



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 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 :

# Synthèse et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées

Présenté par :

CHERGUI Nour el Houda & KEBAILI Zakia

Devant le jury :

- ☞ H. FARH Président M.C.A Université Larbi Tébessi-Tébessa
- ☞ A. HAFDALLAH Encadreur M.C.B Université Larbi Tébessi-Tébessa
- ☞ M. KHECHBA Examineur M.A.A Université Larbi Tébessi-Tébessa

Date de soutenance :

26 / 05 / 2018

## Dédicaces

*Je dédis ce mémoire :*

*Avant tout, je remercie LE BONDIEU le tout puissant*

*De nous avoir Donné le courage, La volonté et*

*La patience pour terminer ce travail.*

*Ames chers parents... à mon père et ma très chère mère pour leurs affections et leur amour que dieu*

*Les garde et les protège*

*A ma seule sœur dans ce monde MARIEM*

*Ames frères HAMZA ZAID*

*A Mon cher mari qui m'a soutenu tout le temps quand j'avais besoin de lui*

*A ma deuxième famille, la famille de mon mari ... à sa mère et à son père qui m'ont beaucoup aidé....*

*A ma fille qui n'est pas encore venue au notre monde ... elle était avec moi depuis le début jusqu'à ce que j'ai terminé le travail.... que dieu te garde*

*A toute ma grande famille*

*A Mes fidèles amies et Mes collègues surtout Ahlem et Marwa, à tous ceux qui sont dans mon cœur*

*Mes proches amies Houda, Salma et Zina...*

*A ceux et celles que j'aime, je présente ce travail.....*

*Zakia*

---

## Dédicaces

*Je dédis ce mémoire à :*

*Mes chers parents....*

*Mon fiancé....*

*Ma mère qui a tout sacrifié pour moi, mon père qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Le soutien et l'encouragement de mon fiancé, grâce à vous qui je serais loin. Vous restez toujours dans mon cœur.*

*Mes deux frères Abdelazzize et Alaeddine*

*Mes grands-mères et Mes grands-pères surtout El Hachemi que dieu bénisse son âme.*

*Mes oncles et Mes tante*

*Toute ma famille*

*Mon encadreur Monsieur A. Hafdallah*

*Mes amie surtout mes amis proches Asma et Zakia*

*Mes collègues surtout Ahlem et Marwa*

*Tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Nour elHouda*

---

## Remerciement

*Nos remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous l'a donné pour terminer ce mémoire.*

*Nous remercieront particulièrement à notre encadreur Monsieur Dr. Abdelkader HAFDALLAH Maître de conférence classe B à l'Université Larbi Tébessi, pour la confiance et l'intérêt qu'il nous l'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.*

*Nous aimerions aussi remercier aussi à Monsieur Hecham FARH Maître de conférence classe A à l'Université Larbi Tébessi, d'avoir accepté d'être président du jury.*

*Nous remercieront aussi à Monsieur Mourad KHECHBA Maître-assistant classe A à l'Université Larbi Tébessi, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

*Nous sommes également très reconnaissants au laboratoire de Biskra*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à*

*La réalisation de ce travail.*

---

---

## *Liste des Figures*

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts.	<b>03</b>
<b>Figure I.2</b>	Principe d'évaporation par Effet Joule.	<b>04</b>
<b>Figure I.3</b>	Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.	<b>05</b>
<b>Figure I.4</b>	Schéma du montage d'une cellule d'électrolyse.	<b>06</b>
<b>Figure I.5</b>	Principe général du procédé spray.	<b>06</b>
<b>Figure I.6</b>	Poudre d'acétate de zinc (la source de zinc).	<b>07</b>
<b>Figure I.7</b>	Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc.	<b>09</b>
<b>Figure I.8</b>	Structure cristalline du ZnO	<b>09</b>
<b>Figure I.9</b>	Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé (Les parties grisées représentent les états occupés)	<b>13</b>
<b>Figure I.10</b>	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .	<b>14</b>
<b>Figure I.11</b>	Exemple d'une Cellules solaires.	<b>15</b>
<b>Figure II.1</b>	Montage expérimental du procédé spray pyrolyse.	<b>16</b>
<b>Figure II.2</b>	Les substrats en verre utilisé dans l'expérience.	<b>18</b>
<b>Figure II.3</b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	<b>21</b>
<b>Figure II.4</b>	Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8	<b>22</b>
<b>Figure II.5</b>	La largeur à mi-hauteur.	<b>23</b>
<b>Figure II.6</b>	Principe de la spectroscopie UV.	<b>24</b>
<b>Figure II.7</b>	système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.	<b>25</b>

---

---

<b>Figure II.8</b>	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.	<b>26</b>
<b>Figure II.9</b>	Détermination du gap optique à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO	<b>27</b>
<b>Figure II.10</b>	Détermination du désordre à partir de la variation de $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.	<b>27</b>
<b>Figure III.1</b>	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction de pourcentage de dopage.	<b>29</b>
<b>Figure III.2</b>	Evolution de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction de pourcentage du dopage.	<b>30</b>
<b>Figure III.3</b>	Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.	<b>31</b>
<b>Figure III.4</b>	La variation du gap optique en fonction des pourcentages de dopage.	<b>32</b>
<b>Figure III.5</b>	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	<b>33</b>
<b>Figure III.6</b>	La variation du désordre en fonction des pourcentages de dopage.	<b>33</b>

---

---

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la Structure Cristalline du ZnO.	<b>10</b>
<b>Tableau I.2</b>	Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc.	<b>11</b>
<b>Tableau II.1</b>	Tableau de Les conditions expérimentales.	<b>18</b>

---

---

## *Liste des symboles*

### *Nomenclature*

<b>TCO</b>	<b>Oxyde transparents conducteurs</b>
<b>ZnO</b>	<b>Oxyde de zinc</b>
<b>h.c</b>	<b>Hexagonale compacte</b>
<b>(h,k,l)</b>	<b>Plans réticulaire</b>
<b><math>d_{hkl}</math></b>	<b>Distance inter réticulaire</b>
<b>CVD</b>	<b>Dépôt chimique en phase vapeur</b>
<b>PVD</b>	<b>Dépôt physique en phase vapeur</b>
<b>d</b>	<b>Epaisseur</b>
<b>E<sub>g</sub></b>	<b>Gap optique</b>
<b>E<sub>00</sub></b>	<b>Désordre</b>
<b><math>\alpha</math></b>	<b>Coefficient d'absorption</b>
<b>T</b>	<b>Transmittance</b>
<b>D</b>	<b>Taille des grains</b>
<b><math>\beta</math></b>	<b>Largeur à mi-hauteur</b>
<b>n</b>	<b>Indice de réfraction du film</b>
<b>S</b>	<b>Indice de réfraction du substrat</b>
<b><math>\theta</math></b>	<b>L'angle de diffraction en degrés</b>
<b><math>\lambda</math></b>	<b>Longueur d'onde du faisceau de rayon X</b>
<b>M</b>	<b>Molarité</b>
<b>h<math>\nu</math></b>	<b>L'énergie d'un photon</b>
<b>R</b>	<b>Rayons ionique</b>

---



# *Table des matières*

## *Table des matières*

<b>Introduction général</b>	<b>01</b>
<b><u>Chapitre I : Généralité sur les couches minces</u></b>	
<b>I.1. Définition d'une couche mince</b>	<b>02</b>
<b>I.2. Les Méthodes d'élaborations des couches minces</b>	<b>02</b>
<b>I.2.1. Dépôt physique en phase vapeur : (PVD)</b>	<b>03</b>
<b>I.2.1.1. Evaporation par Effet Joule</b>	<b>03</b>
<b>I.2.1.2. Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD)</b>	<b>04</b>
<b>I.2.2. Dépôt Chimiques en phase Vapeur : (CVD)</b>	<b>05</b>
<b>I.2.2.1. Le dépôt par électrodéposition</b>	<b>05</b>
<b>I.2.2.2. Le dépôt par Spray</b>	<b>06</b>
<b>I.3. L'oxyde de zinc</b>	<b>07</b>
<b>I.3.1. Le choix du ZnO</b>	<b>08</b>
<b>I.3.2. Intérêt technologique de ZnO</b>	<b>08</b>
<b>I.3.3. Les principaux avantages de ZnO</b>	<b>08</b>
<b>I.4. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO</b>	<b>08</b>
<b>I.4.1. Propriétés structurale</b>	<b>08</b>
<b>I.4.2. Propriétés optiques</b>	<b>10</b>
<b>I.5. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)</b>	<b>11</b>
<b>I.6. Dopage</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1. Définition de dopage dans les matériaux de (TCO)</b>	<b>12</b>
<b>I.6.2. Dopage de type N</b>	<b>12</b>

---

I.6.3. Dopage type P	12
I.6.4. Dopage de ZnO par l'aluminium (Al)	13
<b>I.7. Les applications des Oxydes transparent conducteurs</b>	<b>14</b>
I.7.1. Capteurs à gaz	14
I.7.2. Cellules solaires	15
 <b>Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO</b>	
<b>II.1. Élaboration des couches minces de ZnO dopé Al</b>	<b>16</b>
II.1.1. La technique de spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique)	16
II.1.1.1. Principe de la technique	16
II.1.1.2. Le choix de la technique de spray pyrolytique	17
II.1.2. Préparation des solutions	17
II.1.3. Le choix du substrat de dépôt	18
II.1.4. Nettoyage des substrats	19
II.1.5. Déposition des couches minces de ZnO dopé Al	19
II.1.6. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	20
<b>II.2. Caractérisation des couches minces de ZnO dopé Al</b>	<b>20</b>
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	20
II.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X	21
II.2.1.2. Identification de la composition et la structure du matériau	22
II.2.1.3. Détermination des distances inter réticulaires et des paramètres de maille	23
II.2.1.4. Détermination de la taille des grains	23

