



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



Université de Larbi Tébessi - Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème :

Elaboration et caractérisation des couches minces transparents et conductrices

Présenté par :

➤ **BOUALLEG AHLEM**

➤ **BELGHIT MARWA**

Devant le jury :

RADHIA BOUKHALFA	MCB Présidente	Université de Larbi Tébessi - Tébessa
ABDELKADER HAFDALLAH	MCB Rapporteur	Université de Larbi Tébessi - Tébessa
ABDELHAMID FERDI	MCB Examineur	Université de Larbi Tébessi - Tébessa

Date de soutenance : 28/05/2018

Note :..... Mention :.....

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

© Mémoire effectué

au

Laboratoire de physique Appliquée et théorique L P A T



ملخص:

في هذا العمل الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) حضره بتقنية الرش الحراري في درجة حرارة $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ على حوامل (شرائح) من زجاج، و المدفوع من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم بالتصدير (Sn) على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه الشرائح. انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، أظهر لنا التحليل البنيوي أن الشرائح المحضرة ذات وجمة مفصلة في الاتجاه (002). من خلال أطراف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات لهذه الشرائح. مطيافية الضوء المرئي و فوق البنفسجية بينت لنا انه يمكن الحصول على شرائح شفافة لأكسيد الزنك بشفافية تتراوح ما بين 50 و 85% ، قيم العتامة الممنوعة حسبته من خلال أطراف النفاذية و تتراوح ما بين 3.23 و 3.38 إلكترون فولط.

الكلمات الدالة: أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الرش الحراري، انعراج الأشعة السينية، الخصائص الضوئية.

Abstract

In this work, ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique, on glass substrates at substrate temperature 350°C. Our interest is on the investigation of the doping level on the structural and optical properties of the films. Structural analysis by X-ray diffraction showed that the deposited films have a preferred orientation along the direction (002), from the X-ray spectra we have deduced the grain size of this films. The UV-Visible spectrophotometer confirms that it is possible to obtain good transparent ZnO films with a 55 to 85% transmittance in the visible. The values of the optical gaps E_g deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary between 3.22 and 3.38 eV.

Keywords : ZnO, Thin films, Pyrolysis spray, XRD, Optical proprieties.

Résumé

Dans ce travail les couches de **ZnO** ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à de température fixe 350 °C, notre intérêt porte sur l'étude de l'influence du dopage en étain (Sn) sur les propriétés optiques et structurales de ces couches. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002). A partir des spectres des rayons x nous avons déduit la taille des grains de ces couches. Le spectrophotomètre UV- Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de 55 à 85% dans le visible. Les valeurs des gaps optiques E_g déduites à partir des spectres de transmissions UV-Visible varient entre 3.22 et 3.38 eV.

Mots clés : ZnO, Couches minces, Spray pyrolyse, DRX, Propriétés optiques.

Dédicace

Je dédie ce travail

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes frères Djallal et Salah Eddine et mes sœurs Wafa, Afef, Hana et Nawel, Hadjer, mes nièces Tharaa, Adam, Iyad, Rawnak, Tasnim, Alaa, Ichak, Assil, Lina, Ranim, je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon fiancé Mohammed, sans oublier ma grand-mère et mes beaux-parents que j'aime et mes oncles.

A mon binôme Marwa et mes amis de toujours :

Hasna, Hanen, Soumaya, Asma, Sabrina, Chefia, Sabrina « D », Wafa, Asiya, Amal, Fatma, houda, Zakia,..... et tous groupes de physique des matériaux, En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Une spéciale dédicace A mon cousin Aycha.

*A Toute ma famille,
A tous mes chers amis et collègues
A Tous ceux et celles qui m'ont
aidé et encouragé de près comme
de loin.*

Ahlem Boualleg

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour
Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et
longue vie.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à
tous mes frères et mes sœurs, Saif Islam, Lotfi, Salma, Feryel.
je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour
leurs conseils, aides, et encouragements.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à
mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études
supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et Sœurs de cœur, toi
Ahlem, Hasna et Hanen, Chefia, Asma, Sabrina.....*

Marwa belghit

Remerciement

- ✚ *En premier lieu, nous remercions Allah le Tout-Puissant pour nous avoir donné le potentiel d'apprendre les lois de notre univers et de les exploiter pour notre bien-être.*
- ✚ *Nous remercions énormément **Hafdallah Abdelkader** MCB au département des sciences de la matière à l'université Larbi Tébessi de Tébessa de nous avoir guidé et soutenu le long de ce travail avec beaucoup de patience et d'indulgence, et nous espérons pouvoir un jour devenir aussi de formidables et maitres à nos futurs élèves.*
- ✚ *Nous remercions **Radhia Boukhalfa** MCB au département des sciences de la matière à l'université Larbi Tébessi de Tébessa de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance et également **Ferdi Abdelhamid** MCB au département des sciences de la matière à l'université Larbi Tébessi de Tébessa d'avoir accepté d'examiner notre travail.*
- ✚ *Un grand merci à toutes les personnes que nous avons consultées pour la compréhension et l'assimilation de ce travail.*
- ✚ *Merci à mes amies et collègue pour leurs encouragements.*
Et enfin merci et pardon à tous ceux que nous ne pouvons citer qui nous ont aidés de Près ou de loin.

A scroll with a light brown, aged paper texture, held by four wooden rollers. The text is written in a bold, black, italicized serif font.

*Table des
matières*

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Etude bibliographique sur les couches minces

I.1. Définition d'une couche mince..... 04

I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCO)..... 04

I.3. L'oxyde du zinc..... 05

I.4. Propriétés structurales..... 06

I.5. Propriétés optiques..... 07

I.6. Applications du TCO..... 07

I.6.1. Capteur à gaz..... 07

I.6.2. Cellules solaires..... 08

I.7. Différentes techniques d'élaboration de ZnO..... 08

I.7.1 Dépôts physiques en phase vapeur..... 09

I .7.1.1. La pulvérisation cathodique..... 09

I .7.1.2 Evaporation sous vide..... 11

I.7.2 Dépôts chimiques en phase vapeur..... 12

I.7.2.1. Spray pyrolyse..... 13

I.7.2.2. L'électrodéposition..... 13

I.7.3. Les avantages et les Inconvénients..... 14

Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO

II.1. La technique de spray pyrolyse.....	16
II.1.1. Définition.....	16
II.1.2. Principe de la technique.....	17
II.1.3 Description du rôle des éléments du montage.....	17
II.2. Choix du substrat de dépôt.....	18
II.2.2 Préparation des substrats.....	18
II.2.2 Préparation des solutions	19
II.2.3. L'acétate de zinc.....	20
II.2.3.1. Propriétés physiques.....	20
II.2.3.2 Le source de dopage.....	20
II.2.4 Conditions expérimentales.....	20
II.2.5. Dépôt des couches	20
II.3. Méthodes de caractérisation.....	21
II.3.1. Caractérisation structurale.....	21
II.3.1.1. Diffraction de rayon X.....	21
II.3.1.2. Détermination de la taille des grains.....	23
II.3.2. Caractérisations optiques	24
II.3.2.1. La spectroscopie UV-visible.....	24
II.3.2.2. Mesure de l'épaisseur.....	24
II.3.3. Mesure des propriétés optiques.....	25

II.3.3.1. La méthode des franges d'interférence.....	27
II.3.3.2. Coefficient d'absorption.....	29
II.3.3.3 Détermination du gap optique.....	29
II.3.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	30

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction

III.1. Les propriétés structurales.....	33
III.2.1. Taille des grains.....	34
III.2. Propriétés optiques.....	35
III.2.1. Gap optique.....	37
III.2.2. Energie d'Urbach.....	38
Conclusion générale.....	41
Références bibliographiques.....	43

Liste des tableaux

Tableaux N°	Titre	Page
I.1	Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.	06
I.2	Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD	14
II.1	Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO : Sn	20

Liste des symboles

TCO	Oxyde transparents conducteurs
(h, k, l)	Plans réticulaire
d_{hkl}	Distance inter réticulaire
CVD	Dépôts chimiques en phase vapeur
PVD	Dépôts physiques en phase vapeur
D	L'épaisseur
E_g	Gap optique
E_{00}	Désordre
α	Coefficient d'absorption
T	Transmittance
D	Taille des grains
β	Largeur à mi-hauteur
n	Indice de réfraction du film
S	Indice de réfraction du substrat
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
M	Molarité
$h\nu$	L'énergie d'un photon
E_c	Energie de la bande de conduction.
E_v	Energie de la bande de valence

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
I.1	<i>La structure cristallographique du ZnO (wurzite).</i>	05
I.2	<i>Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.</i>	08
I.3	<i>Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.</i>	09
I.4	<i>Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.</i>	10
I.5	<i>(a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.</i>	11
I.6	<i>Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.</i>	13
I.7	<i>Schéma de principe de l'électrodéposition.</i>	14
II.1	<i>Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO.</i>	18
II.2	<i>Famille de plans cristallins en condition de Bragg.</i>	22
II.3	<i>Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.</i>	23
II.4	<i>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.</i>	24
II.5	<i>Exemple de mesure d'épaisseur.</i>	25
II.6	<i>Spectre de transmission optique d'une couche de ZnO en fonction de la longueur d'onde.</i>	26
II.7	<i>Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.</i>	27
II.8	<i>Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.</i>	28
II.9	<i>Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.</i>	30
II.10	<i>Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.</i>	31

III.1	<i>Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO intrinsèque et ZnO dopé.</i>	35
III.2	<i>Variation de la taille des grains des couches minces en fonction de pourcentage du dopage.</i>	35
III.3	<i>Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.</i>	36
III.4	<i>La variation du gap optique en fonction de pourcentage du dopage.</i>	37
III.5	<i>Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes</i>	38
III.6	<i>La variation du désordre en fonction de pourcentages du dopage.</i>	39



Introduction

Générale

Introduction Générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait deux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1].

