



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



Université Larbi Tébéssi - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie
Département des sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

THEME :

**Synthèse et caractérisation des couches minces
de ZnO:Al élaborée par spray pyrolyse**

Présenté par : Aldjia Rouabah & Oumaima Cheraitia

Devant le jury:

Dr Zouai Souheila MCA Université Larbi Tébéssi Présidente

Dr Hafdallah Abdelkader MCA Université Larbi Tébéssi Rapporteur

Dr Belghit Hana MCB Université Larbi Tébéssi Examinatrice

Date de soutenance : 21 /06 /2022

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

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

N

ous remercions, en premier lieu, Allah le tout puissant de nous avoir donnés la volonté et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Nous aimerions exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Hafdallah Abdelkader(MCA) pour la confiance qu'il nous a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils ; grâce à qui nous efforts ont réussi et avec lui nous avons beaucoup appris. Nous ne saurons oublier de remercier également ;Madame la présidente Zouai Souheila(MCA) et Madame l'examinatrice Belghit Hana(MCB), aussi nous adressons nos chaleureux remerciements à l'ensemble des enseignants de département des sciences de la matière qui ont contribués à notre formation. Enfin, tous nos remerciements vont à nos familles et nos amis de l'Université qui ont été nombreux à nous aider et à nous encourager.

Dédicace

J *e dédie le présent mémoire :*

- *A mes parents*
- *A mon mari pour son soutien.*
- *A mes enfants (**Sarra, mohamedAlaEddine, Rayene**) pour leurs encouragements.*
- *A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

Rouabah.Aldjia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail,

A ma chère mère ,

*celle qui a attend avec patience les fruits de sa bonne
éducation et de ses dévouements.*

A mon cher père ,

*celui qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer les
bonnes conditions.*

*Aucun hommage ne pourrait être à l'hauteur de l'amour et
de l'affection dont ils ne cessent de nous combler. Que dieu
leur procure la bonne santé et la longue vie.*

A mon frère « Mohamed » et mes sœurs « Yousra et Salsabib »

Qu'ils trouvent l'expression de mes grands attachements .

Qu'ils trouvent le témoignage de mes immenses affection.

En leur souhaitant la réussite et le bonheur.

A toute ma famille....

A mes chers amis,

*Une pensée très spéciale envers nos collègues et nos amis
pour leur soutien moral et leur esprit de groupe.*

Cheraitia. Oumaima

ملخص

في هذا العمل، تم ترسيب الطبقات الرقيقة الشفافة والناقلة من أكسيد الزنك ZnO المطعمة بالألمنيوم بواسطة تقنية الرش الحراري على ركائز زجاجية مسخنة إلى درجة حرارة 350°C . تم استخدام المحاليل المائية من كلوريد الزنك بتركيز 0.1 M و بنترات الألمنيوم للترسيب. تراوحت نسبة الألمنيوم في المحلول من 0% إلى 7% . بعد الترسيب تم توصيف الطبقات ودراسة تأثير تركيز الألمنيوم على الخصائص البنيوية والبصرية. أظهر التحليل البنيوي أن الأفلام المترسبة تبلورت على طول الاتجاه التفضيلي (002) وأن الألمنيوم كان له تأثير على شدة وإزاحة القمم. تظهر أطياف الإرسال أن أفلام ZnO: Al شفافة ($\sim 85\%$) في المناطق القريبة من الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك ، الشرائح الرقيقة ، رذاذ الانحلال الحراري ، التطعيم ، النفاذية.

Abstract

In this work, our thin transparent and conductive films of aluminum-doped ZnO zinc oxide were deposited by the spray pyrolysis technique on ordinary glass substrates preheated to a temperature of 350°.

Aqueous solutions of zinc chloride with a concentration of 0.1M and doped with aluminum nitrate using for the deposition. The percentage of aluminum in the solution ranged from 0% to 7%. After deposition, the layers were characterized and the effect of the concentration of aluminum doping on their structural and optical properties was studied. The structural analysis showed that the deposited films crystallized along the preferential direction (002) and that the aluminum doping had a significant effect on the intensity and the displacement of the peaks. Transmission spectra show that ZnO:Al films are transparent (~85%) in the near ultraviolet and visible regions.

Keywords: ZnO, Thin films, Pyrolysis spray,doping, Transmission.

Résumé

Dans ce travail, nos couches minces transparentes et conductrices d'oxyde de zinc ZnO dopées Aluminium ont été déposées par la technique spray pyrolyses sur des substrats de verre ordinaire préchauffés à la température de 350°C.

Des solutions aqueuses de chlorure de zinc de concentration 0.1M et dopées à partir du nitrate d'aluminium ont été utilisées pour le dépôt. Le pourcentage de l'aluminium dans la solution variait de 0% à 7 %. Après dépôt, les couches ont été caractérisées et l'effet de la concentration du dopage de l'aluminium sur leurs propriétés structurales et optiques a été étudié. L'analyse structurale a montré que les films déposés ont cristallisé suivant la direction préférentielle (002) et que le dopage de l'aluminium avait un effet important sur l'intensité et le déplacement des pics. Les spectres de transmission montrent que les films ZnO :Al sont transparents (~ 85%) dans les régions du proche ultraviolet et du visible.

Mots clés: ZnO, Couches minces, Spray pyrolyse, dopage, Transmittance.

Table des matières

Tables des matières.....	i
Liste des figures et des tableaux.....	iv
Liste des symboles.....	vii
Introduction général.....	1

Chapitre I : Généralités sur les couches minces

I. 1-Définition des couches minces.....	3
I. 2-Les mécanismes de croissance.....	3
I. 3- Les techniques d'élaboration des couches minces.....	4
Introduction.....	4
I. 3-1- Procédé physique.....	5
I. 3-1-1- Principe de l'évaporation sous vide.....	5
I. 3-1-2-La pulvérisation cathodique.....	9
I. 3-1-3- Pulvérisation magnétron DC.....	10
I. 3-2- Procédé chimique.....	10
I. 3-2-1-Processus chimique (sous vide).....	10
I. 3-2-2-Processus chimique (sans vide).....	12
I. 4- Les oxydes transparents conducteurs TCO.....	15
I. 4-1- Généralités.....	15
I. 4-2- Applications TCO.....	16
I. 4-3- Critères de choix d'un TCO.....	17
I. 5- L'oxyde de zinc ZnO.....	18
I. 5-1- Généralités.....	18
I. 5-2- Propriétés de ZnO.....	19
I.5-2-1- Structurale.....	19
I.5-2-2- Optique.....	21
I.5-2-3- Électrique.....	22
I. 6-Dopage.....	23
I. 6-1-Dopage type n.....	24
I. 6-2-Dopage type p.....	24
I. 7-Applications de couches minces ZnO dopée.....	25

Chapitre II :Élaboration& caractérisation de C.M ZnO:Al

II. 1 -Élaboration des couches minces ZnO:Al.....	28
II. 1-1- le principe général de la technique spray pyrolyse	28
II.1-1-1.solution de départ.....	29
II.1-1-2 génération des gouttelettes.....	29
II.1-1-3 Réaction chimique sur le substrat.....	30
II. 1-2- Le choix de la technique de spray pyrolytique.....	30
II. 2-Partie expérimentale.....	30
II. 2-1- Montage expérimental utilisé.....	30
II. 2-2- Préparation des substrats.....	31
II.2-2-1- Choix des substrats.....	31
II.2-2-2- Nettoyage des substrats.....	32
II. 2-3-Les conditions expérimentales.....	32
II. 2-4-Préparation de la solution.....	33
II. 2-5- Déposition des couches minces.....	34
II. 3-Charactérisation des dépôts.....	35
II. 3-1- Caractérisation optiques(la spectroscopie UV-visible).....	35
II.3-1-1- Détermination du coefficient d'absorption.....	36
II.3-1-2- Détermination de l'énergie d'urbach et l'énergie de gap.....	37
II. 3-2-Charactérisation structurale (Diffraction des rayons x).....	38
II.3-2-1-Principe de l'analyse par DRX.....	39
II.3-2-2- Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.....	39
II.3-2-3- Détermination de la taille des cristallites.....	40
II.3-2-4-Analyse des contraintes à l'intérieur des couches.....	40

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	41
III. Caractérisations des couches minces ZnO:Al.....	41

III. 1-Vitesse de croissance.....	41
III. 2- Caractérisation structurales.....	42
III.2-1- Analyse par diffraction des rayons X.....	42
III.2-2- Taille des cristallites.....	43
III.2-3- Étude des contraintes.....	43
III. 3- Caractérisations optiques.....	44
III.3-1-Les spectres de la transmittance optique.....	44
III.3-2- Gap optique.....	45
III.3-3- Désordre (Énergie d'Urbach).....	47
Conclusions générales	
Conclusions générales.....	50
Référence.....	51

