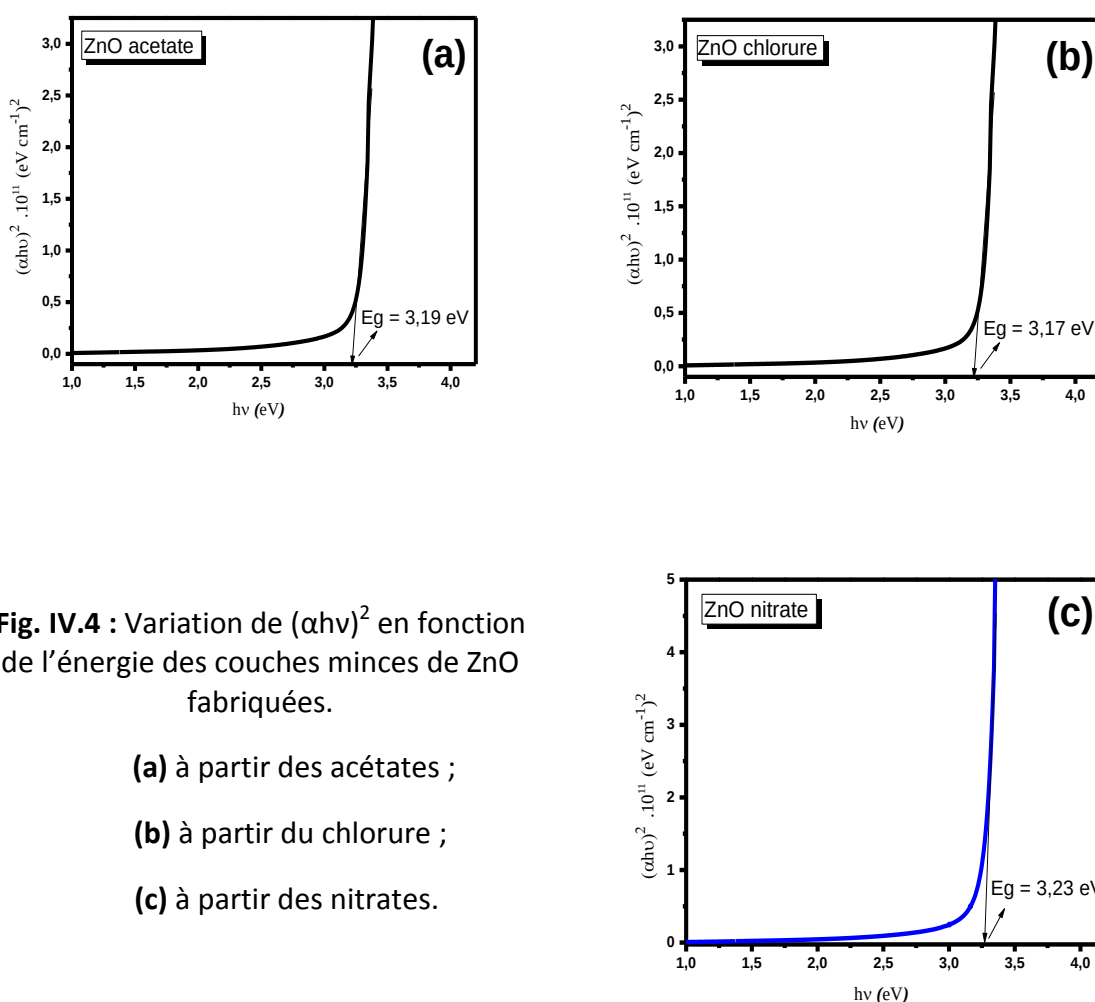


Fig. IV.4 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des couches minces de ZnO fabriquées.

- (a) à partir des acétates ;
- (b) à partir du chlorure ;
- (c) à partir des nitrates.

I.3. Caractérisation électrique

Les paramètres électriques, des couches minces de ZnO non dopées fabriquées à partir des nitrates de zinc, ont été mesurés à la température ambiante en utilisant le système de mesure à effet Hall ECOPIA HMS-5000 décrit dans le chapitre III. Les valeurs obtenues sont $2.5.10^{+02} \Omega.cm$ pour la résistivité électrique et $5.91.10^{+16} cm^{-3}$ pour la concentration des porteurs de charge (électrons, conductivité type N).

A partir du tableau IV.4, récapitulant les différentes concentrations de charge et les résistivités électriques relatives aux couches de ZnO dopées, obtenues en utilisant la technique spray pyrolysis avec les précurseurs acétates, chlorure et nitrates de zinc, on peut voir que nos couches minces de ZnO, obtenues avec des nitrates, ont des paramètres électriques dont les ordres de grandeurs sont en accord avec les valeurs avancées dans la littérature [14]. Par contre, les films de ZnO obtenus à partir du chlorure de zinc, ont des concentrations de charges moins importantes et ils sont plus résistifs [22-23]. Par ailleurs, on remarque que les couches minces de ZnO non dopées et fabriquées en utilisant les acétates de zinc sont moins résistives avec des concentrations de porteurs de charges libres plus importantes [2,19-20].

Tab. IV.4: Paramètres électriques des couches de ZnO non dopées.

Couches minces ZnO pure	Concentrations du porteurs (cm^{-3})	Résistivité ($\Omega .cm$)	Ref
ZnO (acétate)	$3.48 \times 10^{+16}$	$25 \times 10^{+00}$	[02]
ZnO (acétate)	$8.02 \times 10^{+18}$	$1.4 \times 10^{+00}$	[19]
ZnO (acétate)	$6.00 \times 10^{+20}$	3.3×10^{-02}	[20]
ZnO (acetate)	$4.86 \times 10^{+18}$	1.5×10^{-01}	[21]
ZnO (chlorure)	$5.27 \times 10^{+14}$	$6.1 \times 10^{+04}$	[22]
ZnO (chlorure)	$1.81 \times 10^{+15}$	$9.7 \times 10^{+03}$	[23]
ZnO (nitrate)	$1.10 \times 10^{+14}$	$5.7 \times 10^{+03}$	[24]
ZnO (nitrate)	$8.12 \times 10^{+17}$	$2.8 \times 10^{+02}$	[14]
Nos échantillons de ZnO (nitrate)	$5.91 \times 10^{+16}$	$2.5 \times 10^{+02}$	

II. Choix du précurseur chimique

D'après l'étude bibliographique entreprise dans le cadre de cette thèse, on a remarqué que les couches minces de ZnO non dopées et fabriquées à partir des acétates (technique spray pyrolysis) ont été obtenues avec des propriétés électriques et optiques intéressantes. Côté structural, tous les travaux déjà réalisés avancement des qualités cristallines médiocres pour ce type de couches de ZnO (issues de l'utilisation des acétates de zinc); ce qu'on a pu vérifier dans le paragraphe I de ce chapitre. Tout de même, de nombreux travaux ont été consacrés à l'amélioration de leurs propriétés par dopage et co-dopage.

Actuellement, en faisant le dopage et le co-dopage, avec différents éléments chimiques, des couches minces de ZnO obtenues à partir des acétates de zinc, des valeurs de résistivité et de transparence de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et 75%, respectivement, ont été atteintes.

Paradoxalement, bien que le dépôt de ZnO, avec le spray pyrolysis, à partir des nitrates de zinc donne des films minces avec une bonne qualité cristalline (voir paragraphe I de ce chapitre) leur conductivité et leur transparence sont restées insatisfaisantes de l'ordre de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et 65%, respectivement, et la recherche bibliographique montre que les études d'investigation sur le dopage et le co-dopage de ce type de couches minces de ZnO, n'a pas eu la quantité de travaux de recherche requise pour les améliorer électriquement et optiquement.

Pour cela, dans ce qui va suivre tout en utilisant la technique spray pyrolysis et en se basant sur le précurseur chimique nitrates de zinc, on va procéder à une investigation poussée (structurale optique, électrique, morphologique, etc..) des couches minces de ZnO dopées et co-dopées à l'aluminium (Al) et à l'étain (Sn) dans le but de voir les possibles améliorations quant à leurs transparence optique et leurs conductivités électriques.

III. Elaboration et caractérisation des films de ZnO dopés avec l'aluminium

Le dopage des couches minces de ZnO reste pour l'instant l'une des techniques importantes pour améliorer leurs propriétés électriques dans le but de les utiliser dans les différentes applications.

Pour ce qui concerne notre travail, le choix de l'élément chimique aluminium (Al) a été dicté suite à une recherche bibliographique sur les différents résultats expérimentaux publiés qui

ont montré l'influence de l'incorporation de l'atome Al dans la matrice ZnO, quant à l'augmentation de la conductivité des films de ZnO.

Le tableau IV.5 résume quelques résultats des travaux de recherche publiés sur les films de ZnO dopés en Al. Ce tableau montre la baisse sensible de la résistivité des couches de ZnO après dopage en Al avec une amélioration de leur transparence optique par rapport aux films de ZnO sans dopage, ce qui est en adéquation avec les besoins des électrodes transparentes dans les cellules solaires et les capteurs de gaz [25]. D'autre part, on a remarqué, selon la littérature, que les résultats des travaux cités dans le tableau IV.5 sont en accord avec ce qui a été déjà prédit par les travaux théoriques de premier principe [26-29].

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de notre travail sur l'influence du dopage en Al sur les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de ZnO synthétisées par spray pyrolysis.

Tab. IV.5: Résultats de quelques travaux de recherche sur les films de ZnO dopé Al.

Transmittance % (dans le visible)		Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)		Réf
Avant dopage	Après dopage	Avant dopage	Après dopage	
75 %	73 %	210	15	[14]
74 %	76 %	1.6	3.4×10^{-3}	[30]
76 %	77 %	2.1	2.1×10^{-2}	[31]
74 %	73 %	180	3.6×10^{-3}	[32]

III.1. Détails expérimentaux

Les couches minces de ZnO dopé Al ont été déposées sur des substrats en verre à la température 350 ± 10 °C. Les solutions pulvérisées ont été obtenues en dissolvant les nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et les nitrates d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), dans de l'eau bidistillée avec la concentration de 0,1 M. Différentes synthèses de couches ont été effectuées avec la pulvérisation des solutions ayant chacune un volume de 50 ml.

Chaque volume de 50 ml de la solution est obtenu en mélangeant un certain volume des nitrates de zinc avec un autre volume des nitrates d'aluminium les deux dissoutes avec les

proportions indiquées dans le tableau IV.6 selon la contenance en pourcentage désirée de l'Al dans les couches minces de ZnO.

Tab. IV. 6 : Désignation des échantillons, compositions des solutions et conditions de dépôt.

Précurseurs	nitrates de zinc : $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ nitrates aluminium : $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O})$
Compositions des solutions pulvérisées	ZnO : 100% Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ ZnO dope 0.50% Al : 99.5% Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ + 0.5% Al dissous $(\text{NO}_3)_3$ ZnO dope 1.00% Al : 99.0% Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ + 1.0% Al dissous $(\text{NO}_3)_3$ ZnO dope 1.50% Al : 98.5% Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ + 1.5% Al dissous $(\text{NO}_3)_3$
Nomenclatures et désignations	ZnO non dopé : ZnO ZnO dopé à 0.50 % Al : AZO-0.5 ZnO dopé à 1 % Al : AZO-1.0 ZnO dopé à 1.5 % Al : AZO-1.5
Substrat des couches	Verre
Température de dépôt	350 ± 10 °C
Distance atomiseur-plaque chauffante	30 cm
Débit de la solution pulvérisée	2 ml /min
volume de la solution pulvérisée	50 ml

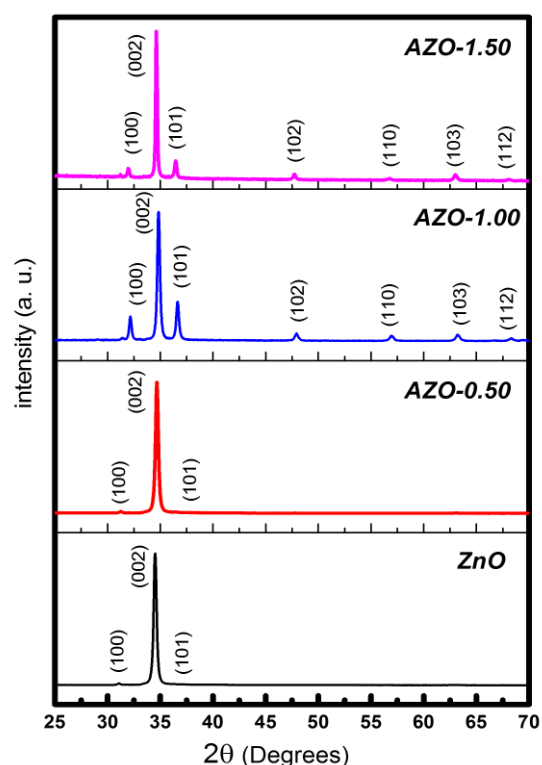
III.2. Caractérisation structurale et morphologique

III.2.a. Diffraction à rayons X (DRX)

La figure IV.5 montre les diagrammes de diffraction à rayon X des films ZnO et AZO-x (x=0.50, 1.00 et 1.50) avec différentes contenances en aluminium et déposées à la température 350 ± 10 °C. Tous les pics observés sur ces spectres correspondent à la structure wurtzite de ZnO selon la comparaison avec la carte JCPDS N° 36-1451 [4]. Aucun pic correspondant à une autre phase comme l'aluminium, l'oxyde d'aluminium ou un autre composé d'aluminium n'a été détectée dans ces spectres XRD; ceci montre la bonne incorporation des atomes Al dans la matrice ZnO et par conséquent la réussite du dopage.

Les couches minces de AZO-1.00 et AZO-1.50 obtenues sont composées de cristallites ayant les orientations selon les plans cristallographiques [100], [002], [101], [102], [110], [103] et [112], avec une orientation préférentielle suivant le plan [002]. Par ailleurs, les films AZO-0.5 et ZnO obtenues sont fortement orientés suivant ce plan [002] de l'axe c [32].

Fig. IV.5 : Spectres XRD des couches minces de ZnO et AZO-x fabriquées.



L'orientation préférentielle suivant le plan [002] avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat, observée dans nos spectres est en bon accord avec les résultats de certains auteurs [33-34] ayant procédé au dopage en Al des couches minces de ZnO.

Les paramètres de maille a et c calculés selon la loi de Bragg à partir des pics les plus importants, les tailles des cristallites estimées avec la formule de Scherrer ainsi que les contraintes de déformation et la densité des dislocations évaluées (Eqs. III.3 à III-6 voir Chap. III) pour les différentes compositions des couches dopées sont récapitulés dans le tableau IV.7.

Tab. IV.7 : Paramètres structuraux des couches minces de ZnO et AZO-x.

Couches minces	$2\theta^{\circ}$ (002)	FWHM $\cdot 10^{-3}$ ($^{\circ}$)	Taille des cristallites (nm)	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	(ϵ) déformation (10^{-4})	(δ) densité des dislocations (10^{-4} Line/nm ²)
ZnO	34.521	5.093	28.508	3.241	5.192	12.157	12.300
AZO-0.50	34.537	5.388	27.021	3.240	5.188	12.824	13.898
AZO-1.00	34.574	5.460	26.595	3.239	5.184	13.033	14.138
AZO-1.50	34.599	5.411	26.094	3.238	5.182	13.283	14.986

On remarque, selon le tableau IV.7, une décroissance de la taille des cristallites qui peut être attribuée à l'incorporation des atomes Al dans les sites de la matrice ZnO. Cette décroissance a été déjà observée par plusieurs auteurs [35-36]. On constate, d'autre part, un petit décalage de la position du pic (002) vers les angles les plus élevées et qui se maintient avec l'augmentation de la concentration en atomes Al. Ce décalage de la position angulaire du pic (002) se traduit par la diminution des paramètres de maille a et c (Tab. IV.7) et en conséquence une contrainte de compression est constatée sur la maille élémentaire hexagonale de la structure cristalline du ZnO dopé. Ce comportement physique, observée déjà par plusieurs auteurs [14,37-38], a été attribué à l'effet de la taille ionique de Al^{3+} ($r_i = 0.54 \text{ \AA}$) lorsqu'il se substitue à Zn^{2+} ($r_i = 0.74 \text{ \AA}$) [14,39]. Dans cette dernière explication, on a supposé à l'avance que l'état d'oxydation des atomes Al incorporés dans la matrice ZnO est Al^{3+} ; cette supposition sera validée plus loin avec les mesures de spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS).

III.2.b. Analyse de la composition chimique et morphologie de la surface

Les analyses de la morphologie de la surface et de la composition chimique des couches minces de ZnO et ZnO dopé à 1% Al (AZO-1.00) ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL, modèle JSM-5800, équipé avec un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie: EDS (chap. III).

La figure IV.6 montre la présence des éléments chimiques zinc et oxygène dans les couches minces de ZnO non dopées (Fig. IV.6.a), et des éléments zinc, oxygène et aluminium (Fig. IV.6.b) dans les couches minces AZO-1, en accord avec les résultats obtenus suite à l'analyse des spectres de diffraction enregistrés.

Par ailleurs, la présence de l'élément Silicium observé dans la figure IV.6 est due au substrat de verre utilisé comme support de dépôt.

L'analyse quantitative des éléments chimiques, notamment l'aluminium, qui constituent les couches minces de AZO-1.00 est en accord avec le niveau de dopage souhaité (1%).

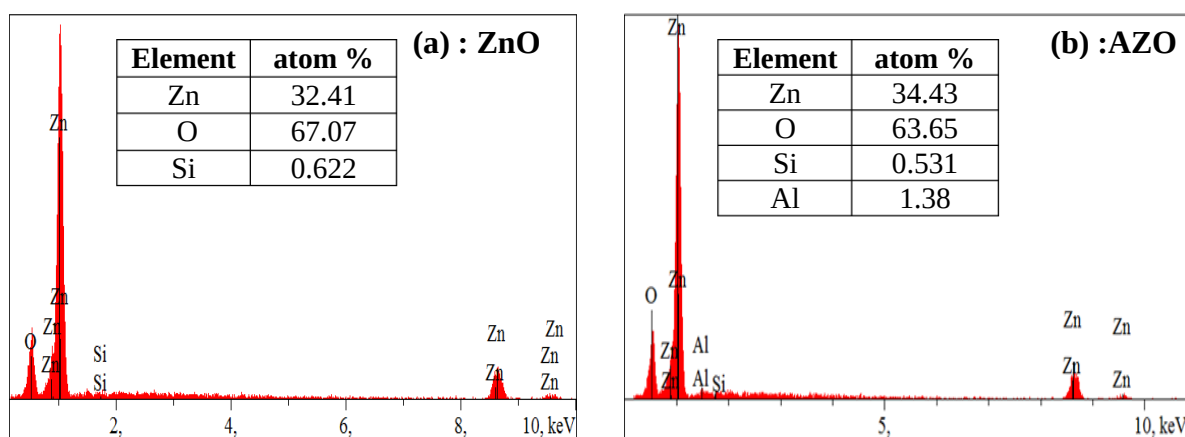


Fig. IV.6 : Spectres EDS des couches minces de ZnO (a) AZO-1.00 (b).

L'analyse morphologique de la surface des couches minces de ZnO non dopé et de ZnO dopé à 1% Al (AZO-1.00) a été réalisée en utilisant le modèle de microscope à balaye cité précédemment (MEB JEOL modèle JSM-5800).

Les deux images de la figure IV.9 montrent que la morphologie de la surface des films d'oxyde de zinc fabriqués a été fortement influencée par l'incorporation de l'élément dopant Al dans la matrice ZnO.

En effet, sans dopage les couches minces de ZnO déposées sont constituées de grains avec des formes parfaitement sphériques et de taille moyenne de l'ordre de 73 nm (Fig. IV.7.a).

Pour les couches minces dopées à 1% Al (AZO-1.00), la forme des grains qui les constituent est granulaire, dense et homogène avec une taille moyenne de l'ordre de 71 nm (Fig. IV.7.b).

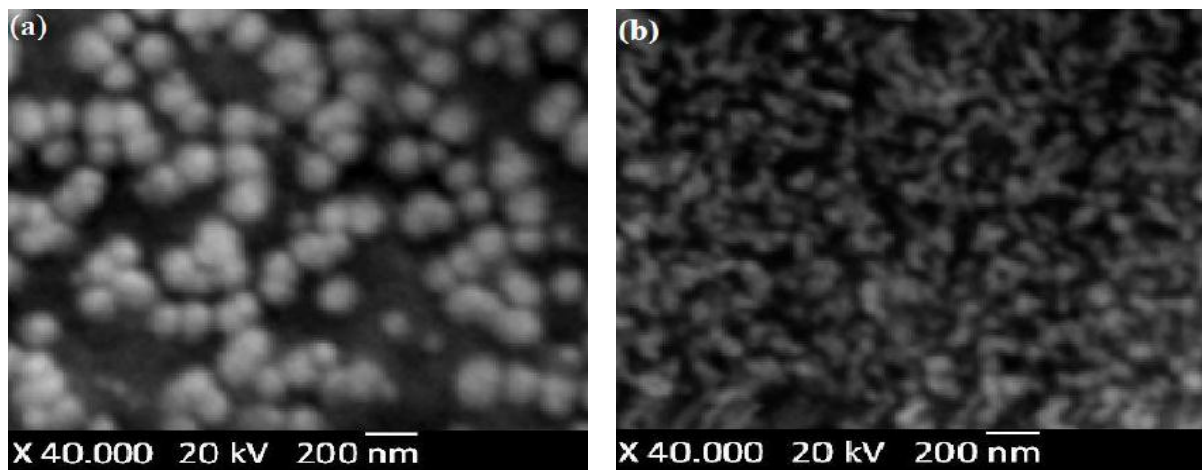


Fig. IV.7: Images MEB des échantillons **(a)** ZnO et **(b)** AZO-1.00.