Les semi-conducteurs transparents sont des oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant à un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de cette famille de TCO, sont présentent des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe ; pour le ZnO la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison exciton que de 60 meV, Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines optoélectroniques tels que : capteurs à gaz, réacteurs photocatalytiques, les fenêtres optiques dans les cellules solaires. Les films des ZnO (intrinsèque ou dopés) peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, sol gel et spray pyrolyse [1,3].

Dans ce contexte, nous avons élaborés et étudié Les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO : Sn. Le choix de cet oxyde TCO utilisé dans notre travail est basé sur les avantages suivants :

- ✚ Ils ne sont pas toxiques.
- ✚ Ils sont très abondants sur la terre.
- ✚ Ils ont un faible prix de revient.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- ❖ Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques définitions des couches minces, les techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs, une définition des TCO puis une revue sur les propriétés essentielles d'oxydes TCO utilisé (ZnO). En dernier lieu, nous présentons quelques données sur les applications potentielles d'oxydes transparents conducteurs.

- ❖ Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des couches minces TCO. En premier lieu, nous décrivons les conditions expérimentales et la technique utilisée pour les dépôts des couches de ZnO : Sn. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.
- ❖ Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats des propriétés structurales et optiques de nos films.
- ❖ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

*Etude
bibliographique
sur les couches
minces*



Dans ce chapitre, après une présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) et des nombreuses applications qui en découlent, nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées, pour obtenir ce matériau sous forme des couches minces. Nous développerons en suite le procédé de dépôt par spray pyrolyse, qui sera utilisé dans notre étude.

I.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possédent des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [4].

I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs, sont des semiconducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être, à la fois transparents, et de bons conducteurs électriques avec une faible absorption dans le visible.

(TCOs) sont fabriqués à base d'oxydes métalliques d'éléments simple, binaire et plus récemment multiples. Ils sont appliqués en tant que couches minces utilisant diverses techniques de dépôt telles que le jet pyrolyse, la pulvérisation, l'évaporation, l'épitanie à faisceau moléculaire, et l'ablation laser [5, 6].

TCO présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique d'environ $(10^3 \text{ } (\Omega.\text{cm})^{-1})$ et transparence supérieure à 80% dans la région du visible [7], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec les afficheurs à cristaux liquides ou les panneaux solaires a contribué à cette émergence. Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC). L'un des oxydes transparents conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc (ZnO), ce dernier TCO font l'objet d'un grand intérêt et suscite de nombreuses

recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique.

I.3. L'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, Le ZnO présente une structure hexagonale de type wurzite voir figure I.1 avec une orientation cristallographique imposée par des paramètres de dépôt, tels que la vitesse de dépôt et la température du substrat. Les méthodes de dépôt des couches de ZnO par pulvérisation ont généralement l'orientation de l'axe -c qui correspond au plan de densité d'empilement maximum.

Les propriétés optiques et électriques des couches de ZnO sont principalement fonction du degré d'oxydation de la surface de la couche pendant sa croissance et de la température du substrat [8].

ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 MeV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [1,9].

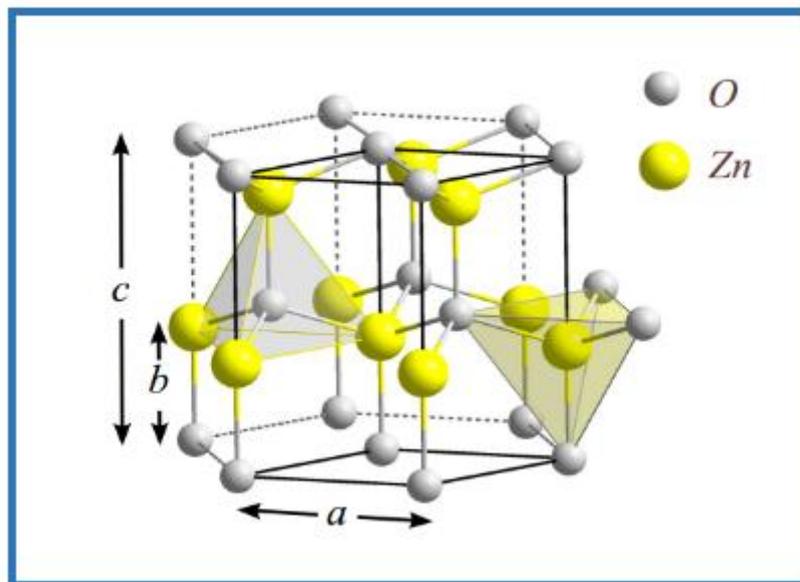


Figure I.1: La structure cristallographique du ZnO (wurzite)

I.4. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [10-11], avec les paramètres de maille suivants : $a = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [12].

- ❖ Deux atomes de Zn occupant les sites : $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- ❖ Deux atomes de O occupant les sites : $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [13]. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [14], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [14]. Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Tableau I.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO. [15] [16] [17]

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

I.5. Propriétés optiques

L'importance de l'étude des propriétés optiques de ZnO provient de son application utile comme électrode transparente dans les cellules solaires. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmittance et l'absorbance optique, le gap optique avec quelques études de la photoluminescence. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [18]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [19,20]. D'autre part Pawar et al [21] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet

I.6. Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux [22].

I.6.1. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis Entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du ZnO ou l'utilisation de nanostructures telles que des nano fils de ZnO [24]

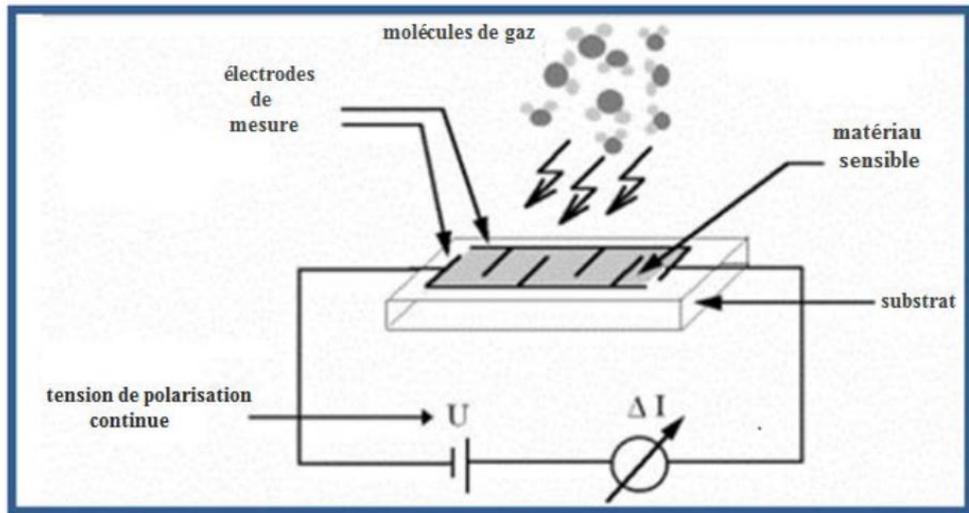


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [23].

I.6.2. Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, l'OTC doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [25].

I.7 Différentes techniques d'élaboration de ZnO

Deux grandes familles regroupent l'essentiel des techniques de dépôt en phase vapeur :

- ⇒ Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapour Deposition) : la vapeur produite résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule.
- ⇒ Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition) : la vapeur provient d'un phénomène purement physique. [26]

La classification des différentes techniques est présentée sur la Figure I.3.

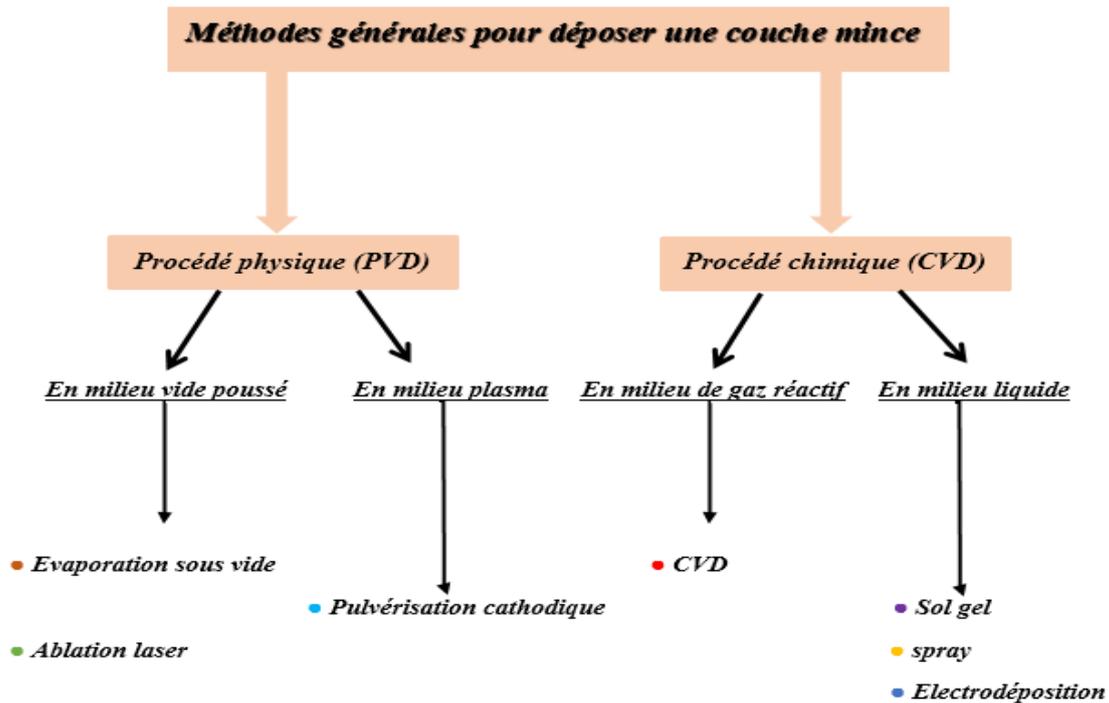


Figure I.3 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

I.7.1 Dépôts physiques en phase vapeur

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

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

I.7.1.1. La pulvérisation cathodique :

Le phénomène de pulvérisation a été observé en 1852 par Grove et Pulcker en étudiant la décharge électrique dans les gaz [27]. Sous l'effet de bombardement ionique, Dans cette méthode (Figure I.4), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [28,29]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont

déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [30].