---

<b>II.2.2. La spectroscopie UV-visible</b>	<b>24</b>
<b>II.2.2.1. Détermination du coefficient d'absorption</b>	<b>24</b>
<b>II.2.2.2. Mesure de l'épaisseur</b>	<b>25</b>
<b>II.2.2.3. Détermination du gap optique</b>	<b>26</b>
<b>II.2.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach</b>	<b>27</b>
 <b><u>Chapitre III</u> : Résultats et discussion</b>	
<b>III.1. Les propriétés Structurales</b>	<b>28</b>
<b>III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X</b>	<b>28</b>
<b>III.1.2. Taille des grains</b>	<b>29</b>
<b>III.2. Les propriétés optiques</b>	<b>30</b>
<b>III.2.1. Transmittance</b>	<b>30</b>
<b>III.2.2. Gap optique</b>	<b>31</b>
<b>III.2.3. Désordre (Energie d'Urbach)</b>	<b>32</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>34</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>35</b>

---



*Introduction*  
*Introduction*  
*Général*

## **Introduction générale**

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

Parmi ces composés, le ZnO a apparu récemment en tant que concurrent sérieux pour des matériaux plus étudiés, tels que la SnO<sub>2</sub> (pur ou dopé) et l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) [1]. L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [2, 3,4]. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent [5,6]. Le ZnO à savoir sa transparence optique, son inertie chimique, ses propriétés électriques il représente un enjeu industriel et économique important. Il est considéré comme candidat potentiel dans des multiples applications en électronique et en optique (revêtements optiques, émission électronique par effet champ pour des applications dans la fabrication d'écran plats, ....) [7]. Notons que ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont commencé à être exploités qu'après la crise énergétique des années 70 [8].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation de couches minces de ZnO dopés avec Al et non dopés par la technique de spray pyrolyses. Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les couches minces et les différents procédés de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces de ZnO. Une définition des oxydes conducteurs transparents puis une revue des propriétés essentielles de ZnO et des applications potentielles dans la technologie est donnée.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons dans une première partie les méthodes expérimentales adoptés dans notre travail pour la réalisation des couches minces de ZnO en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons les méthodes des caractérisations effectuées sur les couches minces de ZnO.
- Dans le troisième chapitre, nous nous présentons les résultats et leurs interprétations.
- Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.



*Chapitre I*  
*Généralités sur les*  
*couches minces*

Dans ce chapitre nous allons présenter les couches minces puis une description des diverses méthodes de dépôt on exposera ensuite d'une façon succincte les propriétés générales de l'oxyde de zinc, Nous parlerons ses structures cristallographiques et ses propriétés optiques et ses diverses utilisations dans l'industrie sous la forme des couches minces.

### **I.1. Définition d'une couche mince :**

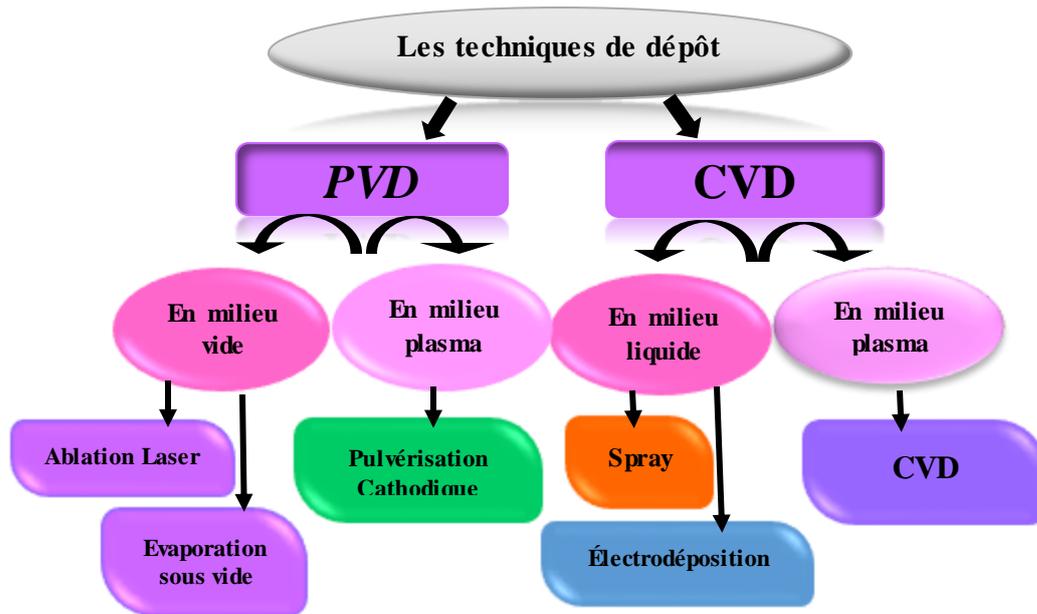
Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites [9], et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau [10]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil. L'effet de l'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [11].

### **I.2. Les Méthodes d'élaborations des couches minces :**

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles :

Les Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) est produit par un phénomène purement physique et les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) résultent d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule [12].

Nous allons présenter dans ce qui suit toutes les familles de dépôt des couches minces :



*Figure I.1 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts*

### I.2.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

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

- la création 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.

Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

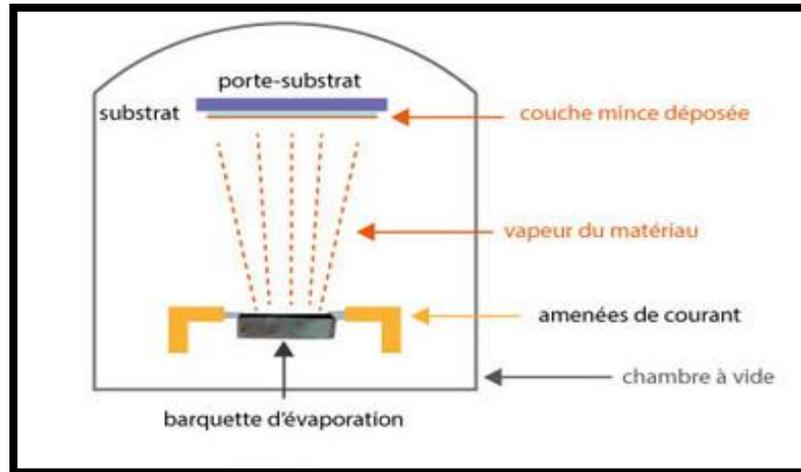
#### I.2.1.1. Évaporation par Effet Joule :

Effet Joule est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux, de transporter ces vapeurs sous un bon vide (pression entre  $10^{-4}$  et  $10^{-10}$  mbar) et de les déposer sur un substrat sous forme de couches minces.

**Principe** : passage d'un courant dans des filaments, nacelles, paniers, creusets où se trouve la matière à évaporer. Cette méthode repose sur deux principes fondamentaux de la thermodynamique :

- 1- Passage d'une phase condensée à un état gazeux du matériau que l'on veut déposer
- 2- Condensation de la vapeur lorsqu'elle arrive sur le substrat [13].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire [14].



**Figure I.2 :** Principe d'évaporation par Effet Joule [13].

#### I.2.1.2. Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD) :

L'ablation laser est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultravide (**figure I.3**). Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde ( $10^{-9}$ ) [15].

Le substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [16].

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [17].

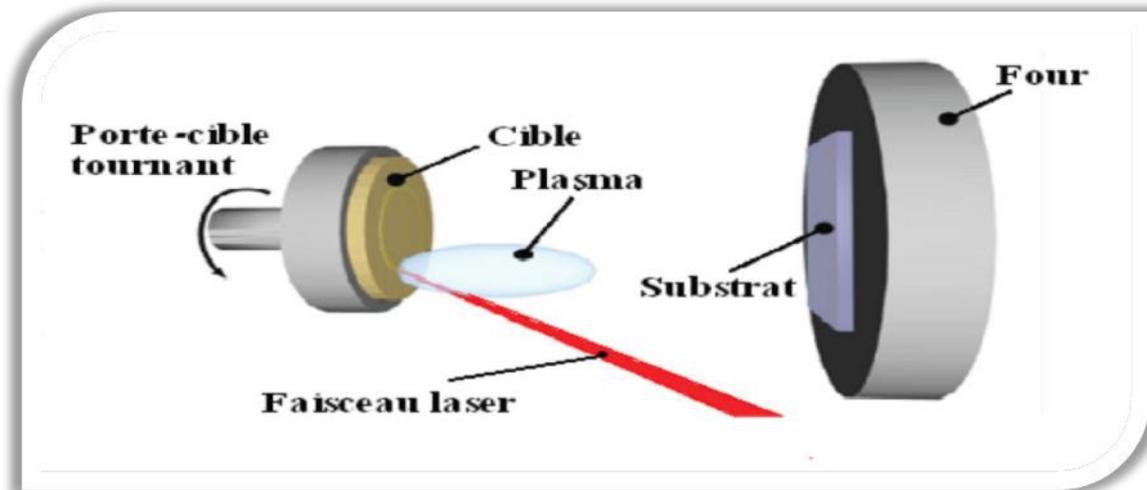


Figure I.3 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [16].

### I.2.2. Dépôt Chimiques en phase Vapeur (CVD) :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

#### I.2.2.1. Le dépôt par électrodéposition :

Le principe de l'électrodéposition est très simple : Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant [18]. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels.