III.2.c. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS)

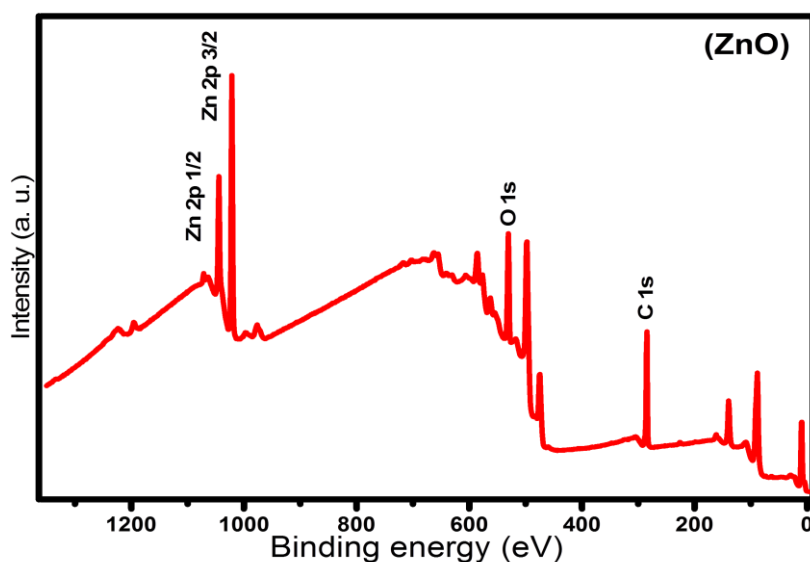


Fig.I V.7: Spectre de survol XPS d'une couche de ZnO obtenue à partir des nitrates de zinc.

La figure.IV.7 montre le spectre total XPS (spectre de survol XPS) d'une couche mince de ZnO fabriquée par spray pyrolysis en utilisant le précurseur nitrates de Zinc.

La présence des pics relatifs aux éléments chimiques zinc et oxygène est en accord avec les résultats de l'analyse EDS.

La figure IV.8 illustre les spectres en haute résolution des éléments chimiques zinc et oxygène qui composent ces couches minces de ZnO déposées à partir des nitrates de zinc. La

figure IV.8.a indique la présence de deux pics situés à 1021.09 eV et 1044.1 eV avec un écart énergétique (Δ) de 23.1 eV. Ces pics sont assignés à Zn 2p_{3/2} et Zn 2p_{1/2}, respectivement, de l'élément chimique zinc (Zn) avec l'oxydation Zn²⁺ [40-41]. Par ailleurs, la décomposition du spectre de la figure IV.8.b, révèle la présence de deux pics, le plus intense situé à 529.8 eV est attribué à la liaison chimique Zn-O de la structure wurtzite de ZnO, et le pic masqué qui se situe à 531.2 eV pourrait être associé à des lacunes d'oxygène dans les régions déficientes de la matrice ZnO [42] ou à un excès d'atomes d'oxygène adsorbées (chemisorbed oxygen impurities) [43].

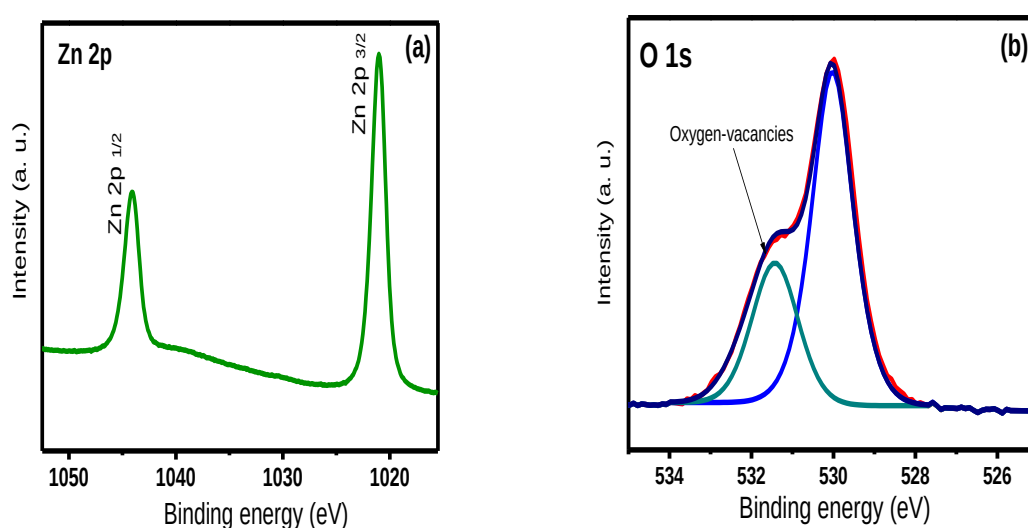


Fig. IV.8: Spectres XPS en haute résolution
relatifs aux éléments zinc et oxygène.

(a) : pic Zn 2p et **(b)** : pic O 1s.

III.3. Caractérisation optique

Les spectres de transmittance des couches minces de ZnO, AZO-0.5, AZO-1,00 et AZO-1,5, mesurés dans la gamme des longueurs d'onde 200-2500 nm, sont représentés sur la figure IV.10.

Les spectres de transmission optique, des films d'oxyde de zinc déposés sur des substrats en verre à la température de 350 ± 10 °C avec différentes concentrations du dopage en aluminium, indiquent une transparence dans la gamme visible (400–750 nm) de l'ordre de

70%. Il convient de noter ici que ces résultats sont en adéquation avec les exigences quant à l'utilisation de ces couches (AZO-x) comme fenêtres optiques pour les cellules photovoltaïques [44].

Par ailleurs, on note l'absence de franges d'interférence dans ces spectres de transmission qui peut être due aux rugosités des surfaces des couches obtenues [16-17].

On note au final, qu'il n'y a pas eu une augmentation significative de la transparence des couches minces de ZnO après dopage à l'aluminium (Al). En moyenne l'ordre de grandeur de la transmittance dans la gamme visible est aux alentours de 70%.

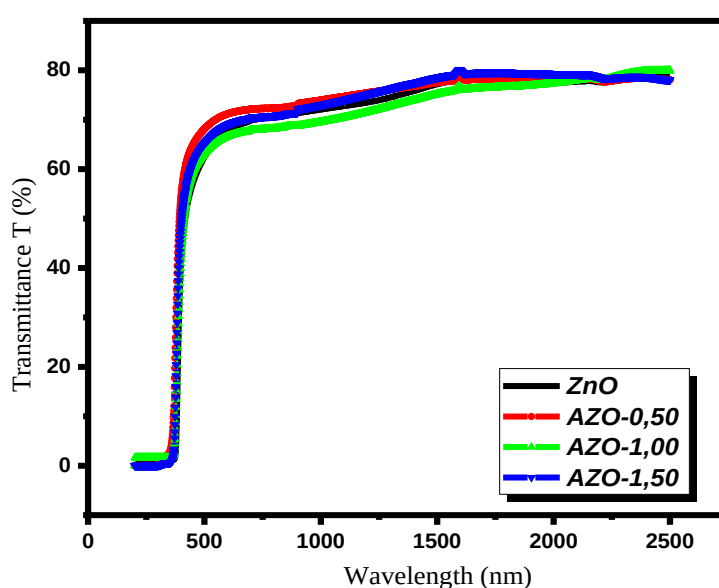


Fig. IV.10 : Spectres de transmittance optique des couches minces de ZnO et AZO-x.

III.3.a. Détermination du gap optique

À partir des spectres de transmittance on a calculé les gaps optiques en utilisant l'équation III.9 (Chap. III). La figure IV.11 montre les évolutions des courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour les échantillons ZnO, AZO-0.5, AZO1.00 et AZO.1.50. L'intersection de l'extrapolation de la région linéaire de chaque courbe sur l'axe des énergies donne les valeurs de gap relatives aux couches minces de ZnO et AZO-x (Tab. IV.8).

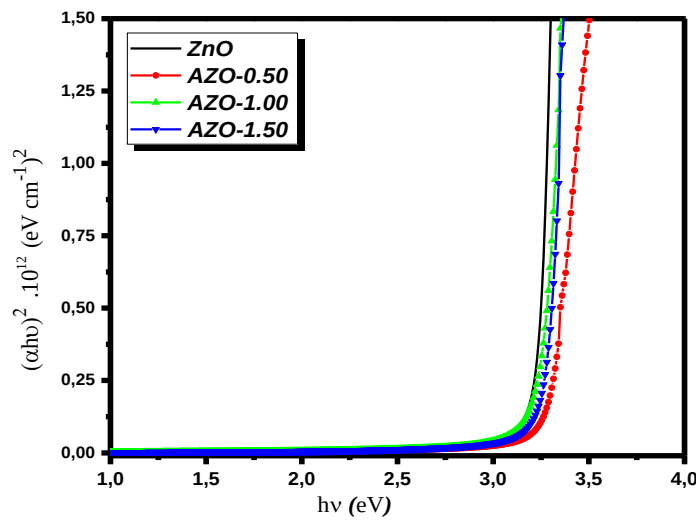


Fig. IV.11 : Courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces de ZnO et AZO-x.

On note d'après les valeurs des gaps obtenues (Tab. IV.8) un déplacement, avec l'augmentation du dopage Al, de la limite de l'absorption des couches minces de ZnO dopées vers les grandes énergies (de 3.23 à 3.26 eV). Ce décalage est en accord avec les résultats de la littérature [45] et qui pourrait s'expliquer par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge libres [45-46] (effet de charge).

III.3.b. Détermination de l'énergie d'urbach

Le désordre dans les couches minces semi-conductrices est caractérisé par ce qu'on appelle l'énergie d'Urbach qui caractérise le début d'absorption avant la limite du gap (appelé souvent absorption résiduel).

Les valeurs de cette énergie (E_u), pour les couches minces de ZnO et AZO-x, ont été calculées en utilisant l'équation III.29 donnée dans le chapitre III (Tab. IV.8). L'accroissement de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de la concentration en dopant aluminium dans les couches minces de ZnO peut être attribuée à la dégradation de la qualité structurale des couches après dopage. Ce résultat qui est en accord avec ceux de la littérature [47,50] qui situent la plage de variation de l'énergie d'Urbach dans la bande 0.092 à 0.131 meV, concorde avec les données des spectres XRD (Fig. IV.5).

Tab. IV.8 : Gap optique et énergie d'Urbach des couches minces de ZnO et AZO-x.

Couches minces	Bande interdite (Eg) (eV)	Energie d'Urbach (Eu) (meV)
ZnO	3.231	0.092
AZO-0.50	3.240	0.108
AZO-1.00	3.249	0.120
AZO-1.50	3.263	0.131

III.4. Propriétés électriques

Les paramètres électriques, des couches minces de ZnO et AZO-x, ont été mesurés à la température ambiante en utilisant le système de mesure à effet Hall ECOPIA HMS-5000 (Chap. III). Les valeurs obtenues de la conductivité et de la concentration des porteurs de charge libres ainsi que leur mobilité sont données dans le tableau IV.9.

Tab. IV.9 : Paramètres électriques des échantillons de ZnO et AZO-x.

Couches minces	Mobilité (cm ² /Vs)	Concentrations du porteurs (cm ⁻³)	conductivité (Ω.cm) ⁻¹
ZnO	4.30.10 ⁻⁰¹	-5.91.10 ⁺¹⁶	4.06.10 ⁻⁰³
AZO-0.50	4.04.10 ⁻⁰¹	-2.14.10 ⁺¹⁸	1.01.10 ⁻⁰¹
AZO-1.00	3.14.10 ⁻⁰¹	-2.54.10 ⁺¹⁸	1.27.10 ⁻⁰¹
AZO-1.50	4.78.10 ⁻⁰¹	-1.39.10 ⁺¹⁸	3.98.10 ⁻⁰²

Les valeurs négatives des concentrations de porteurs de charge montrent que les films déposés sont de type n. L'échantillon de ZnO non dopés est d'une faible conductivité qui est de l'ordre de 4.06.10⁻⁰³ (Ω.cm)⁻¹, en accord avec les résultats de la littérature [48].

D'autre part, on remarque que la conductivité électrique augmente rapidement avec le dopage en aluminium pour atteindre la valeur maximale : 1.27.10⁻⁰¹ (Ω.cm)⁻¹, pour les couches minces d'AZO-1.00 (Fig. IV.12). Cette amélioration de la conductivité électrique est due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge qui est de l'ordre de 2.54.10⁺¹⁸ cm⁻³. Tandis que la mobilité est restée dans le même ordre de grandeur. Cette

tendance constatée dans l'évolution des résultats, indiquant l'amélioration de la conductivité des couches mince de ZnO dopé avec l'aluminium, a été remarquée aussi par A. Crossay et *al.* [49].

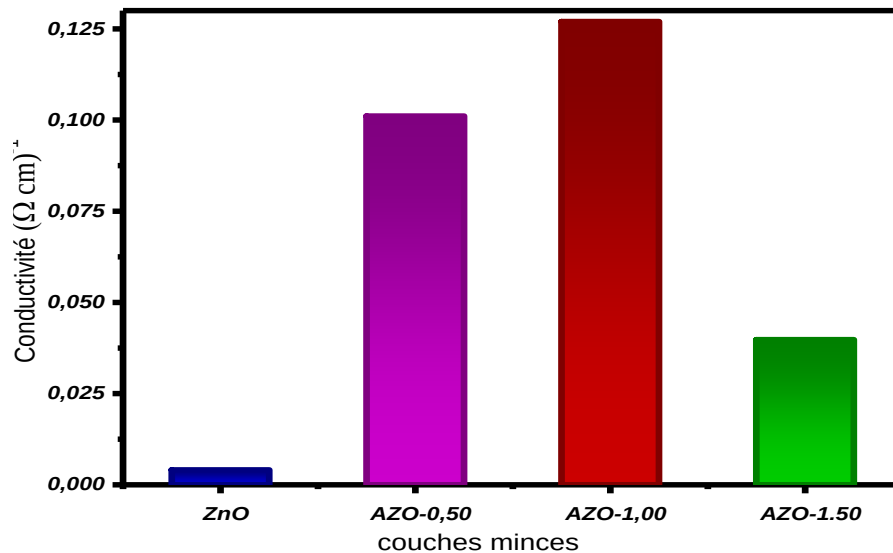


Fig. IV.12 : Evolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO et AZO-x.

IV. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées avec l'étain (Sn)

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'étude de l'effet du dopage avec l'étain (Sn) sur les propriétés optiques et électriques des couches minces ZnO obtenue à partir des nitrates de zinc.

Notre recherche bibliographique sur les travaux qui ont abordé ce type de dopage des couches minces de ZnO, montre que l'incorporation de l'élément Sn dans la matrice wurtzite de ZnO influence largement leurs paramètres optiques. Le tableau IV.10, ci-dessous, montre cet effet de dopage Sn sur les couches minces d'oxyde de zinc, notamment ceux obtenues par spray pyrolysis.

Dans cette partie et avec la technique spray pyrolysis, on va procéder de la même façon qui a été utilisée pour réaliser le dopage des films de ZnO avec l'Al ; à savoir mélanger les nitrates de zinc dissoute dans l'eau bidistillé avec le chlorure d'étain dissous aussi dans l'eau bidistillé à des proportions relatives aux dopages souhaités, puis pulvériser la solution mélangée sur les substrats en verre portés à la température de 350 ± 10 °C.

Tab. IV.10 : Résultats optiques de quelques travaux sur les films de ZnO dopé Sn.

Techniques de dépôt	Transmittance % (dans la gamme visible)		Réf
	Avant dopage	Après dopage	
Spray pyrolysis	73 %	93 %	[51]
Spray pyrolysis	59 %	78 %	[52]
sol-gel	81 %	90 %	[54]
hydrothermal	89 %	93 %	[55]

IV.1.a. Détails expérimentaux

Le mode opératoire consiste à dissoudre les précurseurs chimiques nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau bidistillé à la concentration 0.1M. Plusieurs synthèses ont été réalisées par pulvérisation des solutions ayant chacune un volume de 50 ml. Chaque volume de 50 ml de solution est obtenu en mélangeant un certain volume des nitrates de zinc dissoute avec un autre du chlorure d'étain dissous (solvant : l'eau bidistillée) avec les proportions indiquées dans le tableau IV.11 selon la contenance en pourcentage désirée en Sn dans les couches minces de ZnO.

Tab. IV.11 : Désignation des échantillons, compositions des solutions et conditions de dépôt.

Précurseurs	nitrates de zinc : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chlorure d'étain : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Compositions des solutions pulvérisées	ZnO : 100% Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ ZnO dope 1.00 % Sn : 99 % Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ + 1% Sn dissous (SnCl_2) ZnO dope 1.50% Sn : 98.5 % Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ + 1.5% Sn dissous (SnCl_2) ZnO dope 2.00 % Sn : 98 % Zn dissous $(\text{NO}_3)_2$ + 2% Sn dissous (SnCl_2)
Désignations	ZnO pur (non dopé) : ZnO ZnO dope 1% Sn : TZO-1.00 ZnO dope 1.5% Sn : TZO-1.50 ZnO dope 2% Sn : TZO-2.00
Substrat	Verre

Température	350±10 °C
Distance atomiseur-plaque chauffante	30 cm
Débit de la solution pulvérisée	2 ml /min
volume de la solution pulvérisée	50 ml

IV.1.b. Caractérisation structurale et morphologique

IV.1.b.1. Diffraction à rayons (DRX)

La figure IV.13 montre les spectres de diffraction à rayons X (XRD) des couches minces de ZnO non dopé et de ZnO dopé en Sn (TZO-x avec x=1.00, 1.50 et 2.00). Ces spectres révèlent la présence de pics indiquant la nature polycristalline des films obtenus. Tous les pics observés sur ces spectres correspondent à la structure wurtzite de ZnO selon la comparaison avec la carte JCPDS N° 36-1451 [4]. Aucun pic correspondant à une autre phase comme l'étain, l'oxyde d'étain ou un autre composé d'étain n'a été détecté dans ces spectres XRD; ceci montre la bonne incorporation des atomes Sn dans la matrice ZnO et par conséquent la réussite du dopage.

Les couches minces de TZO-1.5 et AZO-2.00 obtenues sont composées de cristallites ayant des orientations suivant plusieurs plans cristallographiques avec une orientation préférentielle suivant [002]. Par ailleurs, les films TZO-1.00 et ZnO obtenues sont fortement orientés suivant [002] de l'axe c perpendulaire au substrat. Ce résultat indique que l'incorporation de l'atome Sn dans la matrice ZnO ne modifie pas la croissance préférentielle.

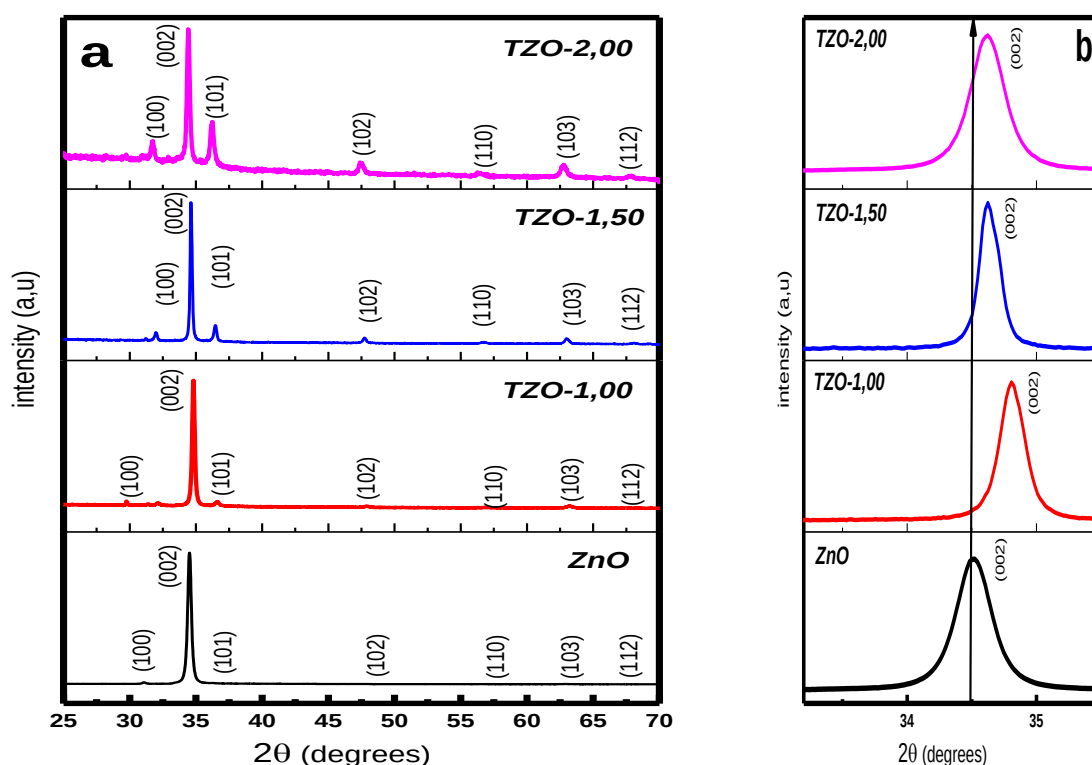


Fig. IV.13: (a) Spectres XRD des couches minces de ZnO et TZO-x. **(b)** spectres du pic relatif au plan [002] agrandis.

Les paramètres de maille a et c calculés selon la loi de Bragg à partir des pics les plus importants, les tailles des cristallites estimées avec la formule de Scherrer ainsi que les contraintes de déformation et la densité des dislocations évaluées (Eqs. III.3-6 voir Chap. III) pour les différentes compositions des couches dopées sont récapitulés dans le tableau IV.12.

Tab. IV.12 : Paramètres structuraux des couches minces de ZnO et AZO-x déposées.

Couches minces	$2\theta^0$ (002)	FWHM $\cdot 10^{-3}$ (°)	Taille cristalline (nm)	a (Å)	c (Å)	(ϵ) déformation (10^{-4})	(δ) densité des dislocations (10^{-4} Line/nm ²)
ZnO	34.521	5.093	28.508	3.241	5.192	12.157	12.300
TZO-1.00	34.781	5.508	25.631	3.240	5.188	13.221	14.221
TZO-1.50	34.624	5.610	23.756	3.239	5.184	13.983	14.920
TZO-2.00	34.599	5.918	21.256	3.240	5.187	14.204	15.310

L'examen des résultats reportés sur le tableau IV.12, indique que le degré d'orientation préférentielle diminue progressivement avec l'augmentation du dopage. En effet, avec le dopage, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) augmente avec l'augmentation de la contenance en atomes Sn. Par ailleurs, on remarque que les tailles des cristallites orientées suivant le plan cristallographique [002] diminuent avec le dopage. Ces évolutions indiquent que le dopage en Sn détériore la cristallinité des couches minces de ZnO, ce qui a été déjà reporté dans le travail de M.Vasanthi et *al.* [55].