Cette technique est connue sous le nom de pulvérisation cathodique et son développement a conduit à l'apparition de plusieurs types d'appareils qui permettent de pulvériser divers matériaux séparément ou simultanément [31]. Les dispositifs les plus utilisés sont :

- ✓ Pulvérisation diode en tension continue (ou DC) qui se limite à la pulvérisation des matériaux conducteurs. La pulvérisation RF ou la tension DC est remplacée par une tension radiofréquence ($f=13,56$ MHz ou égale à ses harmoniques). Cette dernière méthode permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et non conducteurs.
- ✓ La pulvérisation est dite réactive si on ajoute un gaz additionnel (par exemple : N_2 , O_2) pour synthétiser des nitrures ou oxydes de matériaux. Les couches pulvérisées ont une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites. [2]

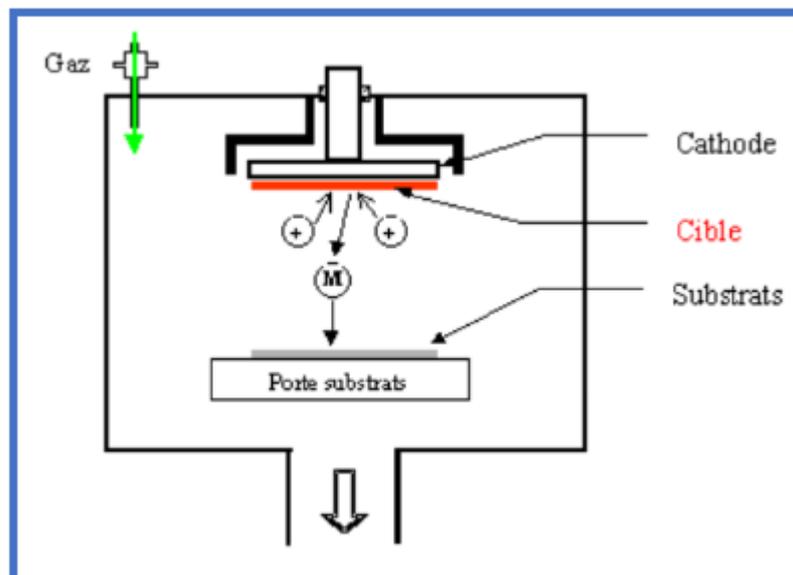


Figure I.4: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

1.7.1.2 Evaporation sous vide

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés : le four à résistance ou à effet Joule ; induction ; bombardement électronique (figure 2.3) et faisceau laser. Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [32] ou à l'aide d'un laser.

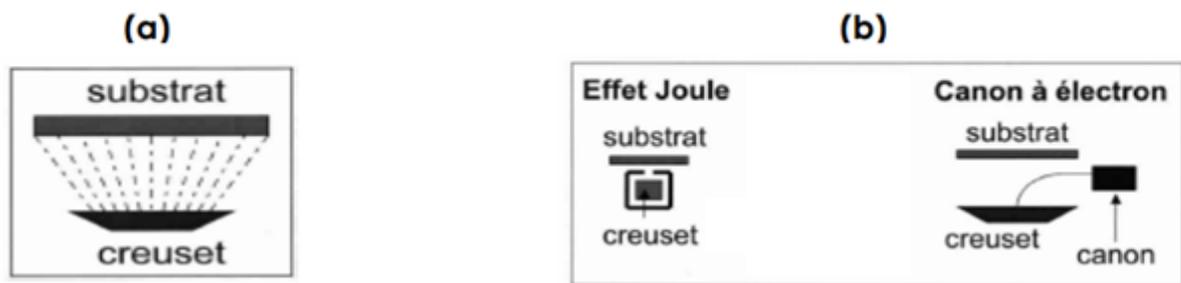


Figure 1.5 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogènes et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [33]. Les principaux problèmes rencontrés généralement lors d'une évaporation 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 reste parfois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [34-36]. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films

hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de ZnO intrinsèque ou dopé ont été préparés avec succès par évaporation sous vide [37-39].

I.7.2 Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [40] ou à basse pression [41].
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyse » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [42,43].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [44] ou épitaxie (ALE) [45] et la photo-ALE [46].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [21], la photo-CVD [47] et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [48].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.7.2.1. Spray pyrolyse

La méthode spray pyrolyse repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat [1].

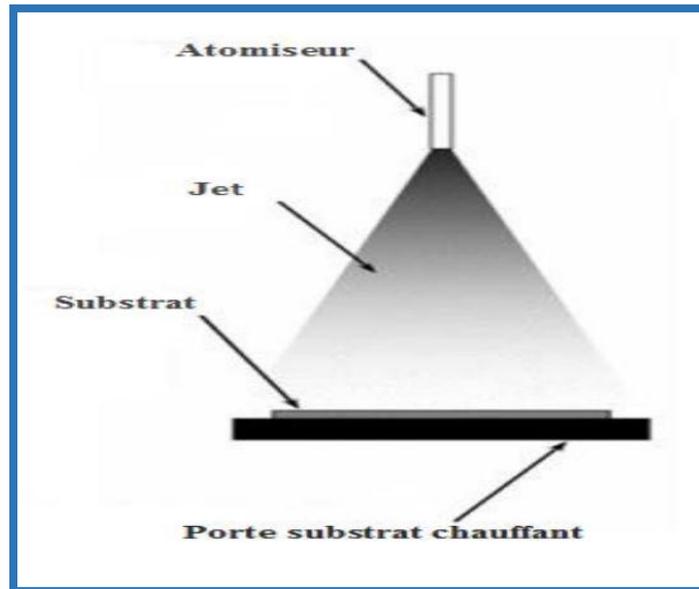


Figure I.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.7.2.2. L'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique, ces nano agrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés. Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques qui sont décrits dans les textes sont visés en donnant un dépôt avec la bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenue. Le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins, le mécanisme de la croissance est toujours à l'étude. **La figure I.7**, illustre le principe de l'électrodéposition [49,40].

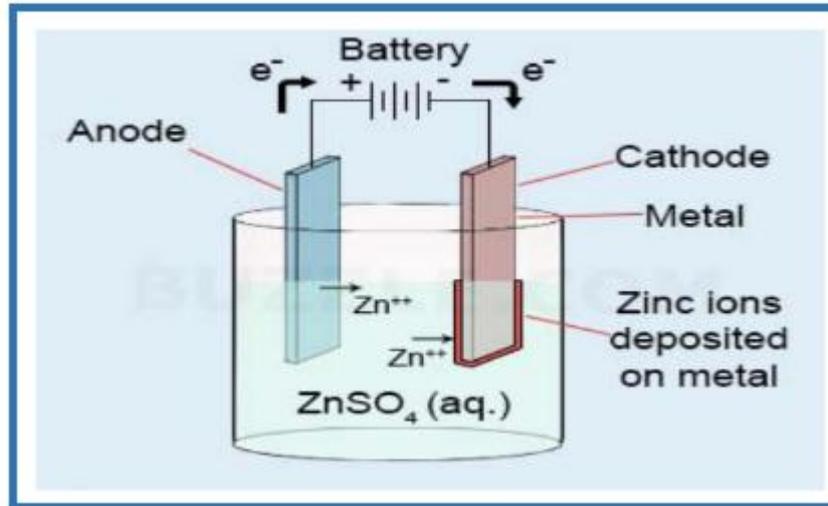


Figure I.7: Schéma de principe de l'électrodéposition.

I.7.3. Les avantages et les Inconvénients :

Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre. Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [50] :

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD

Procède	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> — nombre élevé de matériaux à déposer, y compris les Matériaux diélectriques. — densité des films élevée. — moins de contamination. — contrôle facile du processus. 	<ul style="list-style-type: none"> — faible vitesse de dépôt. — difficulté du traitement simultané des couches.
CVD	<ul style="list-style-type: none"> — réalisation des dépôts Sélectifs. — bonne qualité des couches. 	<ul style="list-style-type: none"> — faible densité. — contamination. — difficulté de contrôle du processus.

A scroll of aged, yellowish-brown parchment with a red wax seal at the bottom center. The seal is a circular, textured red wax with a red and white striped string tied around it. The scroll is unrolled, showing the text in the center.

Chapitre II
Elaboration et
caractérisation
des couches
minces de
ZnO : Sn

Après avoir présenté un bref historique sur l'oxyde de zinc et les techniques utilisées Pour préparer les couches minces de ce dernier, nous avons intéressé dans cette partie à exposer le dispositif du dépôt dans notre étude pour déposer les couches minces de ZnO:Sn. Ensuite nous rapporterons les méthodes de caractérisation structurale et optique des échantillons étudiés.