Dans un système électrochimique simple, lorsqu'un métal M est immergé dans une solution de ses ions  $M^{n+}$ , quelques atomes de la surface du métal se dissolvent dans la solution sous forme d'ions hydratés  $[M(H_2O)_6]^{n+}$ . Dans le même temps, des ions de la solution sont réduits sur la cathode sous la forme d'atomes. Autrement dit, un pseudo-équilibre s'établit à l'interface métal solution selon la réaction suivante [19] :



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration). Les épaisseurs obtenues avec

cette technique vont de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . La vitesse de dépôt et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée) etc [18].

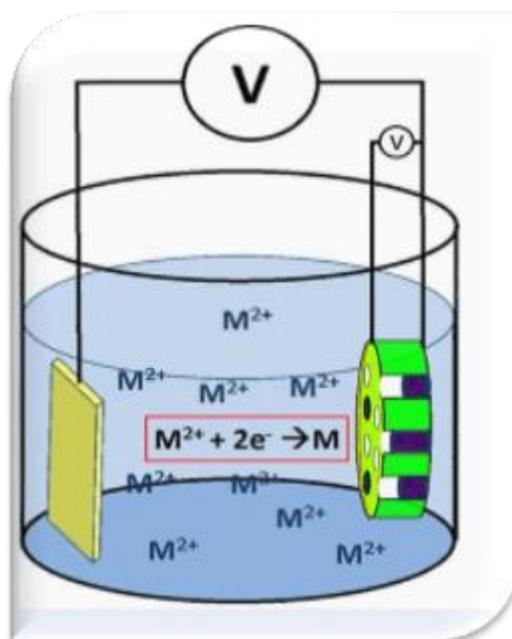


Figure I.4 : Schéma du montage d'une cellule d'électrolyse [20].

### I.2.2.2 Le dépôt par Spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [21,22]. L'expérience peut être réalisée à l'air [23], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [24].

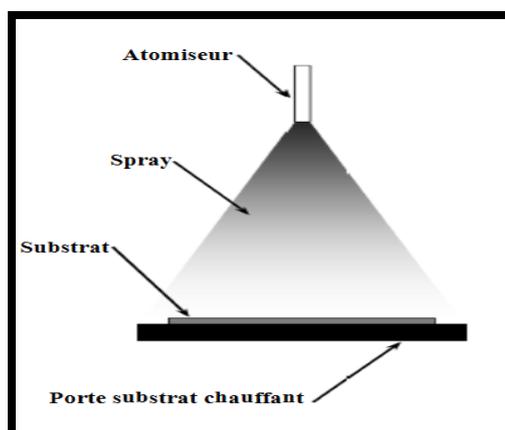


Figure I.5 : Principe général du procédé spray [25].

Il y a deux types Spray pyrolyse et Spray ultrasonique :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [25].

Le Spray ultrasonique est Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur ultrasons de 40KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du atomiseur en jet de gouttelettes très fines de  $40\mu\text{m}$  sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise souvent entre 250 et  $500^\circ\text{C}$  qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (l'oxyde de zinc ZnO par exemple) qui se dépose sur le substrat [26].

### I.3. L'oxyde de zinc :

C'est un semi-conducteur à large bande interdite (3,3 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 [27].



*Figure I.6 : Poudre d'acétate de zinc (la source de zinc) [28].*

### I.3.1. Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, le Cds), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [29,30].

### I.3.2. Intérêt technologique de ZnO :

En raison de propriétés semi-conductrice, optique et piézoélectrique, ZnO en couches minces est largement utilisé dans le guidage d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents domaines d'applications scientifiques et technologiques telles que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, les varistors [31-32].

### I.3.3. Les principaux avantages de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [28] :

- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

## I.4. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO :

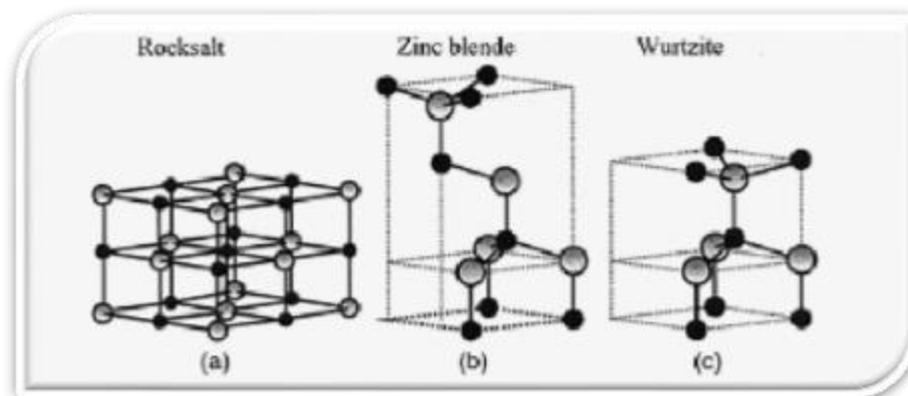
### I.4.1. Propriétés structurale :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P6<sub>3</sub>mc. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0 ; 0 ; 3/8) ; (2/3 ; 1/3 ; 7/8)$$

Dans lequel les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [33].

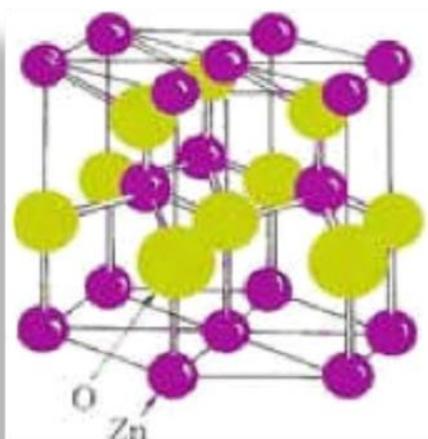


*Figure I.7 : Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc [28].*

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le cote d'un losange constituant la base,  $c$  le cote parallèle à l'axe ( $oz$ ) et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $\text{O}^{2-}$  et du cation  $\text{Zn}^{2+}$ . La coordonnée  $u$  est définie par la relation

suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$



*Figure I.8 : Structure cristalline du ZnO [28].*

Dans le **tableau I.1**, on présente un récapitulatif des caractéristiques cristallographiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [34], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [35].

**Tableau I.1** : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la Structure Cristalline du ZnO [36].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		$a = 3.2499 \text{ \AA}^\circ$ $c = 5.2060 \text{ \AA}^\circ$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1.96 \text{ \AA}^\circ$ Pour les trois autres l'axe $d = 1.98 \text{ \AA}^\circ$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = $1.31 \text{ \AA}^\circ$ O neutre = $0.66 \text{ \AA}^\circ$ $Zn^{2+} = 0.06 \text{ \AA}^\circ$ $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}^\circ$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}^\circ$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}^\circ$

#### I.4.2. Propriétés optiques :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap direct présentant des propriétés de luminescence dans le proche ultra-violet et dans le visible [37, 38].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent conducteur à bon transmittance ( $T > 80\%$ ), dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [39]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs

[40-41]. 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. L'oxyde de zinc dopé sont obtenu dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Oxydes Transparents Conducteurs) Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al a montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius [42,43] :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k T_r}\right)$$

Avec :

$T_r$  : température de recuit

$E_a$  : énergie d'activation = 1.035eV.

Le tableau suivant regroupe quelques propriétés optiques de ZnO :

**Tableau I.2 :** Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [44].

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction	1.9-2.2
Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	$10^4$
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

### I.5. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) :

Un TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique

n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [45].

## I.6. Dopage :

### I.6.1. Définition de dopage dans les matériaux de (TCO) :

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type N au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type N est réalisé en 1947, qui a dopé le dioxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés type P [46]. Alor Il y a deux type de dopage soit dans les semi-conducteur soit dans les matériaux de TCO se sont dopage de type n et dopage de type p.

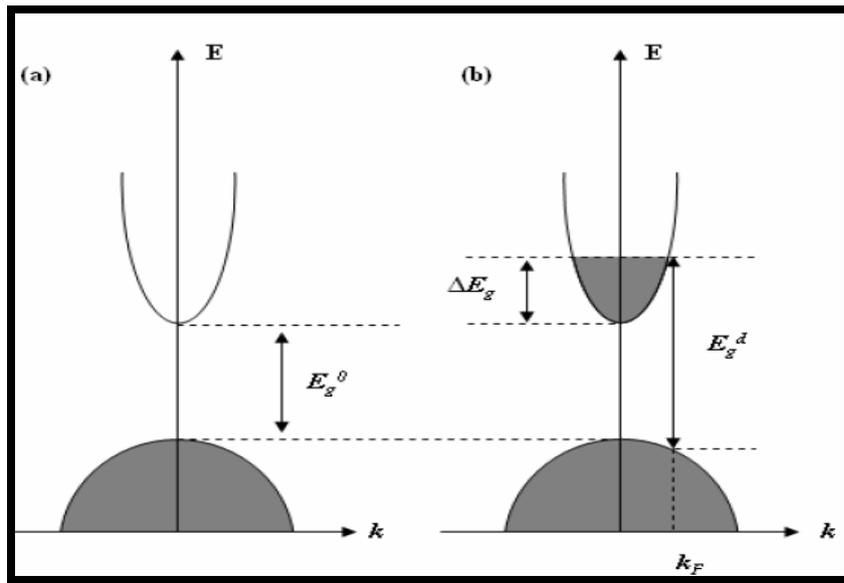
### I.6.2. Dopage de type N :

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium(Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In) [47].

Ils sont appelés atomes donneurs. Les matériaux qu'ils contiennent sont appelés semi-conducteurs de type N car ils contiennent un excès d'électrons chargés négativement.