D'autre part, le petit décalage du pic (002) dans sa position angulaire indique une certaine contrainte résiduelle à l'intérieur des films dopés Sn. Jeong et *al.* [56] ont observé un décalage similaire vers les grandes valeurs de 2θ dans la position du pic (002) avec l'augmentation du dopage Sn qu'ils l'ont attribué à la contrainte résiduelle dans les couches minces de ZnO causée par la différence dans la taille ionique entre le Zn^{2+} (0.74 Å) et le Sn^{+4} (0.69 Å). Ceci est confirmé par les valeurs des paramètres de réseau calculés a et c , qui ont entraîné une diminution du volume de la maille élémentaire (Tab IV.12). Des comportements similaires ont été déjà observés dans plusieurs travaux [57-58].

IV.1.b.2. Analyse de la composition chimique

La composition chimique des couches minces de ZnO dopées 1% Sn (TZO-1.00) et dopées 2% Sn (TZO-2.00), déposées sur des substrats en verre par spray pyrolysis a été faite par l'analyse EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Jeol, modèle JSM-5800, équipé avec un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie (chap. III).

La figure.IV.14 montre la présence des pics relatifs aux éléments chimiques zinc, d'oxygène et étain. Aucun autre pic, relatif à un autre élément chimique, n'a été observé. Par ailleurs, la présence de silicium sur tous les échantillons est attribuée au substrat en verre.

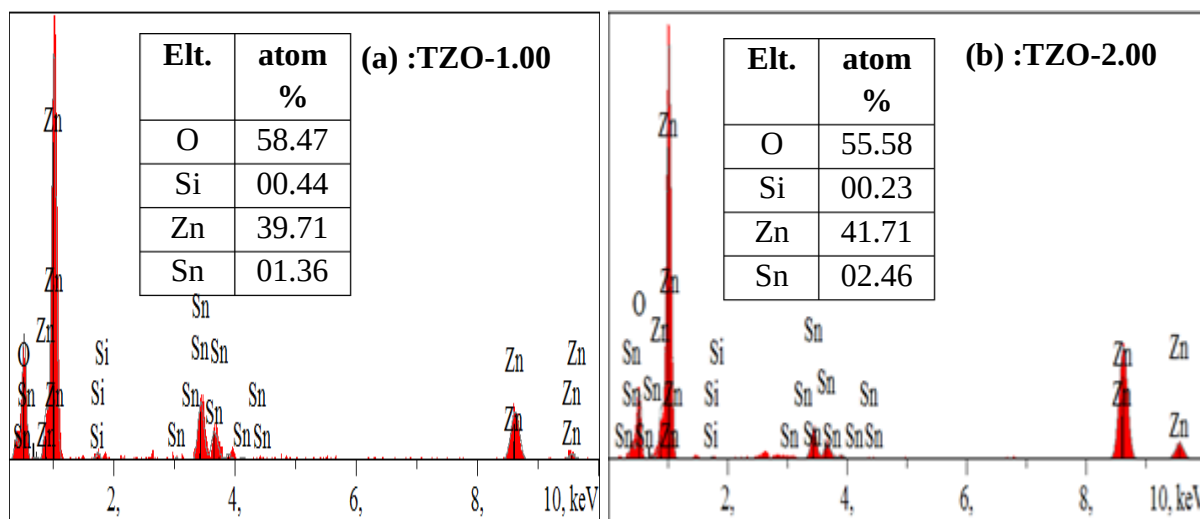


Fig. IV.14: Spectres EDS des couches minces de :**(a)** AZO-1.00, **(b)** AZO-2.00.

L'analyse quantitative des éléments chimiques qui composent les couches minces de TZO-1.00 et TZO-2.00, notamment l'étain, donne une valeur en pourcentage, de cet élément, en accord avec les niveaux de dopage souhaités (1% et 2%).

IV.1.c. Caractérisation optique

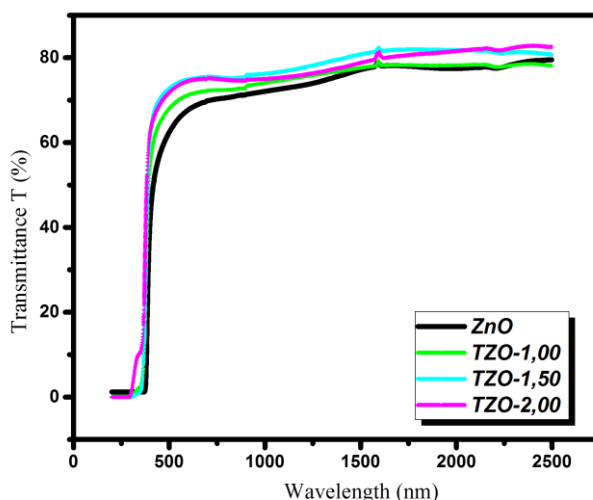
Les spectres de transmittance pour les couches minces de ZnO, TZO-1.00, AZO-1,50 et AZO-2.00, enregistrés dans la gamme des longueurs d'onde 200-2500 nm, sont représentés sur la figure IV.15.

La figure IV.15 montre que les couches minces de ZnO dopées avec l'étain (Sn) ont une transparence plus élevée dans la gamme visible que les couches minces de ZnO non dopées. Effet, la transmittance moyenne dans cette gamme est d'environ 65% pour les échantillons de ZnO non dopés, et atteint une valeur de l'ordre de 75% pour les échantillons TZO-1.50. La transparence optique est clairement augmentée avec le dopage.

Cette amélioration de la transparence optique peut être expliquée par la réduction de la rugosité de la surface des échantillons. En effet, Lee et *al.* [59] ont indiqué que la transmittance plus faible dans les films ZnO peut être due à l'augmentation de la diffusion optique causée par la morphologie de la surface rugueuse.

Dans cette étude, les films minces de ZnO dopés à 1.5% Sn ont une transparence moyenne de 75%, qui est la meilleure par rapport aux autres valeurs des transmittances relatives aux échantillons dopés à 1% Sn et 2% Sn. Ce résultat indique, qu'en dopant les couches minces de ZnO avec 1.5% Sn on augmente d'environ 10% la transmittance de celles-ci.

Fig. IV.15 : Spectres des transmittances optiques des couches minces de ZnO et TZO-x.

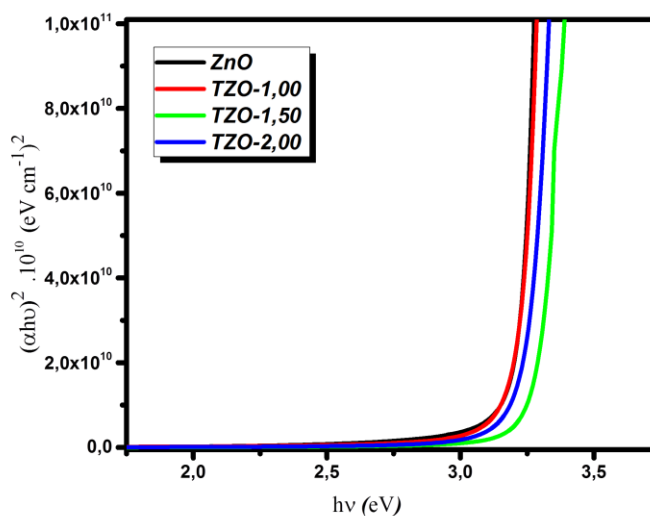


IV.1.c.1. Gap optique

L'énergie de la bande interdite des films de TZO-x a été calculée en utilisant la méthode de Tauc (Fig. IV.16). Une augmentation du gap optique a été constatée (Tab. IV.15) avec l'augmentation de dopage en étain dans les couches minces d'oxyde de zinc. En effet, la valeur du gap optique est passée de 3.23 eV pour les films de ZnO non dopés à 3,29 eV pour les films de ZnO dopés à 2% Sn.

Cette augmentation de la bande interdite peut être expliquée par l'effet de Burstein-Moss [60]. En effet, le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés qui poussent le niveau de Fermi à se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Cet effet induit une augmentation de la largeur de bande interdite [60-61].

Fig. IV.16 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films de ZnO et TZO-x.



IV.1.c.2. Détermination de l'énergie d'urbach

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) qui mesure le désordre dans les couches minces de ZnO et TZO-x, ont été calculées en utilisant l'équation III.29 donnée dans le chapitre III (Tab. IV.15). L'accroissement de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de la concentration en dopant Sn dans les couches minces de ZnO peut être attribué à la dégradation de la qualité structurale des couches après dopage qui est la conséquence de l'accroissement des défauts structuraux en accord avec les données d'analyse des spectres XRD qui ont révélé une dégradation de la cristallinité des films.

Tab. IV.15: Gap optique et énergie d'Urbach des couches minces de ZnO et TZO-x.

Couches minces	bande interdite (E_g) (eV)	Energie d'Urbach (E_u) (eV)
ZnO	3.231	0.092
TZO-1.00	3.248	0.121
TZO-1.50	3.257	0.134
TZO-2.00	3.291	0.144

IV.1.d. Propriétés électriques

Les paramètres électriques des couches minces de ZnO et TZO-x ont été mesurés à la température ambiante en utilisant le système de mesure à effet Hall ECOPIA HMS-5000 (Chap. III). Le tableau IV.16 récapitule les valeurs mesurées de la conductivité, la concentration des porteurs de charge et leur mobilité.

Tab. IV.16 : Paramètres électriques des échantillons de ZnO et TZO-x.

Couches minces	Mobilité (cm^2/Vs)	Concentrations des porteurs (cm^{-3})	conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
ZnO	$4.30 \cdot 10^{-01}$	$-5.91 \cdot 10^{+16}$	$4.06 \cdot 10^{-03}$
TZO-1.00	$0.32 \cdot 10^{-01}$	$-09.7 \cdot 10^{+16}$	$5.19 \cdot 10^{-03}$
TZO-1.50	$0.35 \cdot 10^{-01}$	$-1.36 \cdot 10^{+16}$	$6.08 \cdot 10^{-03}$
TZO-2.00	$0.43 \cdot 10^{-01}$	$-0.35 \cdot 10^{+16}$	$3.88 \cdot 10^{-03}$

On note, d'après ce tableau, que l'ordre de grandeur est pratiquement le même pour toutes les valeurs relatives aux conductivités des couches minces de ZnO et TZO-x. Ce résultat signifie que le dopage des couches minces de ZnO avec l'étain n'a pas d'impact sur les propriétés électrique de celles-ci.

Ce résultat est conforme avec ce qui a été rapporté dans la publication de Chien-Yie Tsay et *al.* [17] dans laquelle les auteurs ont constaté un léger changement de la résistivité à faible niveau de dopage Sn (1-2%), et une diminution de la concentration de porteurs de charge due aux pièges aux joints de grains à un niveau élevé de dopage Sn (> 2%).

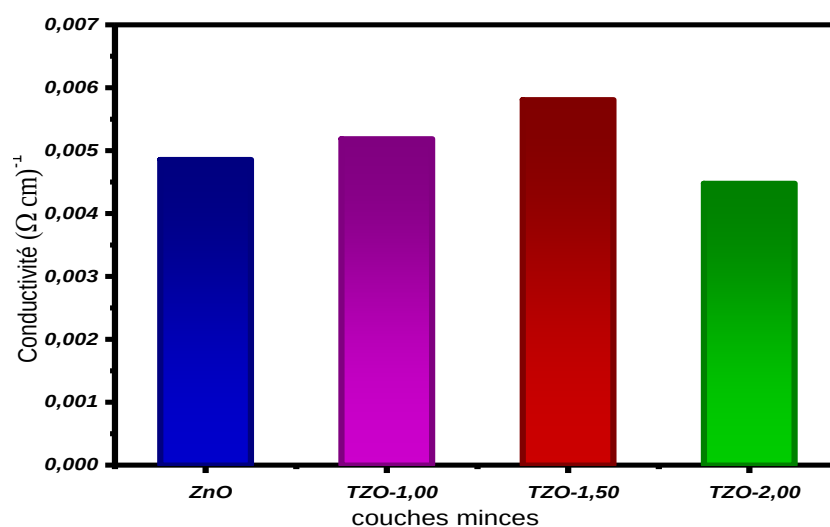


Fig. IV.19: Evolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO et TZO-x.

V. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO co-dopées avec l'aluminium (Al) et l'étain (Sn)

On vient de voir précédemment que le dopage en étain (Sn) permet d'améliorer la transparence optique des couches minces de ZnO fabriquées, par spray pyrolysis, à partir des nitrates de zinc, mais il n'a aucun impact significatif sur leurs propriétés électriques. Par contre le dopage avec l'aluminium (Al) permet d'augmenter sensiblement leur conductivité sans avoir un effet réellement important sur leur transparence optique.

Dans cette partie, on va voir l'effet combiné des deux dopants Al et Sn (co-dopage en aluminium et en étain) sur les propriétés électriques et optiques des couches minces de ZnO obtenues à partir des nitrates de zinc.

V.1. Détails expérimentaux

Les couches minces de ZnO non dopées, dopées Al et co-dopées Al-Sn ont été déposées par la technique spray pyrolysis sur des substrats en verre de dimensions 75×25 mm².

Les substrats en verre ont été nettoyés avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'acétone, lavés avec de l'eau bidistillée et séchés. Les solutions pulvérisées ont été obtenues en dissolvant les nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), les nitrates d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et du chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dans de l'eau bidistillée à une concentration de 0,1 M. Les solutions préparées de nitrates de zinc, de nitrates d'aluminium et du chlorure d'étain ont été mélangées de manière appropriée pour obtenir les solutions pulvérisées souhaitées de ZnO non dopé, dopé Al et co-dopé Al-Sn. Le tableau IV.21 résume les compositions des solutions pulvérisées utilisées pendant le dépôt des échantillons. Les désignations données dans le tableau IV.21 seront utilisés dans la partie discussion.

Tab. IV.21 : Désignations des échantillons et compositions chimiques des solutions.

Désignations	Échantillons	Compositions des solution pulvérisées
ZnO	ZnO	100 % de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissoute
ZnO dopé Al	AZO	99.0 % de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissoute+ 1% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dissoute
ZnO co-dopé Al-Sn	ATZO-0.25	98.75% de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissoute+ 1% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dissoute + 0.25% de SnCl_2 dissous
ZnO co-dopé Al-Sn	ATZO-0.50	98,5% de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissoute + 1% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dissoute + 0.50 % dissous SnCl_2
ZnO co-dopé Al-Sn	ATZO-0.75	98.25% de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissoute + 1% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dissoute + 0.75% de SnCl_2 dissous
ZnO co-dopé Al-Sn	ATZO-1.00	98.00% de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissoute +1% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dissoute + 1.00 % de SnCl_2 dissous

Dans le processus de préparation des échantillons, les conditions suivantes ont été prises en compte: température du substrat 350 ± 10 ° C, débit de solution : 2 ml/min et la distance de la buse de pulvérisation-plaque chauffante: 30 cm. Un volume de solution mixte de 50 ml a été utilisé pour chaque composition d'échantillon. Afin d'éviter un refroidissement excessif des substrats en verre résultant d'une pulvérisation continue, des intervalles de temps de deux minutes ont été pris entre les périodes de pulvérisation. On note également que les solutions préparées ont été immédiatement pulvérisées pour éviter tout éventuel changement chimique avec le temps.

V.2. Caractérisation structurale et morphologique

V.2.1. Diffraction à rayons (DRX)

Les caractéristiques structurales des couches minces non dopées ZnO, dopées Al (AZO) et co-dopées Al et Sn ZnO (ATZO) ont été analysées par des mesures XRD. La Figure IV.29.a montre les spectres de diffraction à rayons X des films ZnO non dopés, dopé Al et co-dopé Al-Sn obtenus. Pour les échantillons co-dopés, la concentration en Al est maintenue à 1% et la concentration en Sn varie de 0 à 1% selon la procédure expérimentale mentionnée précédemment. La valeur du dopage à 1% Al des couches minces de ZnO a été établie sur la base de nos études qui ont été déjà effectué dans les parties précédentes et aussi sur la base d'autres travaux publiés [14,37] dans le but d'améliorer les propriétés du ZnO. Les résultats rapportés dans la littérature [37] suggèrent que la limite de dopage Al du ZnO est de 2% dans le cas de la technique spray pyrolysis.

Les spectres XRD des couches minces de ZnO non dopées sont caractérisés par un pic à 34.521° , le plus intense qui indique une forte orientation préférentielle le long du plan cristallographique [002]. Ce résultat obtenu par spray pyrolysis avec les nitrates de zinc a été déjà obtenu par la même technique [62], et aussi en utilisant du chlorure de zinc et des acétates de zinc [63-66].

Après le dopage, plusieurs pics sont apparus dans les spectres XRD (Fig. IV.29.a) des couches de ZnO dopées obtenues. Toutes les positions des pics observées sont en accord avec la carte de de ZnO standard, JCPDS N ° 36-1451.

L'examen des spectres n'a révélé aucun pic de diffraction attribué à Al ou Sn ni à leurs oxydes, suggérant que les films obtenus ne montrent aucune ségrégation ou formation de

phases secondaires ou de phases coexistantes, tout en confirmant le succès du dopage des films minces de ZnO.

Comme il est montré sur la figure IV.2.b, à 1% de dopage en Al, les couches de ZnO ont maintenu une orientation préférentielle sur le plan cristallographique [002] avec une légère perte de cristallinité. Par ailleurs, un décalage de la position du pic (002) vers les grandes valeurs de 2θ est constaté. Ce comportement reste le même tant que le niveau de dopage en Al est inférieur à 1% comme il a été indiqué par A. Nakrella et *al.* [14]. En effet, il a été démontré qu'en dessous de la quantité de 1% d'Al ajoutée, les atomes d'Al se mettent dans les sites de substitution d'atomes Zn [14].

D'autre part, on observe une augmentation des pics (100) et (101) sur les spectres XRD qui montre le début de l'orientation aléatoire. Cette orientation aléatoire des couches AZO a été accentuée par l'incorporation de Sn en plus d'Al (échantillons ATZO-0,25, ATZO-0,5, ATZO-0,75 et ATZO-1), ce qui a été remarqué par l'augmentation progressive des pics (100) et (101), et la diminution de celui de (002).

Afin d'explorer cette tendance d'évolution dans les spectres XRD à cause des atomes étrangers incorporés, les tailles des grains, les paramètres de réseau, les déformations et la densité des dislocations ont été évaluées en utilisant les équations III.5 et III-6 (Chap. III).

Tous les paramètres structuraux, largeur à mi-hauteur (FWHM), les tailles des cristallites, les constantes de réseau (a et c), les déformations et la densité de dislocation sont résumés dans le tableau IV.22. Selon la figure IV.2.a, la dégradation de la cristallinité est attribuée à l'introduction des dopants. La taille des cristallites diminue après dopage (Fig. IV.30), ce qui a été déjà observé par plusieurs auteurs [67-68].

On note dans les spectres XRD (Fig. IV.29.b) un petit décalage de la position du pic (002) vers les angles 2θ élevées pour le cas du dopage à 1% Al, ce qui implique une diminution des paramètres de maille (Tab. IV.22) et en conséquence une contrainte de compression.

Des décalages similaires en accord avec nos résultats ont été observés par plusieurs auteurs [14,37-38], pour les couches minces de ZnO dopées avec l'Al, et prédits par l'étude de premier principe réalisée par M. Wu et *al.* [64]. Dans ce dernier travail, les auteurs ont expliqué ce comportement par les effets de la taille des atomes dopants Al qui se mettent dans les sites de substitution puisque le rayon ionique de Al^{3+} (0.54 Å) est plus petit que celui de Zn^{2+} (0.74 Å) [14,39].

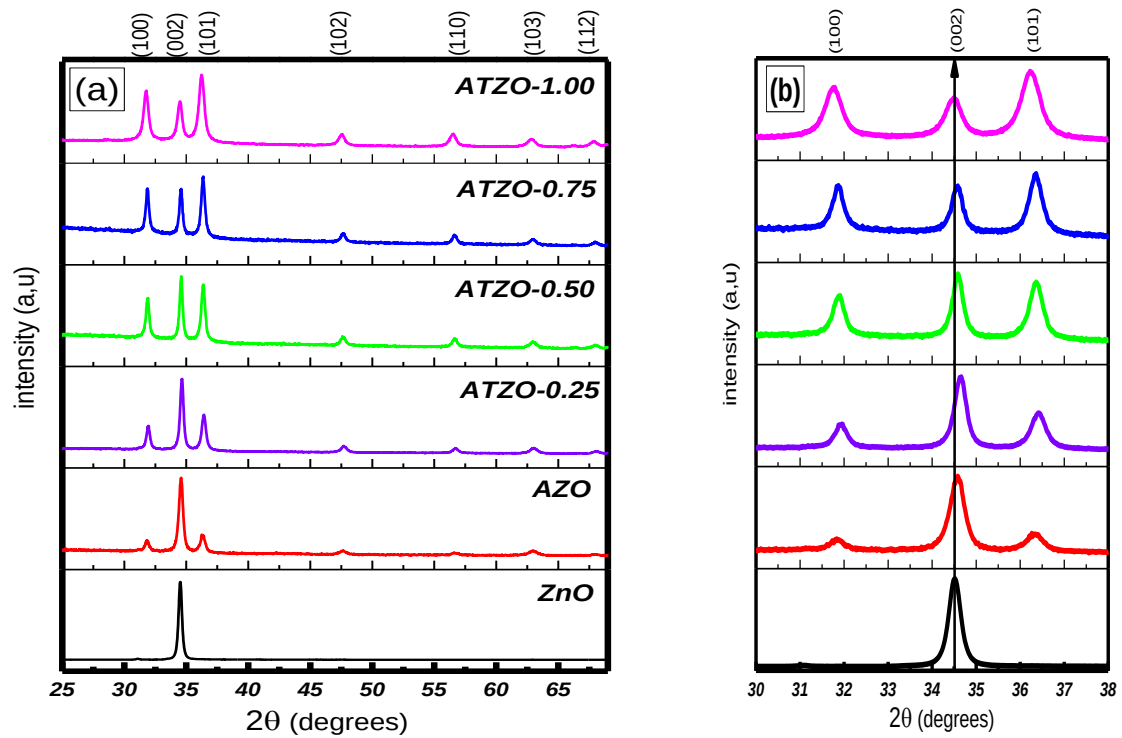
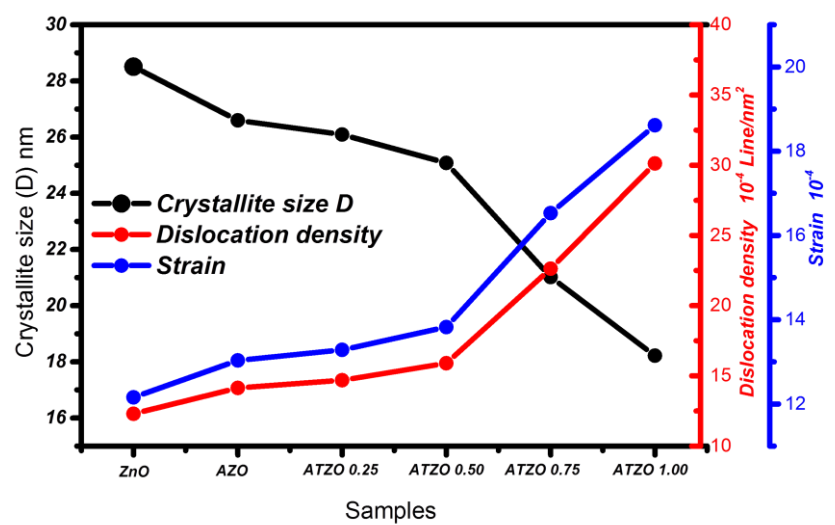


Fig. IV.29 : (a) Spectres XRD des couches minces de ZnO, AZO et ATZO, (b) spectres XRD en résolution agrandie.