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes :

- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : l'aspect rugueux de couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.
- C'est une méthode qui présente une vitesse de dépôt considérable [51,52].

Cette technique sera plus détaillée par la suite.

II.1. La technique de spray pyrolyse

II.1.1. Définition

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- ✚ **Spray** : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ **Pyrolyse** : on remarque qu'il a diverses définitions. Une infrastructure qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel une solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques aux petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. En général, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température [53].

II.1.2. Principe de la technique

Le principe de la méthode de spray pyrolyse (ou pyrolyse en spray ou aussi pulvérisation pyrolytique) consiste à pulvériser mécaniquement une solution de précurseurs chimiques, contenant les différents constituants du composé ZnO (acétate de zinc dans notre cas qui sont facilement soluble dans l'alcool.) sur des substrats disposés sur un porte substrat chauffé. Après la pulvérisation de la solution, il se produit une réaction chimique sur la surface chaude (substrat), qui permet d'obtenir une couche mince de ZnO après évaporation des éléments de la réaction (éléments volatiles).

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence du pourcentage de dopage de solution (0.1 M) sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO : Sn. Les différentes couches ont été élaborées sur substrats en verre chauffés à température de 350 °C. La durée de dépôt est 5 minutes et distance du bec substrat 20 cm.

II.1.3 Description du rôle des éléments du montage

Les principaux éléments du montage sont décrits comme suit :

- ✚ **Un porte substrat** : c'est un plateau de surface carré, chauffé par effet joule, dont la température est réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple. L'intervalle de températures de ce dispositif compris entre 50°C et 460°C.
- ✚ **Solution utilisée** : Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de solution sources : acétate de zinc et hydratée ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) et chlorure d'étain ($SnCl_2$). Les solutions utilisées avec une grande pureté chimique.
- ✚ **Porte solution** : Une bouteille cylindrique de verre transparent (porte solution) de volume 20 ml.



Figure II.1 : *Le dispositif complet de la technique de spray pyrolyse utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO.*

II.2. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant.

La réalisation des couches d'oxyde de zinc sera effectuée sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence et bonne structure) avec des substrats monocristallins. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films. [54,55]

II.2.1. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante :

Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude optoélectrique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des Substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour

ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✚ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✚ Rinçage au l'eau distillé.
- ✚ Lavage au méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- ✚ Séchage à l'aide d'un papier optique. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

II.2.2 Préparation des solutions :

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures en métal ...etc.) sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Dans ce travail, nous avons utilisé : Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), On a comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé quatre échantillons dopés en l'étain. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau II.1. L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de dopage (Sn), de sa pourcentage (0%, 2%, 4%, 6% et 8%) dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches ZnO. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

II.2.3. L'acétate de zinc :

II.2.3.1. Propriétés physiques :

Propriétés physiques :

- Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
- La formule moléculaire : $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$
- Masse molaire : 219.50 (g/mol)

- État physique : Solide
- Densité : 1,735 g/ml à 20°C
- Point de fusion : 237°C

II.2.3.2 Le source de dopage

Nous avons utilisé une seule source de dopage :

Une Source en étain : **SnCl₂**

II.2.4 Conditions expérimentales

Nous avons travaillé sur les conditions présentées dans le tableau suivante :

Tableau II. 1 : Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO : Sn

Solution Acétate de Zinc (C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O) (0.1M)	Dopage (% massique)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)
Non dopé	0	5	350
Dopé à Sn. Source (SnCl ₂)	2	5	350
	4	5	350
	6	5	350
	8	5	350

II.2.5. Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes : On place les substrats au-dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (350°C). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du

porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons.

II.3. Méthodes de caractérisation

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et optiques des films ZnO déposés sur des substrats en verre, par spray pyrolyse. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux. La caractérisation des couches ZnO s'appuie sur des méthodes fortes variées :

- ✚ La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- ✚ La spectrophotométrie UV- VIS pour la caractérisation optique.

II.3.1. Caractérisation structurale

Cette étude a pour but de déterminer la structure des couches, de mesurer la taille des grains.

II.3.1.1. Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (J.C.P.D.S). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. [56]

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, Comme il est illustré à [57] la figure. II.2.

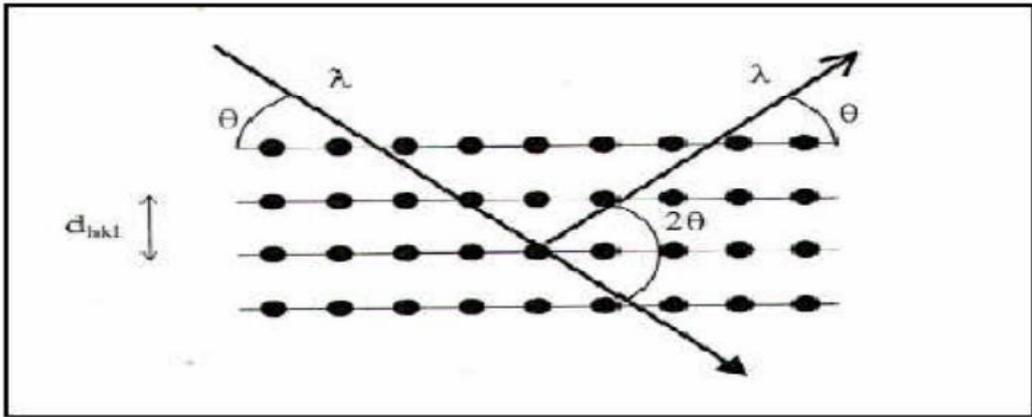


Figure. II.2: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Avec :

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident

n : l'ordre de la diffraction.

II.3.1.2. Détermination de la taille des grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [58,59] donnée par la relation :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad \text{(II - 2)}$$

Où :

D : est la taille moyenne des grains ([D] = nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.4).

θ : est l'angle de diffraction en degrés

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

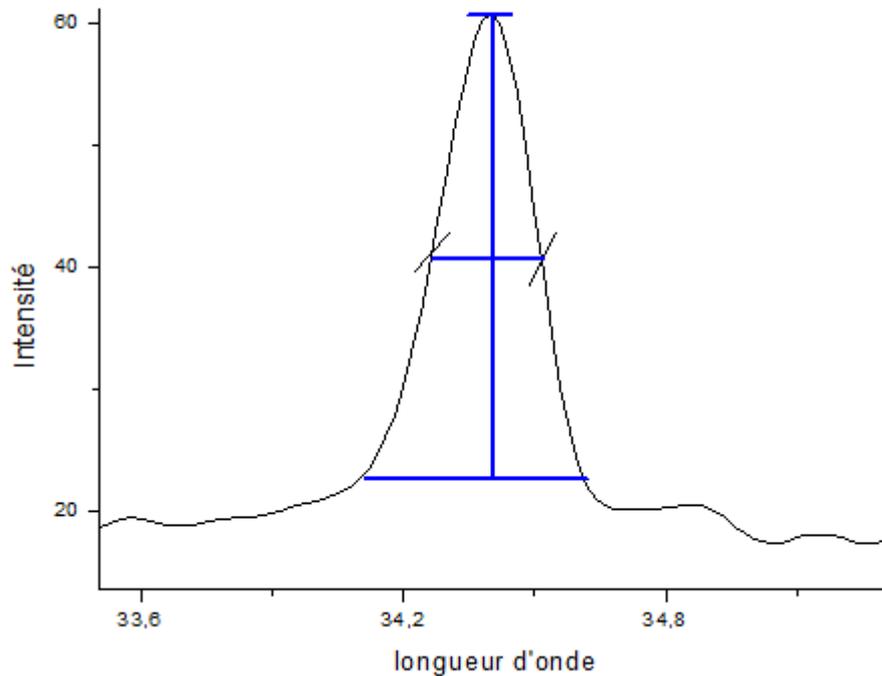


Figure II.3 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.3.2. Caractérisations optiques :

II.3.2.1. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer le domaine : ultraviolet visible (UV-Visible). Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur (**la figure II.4**). Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (190-1100nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : Le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [60].

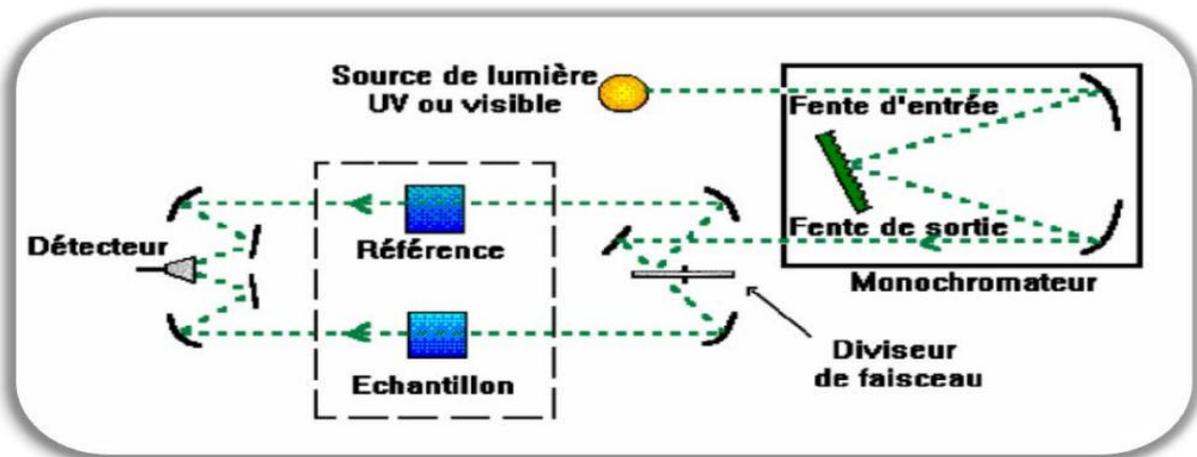


Figure. II.4 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.2.2. Mesure de l'épaisseur

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Ainsi que nous le verrons ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible [40].

En pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit

aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë. D'autre part, une couche mince peut souvent s'apparenter à une sorte d'éponge sur le plan structural, ce qui revient à dire qu'elle possède dans sa structure de nombreux trous constitués, soit de molécules de gaz occlus, soit de vide [40].

Pour notre travail et pour mesure l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences qui sera décrit dans le paragraphe suivant. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible. La figure II.5 présentée un exemple de mesure d'épaisseur.

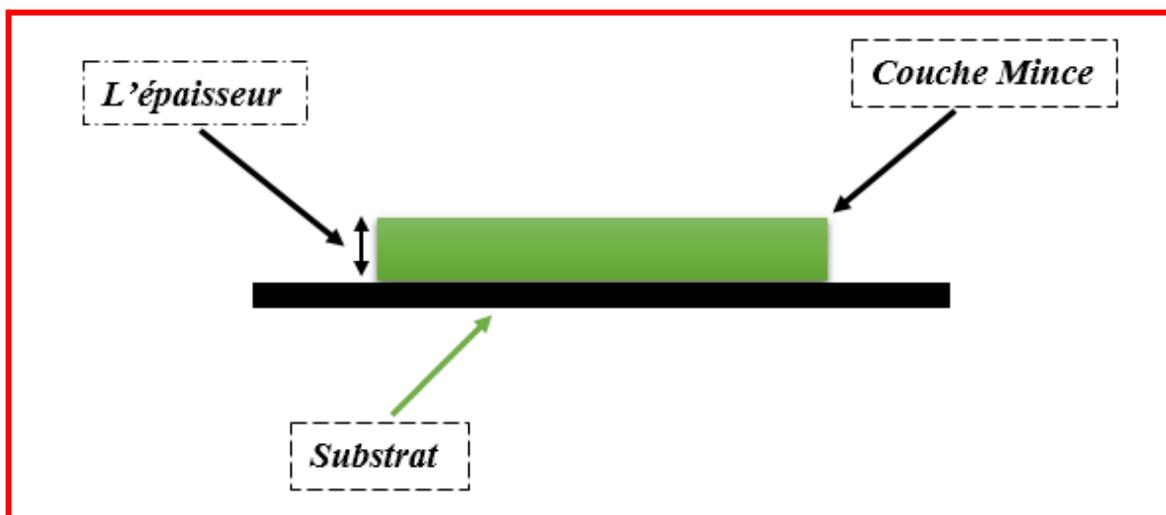


Figure II.5: Exemple de mesure d'épaisseur

II.3.3. Mesure des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation des couches minces ZnO préparées par la méthode de spray pyrolyse est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach), ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre UV-Vis (UV-1601 PC) à double faisceau l'un pour la référence (le verre). Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectrale et l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde ($\lambda=190$ à 1100 nm) avec une résolution de 5 nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). La figure II.6 présente un exemple d'un spectre de transmission mesuré sur une couche de ZnO déposée sur un substrat en verre. [57]

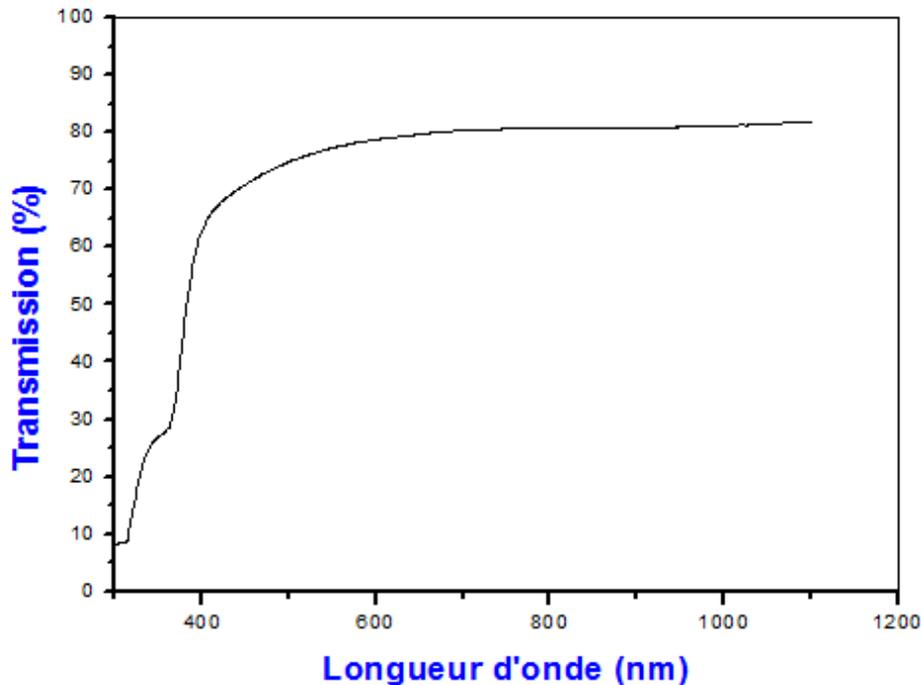


Figure II.6: Spectre de transmission optique d'une couche de ZnO en fonction de la longueur d'onde

II.3.3.1. La méthode des franges d'interférence

Une région de forte transparence, où on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisés, par les ondulations de la transmission. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit. (Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la **figure II.7.**)

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle de couche d , a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. En utilisant les paramètres physiques définis dans le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit : Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (**Figure II.8.**)

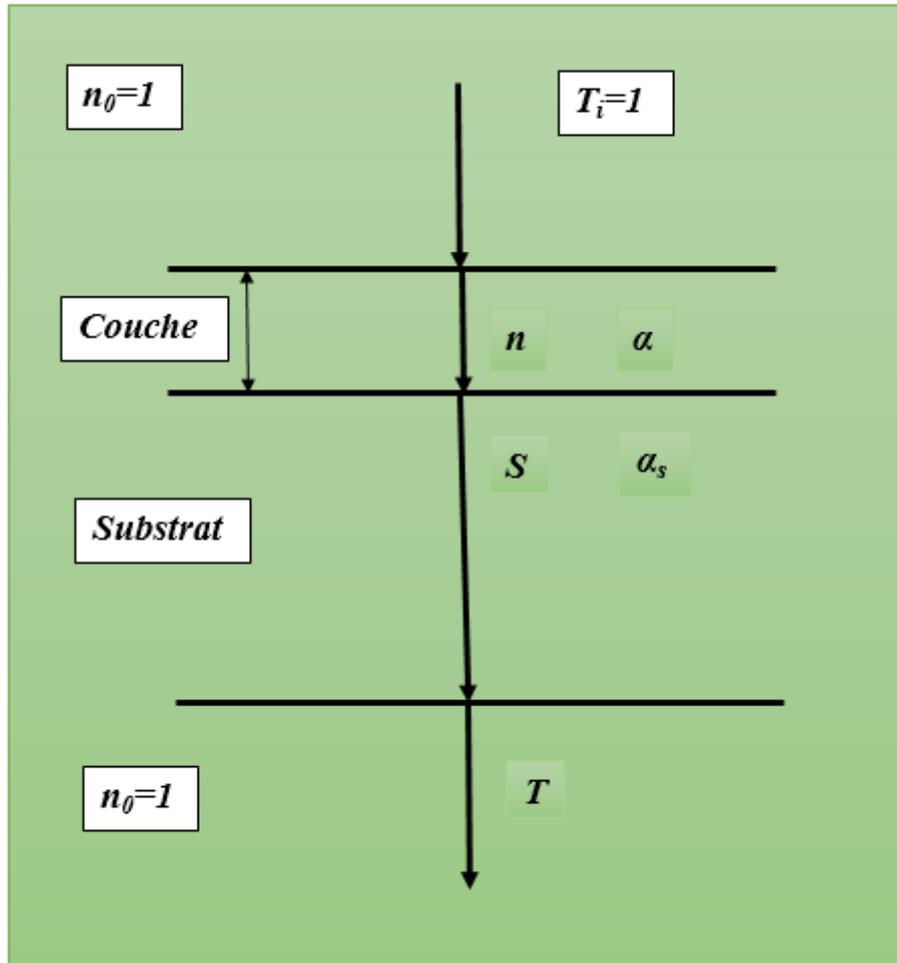


Figure II.7: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [61,62] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{(II - 3)}$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{(II - 4)}$$

S : indice de réfraction du substrat et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad \text{(II - 5)}$$

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

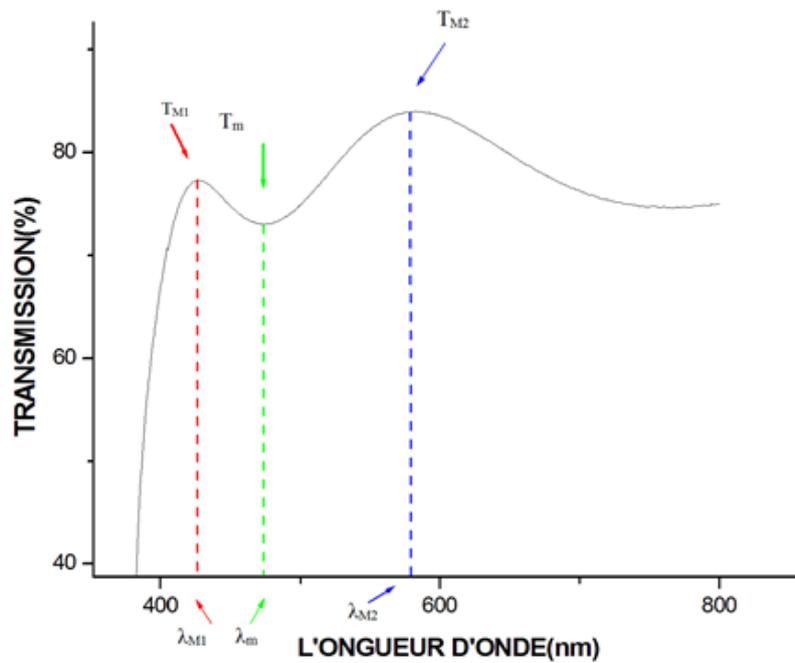


Figure II.8: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

II.3.3.2. Coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie selon la loi de Beer-Lambert [63].