### I.6.3. Dopage type P :

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium azote Al-N et par l'azote N [47]. Généralement Ils sont appelés atomes accepteurs. Les matériaux qu'ils contiennent sont appelés semi-conducteurs de type P car ils contiennent un excès de trous chargés positivement.



**Figure 1.9 :** Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé (Les parties grisées représentent les états occupés) [48].

$E_g^D$  : est la valeur du gap du matériau intrinsèque

$E_g^d$  : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.

#### I.6.4. Dopage de ZnO par l'aluminium (Al) :

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal malléable, de couleur argentée, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le troisième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions  $Al^{3+}$ . Le ZnO dopé Al appartient à une famille d'oxydes qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n, dont le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions  $Zn^{+2}$  par des ions  $Al^{3+}$  contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium [49, 50-51].

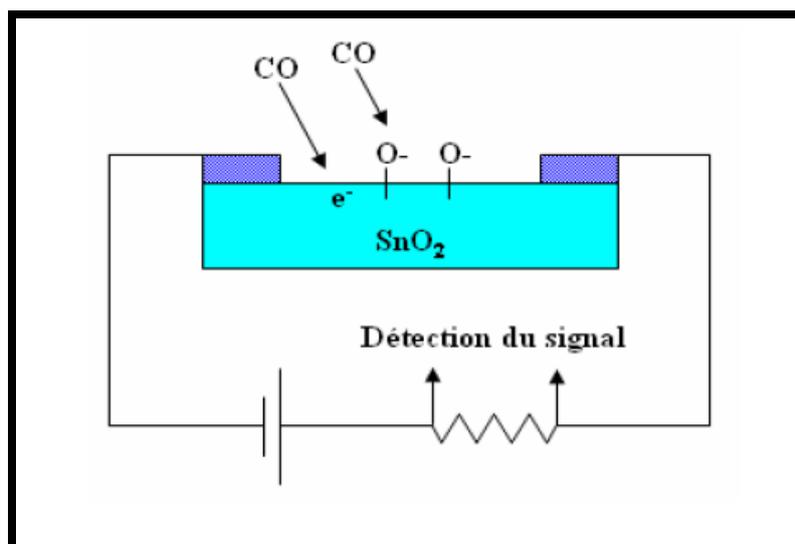
## I.7. Les applications des Oxydes transparent conducteurs :

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.

### I.7.1. 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. Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à la **figure I.10** pour la détection du monoxyde de carbone CO. 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 [52]. Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$ . Leur sensibilité est accrue grâce au dopage [53].



**Figure I.10** : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [52].

### I.7.2. 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 inversement 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, le TCO 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 [54].

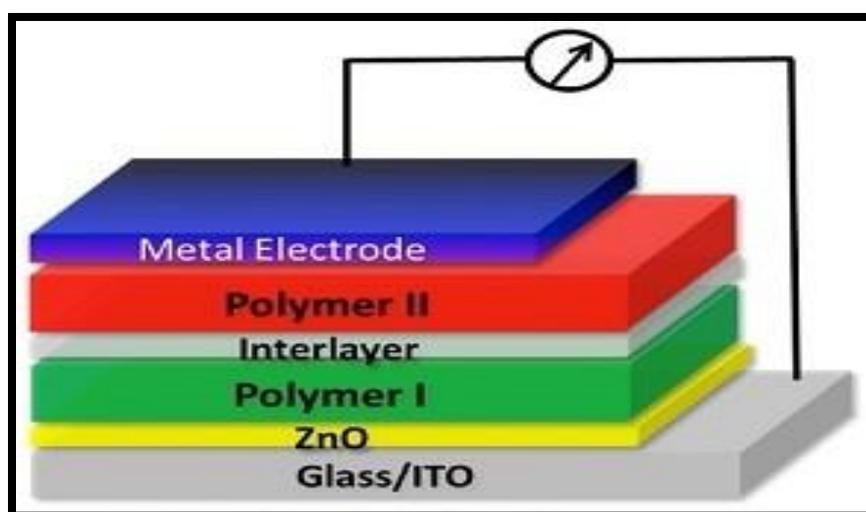


Figure I.11 : Exemple d'une Cellules solaires [55].



*Chapitre II*  
*Elaboration et*  
*caractérisation des*  
*couches minces du*  
*ZnO : Al*

Ce chapitre comprend deux parties. Dans la première partie. Nous allons présenter la technique de spray pyrolyse qui a été utilisé des moyens traditionnels et non coûteux pour déposer des couches minces de ZnO dopé Al tandis que dans la seconde partie nous présentons les méthodes de caractérisation optique (Spectroscopie UV-Visible) et structurale (Diffraction de rayons X) de nos couches mince.

## II.1. Élaboration des couches minces de ZnO dopé Al :

### II.1.1. La technique de spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique) :

#### II.1.1.1. Principe de la technique :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée mécaniquement sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température 350°C. A cause de la température, des éléments de la solution seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), ils restent notre composé à former (ZnO dopé Al) [54]. Nous allons préparer cinq échantillons : un échantillon d'oxyde de zinc pur et quatre échantillons d'oxyde de zinc dopé aluminium (1%,2%, 3% et 4%).

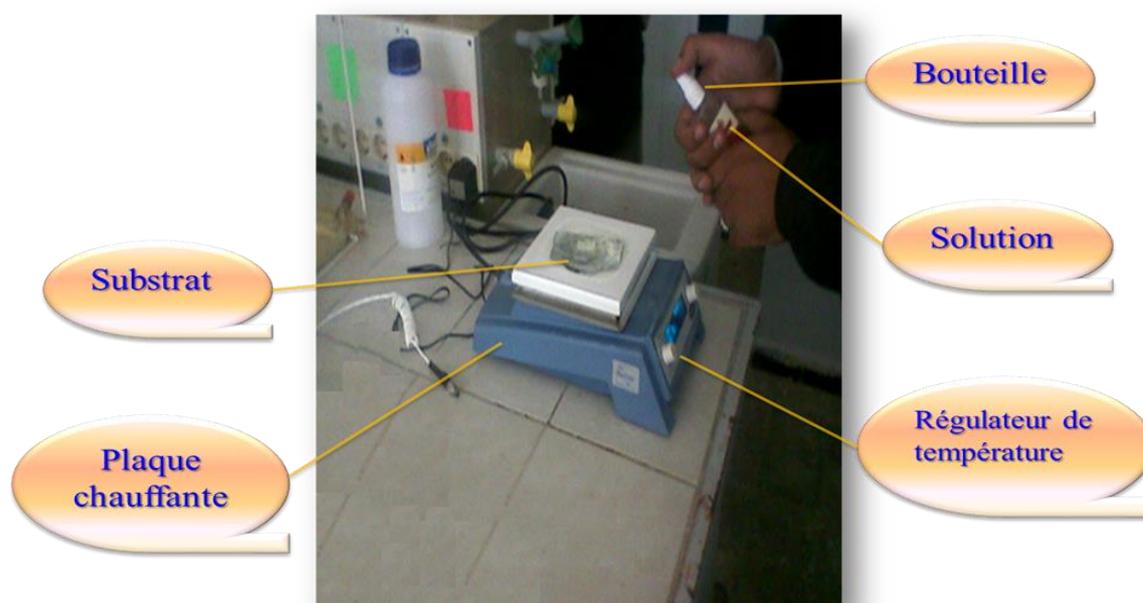


Figure II.1 : Montage expérimental du procédé spray pyrolyse.

### II.1.1.2. Le choix de la technique de spray pyrolytique :

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages [56] :

- ↪ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ↪ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ↪ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ↪ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ↪ Environnement de la réaction simplement contrôlable. Sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ↪ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes. Si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de spray attendu [57].

### II.1.2. Préparation des solutions :

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures en métal ....ets.) sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Dans notre travail, nous avons utilisé : Acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ) On a comme matériau source de ZnO et Nitrate d'aluminium ( $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ) comme matériau source de Al (dopant) dissout dans du méthanol avec une molarité (0.1M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé quatre échantillons des couches dopées en Aluminium. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le **tableau II.1**. L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de dopage par Al de sa concentration (0% à 4%) sur les propriétés optiques et structurales des couches minces ZnO :Al par la méthode spray pyrolyse.

Tableau II. 1 : Tableau des conditions expérimentales.

Solution Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ) (0.1M)	Dopage en Aluminium (massique%)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)	La quantité de solution (ml)
Couche mince ZnO non dopé	0	5	350	20
Couche mince ZnO dopé	1	5	350	
	2	5	350	
	3	5	350	
	4	5	350	

### II.1.3. Le choix du substrat de dépôt :

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 ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [57]. 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 [58].

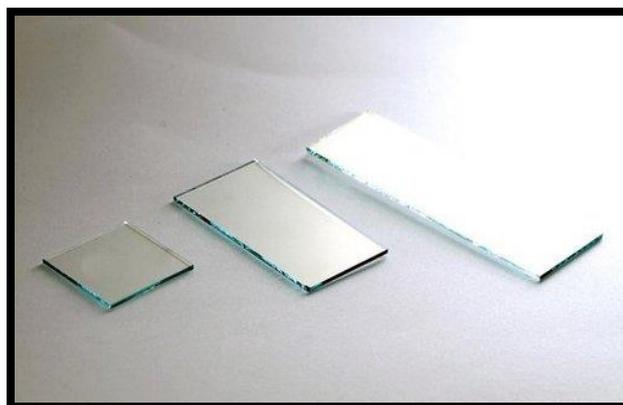


Figure II.2 : Les substrats en verre utilisé dans l'expérience.