Fig.IV.30 : Évolution de la taille des grains, de la déformation et de la densité des dislocations dans les échantillons de ZnO, AZO et ATZO.



En outre, on remarque que ce décalage de la position du pic (002) se maintient vers les angles 2θ élevées pour le codopage Al-Sn avec les pourcentages 1% et 0,25% pour Al et Sn, respectivement. Ce comportement est prévu si on tient compte des effets de la taille des atomes dopants (Al et Sn) qui se mettent dans les sites de substitution car les rayons ioniques de Sn^{4+} (0.69 Å) et d' Al^{3+} sont plus petits que celui de Zn^{2+} [14,39] (les états d'oxydation des éléments Al, Sn et Zn seront traités plus loin dans l'analyse (XPS)).

Tab. IV. 22 : Paramètres structuraux de ZnO non dopé, dopé Al et co-dopé Al-Sn.

Couches minces	$2\theta^0$ (002)	FWHM $\cdot 10^{-3}$ (Degree)	Taille cristalline (nm)	a (Å)	c (Å)	(ϵ) déformation (10^{-4})	(δ) densité des dislocations (10^{-4} Line/nm ²)
ZnO	34.521	5.093	28.508	3.241	5.192	12.157	12.300
AZO	34.574	5.460	26.595	3.240	5.184	13.033	14.138
ATZO-0.25	34.620	5.564	26.094	3.238	5.181	13.283	14.686
ATZO-0.50	34.583	5.791	25.080	3.239	5.183	13.824	15.898
ATZO-0.75	34.569	6.925	21.020	3.242	5.184	16.530	22.632
ATZO-1.00	34.530	7.797	18.218	3.243	5.190	18.614	30.129

Cependant, à partir du pourcentage 0.5% Sn pour les couches minces de ZnO codopées Al-Sn (1% Al), les spectres XRD (Fig. IV.29.b) montrent un décalage du pic (002) vers les angles 2θ plus petites, ce qui implique une augmentation des paramètres de maille (Tab. IV.22), induisant une expansion du volume de celle-ci. Dans cette situation, le changement de contrainte de la compression à la traction ne peut être attribué aux effets de la taille des atomes dopants. Un mécanisme alternatif contribue à ce comportement qui est en bon accord avec les résultats des travaux de X. Qu et *al.* [28] obtenus en faisant le calcul de premier principe. Une telle expansion du volume a été prédite par ces auteurs pour le cas d'une matrice ZnO fortement dopée Al-Sn qui correspond à notre cas de figure de codopage avec la concentration en Al de 1% et en Sn de 0,5% et plus. Cependant, l'explication de ces auteurs n'a été pas claire quant au mécanisme physique responsable. D'un autre côté, J. Zhao et *al.* [65], dans leur article, ont déclaré que le mécanisme physique responsable de l'expansion du volume dans la matrice ZnO réside dans les interactions répulsives entre les

électrons produits par Al^{3+} et Sn^{4+} lorsqu'ils remplacent Zn^{2+} . En d'autre terme, ils ont justifié leurs résultats de simulation obtenus par les effets de charges libres. L'explication donnée par J. Zhao et *al.* semble être la plus appropriée et en accord avec ce qui a déjà été mentionné dans la littérature. En effet, lorsque de fortes concentrations d'impuretés donneuses sont incorporées dans un matériau semi-conducteur, l'augmentation observée des paramètres de réseau est attribuée à deux facteurs : la taille des impuretés et les effets de charge des porteurs libres. Ce dernier se traduit par une déformation du potentiel due au placement des porteurs libres dans la bande de conduction ou la bande de valence [70-74]. Dans notre cas, il semble qu'à une concentration de $\text{Sn} \leq 0,25\%$, associée à 1% d'Al, les effets de charge étaient faibles pour être considérés comme le facteur déterminant dans le changement des paramètres du réseau. À une concentration $\text{Sn} \geq 0.5\%$, associée à 1% d'Al, les effets de charge commencent à être le facteur dominant dans le changement des paramètres du réseau.

Par ailleurs, comme le montre clairement la figure IV.30, la densité des dislocations devient importante avec l'augmentation de la concentration en atomes Sn, probablement à cause du positionnement de l'excès en atomes Sn dans les sites interstitiels et les joints des grains [75-77].

V.2.2. Analyse de la composition chimique

La composition chimique des échantillons ZnO et ATZO a été faite par l'analyse EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Jeol, modèle JSM-5800, équipé avec un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie (chap. III).

Comme prévu, les spectres EDS montrent la présence de pics attribués aux éléments zinc et oxygène pour les échantillons de ZnO (Fig. IV.32.a). Le spectre de la figure IV. 31.b relative aux échantillons AZO révèle la présence de zinc, d'oxygène et d'aluminium. D'autre part, les spectres des figures IV.31.c à IV.31.f correspondants aux échantillons ATZO-0.25, ATZO-0.50, ATZO-0.75 et ATZO-1.00 montrent la présence de zinc, d'oxygène, d'aluminium et d'étain. La présence du silicium sur tous les spectres est attribuée aux substrats en verre. L'examen des spectres EDS obtenues confirment la précédente analyse des spectres XRD.

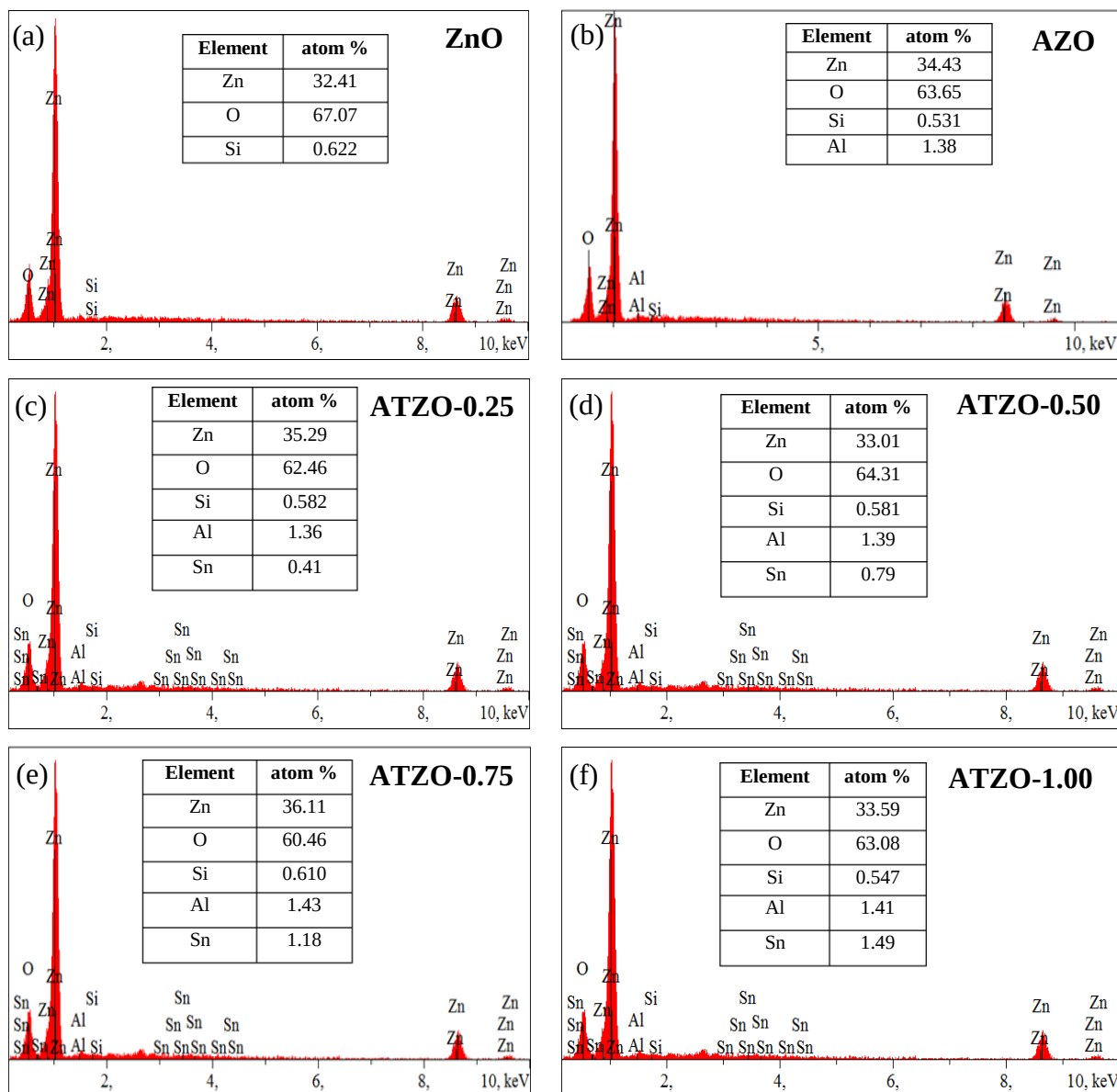


Fig. IV.31 : Spectres EDS des échantillons **(a)** ZnO, **(b)** AZO, **(c)** ATZO-0.25, **(d)** ATZO-0.50, **(e)** ATZO-0.75 et **(f)** ATZO-1.00.

V.2.3. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS)

Des mesures par spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS) ont été effectuées pour étudier les états chimiques des éléments qui composent les couches minces ATZO. La figure.IV.32.a représente le spectre de survol XPS relatif à l'échantillon ATZO-1.00 et révèle la présence des éléments Zn, O, Al et Sn. Les spectres en haute résolution Zn 2p, O 1s, Al 2P et Sn 3d sont représentés sur les figures IV. 32 (b-e).

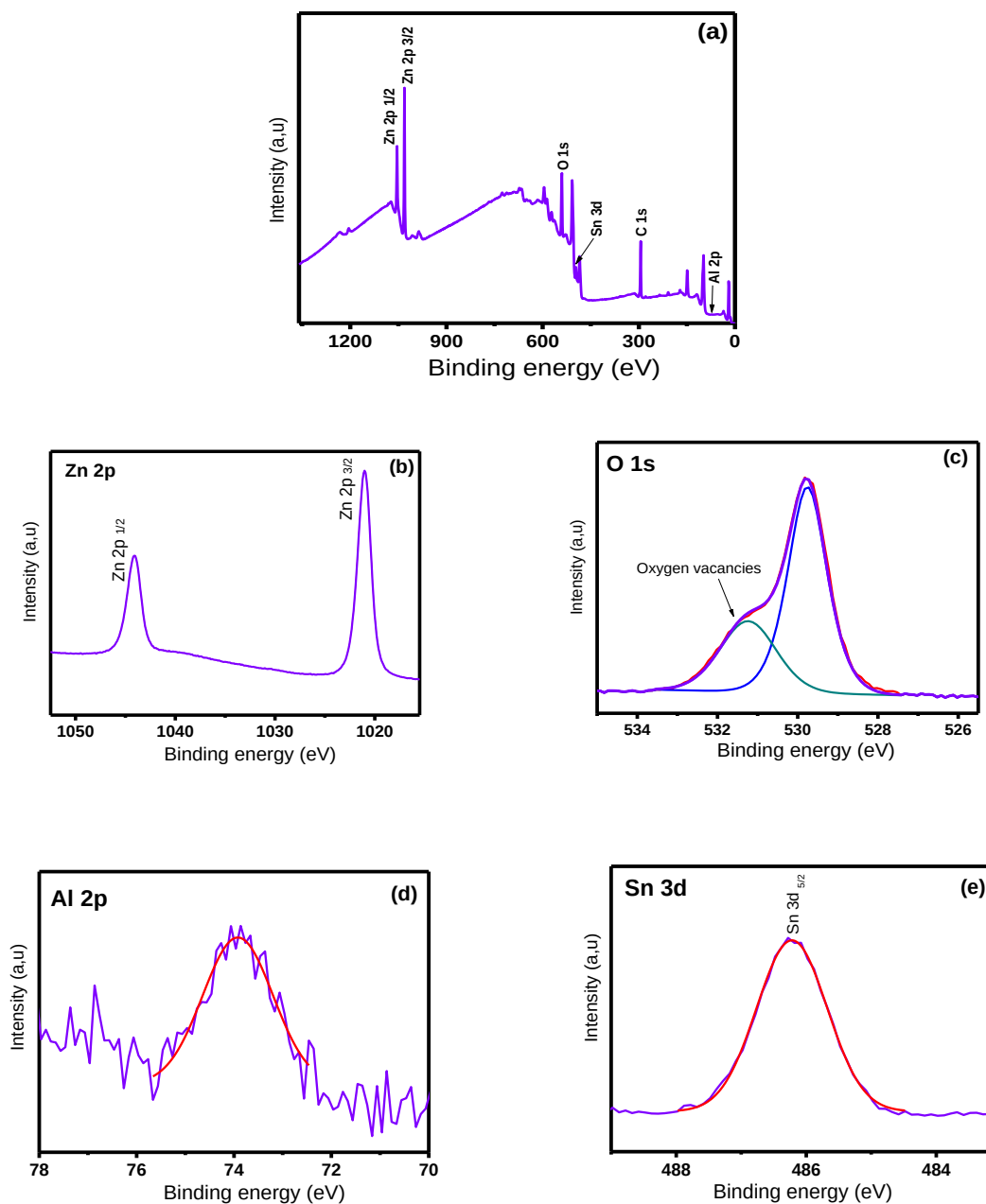


Fig. IV.32 : (a) spectre de survol XPS de l'échantillon ATZO-1.00, (b) Pics XPS de Zn 2p, (c) Pic XPS de O 1s, (d) pic XPS d'Al 2p et (e) pic XPS de Sn 3d.

D'après la figure IV.32.b, le spectre Zn 2p montre deux pics situés à 1021.1 et 1044.2 eV, avec un écart d'énergie (Δ) de 23.1 eV et sont attribués respectivement aux Zn 2p_{3/2} et Zn 2p_{1/2} de Zn²⁺ dans le ZnO [40-41]. Sur la figure IV.32.c, le spectre O 1 peut être décomposé en deux pics, le plus intense est situé à 529.9 eV et attribué à la liaison Zn-O dans la structure wurtzite ZnO. Le pic masqué situé à 531.2 eV peut être associé à des lacunes d'oxygène dans les régions déficientes de la matrice de ZnO [42] ou à des impuretés d'oxygène chimisorbées [43]. La figure IV.32.d montre le pic d'Al 2p observé à 73.85 eV ; ce pic est attribué à des

états chimiques Al^{3+} [76-79] comme dans le composé Al_2O_3 . La figure IV.32.e montre le spectre XPS de Sn 3d. L'énergie de liaison du pic Sn $3d_{5/2}$ situé à 486.2 eV indique l'état chimique Sn^{4+} qui est en bon accord avec les résultats reportés dans la littérature [80-82].

V.2.4. Analyse morphologique

L'analyse morphologique des couches minces ZnO, ZnO dopé Al et co-dopées Sn Al-Sn a été réalisée par microscope électronique à balayage (Jeol, modèle JSM-5800). Les images MEB de la figure IV.33 montrent que les morphologies des films obtenues dépendent fortement de la concentration du dopage. En effet, les échantillons de ZnO et ATZO-0,25 (Fig. IV.33.a et c) sont composés de grains sphériques qui sont uniformément répartis sur la surface des films. Les valeurs moyennes des tailles de ces grains sont de l'ordre de 73 nm et 58 nm pour les échantillons de ZnO et ATZO-0.25, respectivement. D'autre part, les morphologies des échantillons AZO, ATZO-0.50, ATZO-0.75 et ATZO-1.00 (Fig. IV.33.b, d, e et f) indiquent un caractère granulaire, dense et homogène. Les valeurs moyennes de leurs tailles sont de l'ordre de 71 nm, 59 nm, 51 nm et 43 nm, respectivement.

V.3. Caractérisation optique

Les spectres de transmittance ont été mesurés dans la gamme des longueurs d'onde 200–2500 nm, et sont représentés sur la figure IV.34. Les épaisseurs des couches déposées ont été estimées en ajustant les données des transmittances (Fig. IV.35) par l'utilisation de la technique spPS [83] (Chap. III).

Les valeurs obtenues sont 291, 220, 240, 306, 303 et 300 nm pour les couches ZnO, AZO, ATZO-0.25, ATZO-0.50, ATZO-0.75 et ATZO-1.00, respectivement. Comme le montre la figure IV.34, les couches minces déposées ZnO, AZO et ATZO sont hautement transparents dans le domaine visible. La transmittance moyenne est d'environ 65% pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées Al et augmente avec la teneur en Sn pour atteindre une valeur supérieure à 81% pour les couches minces de ZnO co-dopées Al-Sn. La transparence optique des couches minces de ZnO obtenues a clairement augmenté avec le co-dopage, ce qui signifie que les atomes dopants sont bien incorporés dans la structure du réseau. La figure IV.36 montre la topographie de surface et la rugosité des couches déposées du ZnO, AZO et ATZO.

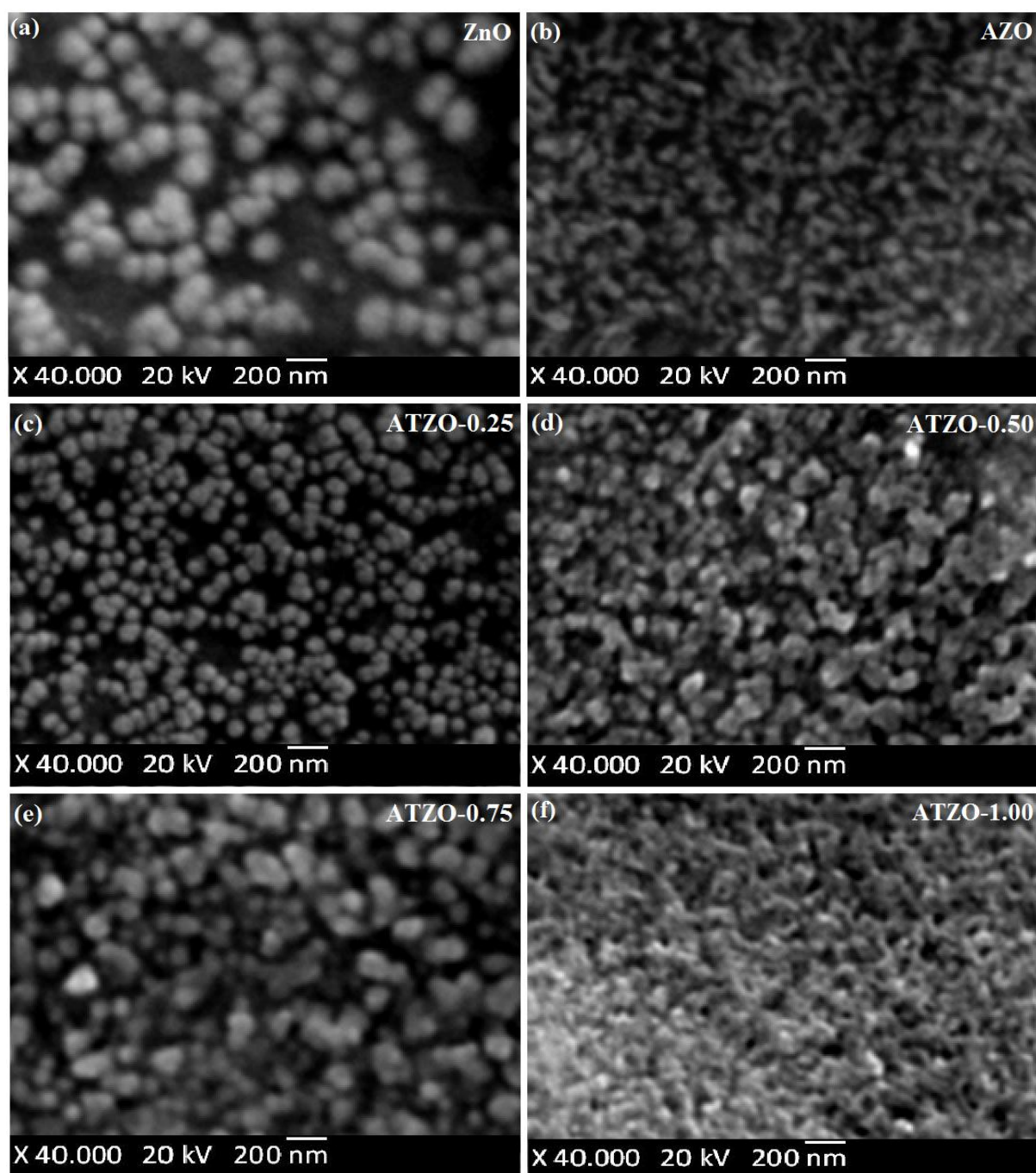


Fig. IV.33 : Images MEB des couches (a) ZnO, (b) AZO, (c) ATZO-0.25, (d) ATZO-0.50, (e) ATZO-0.75 et (f) ATZO-1.00.