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{.....(II - 6)}$$

Où :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad \text{.....(II - 7)}$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible l'épaisseur d du matériau, λ et le gap optique.

II.3.3.3 Détermination du gap optique

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, le coefficient d'absorption « α » s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [18,64] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{.....(II - 8)}$$

A : est une constante.

E_g : Gap optique [eV].

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : et que l'on prolonge la partie linéaire de « α^2 » jusqu'à l'axe des abscisses (c- à- d pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , figure. II.9.

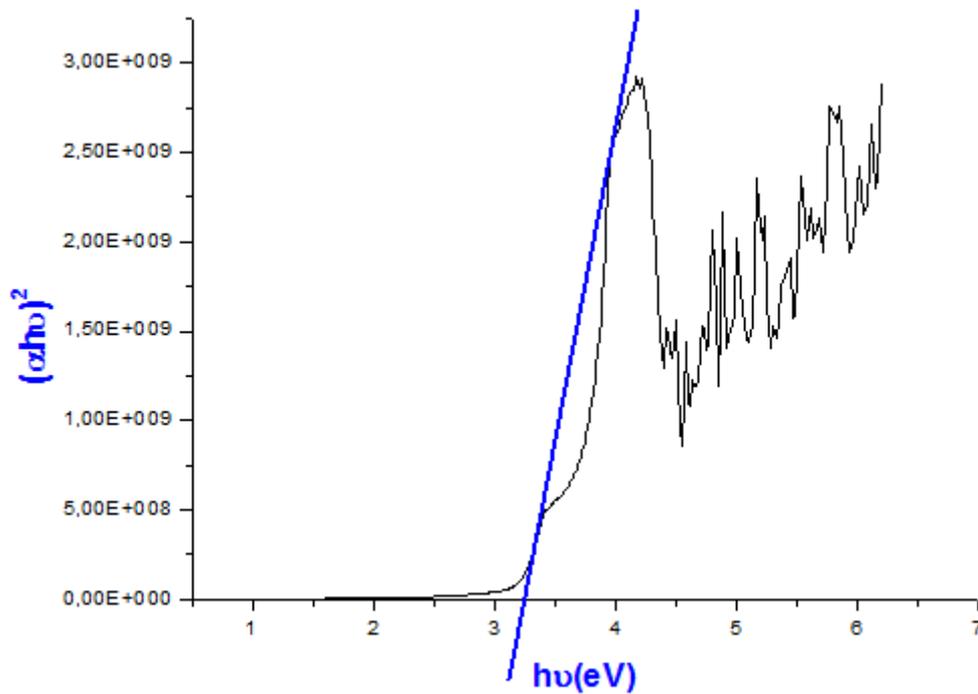


Figure.II.9 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation. de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO

II.3.3.4. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de la queue d'Urbach (E_{00}). D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [56] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{h\nu}{E_{00}} \right) \quad \text{..... (II - 9)}$$

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

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h \nu}{E_{00}} \quad \text{(II - 10)}$$

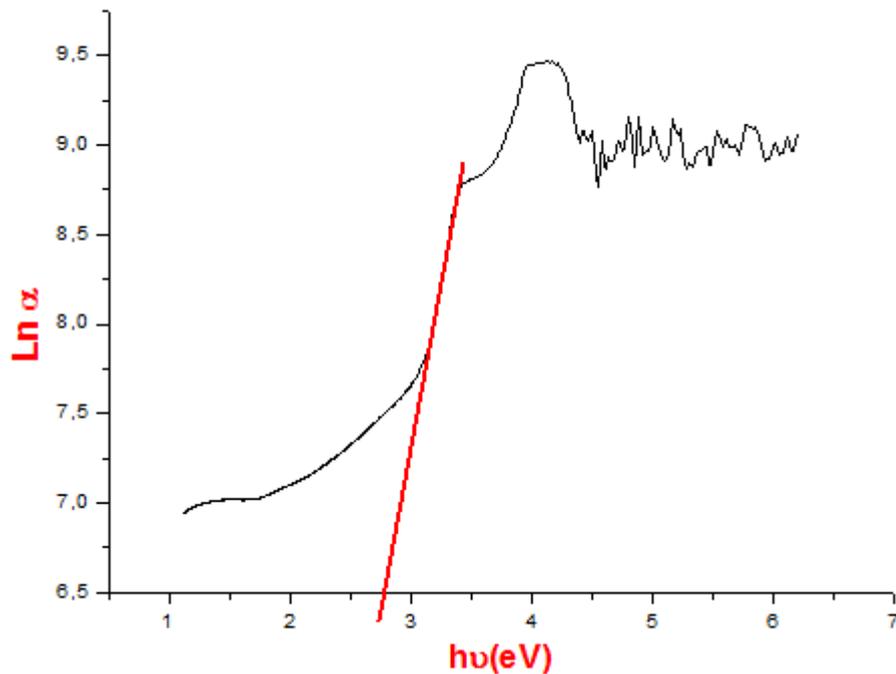


Figure II.10: Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

Chapitre III

Résultats et discussions



Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque et dopés déposées avec différents pourcentages de dopage par la technique de spray pyrolyse. L'influence de pourcentage de dopage sur les propriétés structurales et optiques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la taille des grains. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et le désordre. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1. Propriétés structurales :

La figure III.1 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO : Sn. Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [65] et d'une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle 34.5° , est le plus intense, puis diminue progressivement avec l'augmentation de pourcentage de dopage et qui signifie que l'axe cristallographique c, perpendiculaire au substrat. On remarque qu'en plus de la direction normale (002) dans tous les couches, il y'a émergence de pic (210) qui correspondent à SnO_2 et le pourcentage de 8%. Ce résultat confirme que la phase majoritaire est de ZnO.

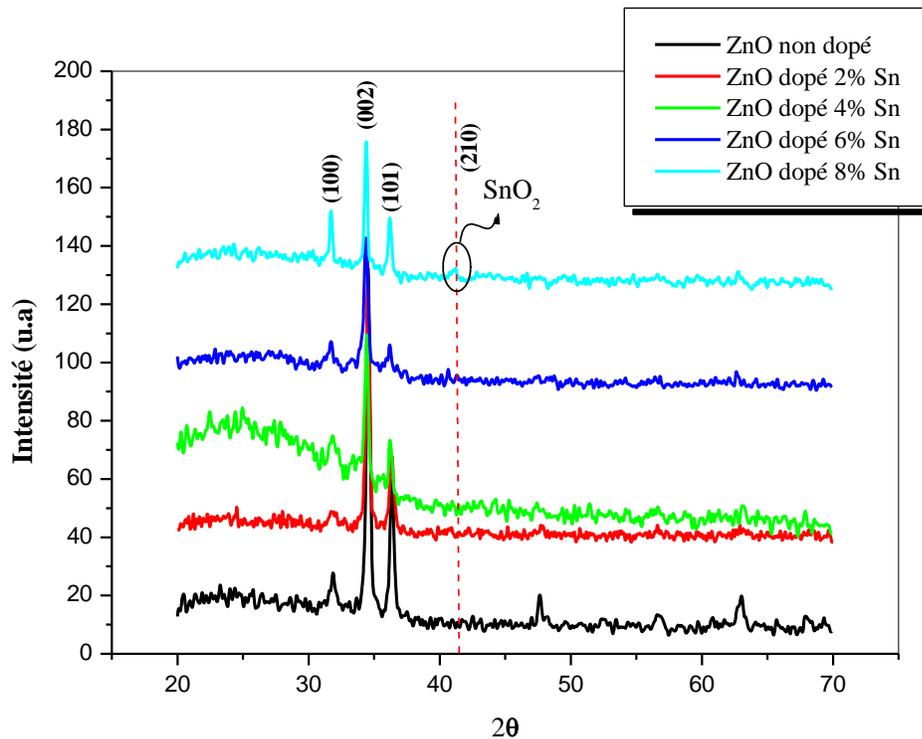


Figure III.1. Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO intrinsèque et ZnO dopé.

III.1.1. Taille des grains :

La taille des grains des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO. Les résultats de la variation, en fonction du dopage, de la taille des grains présenté sur la figure III.2. On observe une réduction de la taille des grains entre le pourcentage de dopage 0 et 6%, cette réduction de la taille des grains dans le cas de film élaboré est, probablement, causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation (002) utilisée pour le calcul de la taille des grains [66]. Puis une augmentation a partir de pourcentage de dopage 6 et 8% cette augmentation due à la formation d'une phase intermédiaire SnO₂, varie de 23 à 32 nm.