#### II.1.4. Nettoyage des substrats :

Le dépôt de ZnO s'effectuera sur des substrats de verre découpés par un stylo à pointe en diamant. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et son uniformité (épaisseur constante). Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- ↪ Rinçage avec l'eau distillée.
- ↪ Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- ↪ Rinçage avec l'eau distillée.
- ↪ Et enfin, séchage avec un papier optique.

#### II.1.5. Dépôt des couches minces de ZnO dopé Al :

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

- ↪ On met la solution dans un flacon spécial.
- ↪ On place les portes substrats au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie 350°C.
- ↪ La distance bec-substrat 20 cm.
- ↪ Quand la résistance est prête, on commence à pulvériser, on règle le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt.
- ↪ A la fin du dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté.
- ↪ On laisse les substrats refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante pour éviter le choc thermique.
- ↪ Enfin on récupère nos échantillons.

### II.1.6. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [59]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [28].

## II.2. Caractérisation des couches minces de ZnO dopé Al :

Dans ce travail, l'objectif visé est l'étude des propriétés structurales et optiques de nos dépôts de ZnO et ZnO dopé Al réalisés sur des substrats en verre, par spray pyrolytique. Il paraît donc nécessaire d'effectuer des investigations sur les facteurs influençant le dépôt obtenu par cette technique. En ce qui nous concerne, il s'agit de la température du dépôt et du taux de dopage. C'est dans ce contexte que nos couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation. Pour caractériser les films minces de ZnO, plusieurs techniques sont utilisées, Parmi lesquelles :

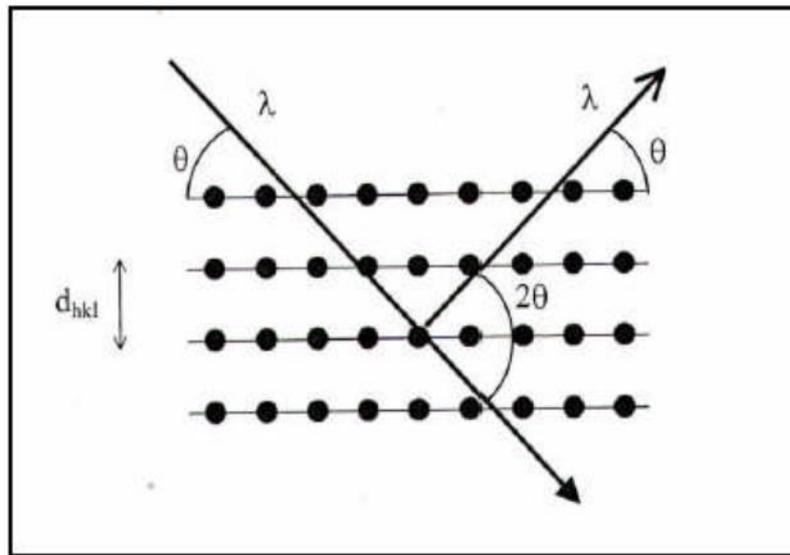
- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation de la taille de graine.
- La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [300-1100] nm et en déduire la valeur de l'épaisseur, le gap optique et le désordre.

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données. 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 [33].

### II.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X :

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 interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la **figure II.3** :



**Figure II.3** : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [28].

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

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

Avec :

$\theta_{hkl}$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller ( $hkl$ ).

$d_{hkl}$  : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : l'ordre de la diffraction.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [60]. Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [15].



*Figure II.4 : Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8) [28].*

#### **II.2.2.2. Identification de la composition et la structure du matériau :**

Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituant l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data) [61].

### II.2.2.3. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille :

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg (II.2). La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance  $d$ . Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [62].

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

a et c étant les paramètres de maille.

### II.2.2.4. Détermination de la taille des grains :

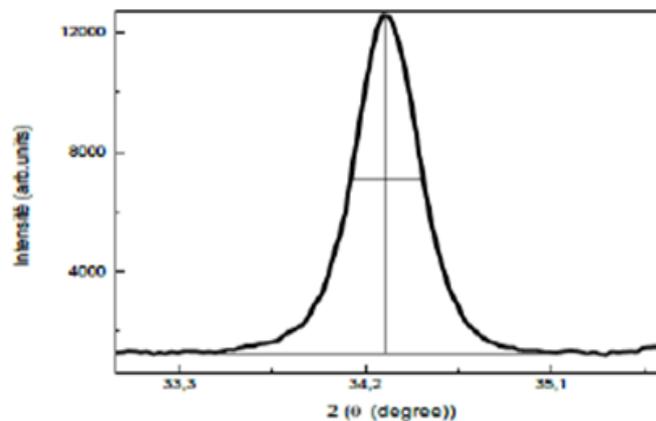
La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des Spectres des diffractions. Afin de d'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [63,64].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \dots\dots\dots (II.3)$$

Où : **D** : la taille moyenne des cristallites (taille des grains).

**β** : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian **Figure II.5**.

**θ** : l'angle de diffraction et **λ** : la longueur d'onde.

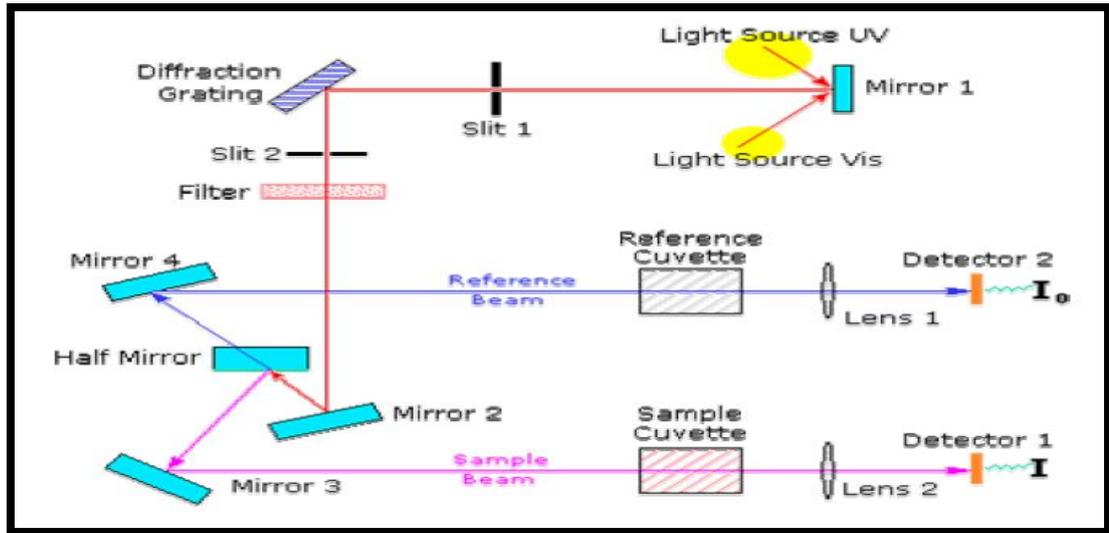


**Figure II.5** : la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) [28].

**II.2.2. La spectroscopie UV-visible :**

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées.

Le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure II.6** en exploitant les courbes obtenues Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de bande interdite et l'indice de réfraction [1].



*Figure II.6 : Principe de la spectroscopie UV [28].*

**II.2.2.1 Détermination du coefficient d'absorption :**

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [62,65].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \dots\dots\dots (II.4)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.5)$$

$I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente,  $I$  : l'intensité lumineuse transmise,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de la couche .cette relation peut s'écrire :

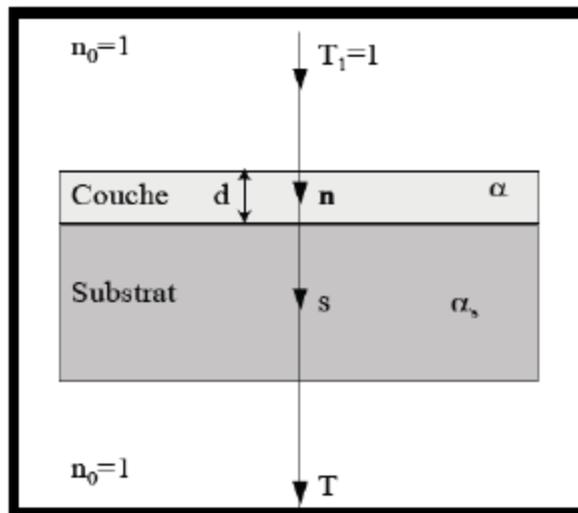
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots (II.6)$$

Si on exprime **T** en %,cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \dots\dots\dots (II.7)$$

**II.2.1.2. Mesure de l'épaisseur :**

Dans notre travail Nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences, cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge [28, 36,66]. Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la **figure II.7** :



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

*Épais [28.36].*

**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 et **d** représente l'épaisseur du film.

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 surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé (**figure II.8**) avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soient  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . L'épaisseur de la couche est donnée par [28.36]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots (II.8)$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \left[ N + (N^2 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (II.9)$$

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

$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots\dots\dots (II.10)$$

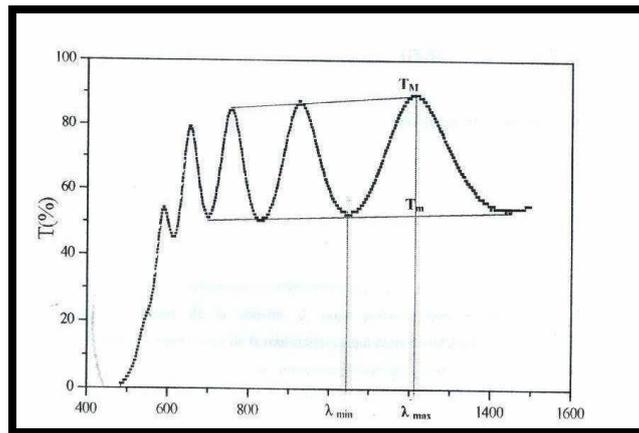


Figure II.8 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [28].