Listes des figures

Figures	Titres	Pages
I.1	Modes de croissance d'un matériau A sur un substrat B.	04
I.2	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	05
I.3	Bâti de dépôt par évaporation thermique.	07
I.4	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	08
I.5	Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique.	09
I.6	Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.	10
I.7	Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD.	11
I.8	Principe de la technique du dépôt par réactive " spray Pyrolyse".	12
I.9	Schéma et appareil de Spin-coating.	14
I.10	Schéma et appareil de Dip-coating.	15
I.11	Évolution du nombre de publications par année sur ZnO SnO ₂ et In ₂ O ₃ .	16
I.12	cristal de zincite.	18
I.13	Structure cristalline du ZnO.	19
I.14	Différentes structures du ZnO.	20
I.15	Structure des bandes d'énergie de ZnO	21
I.16	La structure de base d'une cellule solaire.	26
I.17	Schéma des différentes parties constituantes d'un capteur solide.	27
II.1	Schéma de la technique Spray pyrolyse sous vide.	28
II.2	Les principaux outils de notre l'expérience.	31
II.3	Sel de chlorure de zinc.	33

II.4	Sel Nitrate d'Aluminium Nonahydrate.	34
II.5	Le montage expérimental utilisé.	35
II.6	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	35
II.7	spectrophotomètre UV-PC 1700.	36
II.8	La détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$.	37
II.9	Détermination du gap à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.	38
II.10	Schéma de principe du diffractomètre(DRX) à compteur.	38
II.11	Schéma représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg.	39
III.1	Variation de la vitesse de croissance en fonction du taux de dopage.	41
III.2	spectres de transmission des films de ZnO pure et dopés avec $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ préparés à différents taux de dopage en fonction de la longueur d'onde.	42
III.3	Évolution de la taille des cristallites des couches ZnO avec la concentration du dopage.	43
III.4	La variation des contraintes des couches minces de ZnO:Al en fonction de taux de dopage.	44
III.5	spectres de transmission des films de ZnO pure et dopés avec $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ préparés à différents taux de dopage en fonction de la longueur d'onde.	45
III.6	Détermination du gap d'énergie partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$.	46
III.7	Variation du gap optique en fonction de taux de dopage.	46
III.8	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	48
III.9	Variation de désordre en fonction de taux de dopage.	49

Liste des tableaux

Tableau	Titres	Pages
I.1	Les principaux matériaux TCO candidats pour remplacer l'ITO.	17
I.2	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	20
I.3	Propriétés optiques de ZnO.	22
I.4	Propriétés électriques de ZnO.	23
II.1	Conditions expérimentales d'élaboration de nos couches minces.	32

Liste des symboles:

Symboles	Description	Unité
T	Transmittance	(%)
$h\nu$	l'énergie d'un photon	(eV)
D	Taille des cristallites	(nm)
λ	Longueur d'onde	(nm)
θ	Angle de diffraction	(°) degree
β	Largeur à mi-hauteur	radian
d_{hkl}	la distance inter réticulaire	(nm)
E_{00}	l'énergie d'Urbach	(eV)
E_g	l'énergie du gap optique	(eV)
σ	les contraintes	(GPa)
C_{ij}	les constantes élastiques	(GPa)
d	l'épaisseur	(Å)
M	molarité	(mol/l)
V	volume	(ml)
m	masse de chlorure de zinc	(g)
h	Constante de Planck	$6.63 \cdot 10^{-34}$ (J.s)
$h\nu$	Énergie des photons	(eV)
α_{ZnO}	Coefficient de dilatation de ZnO	(K^{-1})
α_{verre}	Coefficient de dilatation de substrat de verre	(K^{-1})
σ	Conductivité électrique	($\Omega.cm$) ⁻¹
R_s	Résistance	(Ω)
F_m	Facteur de mérite	(Ω^{-1})

Introduction générale

Introduction Générale :

Depuis ces dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans des nombreuses recherches en raison des ses multiples applications potentielles. L'oxyde de zinc ZnO est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 85 % environ dans le spectre visible [1]. En outre. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires en plus de leur utilisation dans les varistances et les capteurs de gaz [2].

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser, Pulvérisation RF magnétron, Spray pyrolyse et sol-gel [3-4],...etc.

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optoélectroniques et accélérer la course pour ses applications pratiques. En particulier le dopage du ZnO par l'Aluminium modifie considérablement ses propriétés physiques.

Les cristaux d'oxyde de zinc ZnO ont reçus un intérêt particulier en raison de leurs performances distinguées en électronique et optique. Ce qui caractérise le semi-conducteur ZnO est surtout sa large bande interdite (3,3 eV) à température ambiante.

Les objectifs de ce travail sont l'élaboration des couches minces de ZnO non dopées et dopées en aluminium ZnO:Al par la technique spray pyrolyse, et l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de zinc non dopée et dopée obtenues par cette méthode. Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO dopées en aluminium déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse on a utilisé la solution chlorure de zinc comme source de zinc en tant que précurseur dissous dans méthanol (solution de départ).

Ce travail comprend trois chapitres, qui sont précédés par une introduction générale sur ce travail dans sous mémoire, ces chapitre sont organiser comme suit :

Chapitre I: nous rappellerons le contexte générale de l'étude ainsi que les couches minces et les propriétés physiques des oxydes transparents conducteurs, notamment l'oxyde zinc de et le dopant pour modifier les propriétés physiques des couches. Aussi nous exposerons les différentes techniques d'élaboration des couches minces.

Chapitre II: La description de différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde zinc non dopé et dopé en aluminium par le procédé spray pyrolyse, et en particulier les techniques de caractérisations utiliser dans ce travail pour caractériser nos couches.

Chapitre III: les résultats expérimentaux obtenus et la discussion des résultats.

Enfin, Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les couches

minces

I. 1-Définition des couches minces

Une couche mince est un revêtement produit à partir d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé substrat. La couche est définie par une épaisseur et une surface. L'épaisseur a été réduite de telle sorte qu'elle peut être variée de quelque angström (quelques couches atomiques) à quelques dizaines de micromètres [1].

La faible distance entre les deux surfaces limites (quasi-bidimensionnel) engendre des perturbations des propriétés physiques du matériau. A l'état massif, l'effet et le rôle des surfaces limites est généralement négligeable dans les propriétés du matériau. Tandis que dans une couche mince, se sont les effets liées aux surfaces limites qui sont prépondérant.

Donc plus l'épaisseur des couches minces est importante et dépasse un certain seuil (plusieurs micromètres) plus l'effet des surfaces limites deviendra minime et le matériau retrouve ses propriétés à l'état massif [2].

I. 2- Les mécanismes de croissance

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

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

I.2.1. Modes de croissance

La croissance d'un matériau A sur un substrat B, appelée hétéroépitaxie, se produit suivant un des trois modes de croissance (Figure I-1):

I.2.1.1. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)

Le mode de croissance par nucléation d'îlots (Figure I-1-a)

I.2.1.2. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van Der Merve)

Le mode de croissance couche par couche Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. (Figure I-1-b).

I.2.1.3. La croissance de Stranski-Krastanov

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (Le mode de croissance intermédiaire, couche par couche suivi d'une formation d'îlots) (Figure I-1-c).

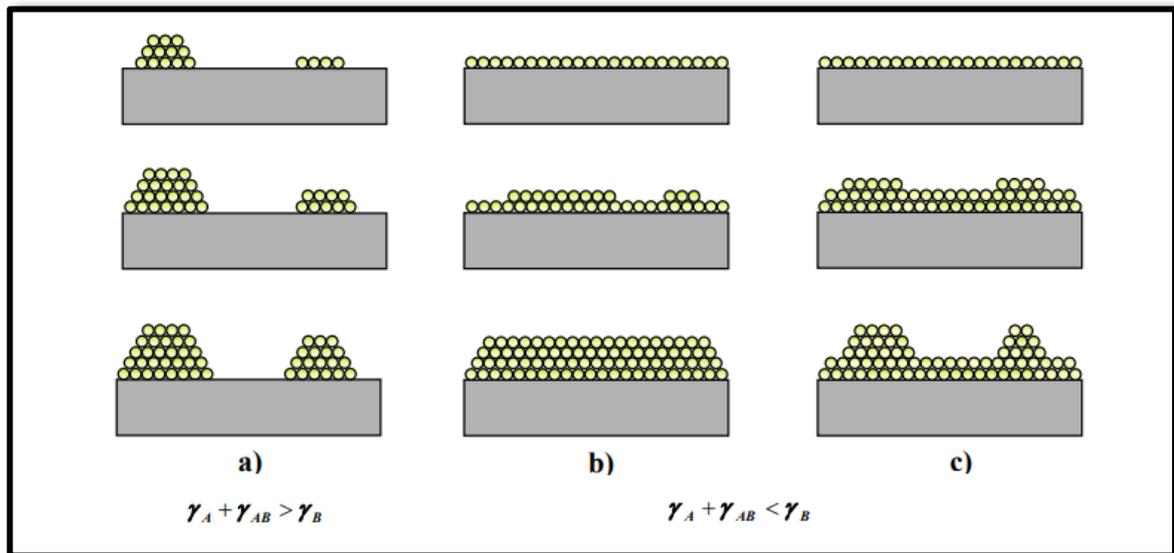


Figure (I-1) Modes de croissance d'un matériau A sur un substrat B. (a) : mode VolmerWeber, (b) : mode Frank-Van der Merwe et (c) : mode Stranski-Krastanov[3].