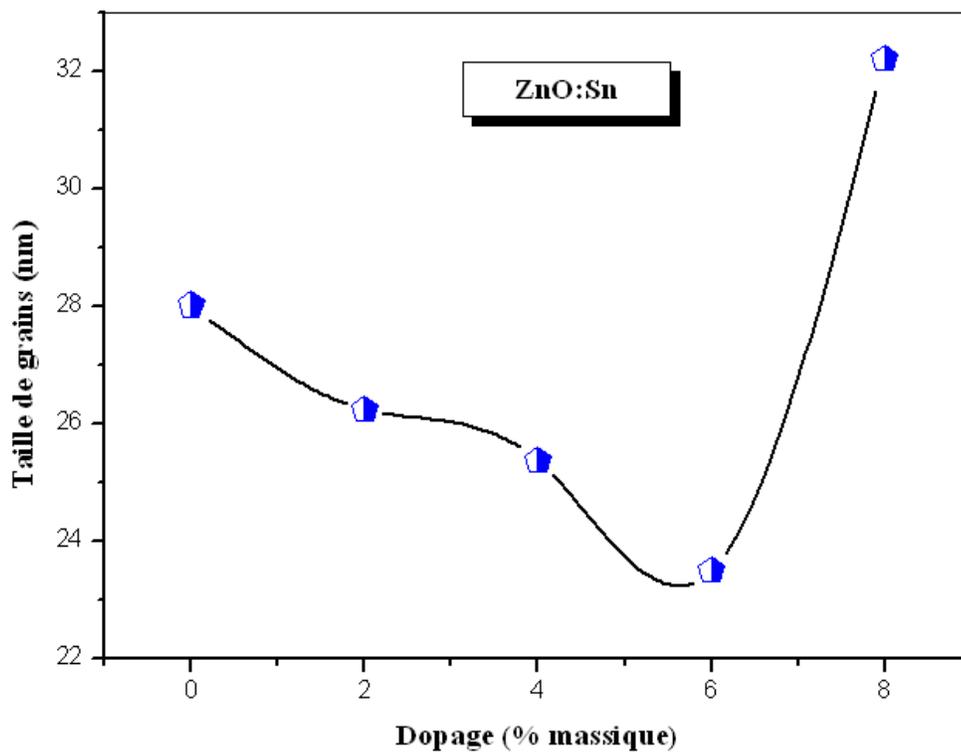


Figure III.2. Variation de la taille des grains des couches minces en fonction de pourcentage du dopage.

III.2. Les propriétés optiques :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur la figure III.3 on a regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 1100 nm, des films de ZnO : Sn. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 55 à 85%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [67], confère aux couches minces de ZnO, dopé et non dopé, le caractère de transparence dans le visible. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stœchiométriques se situent au voisinage de 350°C.

Notons que le choix de cette température de substrat optimum est basé sur les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe

- Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO dopés et non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, on observe, avec l'augmentation de pourcentage de dopage, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [68]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap E_g .

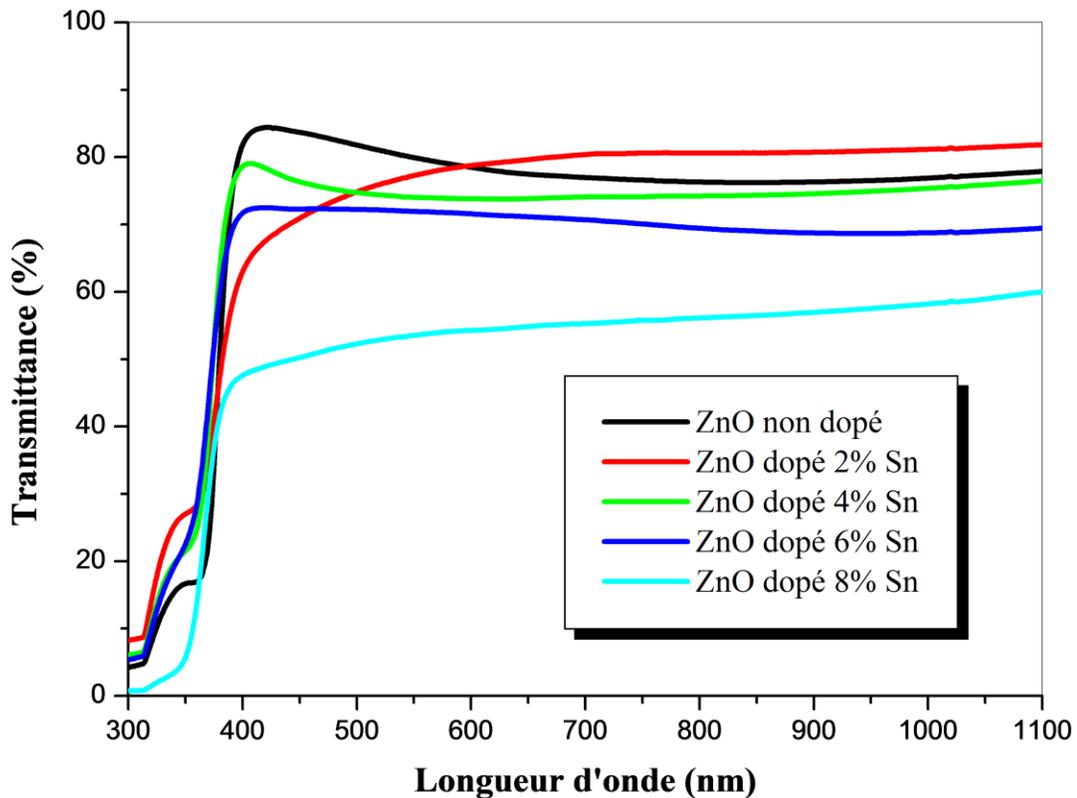


Figure III.3. Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

III.2.1. Gap optique :

A partir de la région de chute de la transmittance (~ 400 nm), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [69]. L'évolution du gap optique de nos films en fonction de dopage est rapportée sur la figure III.4. Comme on peut le constater, le gap des films augmente avec l'augmentation de dopage de 3,22 eV pour ZnO pur jusqu'à 3,38 eV pour ZnO dopé à 8% Sn. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par A. Hafdallah et al [70] et qui varient entre 3,21 eV et 3,36 eV. Cette augmentation du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites substitutionnel par les atomes de dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [71]

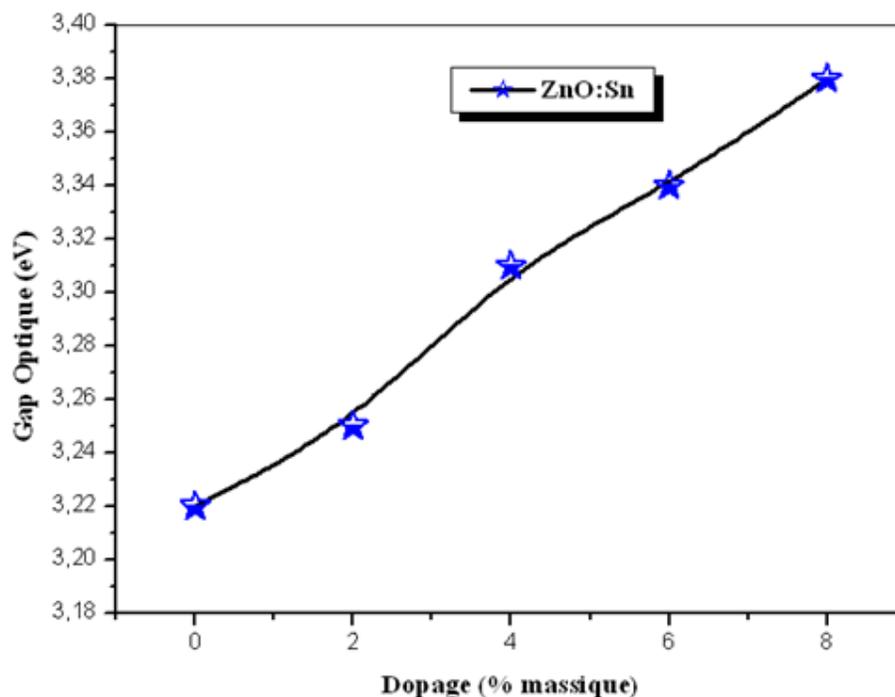


Figure III.4. La variation du gap optique en fonction de pourcentage du dopage.

III.2.2. Désordre (Energie d'Urbach) :

Le spray pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.5)

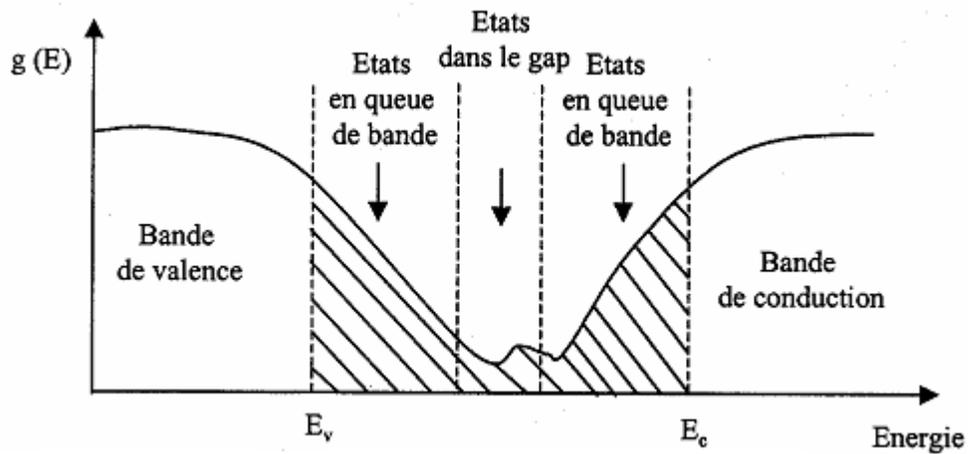


Figure III.5. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [56]

Sur la figure III.6. Nous avons rapporté la variation du désordre des films ZnO :Sn en fonction de pourcentage de dopage. Comme on peut le voir, l'ajout du Sn a tendance à augmenter le désordre quelque soit le pourcentage de dopage. En effet, cette augmentation du désordre est due à l'introduction des impuretés.