**II.2.1.3. Détermination du gap optique :**

Pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

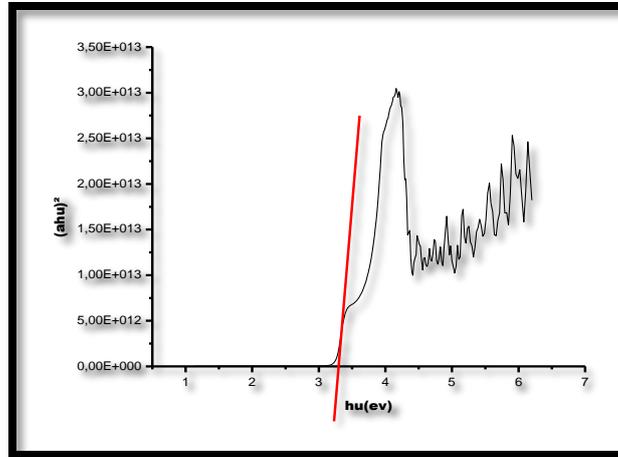
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (II.11)$$

A : constant,  $E_g$  [eV] : gap optique et  $h\nu$  : 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 :

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \dots\dots\dots (\text{II.12})$$

On obtient la valeur d'Eg, **Figure II.9** :



**Figure II.9** : Détermination du gap optique à partir de la variation de  $(ah\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour une couche mince de ZnO.

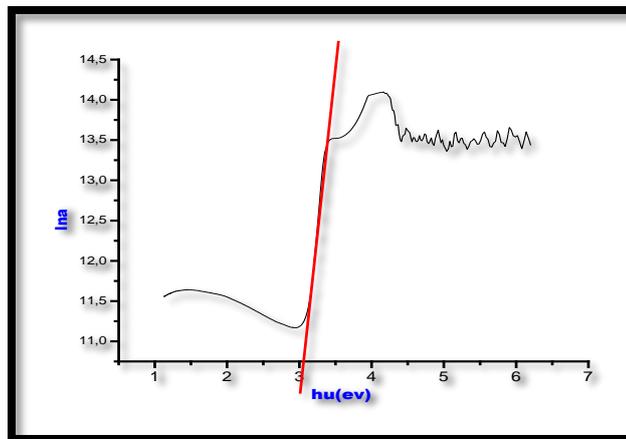
**II.2.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach :**

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [67].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (\text{II.13})$$

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

$$\text{Ln}\alpha = \text{Ln}\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots (\text{II.14})$$



**Figure II.10** : Détermination du désordre à partir de la variation de  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  pour une couche mince de ZnO.



*Chapitre III*  
*Résultats et*  
*discussions*

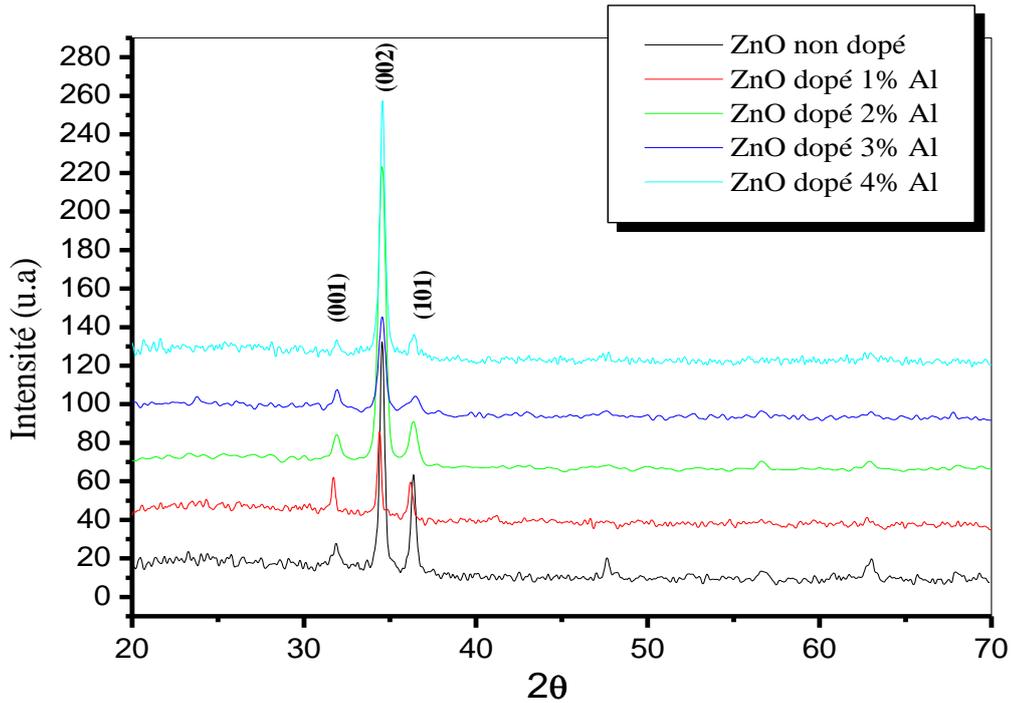
Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé déposées par la technique de spray pyrolyse. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales et optiques a été étudiée. 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 énergie d'Urbach. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

### III.1. Les propriétés Structurales :

#### III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est l'un des moyens particuliers, qui est utilisée pour la caractérisation structurale des solides cristallins. A partir de cette technique de caractérisation, nous avons étudié l'évolution de la structure de nos échantillons en fonction de pourcentage de dopage ainsi que la détermination de la taille des grains.

La **figure III.1** montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par différentes concentration d'aluminium, toutes les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite cette résultats est en ber accord avec celle trouvée par [68] et d'une orientation préférentielle suivant le plan (002) qui est parallèle à l'axe c. En revanche le pic relatif à l'orientation (002) observé autour de  $34^\circ$  est le plus intense. A faible taux de dopage, on remarque qu'en plus de la direction normal (002), il y'a émergence des pics (100), (101), (102), (103) qui correspondent à une croissance parallèle à la surface du substrat, on observe une diminution des intensités des pics lorsqu'on augmente la concentration d'aluminium.

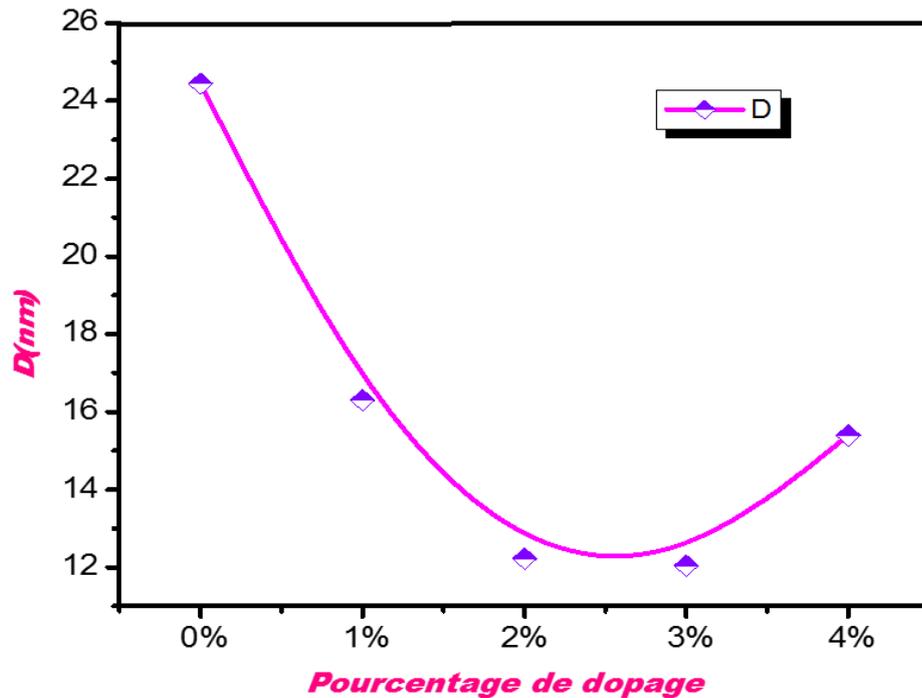


**Figure III.1 :** Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction de pourcentage de dopage.

### III.1.2. Taille des grains :

La taille des cristallites des couches minces ZnO a été déterminée à partir du pic (002), du diffractogramme des rayons X, en reportant la largeur à mi-hauteur du pic dans la relation de Scherrer (voir l'équation II.3). Chaque grain est constitué de différents domaines [69] ou bien de plusieurs cristallites et donc la taille de cristallite est généralement plus petite que celle du grain.

La **figure III.2** montre la variation de la taille des grains de ces couches en fonction de pourcentage de dopage. D'après les résultats obtenus on remarque que la taille des cristallites diminue avec le pourcentage de dopage (0 – 3%) puis une légère augmentation entre (3 – 4%). Le premier comportement est logique car l'augmentation de pourcentage de dopage est toujours accompagnés par la diminution de la taille de grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée [70]. L'augmentation entre 3% à 4% peut-être interprété par une formation de nouvelle phase  $Al_2O_3$  (Alumine).



*Figure III.2 : Evolution de la taille des grains des couches minces de ZnO en fonction de pourcentage du dopage.*

## III.2. Les propriétés optiques :

### III.2.1. Transmittance :

Comme il a déjà été indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. Les caractérisations optiques sont basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. Dans cette partie, nous avons étudié la transmission optique dans le domaine spectral UV-visible ainsi que la détermination de la largeur de la bande interdite (ou gap optique), et l'énergie d'Urbach dans les couches minces ZnO. Donc, la transmission optique dans le domaine spectral UV-Visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible.