Quand un matériau A se dépose sur un substrat B, le mode de croissance dépend de l'équilibre énergétique entre les énergies libres de la surface du substrat B (γ_B) du matériau déposé A (γ_A) et de l'énergie d'interface entre deux matériaux (γ_{AB}):

- Si $\gamma_A + \gamma_{AB} > \gamma_B$, le matériau A déposé ne mouille pas le substrat B, la croissance se fait par nucléation d'îlots. Il s'agit du mode de croissance Volmer-Weber.

- Si $\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B$, le matériau A mouille complètement sur le substrat B. Deux possibilités ont lieu dépendant de l'énergie d'interface : Si la croissance initialement bidimensionnelle devient tridimensionnelle, elle est appelée croissance Stranski -Krastanov. Par contre, si la croissance reste bidimensionnelle, elle est appelée croissance Frank-Van der Merwe[3].

I. 3- Les techniques d'élaboration des couches minces

Introduction:

Il existe plusieurs techniques de préparation des couches, Le choix de la technique est basé sur les applications envisagées. Cependant, ces techniques peuvent être classées en deux groupes (Figure I-2):

- ♦ Les techniques des dépôts par voie sèche, comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD: physical vapor deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD: chemical vapor deposition).

Cette famille fait partie des dépôts sous vide. Les couches sont formées par la condensation de matière préalablement évaporée ou pulvérisée. L'évaporation du matériau source peut être d'origine thermique, dû à un bombardement d'électron. Grâce à cette méthode, on peut déposer des métaux, des alliages ou des céramiques. Les couches sont formées par la condensation de gaz qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat.

- ♦ Les techniques de dépôts par voie humide (nécessitant l'utilisation d'un liquide) comme par exemple: le procédé électrochimique, le procédé sol gel.

Les couches déposées peuvent être simples (Si, Zn,...) ou composées (ZnO,)

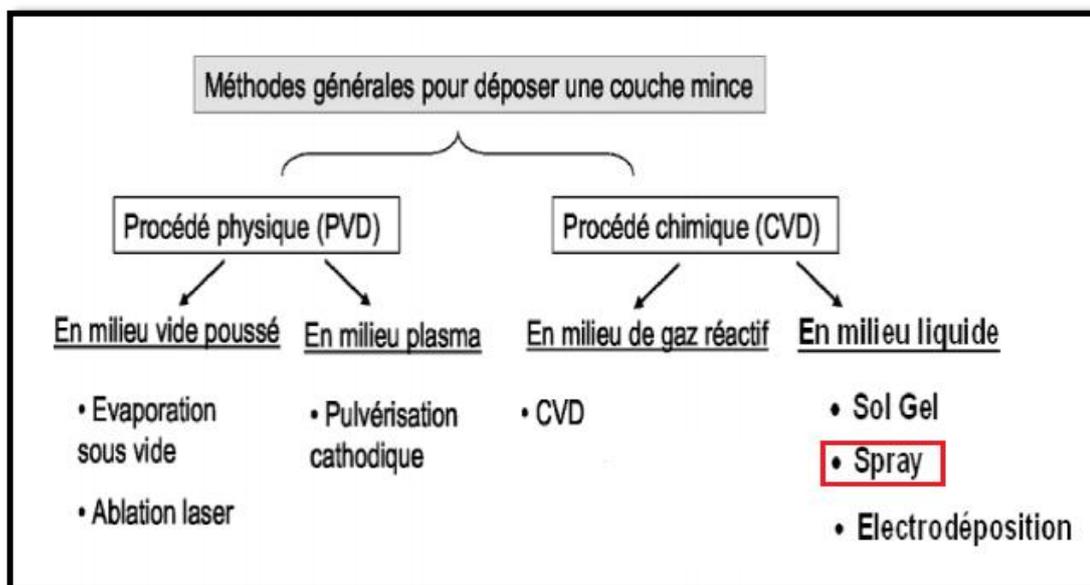


Figure (I-2) Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [4].

Dans le cadre de ce mémoire, nous présenterons d'abord quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode spray pyrolytique, technique qui a été choisie pour ce travail.

I.3.1. procédé physique

I.3-1-1- Principe de l'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt des couches minces. Le principe consiste à chauffer le matériau à évaporer dans un creuset par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), bombardement canon à

électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa).

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés 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, 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, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épithaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [4].

a) Méthode d'évaporation thermique sous vide:

La technique d'évaporation thermique est très simple. Elle consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à sa vaporisation, ce dernier se déposera ensuite sur les substrats (Figure I-3). Initialement, la charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène ou alumine). L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible, de l'ordre de 10^{-6} Torr [5].

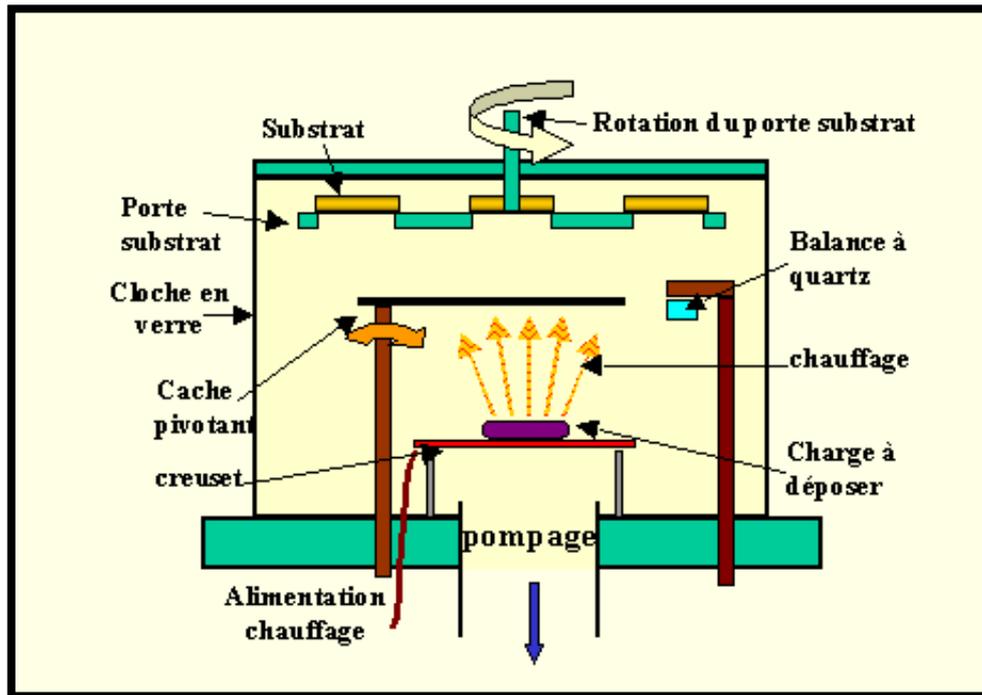


Figure (I- 3) Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule [6].

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. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent, Il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur.

Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet d'évaporation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons.

Les avantages de la méthode d'évaporation thermique:

- ✓ Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10µm/min).
- ✓ Méthode simple d'utilisation.
- ✓ Adaptée aux applications électriques et optiques [5].

b) Ablation laser :

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). 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.

La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène. Dans ce contexte Tomasini et al ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains.

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [4]. (Figure I- 4).

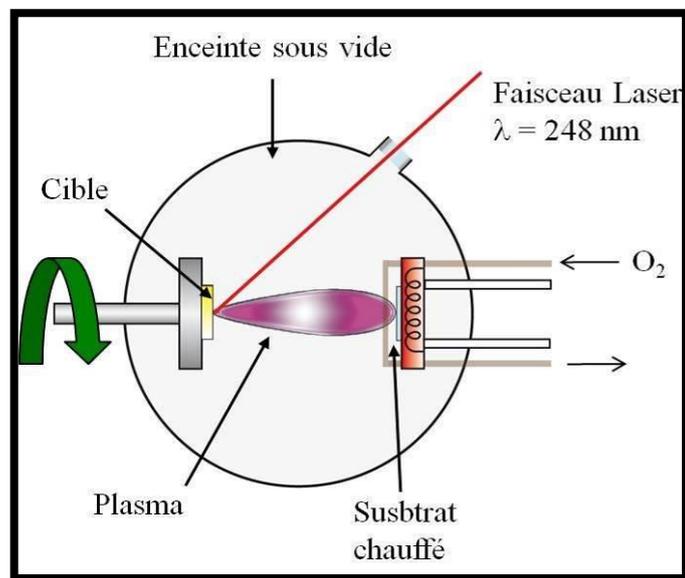


Figure (I-4) Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser[7].

I. 3-1-2- La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (en l'anglais : sputtering) est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par W. R. Grove [8] où il a observé la création sur les parois d'un tube à décharge, un dépôt du métal constituant les électrodes. C'est seulement qu'aux années 50, que l'utilisation de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces s'est concrétisé. La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés, une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat. (Figure I- 5).