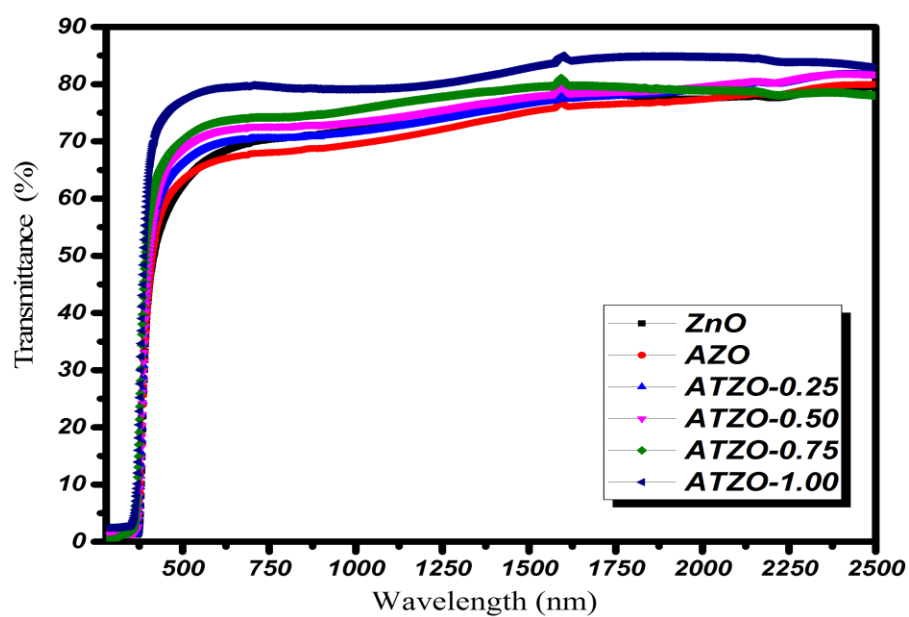


Fig. IV.34 : Spectres de transmittance des couches ZnO, AZO et ATZO.

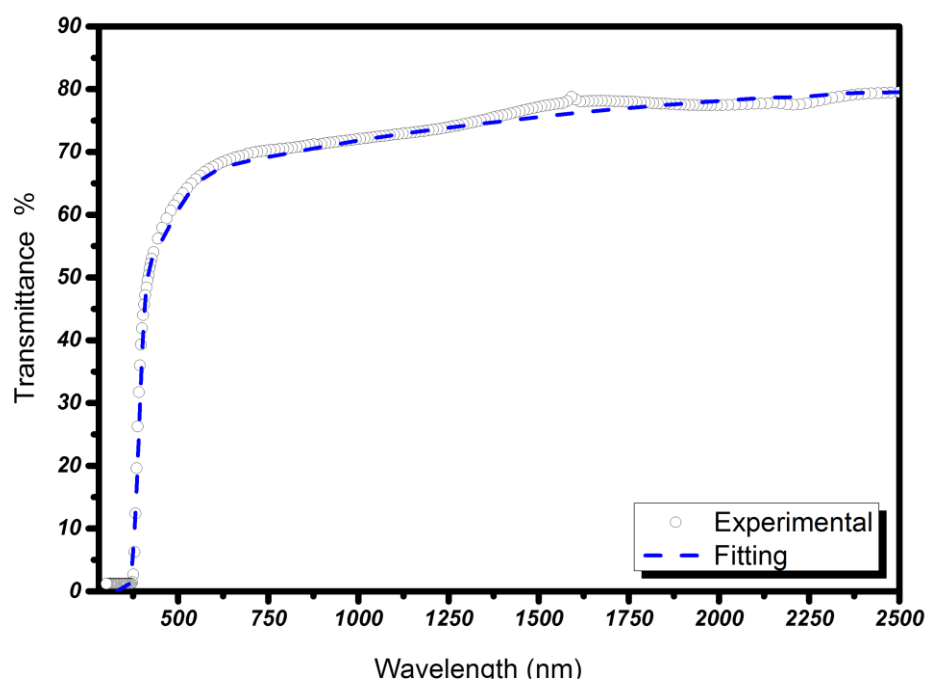


Fig. IV.35 : Ajustement d'un spectre de transmittance (échantillon ZnO).

Les résultats démontrent une diminution des valeurs de la rugosité RMS (Root Mean Square) avec l'augmentation de la concentration en Sn, ce qui affecte la transparence des couches minces codopées comme le montre la figure. IV.37. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature [16,39].

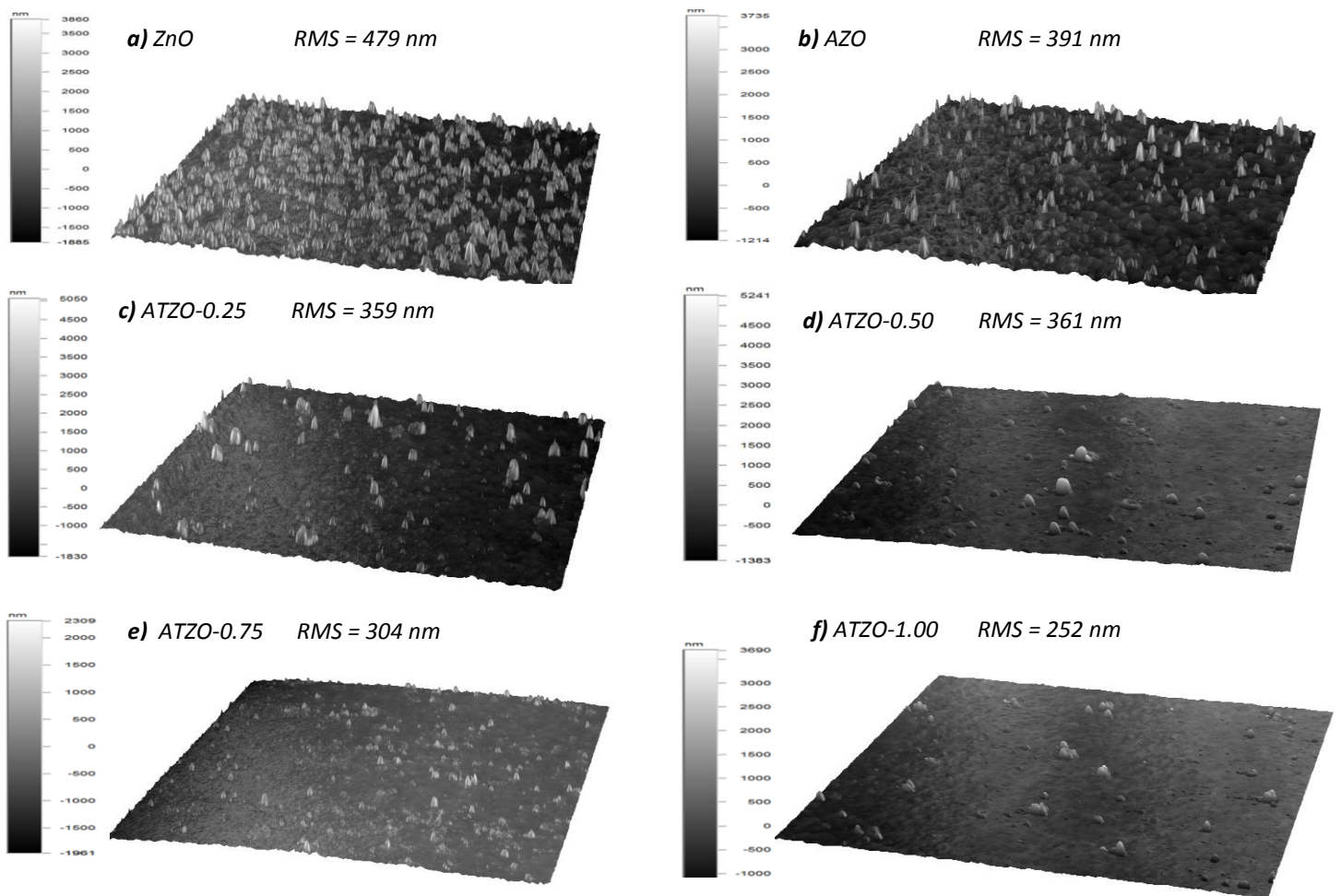
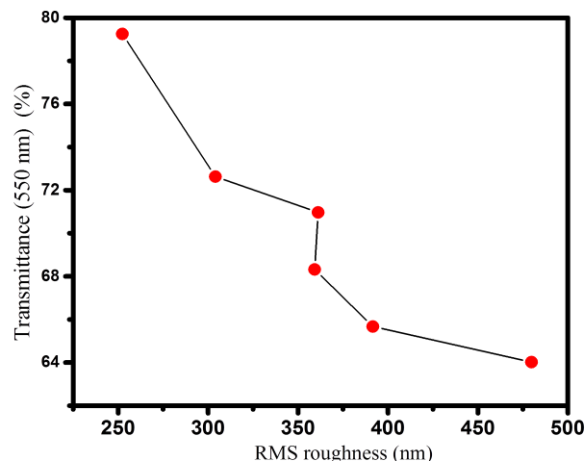


Figure.IV.36 : Topologies de surface des films obtenus (dimensions de l'échantillon 800 μ m $\times$ 800 μ m). **(a)** ZnO, **(b)** AZO, **(c)** ATZO-0.25, **(d)** ATZO-0.50, **(e)** ATZO-0.75 et **(f)** ATZO-1.00.

Fig. IV.37 : Evolution de la transmittance à la longueur d'onde 550 nm en fonction de RMS.



V.3.1. Détermination du gap optique

À partir des spectres de transmittance nous avons calculé les gaps optiques des couches obtenues (Fig. IV.34) en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les différents échantillons. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe d'énergie donne la valeur du gap. Selon la figure IV.37, la bande interdite optique augmente avec la concentration de dopants de 3.23 eV à 3.30 eV. Ce décalage vers les grandes valeurs est en accord avec la littérature [18,45] et pourrait s'expliquer par la légère perte de cristallinité et aussi par la contribution de l'effet Moss-Burstein [60].

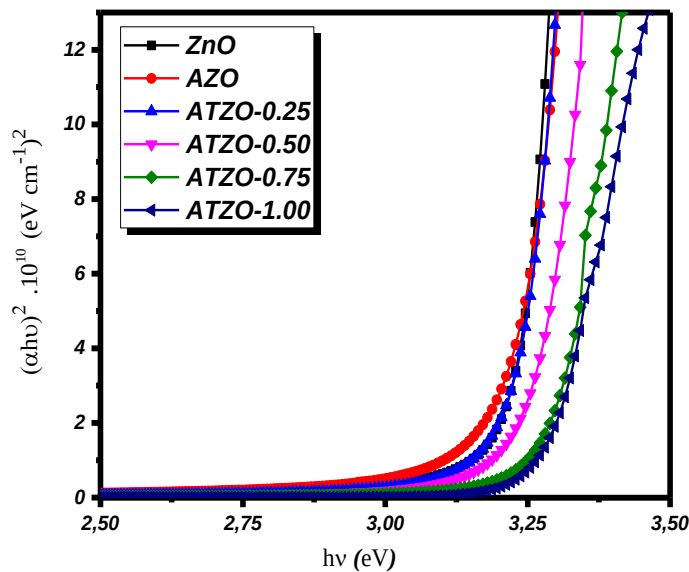
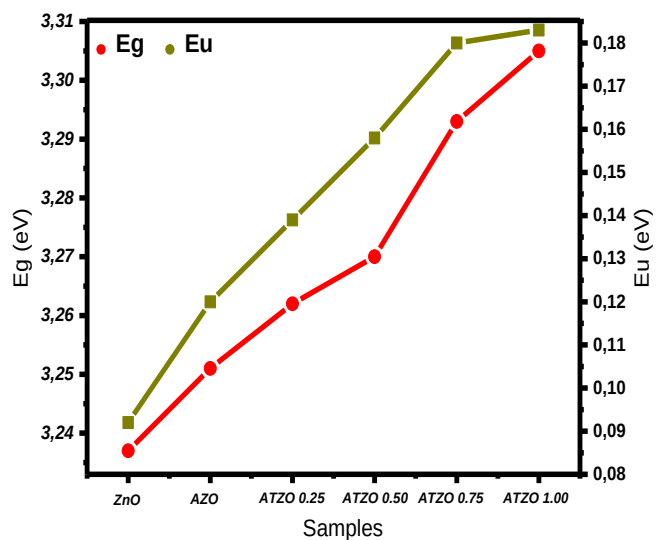


Fig. IV.38 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des films obtenus.

V.3.2. Détermination de l'énergie d'Urbach (Eu)

La mesure du désordre est caractérisée par la queue d'Urbach Eu. L'évolution d'Eu pour les différents échantillons, représentée dans la figure. IV.39, montre une augmentation de désordre de la structure avec la concentration des dopants. Cette observation est en accord avec les données XRD et la courbe de la densité des dislocations rapportée précédemment. En comparant nos résultats avec ceux de la littérature [66], la plage de variation de Eu rapportée corrélée avec celles de la bande interdite optique, confirme une légère perte de cristallinité.

Fig. IV.39 : Evolutions de gap optique et de l'énergie d'Urbach des échantillons de ZnO, AZO et ATZO.



V.4. Propriétés électriques

Les paramètres électriques mesurés par l'Effet Hall, la conductivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charge des échantillons obtenus sont résumés dans le tableau IV.23. Les valeurs négatives des concentrations des porteurs de charge montrent que toutes les couches déposées sont de type (n). Les couches de ZnO non dopés sont caractérisées par une faible conductivité, en accord avec la littérature [1,14]. Selon ces résultats (Tab. IV.23), la concentration en porteurs a été considérablement améliorée avec le dopage en aluminium, tandis que la mobilité est restée à peu près dans le même ordre de grandeur. En conséquence, la conductivité est devenue 100 fois plus importante. Par ailleurs, la conductivité des échantillons co-dopés Al-Sn a été encore améliorée pour atteindre une valeur de $0,335 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour l'échantillon ATZO-0,75.

Il convient de noter qu'il existe une petite différence entre les valeurs de la conductivité des échantillons ATZO-0,25, ATZO-0,5, ATZO-0,75 et ATZO-1,00 (Fig. IV.40), ce qui signifie que, contrairement aux propriétés optiques, l'augmentation de la concentration de (Sn) n'a pas d'impact significatif sur la concentration des porteurs. Ce résultat est conforme aux travaux

Tabl. IV.23 : Paramètres électriques des films ZnO, AZO et ATZO (température ambiante).

Echantillons	Mobilité (cm^2/Vs)	Concentrations de porteurs (cm^{-3})	conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
ZnO	$4.30.10^{-01}$	$-5.91.10^{+16}$	$4.06.10^{-03}$
AZO	$3.14.10^{-01}$	$-2.54.10^{+18}$	$1.27.10^{-01}$
ATZO-0.25	$7.00.10^{-01}$	$-2.02.10^{+18}$	$2.26.10^{-01}$
ATZO-0.50	$23.3.10^{-01}$	$-0.61.10^{+18}$	$2.27.10^{-01}$
ATZO-0.75	$2.28.10^{-01}$	$-9.19.10^{+18}$	$3.35.10^{-01}$
ATZO-1.00	$3.40.10^{-01}$	$-4.54.10^{+18}$	$2.46.10^{-01}$

de Chien-Yie Tsay et *al.* [17] dans lesquels les auteurs ont constaté à peine un changement de la résistivité à un niveau de dopage Sn (1–2%), et une diminution de la concentration des porteurs due aux pièges porteurs aux frontières des grains, à haut niveau de dopage Sn (plus de 2%).

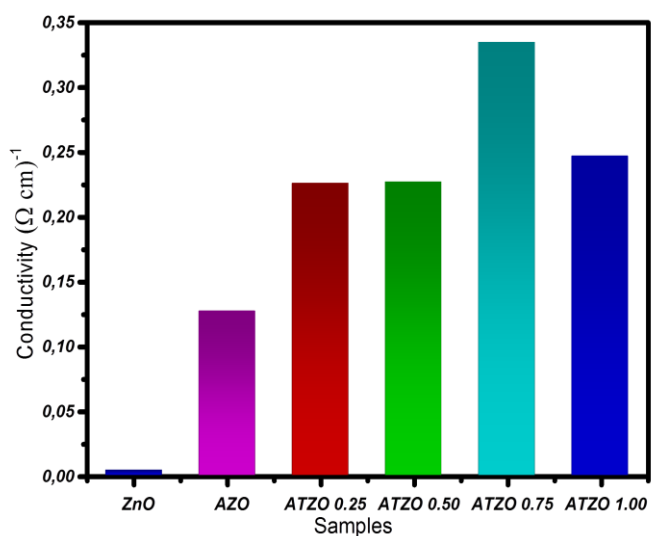


Fig. IV.40 : Evolution de la conductivité des échantillons de ZnO, AZO et ATZO.

VI. Elaboration des composites SnO_2/ZnO en couches minces

Dans cette partie de notre travail on va étudier les conséquences d'un double dépôt : de l'oxyde de zinc (ZnO) sur du verre puis de l'oxyde d'étain (SnO_2) sur la structure ZnO/verre . Les bicouches ($\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{substrat}$) obtenues vont subir par la suite un recuit à la température.

VI.1. Détails expérimentaux

La fabrication des couches minces a été faite en deux étapes. Dans la première étape, des couches minces de ZnO ont été déposées sur des substrats en verre à la température $350 \pm 10^\circ\text{C}$. La solution pulvérisée (50 ml) a été obtenue en dissolvant les nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau bidistillée avec la concentration de 0.1 M. Dans la deuxième étape, des couches minces de SnO_2 ont été déposées sur les structures $\text{ZnO}/\text{substrats}$ en verre à la température $350 \pm 10^\circ\text{C}$. Pour ce dernier dépôt, la solution pulvérisée (20 ml) a été obtenue en dissolvant le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau bidistillée avec la concentration de 0.1 M. Les couches minces ainsi obtenues ont subi par la suite un recuit thermique à la température de 350°C pendant une heure à l'air libre.

Par ailleurs, le dépôt de l'oxyde d'étain (SnO_2) sur des substrats en verre, a été aussi réalisé dans le but d'effectuer des études comparatives. Pour ce dépôt, le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissous à la concentration 0.1M a été utilisé et l'opération de pulvérisation a été effectuée sur les substrats en verre portés à la température $350 \pm 10^\circ\text{C}$.

VI.2. Caractérisation structurale et morphologique

VI.2.1. Diffraction à rayons X (DRX)

La Figure IV.41 montre les spectres de diffraction des couches déposées : ZnO , SnO_2 , SnO_2/ZnO sans recuit et SnO_2/ZnO avec recuit. La comparaison de ces spectres avec les fiches standards JCPDS N°: 36-1451 [4] et JCPDS N°: 041-1445 [83] relatives aux ZnO et SnO_2 , respectivement, confirme les phases ZnO et SnO_2 dans les spectres Fig. IV.41.a & IV.41.b et leurs coexistences dans les spectres IV.41.c et IV.41.d. Ce qui montre le caractère composite de ces couches relatives aux spectres des figures IV.41.c et IV.41.d.

L'assignement des pics avec leurs indices (hkl) correspondants, a été fait en se basant sur les positions angulaires données par les deux cartes JPCDS. Par ailleurs, les taux de cristallinité calculés avec le logiciel Eva-Diffrac [84] sont donnés dans le tableau IV.24.