La **figure III.3** montre des spectres typiques de la transmittance des couches minces de ZnO élaborées à des différents pourcentages de dopage (0 – 4%) dans l'intervalle de longueur d'onde 300-1100 nm.

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 50 à 85%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [3,26], confère aux

couches minces de ZnO non dopées et dopées en Al le caractère de transparence dans le visible.

- Une région ( $\lambda < 400$  nm) caractérisé par une forte absorption et une faible transmission de la couche qui correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO : Al. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap [71].
- Un décalage du seuil d'absorption

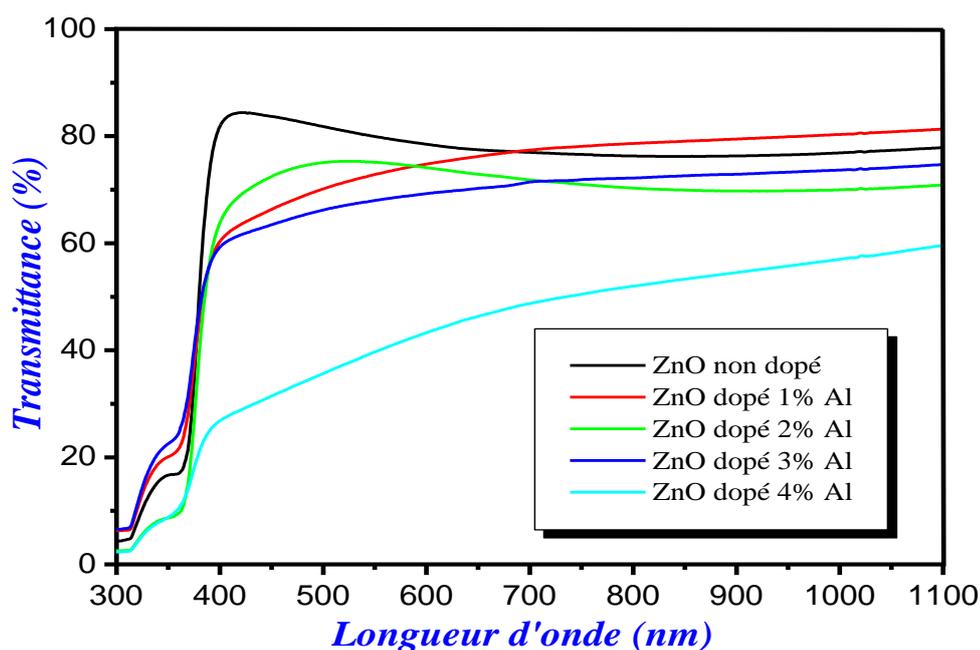
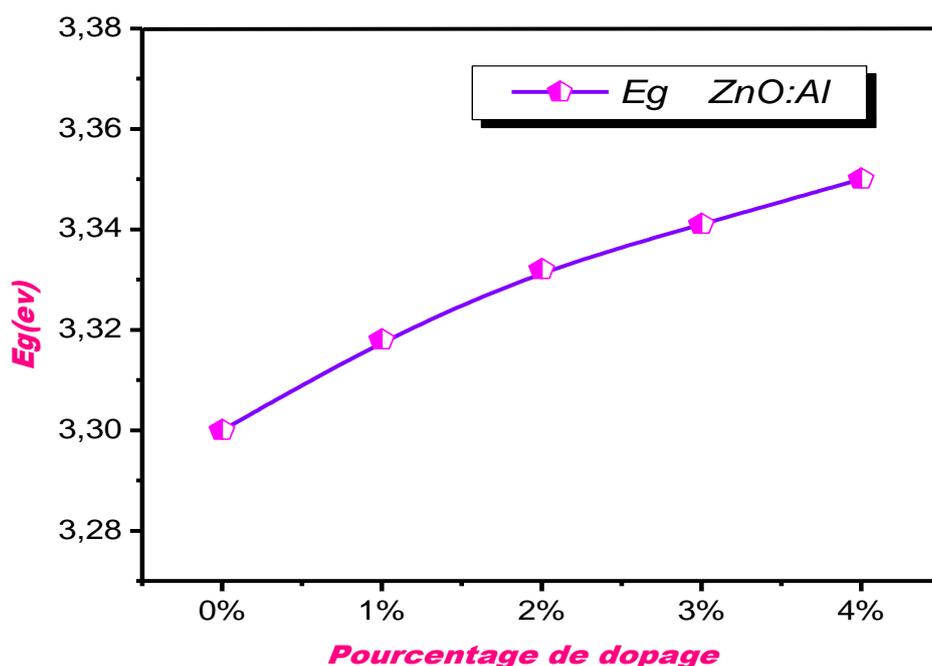


Figure III.3 : Variation de la transmittance en fonction de longueur d'onde.

### III.2.2. Gap optique :

La chute de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction, cette région est exploitée pour déterminer l'énergie du gap optique. Nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO dopés et non dopés sur la figure III.4. Comme on peut le constater, le gap des films augmente avec l'augmentation de pourcentage du dopage de 3.3 eV pour ZnO non dopé jusqu' à 3.36 eV pour ZnO dopé à 4 % Al. Cette augmentation causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [72].



**Figure III.4 :** La variation du gap optique en fonction des pourcentages de dopage.

### III.2.3. Désordre (Energie d'Urbach) :

La croissance de la couche élaborée par la technique de dépôt de spray pyrolyse 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**), cet écart est connu sous les noms de désordre. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_{00}$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

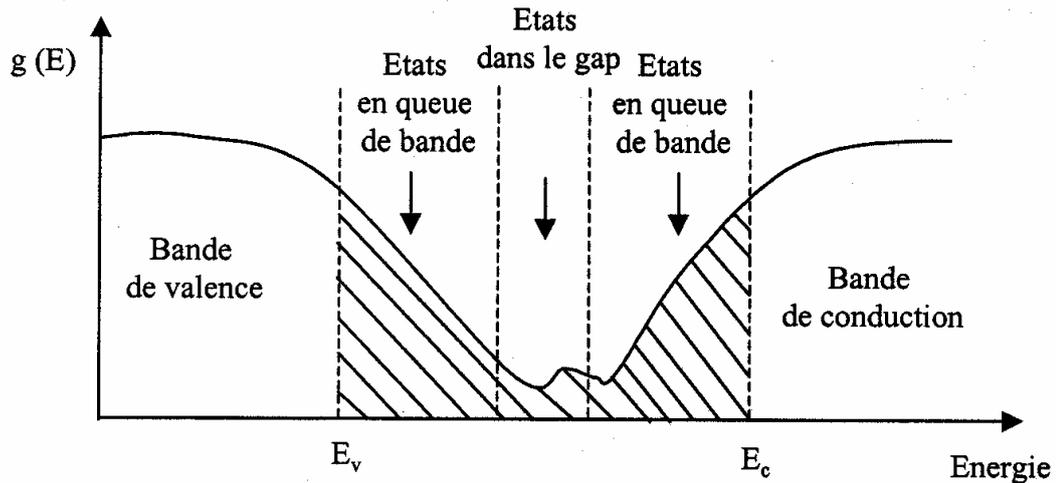


Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [28].

La figure III.6 montre la variation du désordre des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopage. On a observé l'augmentation du désordre avec le pourcentage du dopage. Cette augmentation due à l'insertion des atomes d'aluminium dans le réseau de ZnO, ceci peut être du au désordre engendré par les défauts et les impuretés électronique dans le réseau de ZnO [28].

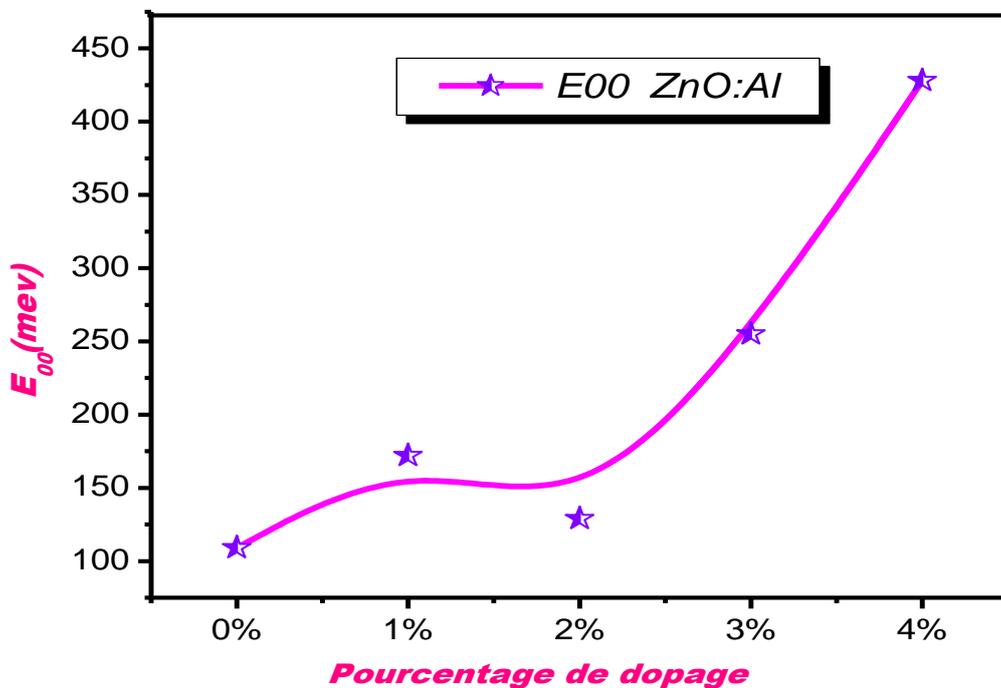


Figure III.6 : La variation du désordre en fonction des pourcentages de dopage.