Dans cette technique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes (entre 500 et 5000 Volts) dans un milieu gazeux. Généralement c'est un gaz neutre sous une pression de 10^{-3} Torr à 10^{-1} Torr selon les cas, le plus souvent de l'Argon pour les raisons suivantes :

- Sa faible énergie d'ionisation (facilite l'amorçage du plasma).
- La masse moyenne de ces atomes, puisque le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal, si les masses des atomes sont proches.
- Sa très faible réactivité chimique.
- Son faible coût [9].

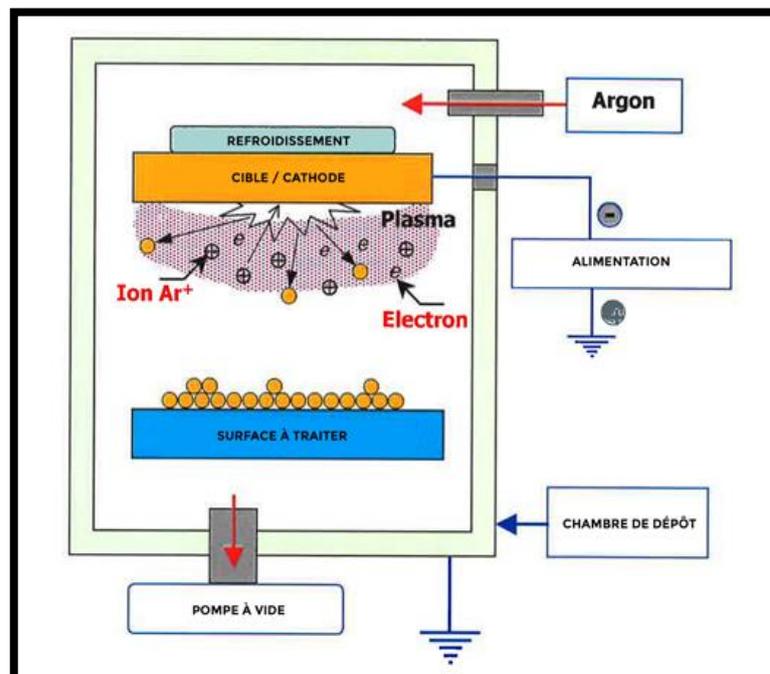


Figure (I-5) Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [10].

I. 3-1-3. Pulvérisation Magnétron DC:

Pour remédier aux inconvénients de la décharge DC, la cible a été équipée d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté pour autoriser l'effet magnétron, alors les lignes de champ se forment ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'Argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma dense est alors généré au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt [9] L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collision avec l'argon et augmente son taux d'ionisation[11] (Figure I-6).

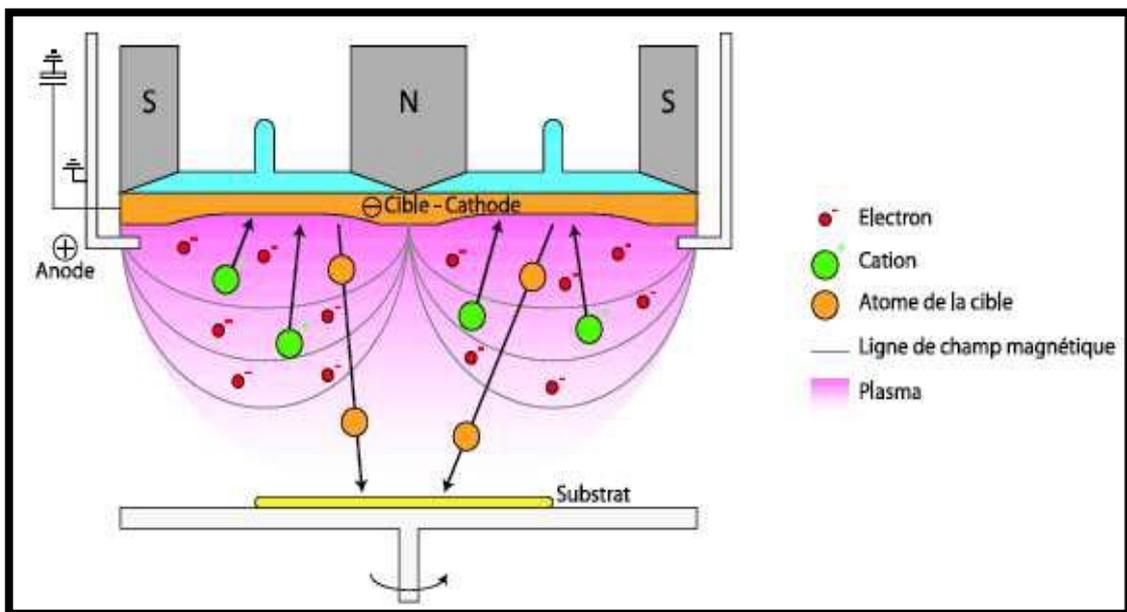


Figure (I- 6) Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron [9]

I.3.2. procédé chimique :

I.3.2.1 Processus chimique (sous vide)

A) Dépôt chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) « Chemical VaporDéposition » est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont

éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes.

La (figure I-7) montre que la cinétique du procédé dépend de plusieurs étapes.

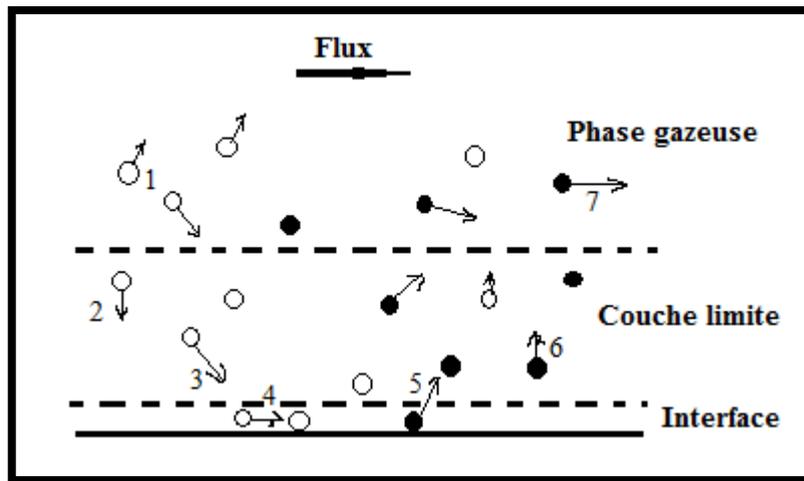


Figure (I-7) Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD.

1. Convection du réactif gazeux (flux dynamique).
2. Diffusion du réactif vers le substrat.
3. Adsorption du réactif sur le substrat.
4. Réaction chimique de l'espèce adsorbée.
5. Désorption des produits gazeux de la réaction.
6. Diffusion de ses produits à travers la couche limite.
7. Évacuation des gaz du système.

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- Un système de traitement des effluents gazeux [12].

I.3.2.2 Processus chimique (sans vide)

A) Dépôt par spray pyrolyse

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots: "Spray" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation." Pyrolyse" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé [13].

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [14].

Le principe de la technique "spray pyrolyse" consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un générateur d'aérosol (atomiseur) sous la pression d'un gaz (Air comprimé, azote, argon)(Figure I- 8). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (ZnO). L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt. Par conséquent, cette technique peut être étendue à l'échelle industrielle [15].

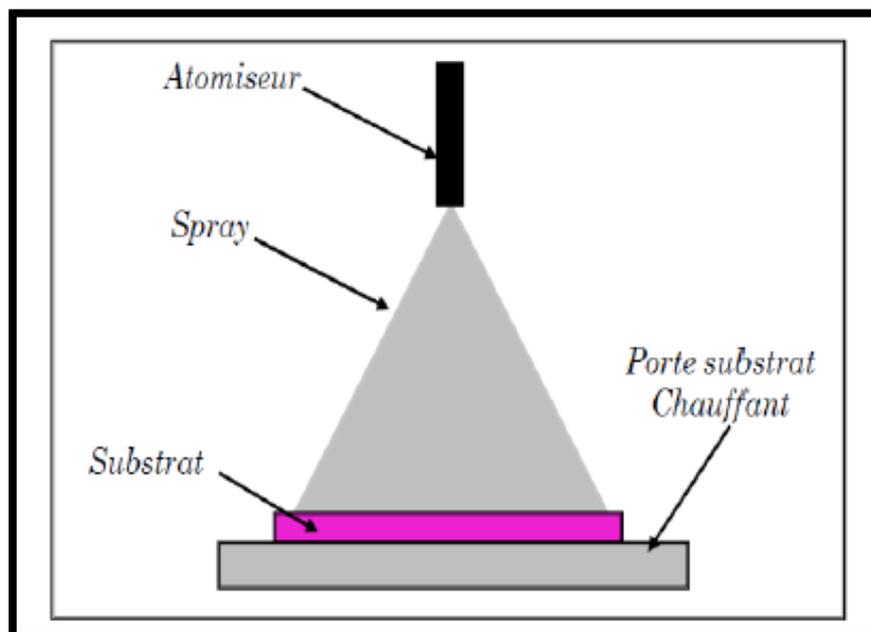


Figure (I-8) Principe de la technique du dépôt par réactive " spraypyrolyse "[15].

Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer [13, 16] :

- ♦ Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- ♦ Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- ♦ Vitesse de dépôt importante.
- ♦ Très faible consommation d'énergie.
- ♦ Équipement très simple, peu coûteux et rentable.
- ♦ 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.
- ♦ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ♦ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.

B) Le procédé sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, on trouve le procédé sol-gel particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres et poudres)[17]. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est le suivant: Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes. Une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [18].

Le processus sol-gel comprend trois étapes [12]:

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

• Méthode de Spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat (Figure I-9). Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour un matériel peu onéreux. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (de quelques cm²) [5].

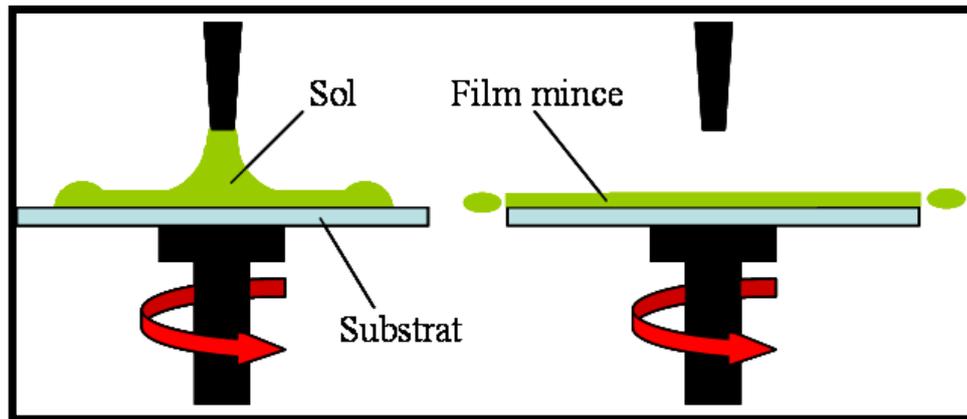


Figure (I-9) Schéma et appareil de Spin-coating[5].

Les avantages de la méthode Spin-Coating [5]:

- Seulement de petites quantités de solution sont nécessaires.
- Procédé rapide.
- Pratique pour l'application de multicouches.
- Équipement disponible commercialement.
- Simplicité, bonne homogénéité et uniformité de film.

• Méthode de Dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le "sol" et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière tel qu'observé dans la (Figure I-10). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [5].

Les avantages de la méthode Dip-Coating[5].

- Taille et forme de l'objet quelconques.
- Simple et faible coût.
- Contamination minimale.
- Indépendant du solvant ou des propriétés de la solution.

- Atmosphère facilement contrôlable.

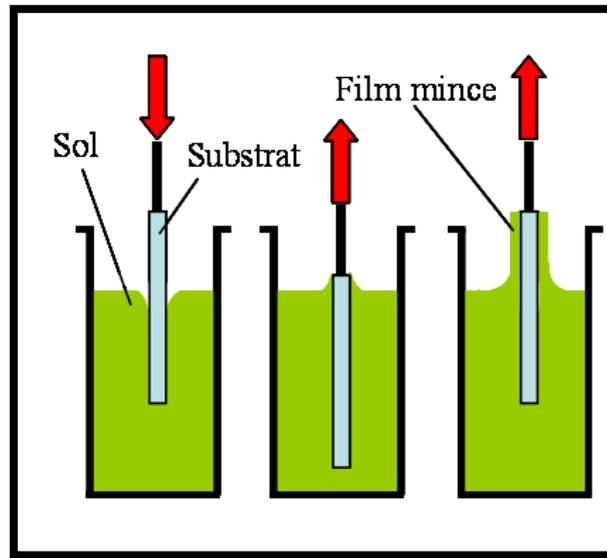


Figure (I- 10) Schéma et appareil de Dip-coating[5].

I. 4- Les oxydes transparents conducteurs TCO:

I.4-1- Généralités

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (des TCOs) a débuté en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couches minces déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes par Karl Baedeker [19].

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al démontrent la bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui [18].

Toutefois, il existe un TCO prometteur qui possède la particularité d'être à la fois relativement inoffensif pour l'environnement (sauf pour le monde aquatique), bon conducteur et peu onéreux. Ce TCO est l'oxyde de zinc (ZnO). L'attention portée sur le ZnO est grandissante, Comme le montre la (Figure I-11).

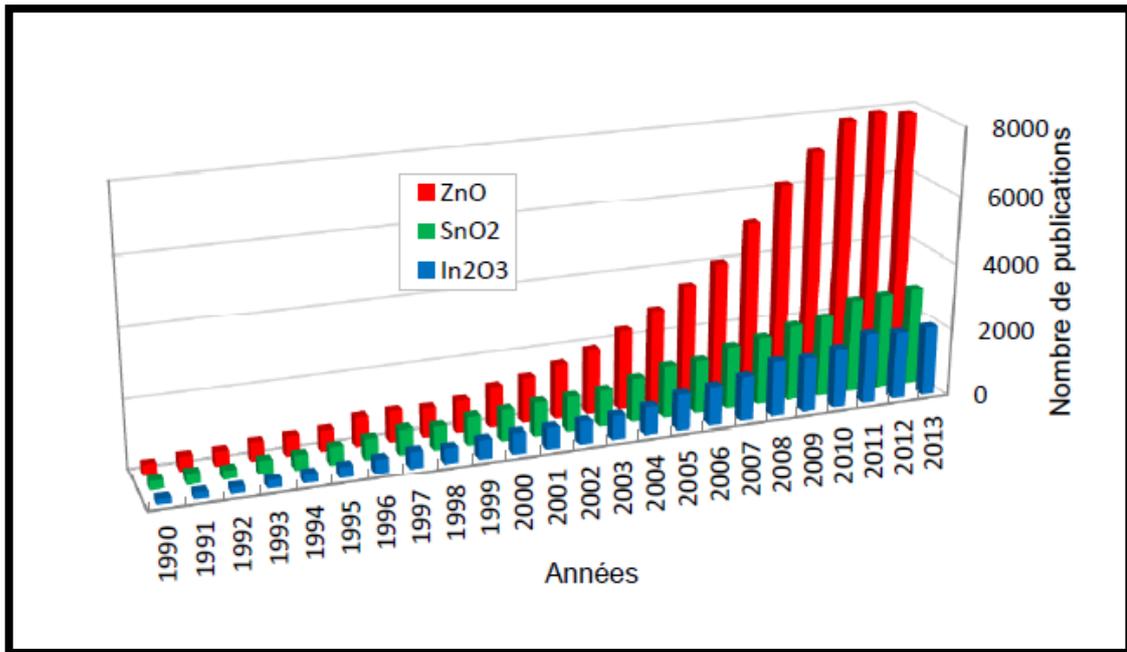


Figure (I- 11) Évolution du nombre de publications par année sur ZnO, SnO₂ et In₂O₃.

(Source : SCOPUS)[20].

En 1971, l'élaboration de films de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) a été rapporté pour la première fois. Depuis lors, les procédés d'élaboration se sont diversifiés et les propriétés des films à base de SnO₂, In₂O₃ et ZnO ont été en constante amélioration.

Pendant ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour, incluant des oxydes mixtes à deux, voire à trois cations (Cd₂SnO₄, Zn₂SnO₄, MgIn₂O₄, In₄Sn₃O₁₂, solution solide Zn₂In₂O₅-In₄Sn₃O₁₂). En 1997, Kawazoe et al ont étudié des films minces de CuAlO₂, se distinguant des autres oxydes semi conducteurs transparents par leur mode de conduction (TCO de type p) et constituant ainsi un enjeu industriel important [20].

I. 4-2- Applications des TCO

Les Oxydes Transparents Conducteurs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous [21]:

- Écrans plats.
- Fenêtres antigel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électrochromiques.
- Écrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.

- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.
- Applications optoélectroniques : Diodes électroluminescentes.
- Capteurs de gaz.
- Photo catalyseur.

I. 4-3- Critères de choix d'un TCO

Depuis quelques années, de nombreux films minces de TCO ont été proposés et développés comme alternatives de l'ITO. Pour évaluer quantitativement la performance de ces films TCO ayant une épaisseur, résistivité et transparence différentes, Haacke [26] a proposé un facteur important qui permet d'évaluer la qualité d'un TCO, appelé figure de mérite F_m (ou aussi facteur de qualité Q) qui est défini par :

$$F_m = \frac{T^{10}}{R_s} \quad \text{et} \quad R_s = \frac{1}{\sigma \cdot d}$$

où T désigne la transmittance optique à 550 nm , $R_s(\Omega)$ la résistance carrée, $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ la conductivité électrique et $d(\text{cm})$ l'épaisseur du film[20].

Les principaux matériaux TCO proposés sont listés, avec leur épaisseur, leur conductivité et leur transmission dans le Tableau.

Tableau (I-1) Les principaux matériaux TCO candidats pour remplacer l'ITO [20].