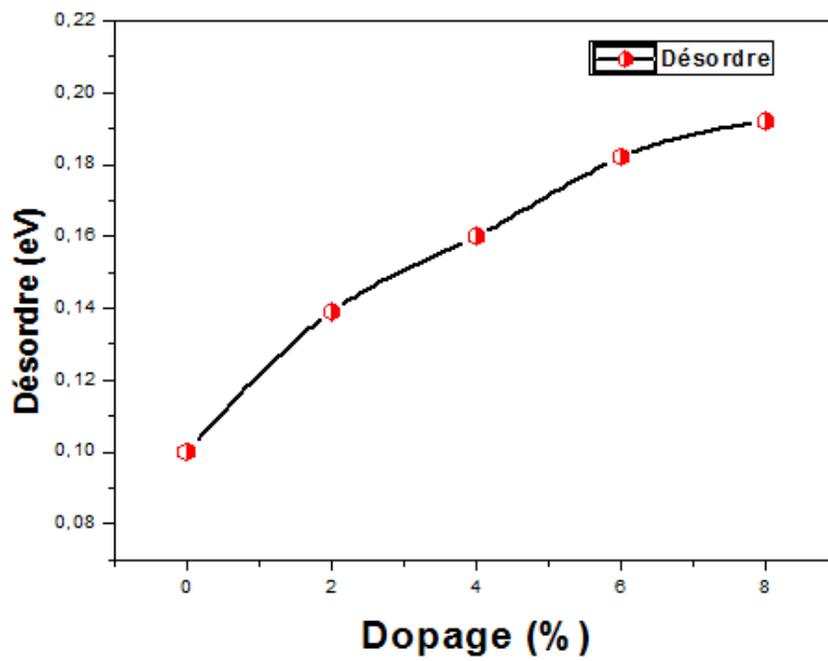


Figure III.6. La variation du désordre en fonction de pourcentages du dopage.



Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du dopage des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la technique de spray pyrolyse.

Les couches minces ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse, sur des substrats de verre chauffés (350 °C) et à différents pourcentages de dopage en étain (0%, 2%, 4%, 6% et 8%), en utilisant pour la pulvérisation la solution de l'acétate de zinc en tant que précurseur dissout dans le méthanol pour le ZnO intrinsèque et avec le source de dopage et tout sa avec une concentration de 0,1 mol/l. On a fait une étude sur l'influence de pourcentage de dopage sur les propriétés structurale et optiques des couches déposées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques de nos couches.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat, il y'a émergence de pic (210) qui correspondent à SnO₂ et le pourcentage de 8%. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une diminution de la taille des grains avec le pourcentage de dopage.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO sont aussi modifiées par le pourcentage de dopage. L'augmentation de la largeur de la bande interdite avec le pourcentage de dopage due à l'augmentation des porteurs libre (les électrons libre). L'augmentation de désordre (l'énergie d'Urbach) se traduit par l'introduction des impuretés.



Référence

Bibliographique

Références bibliographiques

- [1]. S. Chelouche « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Thèse de magister, Université de Setif (2012).
- [2]. S. Benramache « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2012).
- [3]. Jérôme Garnier « élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et métiers metz paris (2009).
- [4]. W. daranfad « Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique », Thèse magister, Université mentouri-Constantine.
- [5]. D.S. Ginley, C. Bright, Mater. Res. Bull. 25, 15 (2000)
- [6]. P. Mitra, J. Khan, Mater. Chem. Phys. 98, 279 (2006)
- [7]. P.F. Carcia, R.S. Mclean, M.H. Reilly, M. K Crawford, and E.N. Blanchard, Journal of Applied Physics, 2007, 102, 074512.
- [8]. A. Gahtar « Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique », Thèse magister, Universitaire el oued (2010).
- [9]. A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Thèse magister, Université de Constantine (Algérie) ,2010.
- [10]. L. Pauing, J. Am. Chem. Soc., 49, 765. 1927.
- [11]. V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60, 1263. 1927.
- [12]. A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, Euro. Polym. J. 38 (2002),1349–1353.
- [13]. J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [14]. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G.Van de Walle, Phys. Rev.B. 61,15019. 2000
- [15]. S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, Efficient and flexible ITO-free organic

- solar cells using highly conductive polymer anodes, *Advanced Materials*, 20(21), p. 4061-4067, 2008.
- [16]. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York 19. 1960.
- [17]. N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 ,2004.
- [18]. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [19]. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518
- [20]. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy*; 31(1998)L71.
- [21]. B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [22]. S.Yahiaoui , thèse de Magister, Université de Biskra (Algérie), 2014.
- [23]. H.Benelmodjate , «Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés », Thèse de doctorat ,université de Constantine(Algérie),2011.
- [24]. E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine , *MRS Bulletin*, 2007, 32.
- [25]. Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *Ordered mesoporous Sb-, Nb-,and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity*, *ACS Nano*, 3(6), p. 1373-1378, 2009.
- [26]. Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium » Thèse de doctorat, université de bordeaux 1(france), 2006
- [27]. K. L. CHOPRA.' *Thin films phenomena*', Ed. McGraw-Hill Company London (1975).
- [28]. Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [29]. B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.
- [30]. Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [31]. J. J. BESSOT ' Dépôts par pulvérisation cathodique' *Techn. Ing. M* 1 657 (1985).
- [32]. J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, *US Patent*, 3, 084-148,1964.
- [33]. N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th*

- [34]. H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto.
- [35]. P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe.
- [36]. A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004.
- [37]. T. Miyata, S. Ida, T. Minami, J. Vac. Sci. Technol., A 21 (4) (2003) 1404.
- [38]. J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, Thin Solid Films, 357 (1999) 98.
- [39]. A.A. Dakhel, Mat. Chem. Phys, 81 (2003) 56.
- [40]. S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse »,Thèse magister, Université de Constantine (2005).
- [41]. C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [42]. G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [43]. J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4, (1994)1243-1251.
- [44]. B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [45]. Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [46]. A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [47]. J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 219-224.
- [48]. J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72-77.
- [49]. M .Maache, «Elaboration de films minces d'oxyde semiconducteurs par voie Sol-Gel », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (Algérie), 2014.
- [50]. M. Salhi, « Adaptation et caractérisation d'un système d'élaboration des couche mince par la technique PVD », Thèse de Magistère, université M'Hamed Bouguerra – Boumerdes, (2006).
- [51]. O. Kijatkina, M. Krunk, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, Thin Solid Film 431-432 ,105-109. (2003).
- [52]. A.Ortiz, M.Garcia, J.C. Alonso,C. Falcony and J.A. Hernandez, Thin Solid Film

- 293103-107. (1997).
- [53]. N. Le houïmel « Influence de la concentration du précurseur sur les propriétés de SnO₂ déposé par spray pneumatique à partir de SnCl₂ », Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra (2014).
- [54]. R. Singh, K. Rajakanan, D. E. Brodie and J. H. Morgan, IEEE Transaction on electron devices, Vol. ED 27(4), (1980) p.656.
- [55]. I. Irodov, Problème de physique général, ed. Mir- Moscou, (1983).
- [56]. A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [57]. A. wahida, « L'effet de la Molarité sur les propriétés structurales et Optiques des Couches Minces de ZnO Préparées par Spray Pyrolysis », mémoire de master, Université de tebessa (2013).
- [58]. S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [59]. H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.
- [60]. K. DERRAR, « Effet de la Solution Précurseur sur les Propriétés Optiques et Structurales des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Pyrolyse », Mémoire de master, université de tebessa (2015).
- [61]. T. Güngör, Journal of Research in physics 27 (1998) 9 – 14.
- [62]. T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys (2002) 269-275.
- [63]. Y.C. Goswami, V. Kumar, V. Gansan, P. Rajaram, Citation: AIP Conf. Proc, 2013, 1512 -1290.
- [64]. E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 1999, 165, 348.
- [65]. S. Kebaiili « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO(x) SnO₂(1-x) par spray pyrolyse », Mémoire de master, Université Larbi tebessi - Tebessa (2015).
- [66]. F.Ghomrani, « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al /TiO₂ », Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes (2012).
- [67]. L. Baghriche, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique », Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2006).
- [68]. F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, Materials Science in Semiconductor Processing, 16 (2013) 2021–

2027.

- [69]. F. Ynineb, A. Hafdallah, N. Attaf and M. S. Aida, *Int. J. Nanoparticles*. 6 (2013) 2/3.
- [70]. A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011).
- [71]. N. Zebbar, M.S. Aida, A. Hafdallah, W. Daranfadh, H. Lekiket and M. Kechouane, *Materials Science Forum*. 609 (2009) 133-137.