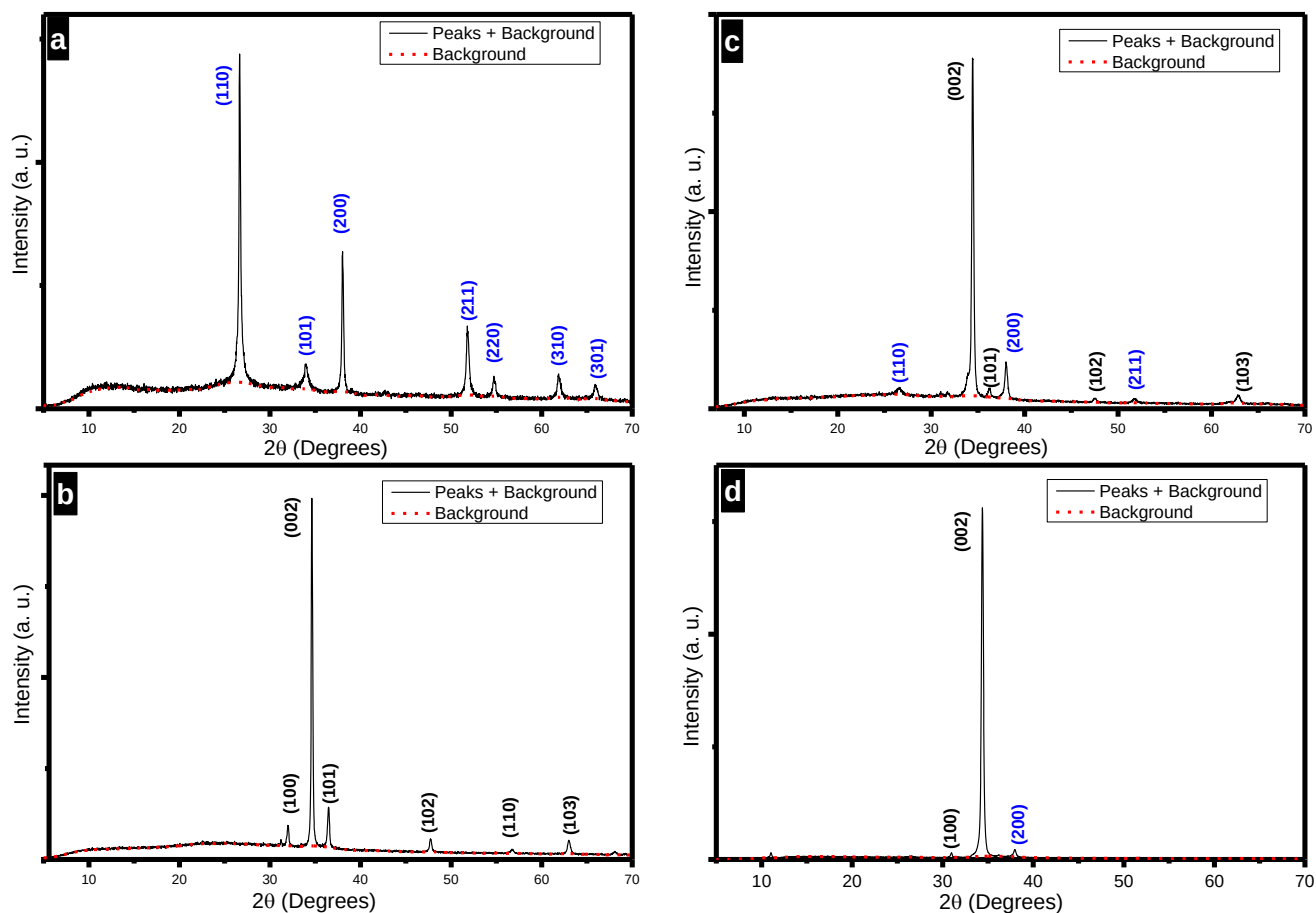


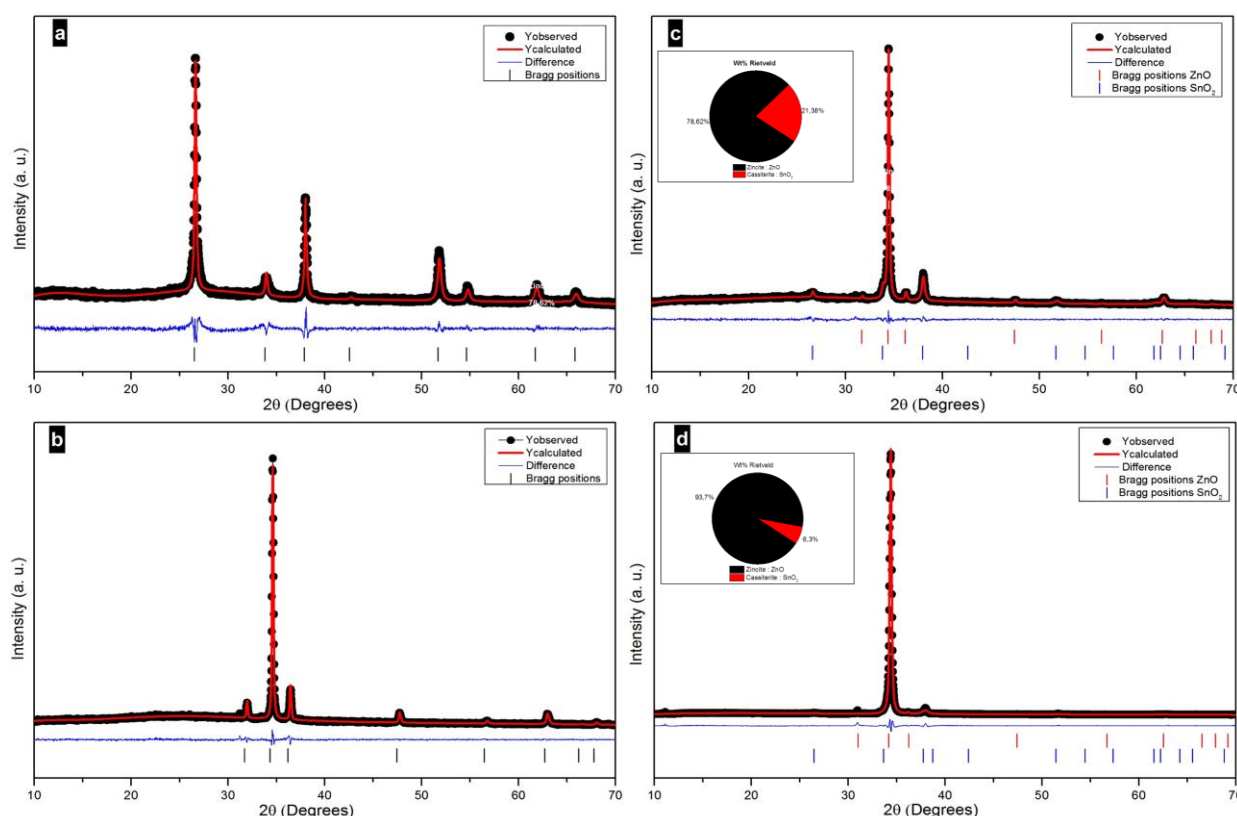
Fig. IV. 41 : Spectres de diffraction XRD indexés et ajustement du background des couches minces de **a** :SnO₂, **b** :ZnO , **c** :SnO₂/ZnO sans recuit et **d** :SnO₂/ZnO avec recuit.

Tab. IV.24 : Taux de cristallinité des échantillons SnO₂, ZnO, SnO₂/ZnO avec et sans recuit.

Couches minces	Cristallinité (%)	Composition amorphe (%)
SnO ₂	38.8	61.2
ZnO	30.1	69.9
SnO ₂ /ZnO sans recuit	37.6	62.4
SnO ₂ /ZnO avec recuit	71.3	28.7

Les résultats du Tableau IV.24 montre que le recuit effectué sur les couches minces de SnO_2/ZnO a permis d'améliorer sensiblement leur qualité cristalline. En effet, le taux de la composition amorphe des couches est passé de 62.4% avant le recuit à 28.7% après le recuit.

D'autre part, l'analyse quantitative de Rietveld, en utilisant le logiciel GSASII [85], effectuée sur les spectres XRD enregistrés (Fig. IV.42.c et d), nous a permis de calculer les pourcentages des phases SnO_2 et ZnO pour les couches SnO_2/ZnO avant et après recuit ainsi que les autres paramètres structuraux (Tab. IV.25) : paramètres de maille, taille des



cristallites, etc.....)

Fig. IV.42 : Ajustement Rietveld des spectres XRD des couches de **a** : SnO_2 , **b** : ZnO ,
c : SnO_2/ZnO sans recuit et **d** : SnO_2/ZnO avec recuit

Les résultats reportés dans le tableau IV.25 montre un ordre de grandeur du paramètre GOF (Goodness of Fit) acceptable.

On note qu'après l'analyse quantitative, la phase SnO₂ constitue un pourcentage de 21.38 % de l'ensemble des cristallites qui composent les échantillons du SnO₂/ZnO sans recuit, et le reste (78.62 %) représente le pourcentage des cristallites relatives au ZnO.

Tab. IV.25 : Résultats de l'analyse quantitative de Rietveld des spectres IV.42.c et d.

Echantillons	SnO ₂ /ZnO sans recuit		SnO ₂ /ZnO avec recuit	
	SnO ₂	ZnO	SnO ₂	ZnO
Space group	P42/mnm	P63mc	P42/mnm	P63mc
Sn (occup)	0.9283	-	0.432	-
Zn (occup)	/	0.995	-	0.892
O (occup)	0.8968	1	0.824	1
a (Å)	4.733	3.254	4.725	3.247
b (Å)	-		-	-
c (Å)	3.193	5.207	3.187	5.197
Volume (Å ³)	71.55	47.77	71.17	47.46
R _p	7.52		7.12	
R _{wp}	9.93		11.64	
R _{exp}	6.07		4.50	
R _{Bragg}	2.935	0.742	4.372	0.386
GOF	1.64		2.91	
Crystallite size (Å)	31.90	109.9	25.99	80.50

Après le recuit, le pourcentage de la phase SnO₂ a diminué à 6.33 % contre une augmentation de celui de la phase ZnO (93.7%). Cette évolution dans les compositions peut être expliquée par la diffusion des atomes Sn dans la matrice de ZnO. En effet, l'examen des taux d'occupation donnés dans le Tableau IV.25, révèle qu'avant le recuit, les atomes Sn avaient un taux d'occupation ayant un ordre de grandeur acceptable (0.928) pour une structure type Tetragonal. Ce taux d'occupation des atomes Sn a fortement diminué pour les couches SnO₂/ZnO après recuit (0.432). Par contre, le taux d'occupation des atomes Zn est resté dans le même ordre de grandeur pour ces couches (avec et sans recuit). D'autre part, une diminution du volume de la taille de la maille élémentaire de ZnO pour les couches composites SnO₂/ZnO après recuit a été constatée. En effet, cette diminution, en accord,

avec l'évolution de la maille constatée dans la partie IV de ce chapitre relative au dopage en Sn, trouve son explication dans le phénomène de substitution des atomes Sn au Zn dans la matrice de ZnO.

VI.2.2. Analyse morphologique et composition chimique

Les images microscopiques (Figs. IV.43 & IV.44) prises avec le microscope électronique à balayage (Jeol, modèle JSM-5800) concordent avec l'analyse Rietveld réalisée avec les spectres de diffraction XRD. En effet, l'image MEB de la figure IV.43 relative aux couches SnO₂/ZnO sans recuit montre des configurations en blanc cassé avec un fond d'image très sombre. Le contraste entre les configurations et le fond d'image indique une différence de la nature de la matière qui se vérifie avec l'analyse EDS entreprise (Fig. IV.43.b & IV.43.c).

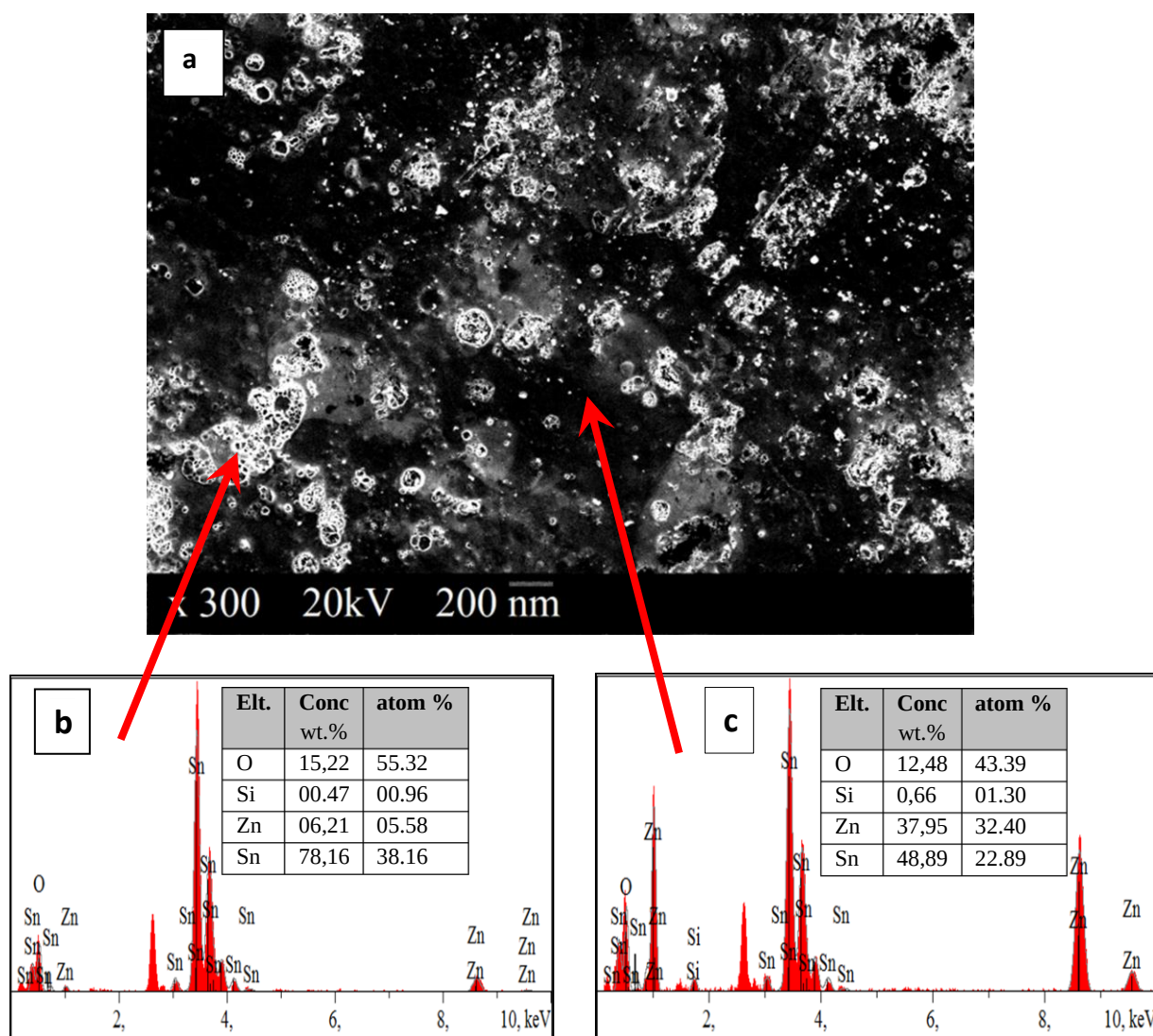


Fig. IV.43 : Image MEB et spectres EDS des couches SnO₂/ZnO avant recuit.

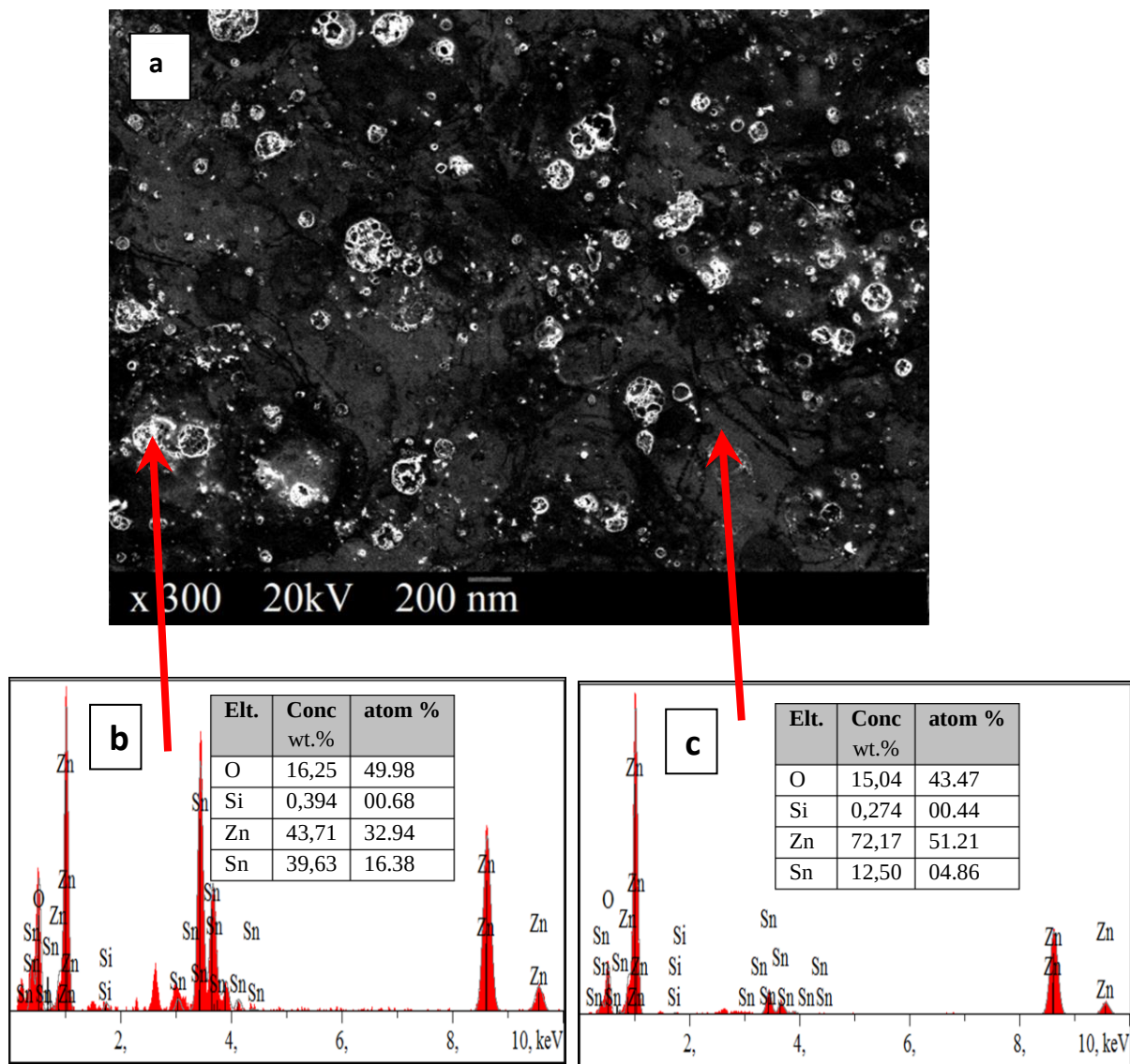


Fig. IV.44 : Image MEB et spectres EDS des couches SnO_2/ZnO après recuit.

Pour voir la composition chimique en surface, on a effectué des analyses XPS de nos couches SnO_2/ZnO avec et sans recuit. La figure IV.45.a montre les spectres de survol relatifs aux couches SnO_2/ZnO d'avant et après recuit.

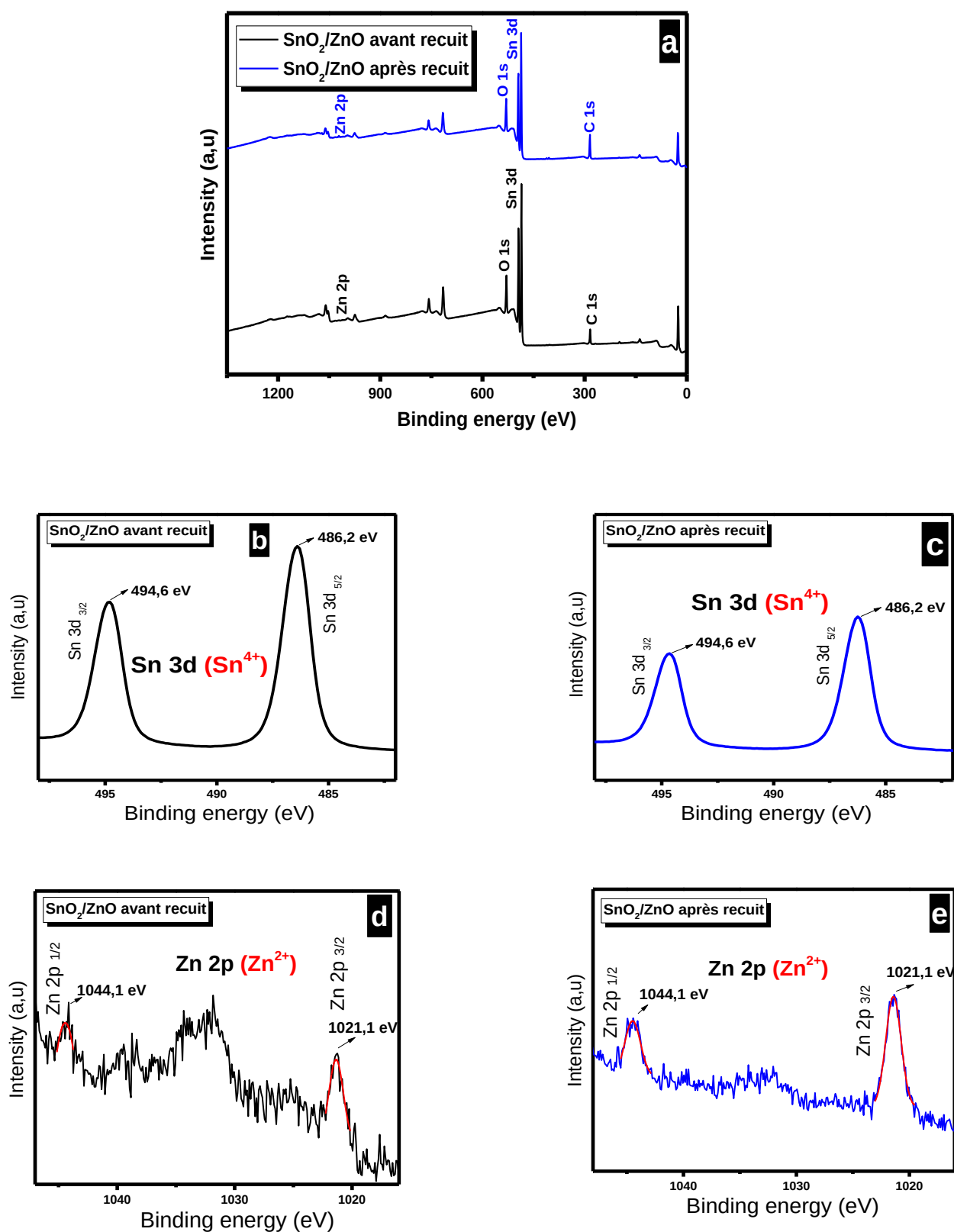


Fig. IV.45. **a**: Spectre de survol XPS des couches SnO₂/ZnO avant et après recuit; **b**: Pics de Sn 3d des couches avant recuit; **c**: Pics de Sn 3d des couches après recuit; **d**: Pics de Zn 2p des couches avant recuit; **e**: Pics de Zn 2p des couches après recuit.

Cette figure (Fig. IV.45.a) révèle la présence des éléments chimiques zinc, étain et oxygène pour les deux types de couches et à des concentrations différentes notamment pour le Zinc et l'étain. En effet, les spectres en haute résolution (Fig. IV.45.b à e) confirment en allure et à première vue cette différence en concentration. Le calcul quantitatif effectué, avec le logiciel CASAXPS [86] des éléments chimiques est donné dans le tableau IV.26.

Tab. IV.26 : Concentration surfacique des éléments chimiques des couches de SnO₂/ZnO.