Matériau	$d(\text{cm})$	$R_s(\Omega)$	$T(\%)$ à 550 nm	$F_m(10^{-2} \Omega^{-1})$	Méthode de dépôt
ITO	100	22	92	1.97	Pulvérisation cathodique DC
SnO₂:F	400	12.5	87	1.98	PLD
In₄Sn₃O₁₂	500	4	80	2.68	Pulvérisation cathodique DC
Zn₂In₂O₅	400	5.7	85	3.45	Pulvérisation cathodique DC
Cd₂SnO₄	200	10	90	3.48	Pulvérisation cathodique DC
ZnO:Al	200	6.25	90	5.57	PLD
ZnO:Ga	600	4.16	90	8.38	Pulvérisation cathodique DC

I.5- L'oxyde de zinc (ZnO)

I. 5-1- Généralités:

L'oxyde de zinc ZnO a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur ». À partir de 1935, l'intérêt porté à l'oxyde de zinc n'a cessé de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu[9].

Pendant de nombreuses années les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples [23].

L'oxyde de zinc connu aussi sous le nom de "zincite" est un matériau à l'état solide sous l'aspect d'un cristal orange ou sous forme d'une poudre de couleur jaune à blanc cassé comme le montre la Figure (I-12). Il est inodore ni combustible ni toxique ni explosif en cas d'incendie, mais inhale en grandes quantités [2].

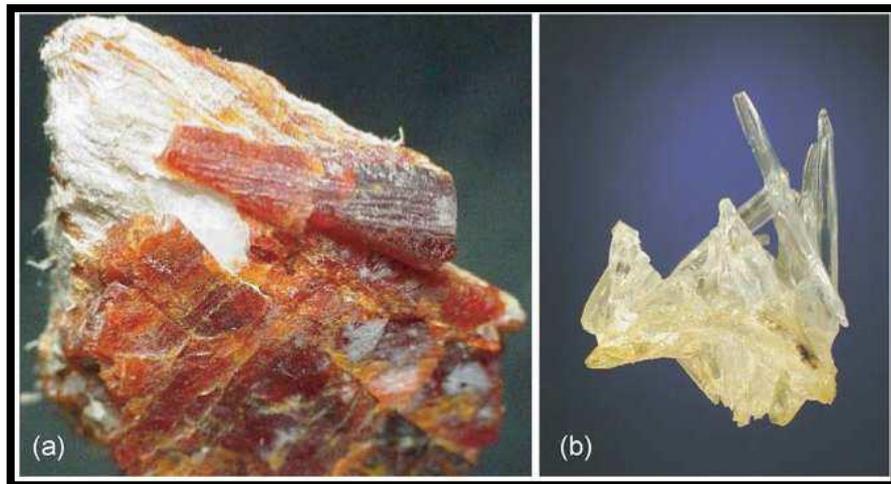


Figure (I-12) (a) cristal de zincite de couleur orange, (b) cristal d'oxyde de zinc synthétisé [2].

L'oxyde de zinc ZnO un semi-conducteur composé IIb-VIa 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).

I. 5-2- Propriétés de ZnO

I. 5-2-1- Propriétés structurales:

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite, La structure Wurtzite (Figure I-13) contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O^{2-} : $(0; 0; 0)$; $(2/3; 1/3; 1/2)$; et Zn^{2+} : $(0; 0; 3/8)$; $(2/3; 1/3; 7/8)$,dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène[23].

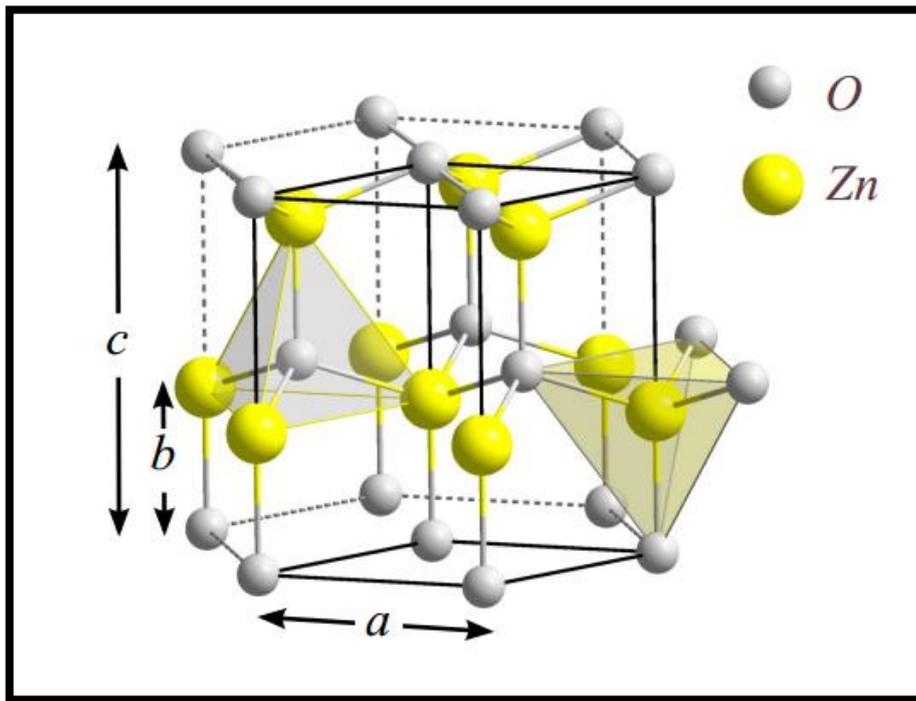


Figure (I-13) Structure cristalline du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = 3.250 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$ [24].

Du point de vue cristallographique le peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées[11]comme le montre la figure (I-14).

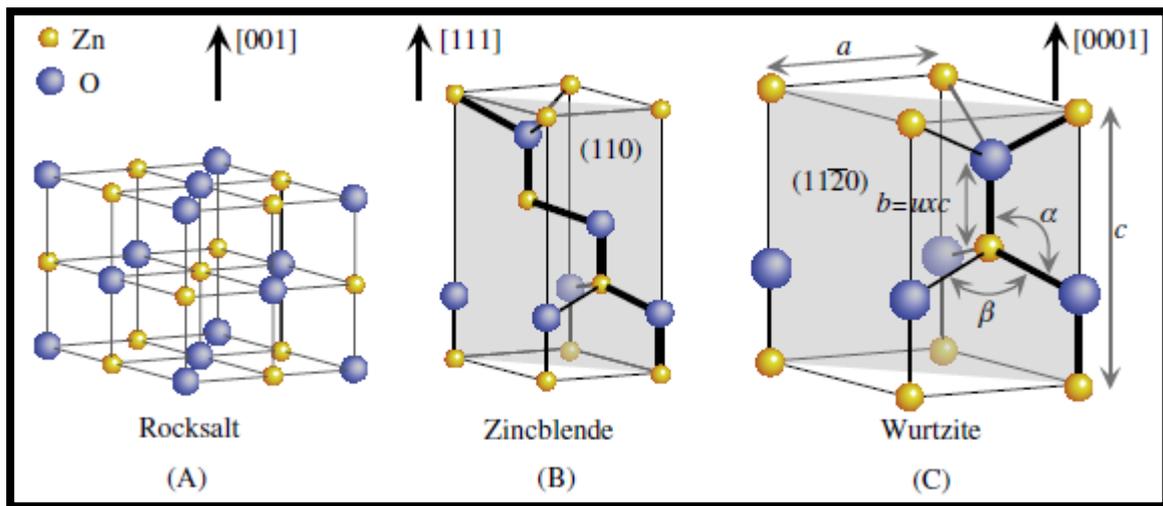
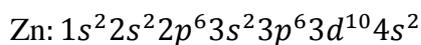
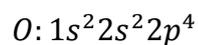


Figure (I-14) Différentes structures du ZnO [25]

Tableau (I- 2) Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [26].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
		Pour les trois autres	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$	
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$	
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

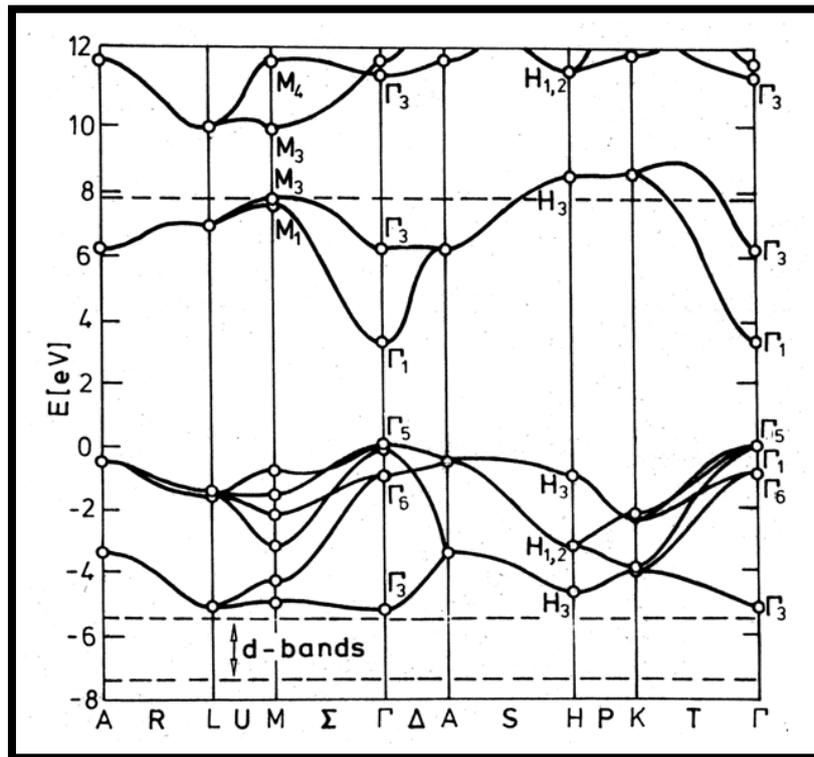
On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur de ZnO.