*Conclusion*  
*Général*

## **Conclusion général**

Dans ce travail de mémoire nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO intrinsèque et dopées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats de verre. A fin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques ont été faites par UV-Visible.

Dans la présente étude nous avons porté une synthèse des couches minces de ZnO élaboré par la méthode de spray pyrolyse. Le principe de cette technique repose sur décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse avec une température régulée. Pour ce faire nous avons élaboré une série de dépôt des films (ZnO), Notre intérêt porte sur l'étude d'effet de pourcentage de dopage sur les propriétés structurales et optiques de ces couches.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés à montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002) pour tous les couches de ZnO.

La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Elle varie entre 13 et 24 nm.

La spectroscopie de transmittance optique a montré que les films ont une transparence variante de 50 à 85%, l'épaisseur des films est le principal paramètre qui contrôle la transmittance. Le gap optique de nos films est dans l'ordre de valeurs rapporté dans la littérature.

Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont variés entre 3.3 et 3.36 eV.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que spray pyrolyse est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO : Al de bonne qualité.



*Références*  
*Bibliographiques*

---

*Références bibliographiques*

- [1] S. BENRAMACHE, " Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [2] W. DARANFED, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique ", Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [3] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue " Nature & Technologie ". n°6, Janvier 2012. Pages 25 à 27.
- [4] H. BENELMADJAT," Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs ", Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).
- [5] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, " Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array ", Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 92, Issue 9, September 2008, Pages 1016-1019.
- [6] S.C. Ko, Y.C. Kim, S.S. Lee, S.H. Choi, S.R. Kim, "Micromachined piezoelectric membrane acoustic device", Sensors Actuators A 103, (2003) pp-130-134.
- [7] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti, " ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films ", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 137, Issue 1, 28 March 2009, Pages 164-169.
- [8] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, " Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films ", Journal of Crystal Growth 287 (2006) 78–84.
- [9] K. Chopra, S. Major et D. and Pandya, Thin solid films, volume 1, 1986, p 102.
- [10] A. RAHAL, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Thèse de Magister, Université d'EL OUED (2013).
- [11] K. MEDJNOUN, " Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2015).
- [12] A. MENNAD, Revue des Energies Renouvelables, Vol. 18, N°4, pp. 713 – 719, 2015

- 
- [13] <https://www.neyco.fr/panier/>
- [14] F. Mahcène, " Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc (ZnO) ", Université de Constantine (2012).
- [15] M. KHECHBA, " Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier ", Thèse de Magister. Université de Constantine (2008).
- [16] P. Schaaf, Prog. Mater Sci., vol. 47, p. 1, 2002.
- [17] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988)
- [18] H. BENAMRANI, " Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques ", Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif Algerie (2012).
- [19] N. Shakibi Nia, " Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés ", Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, Français (2014).
- [20] [https://portail.polytechnique.edu/lisi/sites/pf\\_127/files/accueil/Recherche\\_NEE\\_Elec\\_trodeposition-2.jpg](https://portail.polytechnique.edu/lisi/sites/pf_127/files/accueil/Recherche_NEE_Elec_trodeposition-2.jpg)
- [21] E. Burstein, Physical Review 93 (1954), p.632-633.
- [22] T. S. Moss, Proceedings of the Physical Society London B76 (1954), p.775-782.
- [23] A. P. Roth and D. F. Williams, Journal of Applied Physics 52/11 (1981), p.6685-6692. Et A.P. Roth, J.B. Webb, and D.F. Williams, Solid State Communications 39 (1981), p.1269-1271
- [24] V. SRIKANT and D. R. Clarke, J. Appl. Phys. 81 (1997) 6357.
- [25] A. MOSBAH, " Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'oxyde de Zinc", Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2009).
- [26] L. Baghriche, " Elaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique ", Mémoire de Magister, Université de Constantine (2006).
- [27] W.T. Yen, Y. C. Lin, J. H. Ke. Appl Surf Sci 257 (2010) 960.
- [28] A. Hafdallah, " Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique ", Thèse de Tagister , Université de Constantine 1 (2007).

- 
- [29] F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, Jour. Of Europ. Ceram. Societ. 9 (1992) 447-452
- [30] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, Mate.Scie.in Semi.Processing 2 (1999) 45-55.
- [31] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 15134–15141.
- [32] Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, Materials Letters, 63 (2009) 2321-23
- [33] Z. Khaled, " Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel ", Thèse de Master, Université Med Khider Biskra, (2014).
- [34] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol.5, Masson & Cie, Paris, (1962).
- [35] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61, 15019 (2000).
- [36] F. Ynineb, " Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ", Thèse de Magister, Université Mentouri- Constantine, (2010).
- [37] M.L.Khan, M.Monge,V.Collière, F.Sencoq, A.Maisonnat, B.Chaudret, Adv. Func. Mater, 15(2005)245.
- [38] M. Monge, M.L.Khan, A. Maisonnat, B.Chaudret, Angew.Chem.Int.Ed, 42 (2003) 5321.
- [39] Yan-mei Jiang, " Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur ", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [40] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165, (1999).
- [41] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [42] S. Hariech, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ". Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.
- [43] Lech. Pawlowski,"dépôts physiques", LIVRE, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes
- [44] L. Herissi. " Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques ", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Ourn El Bouahi, (201 6).

- 
- [45] D. Vaufrey, " Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques ", Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [46] T. Taouririt. " L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse ", Mémoire de master, Université Med Khide Biskra, (2014).
- [47] K. Lagha-Menouer, " Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD ". Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [48] J. Garnier, " Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ", Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Arts & Métiers Paris Tech d'Angers, (2009).
- [49] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaini, A.Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, Opt. Mater. 32 (2010) 696.
- [50] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, Current Applied Physics 12 (2012) 963.
- [51] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, J. Alloys Compd 542 (2012) 151.
- [52] J. Garnier, " Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [53] S. Shishiyanu and T. Shishiyanu, Sensors and Actuators B, vol. 107, p. 379, 2005.
- [54] A. Aktaruzzaman, G. Sharma et L. Malhotra, Thin Solid Films, vol. 198, p. 67, 1991.
- [55] <http://www.filmphotovoltaïque.com/wp-content/uploads/2012/02/film-photovoltaïque-organique-tandem.jpg>
- [56] A. Belaoura, " Etude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO ", Mémoire de Master, Université Larbi Tèbessi-Tèbessa, (2016).
- [57] F. Paraguay, W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki Yoshida ; Thin solid films 350 (1999) 192-202.
- [58] S. ABED, " Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse ", Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine.
- [59] F- Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich, (2001).
- [60] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu., T. Z. Fahidy, J. Phys. D Appl. Phys., 31 (1998).

- [61] L. Arab, "Élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes", Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [62] Y. BAKHA, " Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz", Thèse de Doctorat es Science, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (M.B) 2013.
- [63] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [64] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [65] Y. Larbeh, " Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS ", Thèse De Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2011.
- [66] E.R. Shaaban. IS. Yahia, and E.G. El-Metwally, «Validity of Swanepoel method for calculating the optical constants of thick films», Acta Phys. Polonica A. 121 (2012) 628-635.
- [67] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [68] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell. Vol. 91 (2007).258.
- [69] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011).
- [70] F.Z. Ghomrani, «Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al /TiO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Université de Bumerdes (2012).
- [71] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [72] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.

## **Abstract**

ZnO thin films were deposited by pyrolysis spray technique on glass substrates at 350°C, using the zinc acetate with a molarity of 0.1M. 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) and are relatively uniform. The spectrophotometer UV-Visible confirms that it is possible to get good transparent ZnO films with a transmission of 50 to 85% in the visible. The values of optical gaps  $E_g$  deduced from the spectra of UV-Visible transmissions vary are between 3.3 and 3.36 eV.

**Keywords:** ZnO, thin films, doping, spray pyrolysis, XRD.

---

## ملخص

الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) حضرت بتقنية الرش الحراري في درجة حرارة 350 °C على حوامل (صفائح) من زجاج، باستعمال اسيتات الزنك بتركيز محلولي 0.1 مولارية. الهدف من هذا العمل هو دراسة مفعول التطعيم بالألمنيوم على الخصائص البنيوية والضوئية لهذه الشرائح. (ZnO) أطياف الأشعة السينية تبين لنا أن الشرائح المحضرة ذات وجهة مفضلة في الاتجاه (002). مطيافية الضوء المرئي وفوق البنفسجية بينت لنا إمكانية الحصول على شرائح شفافة ذات شفافية تتراوح بين 50-85% في المجال المرئي، قيم العصابة الممنوعة المستنتجة من أطياف النفاذية وتتراوح بين 3.3 و3.36 إلكترون فولط.

**الكلمات الدالة:** أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، التطعيم، الرش الحراري، انعراج الأشعة السينية.

---

## Résumé

Les couches de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à température fixe 350°C, La solution utilisée est l'acétate de zinc avec une molarité de 0.1M. Notre intérêt consiste à étudier L'influence de pourcentage de dopage sur les propriétés structurales et optiques des ces couches. Les spectres de diffraction des RX montrent que les films déposés sont fortement texturés, ils présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002). Le spectrophotomètre UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO avec une transmittance de 50 à 85% dans le visible. Les valeurs de gap optique calculer a partir de spectre de transmittance sont varie entre 3.3 et 3.36 eV.

**Mots Cles:** ZnO, couche mince, dopage, spray pyrolyse, DRX.

---