Elément chimique	Avant recuit	Après recuit
	Concentration %	
Sn	78.89	65.50
Zn	03.66	09.03
O	17.45	15.45

Les valeurs reportées dans le tableau IV.26 montrent une dominance de l'élément Sn (78.89%) à la surface des couches SnO₂/ZnO sans recuit par rapport à l'élément Zn (3.66%). Par contre, la concentration de cet élément Sn diminue à 65% tandis que celle de Zn augmente à 9.03% pour les couches SnO₂/ZnO avec recuit. Ces variations en concentration pour l'avant et l'après recuit des couches de SnO₂/ZnO, en accord avec les mesures XRD, peuvent être expliquées par la diffusion en volume de l'élément Sn au sien de la matrice ZnO après recuit des couches. Par ailleurs, l'état d'oxydation de l'élément Sn permet de conclure qu'en se diffusant, le celui-ci se positionne en substitution à l'élément Zn dans la matrice de ZnO.

VI.3. Propriétés optiques des couches de SnO₂/ZnO

Les spectres de transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour les couches de ZnO, SnO₂ et SnO₂/ZnO avec et sans recuit, déposées sur des substrats en verre sont représentés dans la figure IV. 46. Tous les films sont très transparents avec une transmission moyenne de 81 à 91% dans la zone visible, ce qui est souhaitable pour les couches fenêtre [2,21]. Les épaisseurs des couches déposées ont été estimées par l'utilisation de la technique spPS [83] (Chap. III). Les valeurs obtenues sont 319 et 315 nm pour les couches SnO₂/ZnO, avec et sans recuit, respectivement.

L'inexistence des franges d'interférence dans ces spectres de transmission est due à la rugosité des surfaces typique des couches minces préparées par la technique de spray pyrolysis [16].

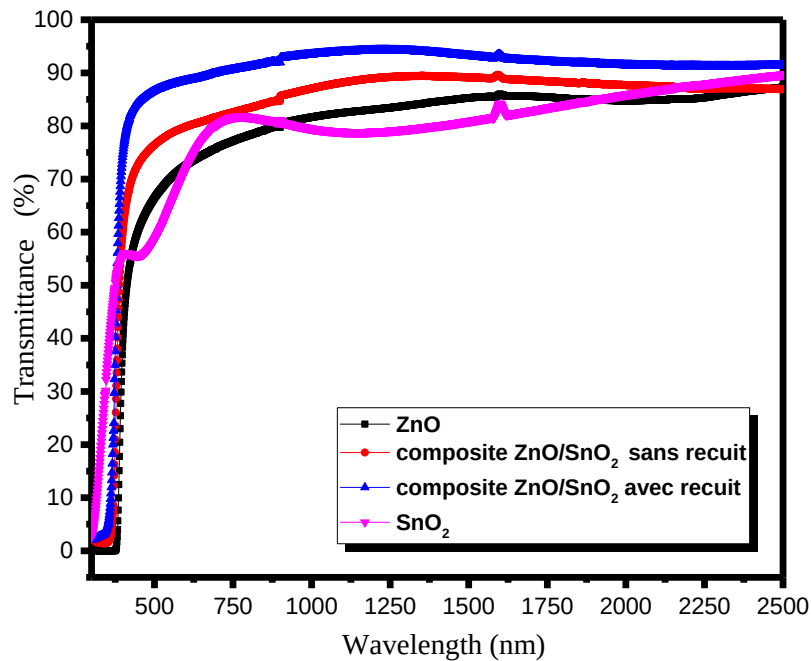


Fig. IV.46: Transmittance optique des couches de ZnO, SnO₂, et SnO₂/ZnO sans et avec recuit

D'après la figure IV.46, les couches minces de de SnO₂/ZnO représente une transmittance de l'ordre de 89%. Avec le recuit thermique à 350 °C, la transmittance a augmenté pour atteindre 94%. Cette amélioration est attribuée à une homogénéité structurale des films et de la cristallinité qui s'est amélioré [87-89] d'après les résultats obtenus par diffraction.

Par ailleurs, comme il a montré dans la partie V.3 de ce chapitre, l'état de la rugosité de la surface des couches minces après recuit contribue aussi à l'augmentation de la transmittance. En effet, d'après la figure IV.47, le RMS des couches de SnO₂/ZnO sans recuit est évalué à 376 nm et a diminué à la valeur de 265 nm après le recuit thermique. D'autre part, l'évolution du paramètre RMS pour les couches minces de ZnO, SnO₂/ZnO sans recuit et SnO₂/ZnO avec recuit (Fig. IV.47) est en accord avec l'évolution de leurs transmittances.

Seules les couches minces de SnO_2 vont exception avec un RMS relativement faible (46 nm) et une transmittance moyennent égale à celle du ZnO.

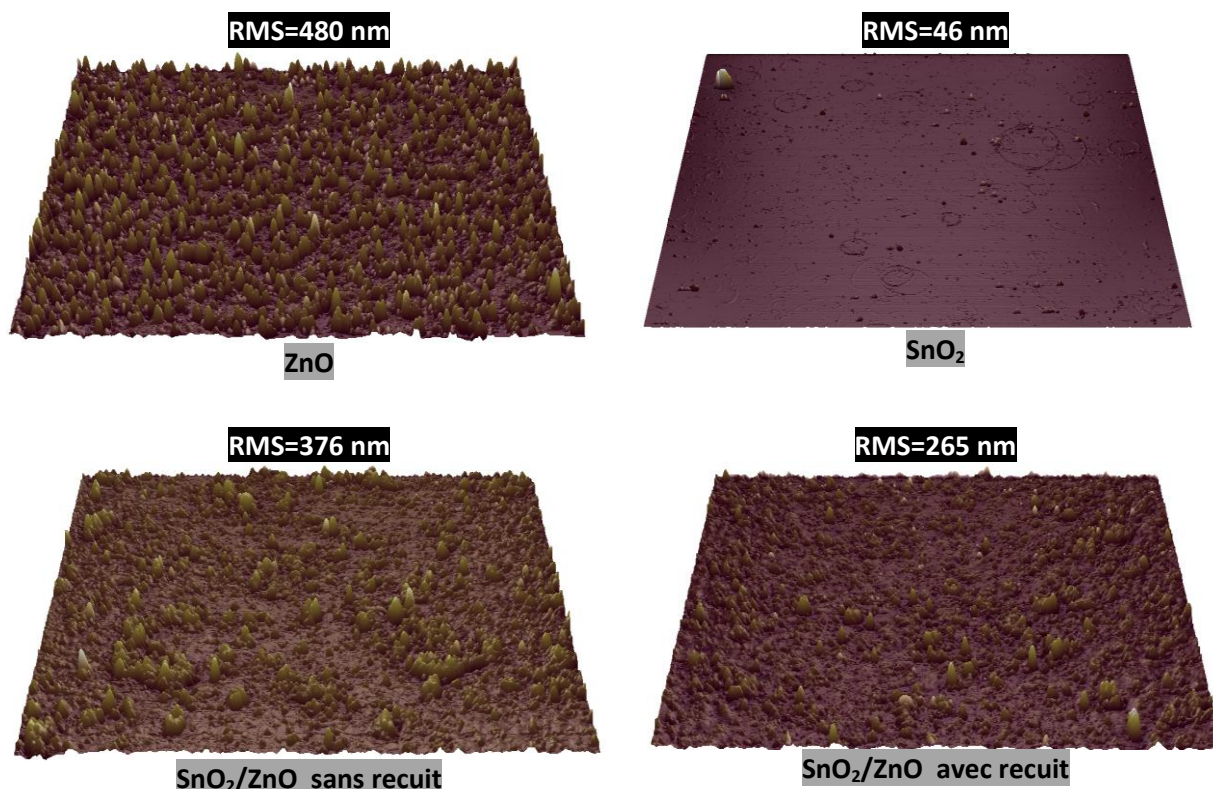
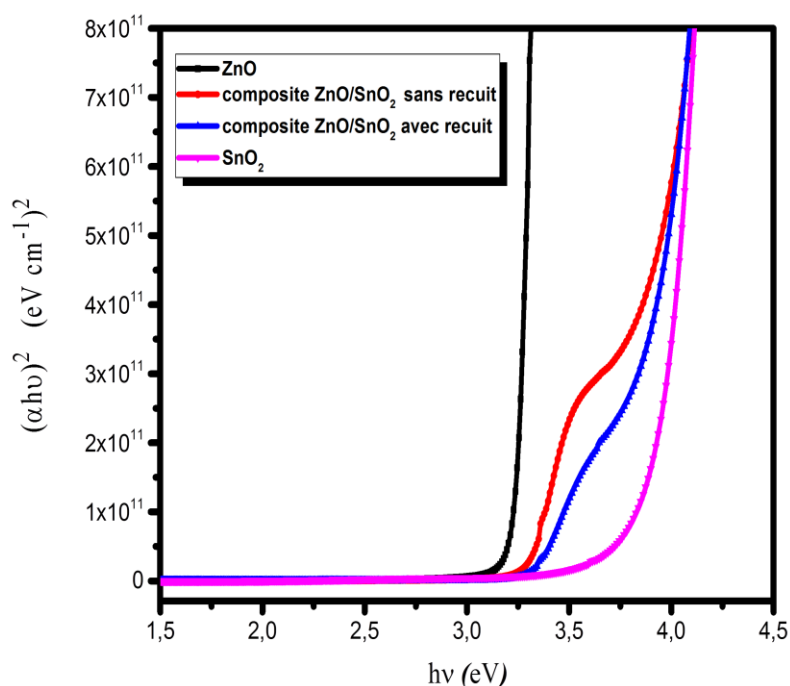


Fig IV. 47 : Topologie de surface des couches minces de ZnO, SnO_2 et SnO_2/ZnO avec et sans recuit.

À partir des spectres de transmittance, nous avons calculé les gaps optiques des couches fabriquées en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les différents échantillons (Fig. IV.48). L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe des énergies a permis d'estimer la valeur du gap.

Les valeurs du gap obtenues sont 3.22 eV et 3.91 eV pour le ZnO et le SnO_2 respectivement, en accord avec la littérature [47,89-90]. Pour les couches de SnO_2/ZnO avec et sans recuit, les épaulements dans les spectres de $(\alpha h\nu)^2$ (Fig. IV.48) confirme la coexistence des deux phases de ZnO et de SnO_2 , en accord avec les mesures XRD, confirmant ainsi le caractère composite de ces couches.

Fig. IV.48 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des couches minces de ZnO, SnO₂ et SnO₂/ZnO avec et sans recuit.



Le désordre caractérisé par la queue d'Urbach a été estimé à partir de la variation du coefficient d'absorption. Ainsi, l'énergie d'Urbach est de l'ordre de 0.081 eV pour les couches de ZnO pur et augmente à 0.155 eV pour les couches de SnO₂/ZnO sans recuit (Tab. IV. 27). Cette tendance est due à une augmentation des troubles structuels [47,91] ce qui est cohérent avec les résultats de diffraction XRD où une diminution de la taille des cristallites a été observée dans les couches de SnO₂/ZnO sans recuit.

Après le recuit thermique, l'énergie d'Urbach a diminué à 0.142 eV pour les couches minces de SnO₂/ZnO. Cette diminution de l'énergie d'urbach indique une diminution du désordre structural dans la couche de SnO₂/ZnO avec recuit [88 ,91], ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction XRD.

Tab. IV.27: Energie d'Urbach des couches de ZnO, SnO₂ et SnO₂/ZnO avec et sans recuit.

Echantillons	<i>Eu</i> (eV)
ZnO	0.081
SnO ₂	0.326
SnO ₂ /ZnO sans recuit	0.155
SnO ₂ /ZnO avec recuit	0.142

VI.4. Propriétés électriques

Les paramètres électriques ont été mesurés avec le système à effet Hall modèle ECOPIA HMS-5000 à la température ambiante. Le tableau IV.28 donne les résultats de la conductivité électrique mesurée à 300°K. Les valeurs négatives de la concentration des porteurs de charge montrent que les films déposés sont de type n. La Conductivité des couches minces de ZnO et de SnO₂ est de l'ordre de $4.06 \times 10^{-03} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et $5.69 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ respectivement. Pour les couches composites SnO₂/ZnO sans recuit, elle est de l'ordre de $2.63 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et a augmenté significativement pour atteindre la valeur de $17.85 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ après le recuit thermique (Fig. IV.49.a).

Tab. IV.28 : Paramètres électriques des couches de ZnO, SnO₂ et SnO₂/ZnO avec et sans recuit.

Couches minces	Resistance carrée (Rsh) (Ω/sq)	Mobilité (cm^2/Vs)	Concentrations des porteurs (cm^{-3})	conductivité ($\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
ZnO	1.01×10^{07}	4.30×10^{-01}	$-5.91 \times 10^{+16}$	4.06×10^{-03}
SnO ₂	5.93×10^{03}	5.61×10^{-01}	$-6.33 \times 10^{+19}$	5.69
SnO ₂ /ZnO sans recuit	1.36×10^{04}	8.68×10^{-01}	$-1.89 \times 10^{+19}$	2.63
SnO ₂ /ZnO après recuit	2.01×10^{03}	4.59×10^{-01}	$-2.28 \times 10^{+20}$	17.85

Cette augmentation de la conductivité peut être expliquée par l'augmentation des porteurs de charge suite au recuit (Fig. IV.49.b). En effet, la diffusion des atomes de Sn dans la matrice de ZnO en se substituant aux sites de Zn, a pour conséquence la libération de 2 électrons en

plus (selon l'état d'oxydation vue précédemment d'après les spectres XPS, voir figure IV.45). On note que cette tendance de variation dans la conductivité est en accord avec la

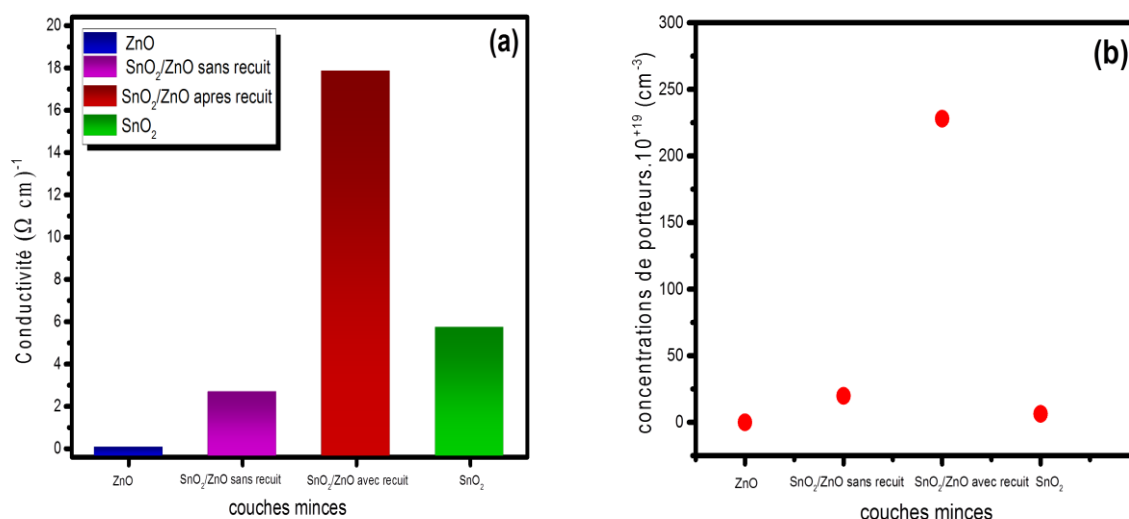


Fig. IV.49: Propriétés électriques des couches minces de ZnO et SnO₂/ZnO sans et avec recuit.

(a) conductivité ; (b) Concentrations des porteurs de charge.

littérature [55,91-92].

VI.5. Performances opto-électriques (front de Pareto)

Habituellement, le choix d'un bon matériau (TCO) pour une application spécifique implique l'utilisation des fonctions de mérite qui relient la transparence optique et la conductivité électrique (ou résistivité) du matériau. Dans ce sens, nous avons adopté le même raisonnement [92] en construisant un diagramme 2D composé de deux caractéristiques: la perte optique définie comme $1 - T$ (T : transmittance optique moyenne dans l'intervalle des longueurs d'onde 400 - 800 nm) et la résistance de sheet $R_{sh} = \rho / d$ où ρ est la résistivité et d est l'épaisseur de la couche. En effet, un bon matériau TCO doit présenter en même temps une faible perte optique et une petite résistance de sheet. On note par ailleurs, que les épaisseurs des couches ont été estimées par la même technique que dans la partie V.3 de ce chapitre (technique SpPS [82]).

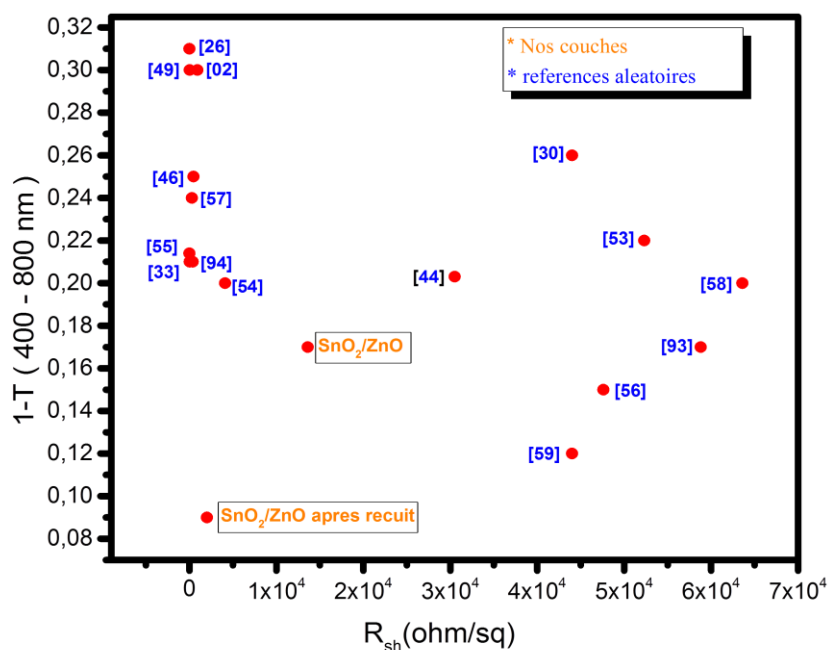


Fig. IV. 50: Front de Pareto des couches de SnO_2/ZnO avec et sans recuit et des couches de ZnO de la littérature.

Pour bien positionner nos résultats comparativement à d'autres issus de la littérature, nous avons calculé $(1 - T)$ et R_{sh} pour nos échantillons (Fig. IV.50) tout en les mettant avec d'autres valeurs expérimentales de 16 références aléatoires dans le même graphe donné par la figure IV.49. A noter que les références utilisées dans cette comparaison sont relatives à différents travaux sur les couches minces de ZnO pur, dopé et co-dopé.

La lecture du graphique donné par la figure IV.50 montre que nos couches composites de SnO_2/ZnO avec recuit thermique à 350°C possèdent la meilleure performance et terme de perte optique et de conductivité électrique.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, les différents précurseurs chimiques utilisés nous ont permis d'arrêter le choix des nitrates de zinc comme produit chimique de départ pour fabriquer des couches minces de ZnO de bonne qualité structurale.

L'étude de deux types de dopants, l'aluminium et l'étain, nous a permis de conclure que pour améliorer à la fois la transparence optique et la conductivité électrique des films de

ZnO obtenus à partir des nitrates de zinc par spray pyrolysis, il faut les co-doper conjointement en en aluminium et en étain.

Par ailleurs, la technique de double dépôt avec le spray pyrolysis nous a permis d'obtenir des couches minces du composite SnO_2/ZnO encore plus performantes en terme de perte optique et de conductivité électrique.

Références

- [1] Kamal Baba, Claudia Lazzaroni, Mehrdad Nikravech, ZnO and Al doped ZnO thin films deposited by spray plasma: effect of the growth time and Al doping on microstructural, optical and electrical properties, *Thin Solid Films* 595 (2015) 129-135.
- [2] A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, Structural, electrical and optical properties of Al-Sn codoped ZnO transparent conducting layer deposited by spray pyrolysis technique, *Superlattices Microstructure* 111 (2017) 714-721.
- [3] Hassan Guendouz, Abdelhamid Bouaine, Nouredine Brihi , Biphasic effect on structural, optical, and electrical properties of Al-Sn codoped ZnO thin films deposited by sol-gel spin-coating technique, *Optik* 158 (2018) 1342-1348.
- [4] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Powder Diffraction File. 1988 International Center for Diffraction Swarthmore PA (card 36-1451).
- [5] D Bao, H Gu, A Kuang , Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films , *Thin solid films* 312 (1998) 37-39.
- [6] R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martin, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin solid Films* 515 (2006) 1942-1949.
- [7] J. Rodriguez-Baez, A. Maldonado, G. Torres-Delgado, R. Castanedo Perez, M. de la, L. Olvera, Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide thin films chemically sprayed, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1594-1598.

- [8] Y Liu, L Zhao, J Lian, Al-doped ZnO films by pulsed laser deposition at room temperature, *Vacuum* (2006) 18-21.
- [9] P. V. Raghavendra, J. S. Bhat, N. G. Deshpande, Enhancement of photoluminescence in Sr doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 68 (2017) 262-269.
- [10] Ü.Alver, A.KudretS, Tekerek, Spray pyrolysis deposition of ZnO thin films on FTO coated substrates from zinc acetate and zinc chloride precursor solution at different growth temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , Volume 72 (2011) 701-704
- [11] Emrah Sarica, Vildan Bilgin, Structural, optical, electrical and magnetic studies of ultrasonically sprayed ZnO thin films doped with vanadium, *Surface & Coatings Technology* 286 (2016) 1-8.
- [12] <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva.html>.
- [13] M Krunk, T Dedova, IO Açık, Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layer, *Thin Solid Films* , 515 (2006) 1157-1160.
- [14] A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO:Al thin films, *Results in Phys.* 6 (2016) 133-138.
- [15] H. Benzarouk, M. Mekhnache, A. Drici, A. Amara, Effect of the precursor solution on the structural morphological and optical properties of ZnO thin films deposited by Spray Pyrolysis technique for solar cell application, *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology* 10 (2019) 45-49.