La figure (I-15) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes, résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [11].



Figure(I- 15) Structure des bandes d'énergie de ZnO [11].

I. 5-2-2- Propriétés optiques:

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI ayant un gap direct, possédant une largeur de bande interdite d'environ de 3.3eV sous forme massif à température ambiante.

L'indice de réfraction à l'état massif est égal à 2 [26]. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte transmittance, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline [13].

Sous forme de couche mince les propriétés optiques de ZnO dépendent des conditions de préparations, le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt utilisée, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilisé. A titre

d'exemple, l'amélioration de la stœchiométrie d'oxyde de zinc mené à une augmentation du gap optique et à une diminution du coefficient d'absorption.

L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [12]. La bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,16eV et 3.39eV [13].

Le tableau suivant représente quelques propriétés optiques de ZnO en fonction des conditions d'élaboration.

Tableau (I-3) Propriétés optiques de ZnO[13].

Méthode de dépôt	Température de substrat	L'épaisseur (nm)	Transmittance %	E_g (eV)	Réf
Spray	500	-	80	3.27	[27]
	420	210	98	3.31	[28]
	350	-	85	3.32	[29]
CVD	500	-	100	3.44	[30]
	320	460	85	3.28	[31]
	140	-	93	3.44	[32]
PLD	400	-	99.8	3.17	[33]

L'étude des propriétés de luminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. En raison de son efficacité élevée et de son énergie de liaison d'excitation (60 meV), la luminescence des couches minces de ZnO a été étudiée intensivement.

Les études théoriques et expérimentales, montrent que le ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL). En effet, l'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm due à la recombinaison de paires électrons trous, tandis que les émissions dans la partie du visible : le vert (2.5eV-525 nm) et le jaune (2.2 eV-564 nm), le bleu (2.88 eV-430 nm), le rouge(1.9 eV - 640 nm)), sont dues aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds tels que les intersites de zinc et les lacunes d'oxygène[13].

1.5-2-3- Propriétés électrique

Du point de vue de la micro-électronique, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, il possède une bande interdite directe de largeur de 3.0 eV environ, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite

peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.30 et 3.39 eV, les propriétés électriques peuvent être modifiées largement [25].

Les travaux de recherche expliquent la grande conductivité des couches de ZnO purs qui allant de 10^{-4} à $10^5 \Omega \text{ cm}$ par la forte concentration en porteurs libres (électrons) d'environ de 10^{18} m^{-3} , traduit en des lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle.

Ceci peut être attribué à la déviation à la stœchiométrie ou à la présence des défauts dans la structure. Les auteurs M. D. McCluskey et al et K. Vanheusden et al [34,35] montrent que les lacunes d'oxygène et de zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n. De plus, d'autres travaux avancent que la présence des électrons libres peut être due à l'hydrogène interstitiel comme un défaut donneur peu profond.

En fait, les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration, qui sont généralement déterminées par la technique d'effet Hall. Le tableau I-4 suivant regroupe la résistivité et la concentration des électrons libre des couches ZnO en fonction de la méthode et les conditions de dépôt [13].

Tableau (I-4) propriétés électriques de ZnO[13].

Méthode de dépôt	Température de substrat	Type	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n (cm^{-3})	Réf
Spray	500	N	1.62×10^{-1}		[27]
	450	N	6.00×10^4	6.8×10^{15}	[28]
	350	N	2.70×10^3		[29]
CVD	500	N	3.07×10^{-3}	7.41×10^{20}	[30]
	320	N	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	[31]
	140	N	7.31×10^{-4}		[32]
PLD	400	P	3	1.6×10^{17}	[33]

I. 6 -Dopage de l'oxyde de zinc:

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

Ainsi, selon la littérature [36,37], il est possible de doper la matrice de ZnO généralement avec des éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple [38]:

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

I-6.1. Dopage de type n :

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométriques. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de 10^{17} cm^{-3} . Le zinc interstitiels (Zni) et l'oxygène libre (VO) se définies ; dans la plus part des cas ; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montrées que le Zni est le donneur superficiel dominant dans une maille pure, possédant une énergie d'activation entre 30-50 meV. Il a été discuté que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à 1 hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31meV. Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO à cause de sa grande mobilité.

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O[39].

I-6.2. Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{Zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques. Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O.

Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements

interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs. Aussi, Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile.

Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille. Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs [39].

I. 7 -Applications de couches minces ZnO:

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et optiques électroniques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications actuelles dans le domaine de l'électronique, Photovoltaïque, et de l'optoélectronique que nous présentons.

I.7.1.Application aux cellules photovoltaïques :

La cellule photovoltaïque ou cellule solaire ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs qui transforment directement l'énergie lumineuse en énergie électrique sous l'effet photoélectrique, de sorte qu'elles captent l'énergie des photons pour libérer des porteurs de charge jusqu'à ce qu'ils passent de la bande de valence à la bande de transmission.

La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est basée sur les trois mécanismes suivants [40]:

- absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteurs.
- collecte des particules générées dans le dispositif.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile (Figure I-16).

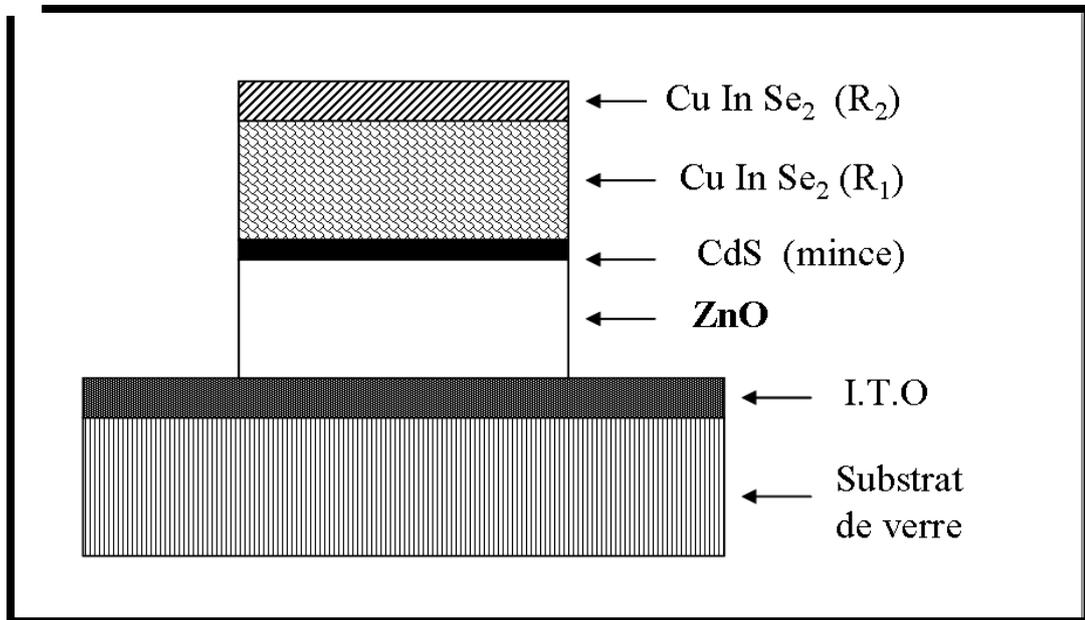


Figure (I-16) La structure de base d'une cellule solaire [41].

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant [41]:

- ♦ Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.
- ♦ Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe₂ en deux étapes :

- ♦ Une première couche R₁ de grande résistivité formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- ♦ Une deuxième couche R₂ de faible résistivité permettant la prise de contact.

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

- ♦ Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380nm et 520nm jusqu'au $CuInSe_2$ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- ♦ Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

I.7.2. Le capteur à gaz :

Un capteur de gaz peut être décrit comme un système capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz, grâce à la modification d'une ou plusieurs de ses propriétés aisément mesurables telles que la conductivité en surface, l'absorption spectroscopique, etc.

Les capteurs réalisés à base d'oxydes métalliques sous forme solide sont constitués généralement de :

- ✚ une couche sensible d'oxyde/semi-conducteur, qui va interagir directement avec le gaz cible.
- ✚ des électrodes afin d'effectuer des mesures électriques et de suivre le processus d'interaction.
- ✚ un système chauffant (facultatif) permettra de contrôler et réguler la température de la couche sensible.