- [16]** R. Mimouni, O. Kamoun, A. Yumak, A. Mhamdi, K. Boubaker, P. Petkova, M. Amlouk, Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds, *J. Alloy. Compd.* 645 (2015) 100-111.
- [17]** Chien Yie Tsay, Hua-Chi Cheng, Yen-Ting Tung, Wei Hsing Tuan, Chung Kwei Lin, Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032-1036.
- [18]** N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M. S. Aida, M. Ghers, Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films, *J. Alloys. Compd.* 593 (2014) 148-153.
- [19]** A. R. Babar, P. R. Deshamukh, R. J. Deokate, D. Haranath, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis, *J. Phys. D Appl. Phys.* 41 (2008) 135404.
- [20]** S. Edinger, N. Bansal, M. Bauch¹, R. A. Wibowo, G. Újvári, R. Hamid, G. Trimmel, T. Dimopoulos, Highly transparent and conductive indium-doped zinc oxide films deposited at low substrate temperature by spray pyrolysis from water-based solutions, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8591-8602.
- [21]** Daoli Zhang, Jianbing Zhang, Zhe Guo, Xiangshui Miao, Optical and electrical properties of zinc oxide thin films with low resistivity via Li-N dual-acceptor doping n, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5962-5968.
- [22]** Ramon Tena-Zaera, Jamil Elias, Gillaume Wang, and Claude Lévy-Clément, Role of Chloride Ions on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O₂ Reduction, *J. Phys. Chem. C* 45 (2007) 16706-16711.

- [23] M. Bedir, M. Öztas, A. N. Yazici, Characterization of un-doped and Cu-doped ZnO thin films deposited on glass substrates by spray pyrolysis, Chinese Physics Letters 23 (2006)4.
- [24] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. O. zc,elik, M. Karakız, M. Altunba, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films , Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 447-450.
- [25] Li Li, Liang Fang, Xian Ju Zhou, Yi Liu Zi, Liang Zhao, Sha Jiang, X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom 173 (2009) 7-11.
- [26] L. C. Damonte G. N. Darriba, Structural and electronic properties of Al-doped ZnO semiconductor nanopowders: Interplay between XRD and PALS experiments and first-principles/DFT modeling, Journal of Alloys and Compounds Volume 735 (2018) 2471-2478.
- [27] M. Khuiliad, El Hallania Fazouanac, Abou El Makarim, E .H. Atmani, First-principles calculation of (Al,Ga) co-doped ZnO , Computational Condensed Matter 21 (2019) e00426.
- [28] Xiurong Qu, Shuchen Lü, Dechang Jia, Sheng Zhou and Qingyu Meng, First-principles study of the electronic structure of Al and Sn co-doping ZnO system, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1057-1062.
- [29] A.S lassi, S. Najib, Benyousse M. Hamedoun, A. El Kenz, On the transparent conducting oxide Al doped ZnO:First Principles and Boltzmann equations study, Journal of Alloys and Compounds, 605 (2014) 118-123.

- [30] Tong Gua ,Er TaoHua, Shuai Guoa Ying, WuaJing Wangb, Zhong-Yue WangaK, Han, Yua Wei, Weia, Yu Xiang Zhengc, Song You Wangc, Liang Yao Chenc, Ellipsometric study on optical properties of hydrogen plasma-treated aluminum-doped ZnO thin film, *Vacuum* 163 (2019) 69-74.
- [31] Rina Pandey, Shavkat Yuldashev, Hai Dong Nguyen, Hee Chang Jeon, Tae Won Kang, Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis, *Current Applied Physics* 12 (2012) 56-58.
- [32] R. Brenier, L. Ortega, Structural properties and stress in ZnO films obtained from a nanocolloidal, *Sol. Technol.* 29 (2004) 137.
- [33] Murat Tomakin, Structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO microrods obtained by spray pyrolysis method using different solvents, *Superlattices Microstructure* 51 (2012) 372-380.
- [34] Nikša Krstulović, Krešimir Salamon, Ognjen Budimlija, Janez Kovač, Jasna Dasović, Polona Umek, Ivana Capan, Parameters optimization for synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 916-925.
- [35] M. Humayan Kabir, M. Al amin, M. S. Rahman, M. K. R. Khan, Infuence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic ZnO thin Plms prepared in an ambient atmosphere, *Chinese J. Phys.* 56 (2018) 2275-2284.
- [36] Muhammad R. Islama, S. F. U. Mukhlasur Rahmana, J. Farhadb Poddera, Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al_doped ZnO thin films, *Surf. Interfaces* 16 (2019) 120-126.

- [37] C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, K. Maabong, Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications, *Ceram. Int.* 37 (2011) 555-560.
- [38] A. R. Landa-Cánovas, J. Santiso, F. Agulló Rueda, P. Herrero, E. Navarrete-Astorga, E. Ochoa Martínez, J. R. Ramos-Barrado, M. Gabás, Nanostructural changes upon substitutional Al doping in ZnO sputtered films, *Ceram. Int.* 45 (2019) 6319-6327.
- [39] H. Aydin, H. M. El-Nasser, C. Aydin Ahmed, A. Al-Ghamdi, F. Yakuphanoglu, Synthesis and characterization of nanostructured un-doped and Sn doped ZnO Thin Films via Sol–Gel Approach, *App. Surf. Sci.* 350 (2015) 109-114.
- [40] A. Amala Rani, Suhashini Ernest, Structural, morphological, optical and compositional characterization of spray deposited Ga doped ZnO thin film for desensitized solar cell application, *Superlattices Microstructure* 75 (2014) 398-408.
- [41] Jie Hua, Fanqin Gao, Zhenting Zhao, Shengbo Sang, Pengwei Li, Wendong Zhang, Xiongtu Zhou, Yong Chen, Synthesis and characterization of Cobalt-doped ZnO microstructures for methane gas sensing, *Appl. Surf. Sci.* 363 (2016) 181-188.
- [42] G. H. Zhang, P. Y. Wang, X. Y. Deng, Y. Chen, D. J. Gengzang, X. L. Wang, W. J. Chen, CTAB-assisted synthesis of 3D Sn doped ZnO nanostructures with enhanced acetone sensing performance, *Materials Letters* 162 (2015) 265-268.
- [43] Zhixiang Ye, Ting Wang, Shuang Wu, Xiaohong Ji, Qinyuan Zhang, Na-doped ZnO nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties, *J. Alloys. Compd.* 690 (2017) 189-194.
- [44] M. Humayan Kabir, M. Al amin, M. S. Rahman, M. K. R Khan, Influence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic

- ZnO thin films prepared in an ambient atmosphere, Chinese Journal of Physics, 56 (2018) 2275-2284.
- [45] Mohammad Tajally, Omid Mirzaee, Akbar Eshaghi, The effects of Ti concentration on the structure, optical, and electrical properties of Al and Ti co-doped ZnO thin films, Optik 127 (2016) 4645-4649.
- [46] M. Vishwas K. Narasimha Rao , K. V. Arjuna Gowda , R. P. S. Chakradhar , Influence of Sn doping on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by cost effective sol–gel process, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 95 (2012) 423-426
- [47] Charles Moditswe Cosmas M. Muiva Albert Juma, Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, Optik 127 (2016) 8317-8325.
- [48] Kamal Baba, Claudia Lazzaroni, Mehrdad Nikravech, ZnO and Al doped ZnO thin films deposited by spray plasma: effect of the growth time and Al doping on microstructural, optical and electrical properties, Thin Solid Films 595 (2015) 129-135.
- [49] A. Crossay, Buecheler Kranz, Perrenoud, M. Fella, Romanyuk, N. Tiwari, Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 101 (2012) 283-288.
- [50] Karyaoui, M. Ben Jemia, D. Gannouni, M. Ben Assaker, I. Bardaoui, A. Amlouk, M. Chtourou R, Characterization of Ag-doped ZnO thin films by spray pyrolysis and its using in enhanced photoelectrochemical performances, Inorganic Chemistry Communications 119 (2020) 108114.

- [51] F. Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Ailleried, F. Gentyd, B. Benyoucef, Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique, *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014) 312-318.
- [52] S. S. Shind, A. P. Korad, C. H. Bhosal, K. Y. Rajpur, Influence of tin doping onto structural, morphological, optoelectronic and impedance properties of sprayed ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013) 688-693.
- [53] C Qingqing, Fanab Dongning, Liab Junhong, Lia Chenghao Wanga, Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 829 (2020) 154483.
- [54] Rosalin Beura, P. Thanga durai, Effect of Sn doping in ZnO on the photocatalytic activity of ZnO-Graphene nanocomposite with improved activity, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 5087-5100.
- [55] M. Vasanthi, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, G. Muruganantham, S. Snega, A. Panneerselvam, P. Kavitha, Influence of Sn doping level on antibacterial activity and certain physical properties of ZnO films deposited using a simplified spray pyrolysis technique, *Superlattices and Microstructures* 55 (2013) 180-190.
- [56] S. H. Jeong, B. N. Park, S. B. Lee, J. H. Boo, Metal-doped ZnO thin films, synthesis and characterisations, *Surf.Coat. Technol.* 201 (2007) 5318-5322.
- [57] Satirtha K. Sarma, Ratan Mohan, Anupam Shukla, Structural, opto-electronic and photoelectrochemical properties of tin doped hematite nanoparticles for water splitting, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 108 (2020) 104873.
- [58] A. Karthick, G. Umadevi, D. Pradhabhan, Structural, optical and antibacterial activity studies of sn doped zno thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique, *Int. J. Res. Anal. Rev.* 5 (2018) 246-260.

- [59]** J. H. Lee, B. O. Park, Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94.
- [60]** N. Rajeswari Yogamalar, A. Chandra Bose, Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide, *Appl. Phys. A* 103 (2011) 33–42.
- [61]** Anuj Kumar, Sol gel synthesis of zinc oxide nanoparticles and their application as nano-composite electrode material for super capacitor, *Journal of Molecular Structure* 15 (2020) 128654.
- [62]** M. K. Nanthagopal, Ashok Tamilarasujith ,Johny Aravind Mohan, Influence on the effect of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles as an additive with Calophyllum inophyllum methyl ester in a CI engine , *Energy Conversion and Management*, 146 (2017) 8-19.
- [63]** Muhammad R. Islama, Mukhlasur Rahmana, S. F. U. Farhadb, J. Poddera , Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al doped ZnO thin films *Surfaces and Interfaces* 16 (2019) 120-126.
- [64]** Mingyang Wu, Dan Sun, Changlong Tan, Xiaohua Tian and Yuewu Huang, Al-doped ZnO monolayer as a promising transparent electrode material a first-principles study, *Materials* 10 (2017) 359-372.
- [65]** Jin Zhao, Qiao Liping, Guo Chen, He Zhili, Liu Lidong, Rong Mei, First-principle study of electrical and optical properties of (Al,Sn) co-doped ZnO, *Optik* 127 (2016) 1988-1992.
- [66]** M. Leszczyński, E. Litwin-Staszewska, T. Suski, Lattice constant of doped semiconductor, *Acta Phys. Pol.* 88 (1995) 837-840.
- [67]** U. Pietsch, K. Unger, The influence of free carriers on the equilibrium lattice parameter of semiconductor materials, *Phys. Stat. Sol.* 80 (1983) 165-172.

- [68] Chris G. Van de Walle, Effects of impurities on the lattice parameters of GaN, *Physical Review B* 68 165209 (2003) 1-5.
- [69] Anderson Janotti, Bharat Jalan, Susanne Stemmer, Chris G. Van de Walle, Effects of doping on the lattice parameter of SrTiO₃, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 1-3.
- [70] M. A. Javid, M. Rafi, I. Ali, F. Hussain, M. Imran, Ali Nasir, Synthesis and study of structural properties of Sn doped ZnO nanoparticles, *Mater. Science-Poland* 34 (2016) 741-746.
- [71] A. Karthick, G. Umadevi, D. Pradhabhan, Structural, optical and antibacterial activity studies of sn doped zno thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique, *Int. J. Res. Anal. Rev.* 5 (2018) 246-260.
- [72] Ehssan S. Hassan, Tahseen H. Mubarak, Khalid H. Abass, Sami S. Chiad, Nadir F. Habubi Maher, H. Rahid, Abdulhussain A. Khadayeir, Mohamed O. Dawod, Ismaeel a Al-Baidhany, Structural, morphological and optical characterization of tin doped zinc oxide thin film by (SPT), *J. Phys. Conf. Ser.* 1234 (2019) 12013.
- [73] Nikša Krstulović, Krešimir Salamon, Ognjen Budimlija, Janez Kovač, Jasna Dasović, Polona Umek, Ivana Capan, Parameters optimization for synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 916-925.
- [74] Li Li, Liang Fang, Xian Ju Zhou, Yi Liu Zi, Liang Zhao, Sha Jiang, X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 173 (2009) 7-11.
- [75] H. T. Cao, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, Preparation and characterization of Al and Mn doped ZnO (ZnO: (Al, Mn)) transparent conducting oxide films, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1480-1487.

- [76]** Rongyue Liu, Ying Chen, Shuyu Ding, Yuanbo Li, Yong Tian, Preparation of highly transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films using a low temperature aqueous solution process for thin-film solar cells applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 203 (2019) 777-780.
- [77]** M. Ohtsuka, R. Sergiienko, S. Petrovska, B. Ilkiv, T. Nakamura, Iron-doped indium saving indium-tin oxide (ITO) thin films sputtered on preheated substrates, *Optik* 179 (2019) 19-28.
- [78]** Satirtha K. Sarma, Ratan Mohan, Anupam Shukla, Structural, opto-electronic and photoelectrochemical properties of tin doped hematite nanoparticles for water splitting, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 108 (2020) 777-780.
- [79]** Tiekun Jia, Jian Chen, Zhao Deng, Fang Fu, Junwei Zhao, Xiaofeng Wang, Fei Long, Facile synthesis of Zn-doped SnO₂ dendrite-built hierarchical cube-like architectures and their application in lithium storage, *Mater. Sci. Eng. B* 189 (2014) 32-37.
- [80]** Konstantin Lovchinov, Georgi Marinov, Miroslav Petrov, Nikolay Tyutyundzhiev, Tsvetank Babeva, Influence of ZnCl₂ concentration on the structural and optical properties of electrochemically deposited nanostructured ZnO, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 69-74.
- [81]** G. Turgut, E. Sönmez, A study of Pb-Doping effect on structural, optical, and morphological properties of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating, *Metall. Mater. Trans. A* 45 (2014) 3675-3685.
- [82]** R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, Determination of layer thickness and optical constants of thin films by using a modified pattern search method, *Opt. Lett.* 37 (2012) 449-451.

- [83] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Powder Diffraction File. 1988 International Center for Diffraction: Swarthmore, PA (card 041-1445).
- [84] Jonathan Giencke, Application Engineer, X-ray Diffraction, Introduction to EVA T88-E00031. (2007).
- [85] Toby, B. H., & Von Dreele, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all-purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46 (2013) 544-549.
- [86] <http://www.casaxps.com/>
- [87] N. Sadananda Kumar, Kasturi V. Bangera, G.K. Shivakumar, Effect of annealing on the properties of Bi doped ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique, *Superlattices and Microstructures* 75 (2014) 303-310.
- [88] Jin Hong Lee, Bong-Whan Yeo, Byung-Ok Park, Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis, *Thin Solid Films* 457 (2004) 333-337.
- [89] A. H. Yahia, A. Bouzidi, R. Miloua, M. Medles, A. Nakrela, M. Khadraoui, H. Tabet Derraz, R. Desfeux, A. Ferri, J-F. Blach, The relationship between processing and structural, optical, electrical properties of spray pyrolysed SnO₂ thin films prepared for different deposition times, *Optik* 196 (2019) 163198.
- [90] Said Benramache, Boubaker Benhaoua, Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 1062-1070.
- [91] C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, H. Schmidt, Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions, *Thin Solid Films* 351 (1999) 79-84.

- [92]** Redouane Miloua, Zoubir Kebbab and Noureddine Benramdane, Pareto-optimal transparent conductive oxides, RSC Advances 2 (2012) 3210-3213.
- [93]** S. S. Shinde A.P.Korade, C. H. Bhosale K. Y. Rajpure, Influence of tin doping onto structural, morphological, optoelectronic and impedance properties of sprayed ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds 551 (2013) 688-693.
- [94]** S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method, Materials Science-Poland 25 (2007) 3.

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons pu avoir avec succès, en utilisant la technique spray pyrolysis, des couches minces de ZnO non dopé à partir de différents précurseurs chimiques (nitrate de zinc, acétates de zinc et chlorure de zinc).

L'examen des différentes propriétés (structurales, optiques et électriques) nous a permis de conclure que les films de ZnO obtenus à partir des nitrates de zinc ont la meilleure cristallinité avec une transparence non satisfaisante et une conductivité faible ce qui nous a poussé à essayer de les améliorer par dopage en aluminium et en étain.

L'étude des couches minces de ZnO dopées en étain, obtenues par spray pyrolysis à partir des nitrates de zinc, nous a montré que l'incorporation des atomes d'étain dans la matrice Wurtzite de ZnO améliore nettement la transparence optique de ces couches sans avoir un effet réel sur leur conductivité.

D'autre part, l'étude entreprise sur les couches minces de ZnO, obtenues toujours à partir des nitrates de zinc mais dopées avec l'aluminium, nous a permis de savoir que l'introduction des atomes d'aluminium dans la matrice de la structure des couches de ZnO permet d'améliorer sensiblement leur conductivité sans avoir un vrai impact sur leur transparence optique.

A la lumière des deux précédentes études, nous avons fait l'étude des couches minces de ZnO, obtenues toujours à partir des nitrates de zinc, mais co-dopées à la fois en aluminium et en étain. Cette dernière partie, nous a permis d'avoir des couches minces de ZnO ayant des transparences optiques importantes et très conductrices.

Par ailleurs et toujours dans le cadre de l'amélioration des performances opto-électroniques des couches minces à base de ZnO, nous avons pu fabriquer des couches composites SnO_2/ZnO par la méthode de double dépôt chimique encore plus transparentes et hautement conductrices.

Comme perspectives, on envisage de pousser plus loin notre étude, quant à l'amélioration des propriétés électriques et optiques du ZnO en couches minces, synthétisées par la technique spray pyrolysis, et de l'étaler à l'utilisation d'autres dopants comme le Gallium en

mono-dopage et en co-dopage avec un autre élément chimique. Par ailleurs, l'utilisation de ces couches minces de ZnO, dans la réalisation de détecteurs de gaz est aussi envisagée en perspective.

Résumé

Des films minces de ZnO non dopé, dopé en Al, en Sn co-dopé Sn-Al et des couches double dépôt SnO_2/ZnO avec et sans recuit ont été synthétisés avec succès par la méthode spray pyrolysis. Les nitrates de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), le chlorure d'étain (SnCl_2) et les nitrates d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ont été utilisés comme produits chimiques de départ à différentes compositions. Les dépôts de films ont été effectués sur des substrats en verre à 350°C . La diffraction des rayons X a confirmé que les dopages Al, Sn et le co-dopage Al-Sn n'ont pas modifié la structure hexagonale Wurtzite de ZnO. Les couches minces de ZnO non dopées obtenues étaient fortement orientées suivant le plan cristallographique préférentiel (002) tandis que les films ZnO dopés Al, dopés Sn et Co-dopés Sn-Al étaient désorientés avec une légère perte de cristallinité. Les mesures optiques ont montré une augmentation de la transparence optique de 65% à 81% et de l'énergie de la bande interdite (E_g) de 3,23 à 3,30 eV. La conductivité électrique a augmenté avec la concentration de co-dopage Al-Sn pour atteindre la valeur de $0,335 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Le double dépôt SnO_2/ZnO avec recuit donne des valeurs importantes de la transmittance qui atteint 94% avec une conductivité électrique de $17.85 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Abstract

Un-doped, Al-doped, Sn-doped, Sn-Al co-doped ZnO and $\text{SnO}_2 / \text{ZnO}$ double deposition layers with and without annealing thin films have been successfully synthesized by Spray Pyrolysis method. Zinc Nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), Tin Chloride (SnCl_2) and Aluminum Nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) were used as starting chemicals at different compositions. Films depositions were carried out on glass substrates at 350°C . The X-ray diffraction confirmed that the Al-doping, Sn-doping and Al-Sn co-doping did not change the ZnO Hexagonal Wurtzite structure. The obtained un-doped ZnO films were highly oriented along the preferential (002) crystallographic plane while the Al-doped, Sn-doped and Sn- Al co-doped ZnO films were disoriented with slight loss of crystallinity. The optical measurement showed an increase of the average transmittance from 65 % to 81 % and the band gap energy (E_g) from 3.23 to 3.30 eV. The electrical conductivity has increased with the Al-Sn co-doping concentration to reach the value of $0.335 (\Omega.\text{cm})^{-1}$. The SnO_2/ZnO double deposition with annealing gives an important values of the transparency which reach 94% with an electrical conductivity of $17.85 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

الملخص

تم إنتاج الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير المطعم و المطعم بالألومنيوم و الطعم المزدوج الألومنيوم و القصدير و انتاج اغشية مزدوجة بالقصدير و الزنك مع وبدون التلدين باستخدام الرش الحراري علي ركائز زجاجية بدرجة حرارة 350 درجة مئوية. تم استخدام نترات الزنك و نترات الالمنيوم و كلوريد القصدير كموااد اولية. اكدت الاشعة السينية ان جميع الافلام لم تتغير في البنية سواء كانت مطعمه او غير مطعمه و كانت جميع الافلام ذات طول المستوي البلوري التفضيلي 002 في حين تم تشويه بقية الافلام بعد التطعيم بالألومنيوم و القصدير مع فقدان طفيف للبلورية. اظهر القياس البصري ان هناك زيادة في متوسط النفاذية البصرية من 65% الي 81 % في 3.30 (الايكتر فولط). اما بالنسبة الي الوصلية الكهربائية فقد وصلت الي قيمة 0.335 (اوم.سم)⁻¹ حين طاقة الفجوة ارتفعت من 3.23 الي يعطي الترسيب المزدوج مع التلدين قيمًا مهمة فيما يتعلق بالنفاذية التي تصل إلى 94% مع التوصيل الكهربائي 17.85 (اوم.سم)⁻¹