Ces différents éléments sont généralement répartis selon le schéma de la (Figure I-17). La simplicité de conception d'un tel système fait du capteur à base d'oxyde métallique un matériau très adapté et économique pour la production de détecteurs de gaz [42].

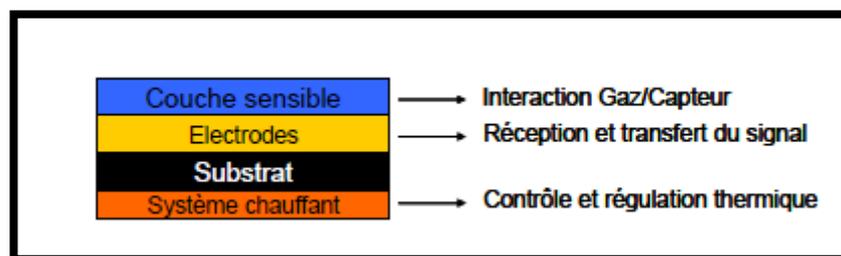


Figure (I-17) Schéma des différentes parties constitutives d'un capteur solide [42].

Le principe de détection repose sur la réaction du gaz à la surface d'une couche sensible constituée d'un oxyde métallique semi conducteur ZnO chauffé. En présence de gaz, l'oxyde métallique chauffé dissocie les molécules en ions chargés ou complexes, provoquant le transfert des électrons. Les électrons sont collectés par des électrodes polarisées embarquées dans l'oxyde métallique. Celles-ci mesurent la variation de la conductivité, qui est une fonction de la concentration en gaz [43].

Chapitre II

Élaboration & caractérisation

de C.M ZnO:Al

On s'intéresse dans ce chapitre à notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc ZnO:Al en l'occurrence la technique de spray pyrolyse.

Aussi nous avons exposé les différentes techniques utilisées pour caractériser et mesurer les propriétés structurales et optiques.

II.1. Élaboration des couches minces de ZnO

II.1.1. Le principe général de la technique spray pyrolyse :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [44,45]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans un enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 torr [46].

La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

- 1- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- 2- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

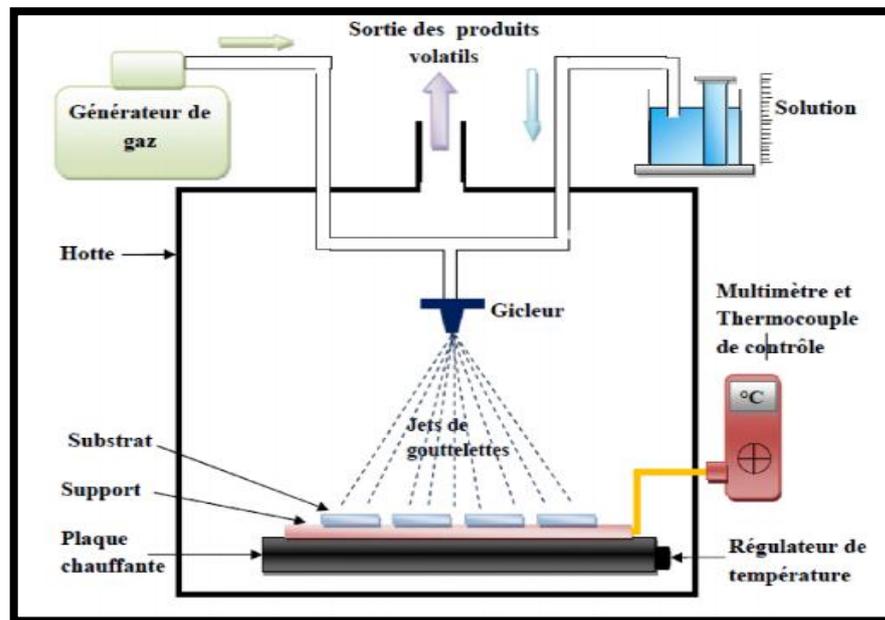


Figure (II.1) Schéma de la technique Spray pyrolyse sous vide [47].

II-1.1.1. Solution de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ). Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates de zinc qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [48].

L'alcool (méthanol) et l'eau distillée employés comme dissolvants [49]. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. La concentration de la solution généralement peut être variée de 0,01 à quelque mol/l [50].

Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [51].

II-1.1.2. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être rudement à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [52]. Concernant l'atomiseur (bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse [53], par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) ultrasonique [54].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. Le conduit de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés de N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que un gaz porteur [55].

II-1.1.3. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°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.

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 [56].

II.1.2. Le choix de la technique de spray pyrolytique :

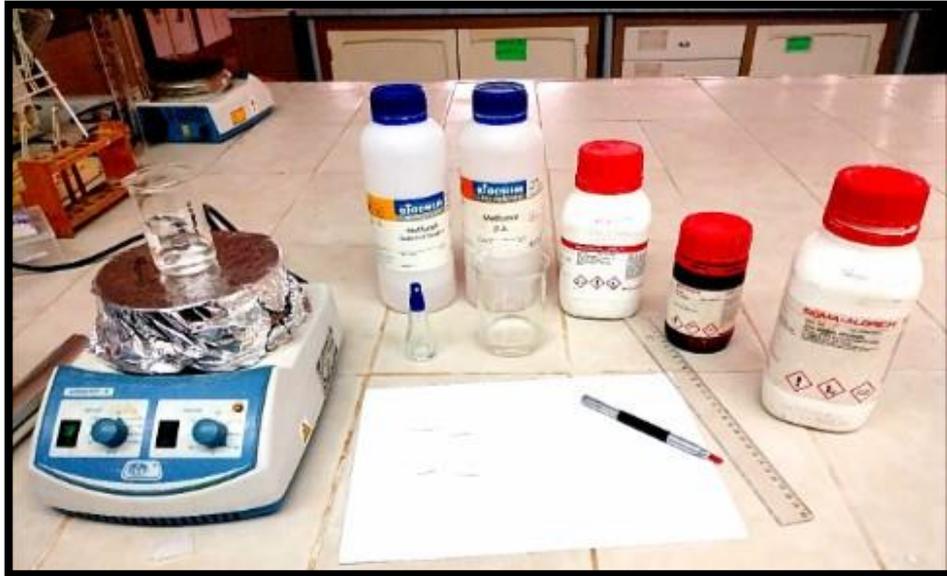
Nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes [57] :

- 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 peut coûteuse.
- 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.

II.2. Partie expérimentale :

II.2.1. Montage expérimental utilisé :

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire physique théorique et appliquée de l'université de LARBI TEBESSI, de dépôt de couches minces par Spray pyrolyse pour réaliser des films homogènes d'oxydes de zinc dopée aluminium ZnO:Al. Le schéma de principe du système de dépôt montré sur la Figure(II-2) ci-dessous.



Figure(II.2) Les principaux outils de notre l'expérience.

➤ **Vaporisateur (Atomiseur):** pour appliquer une fine couche, nous l'avons utilisé dans notre travail, une bouteille en verre pour le mettre la solution est déposée sur le substrat, où le rôle de ce flacon est de transférer la solution sous forme des gouttelettes (spray) conique dans sa base vers la surface du substrat, en tenant compte de la distance entre le substrat et le bec.

➤ **Solution utilisée:** Nous avons utilisé chlorure de zinc $ZnCl_2$ soluté dans le méthanol, cette solution est généralement utilisée pour déposer l'oxyde de zinc ZnO. Nous avons utilisé Nitrate d'Aluminium nonahydraté ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) pour faire le dopage.

➤ **Porte substrat chauffant:** un plateau sur lequel est placé un substrat qui est chauffé par effet joule, la température du support de substrat est contrôlée par un régulateur de température.

➤ **Substrat :** Nous avons utilisé des substrats en verre.

II.2.2.Préparation des substrats :

Le dépôt de ZnO s'effectuera sur des substrats de verre. Les substrats sont découpés à l'aide d'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.

II.2.2.1.Choix des substrats:

La réalisation des couches d'oxyde de zinc sera effectuée sur des substrats en verre (lame de verre), le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon

accorde dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} K^{-1}$), de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure) avec des substrats monocristallins. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

II.2.2.2. Nettoyage des substrats :

Le nettoyage des substrats 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 aucune traces organiques à l'œil. 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.
- ♦ Et enfin, séchage avec un papier optique.

II.2.3. Les conditions expérimentales :

Au cours de nos travaux, il existe un ensemble des conditions à définir pour obtenir des couches d'oxyde de zinc de haute qualité. Ces conditions sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau (II.1) Conditions expérimentales d'élaboration de nos couches minces.

Échantillon	Molarité de la solution (mol/l)	Température du substrat (c°)	Temps de dépôt (min)	Distance bec-substrat (cm)	Pourcentage du Dopage (%)	Solution de précurseurs
1	0.1	350	5	20	Non dopée	ZnCl ₂ dans le méthanol
2					1	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O dans le méthanol
3					3	
4					5	
5					7	

II.2.4. Préparation de la solution :

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrates ou chlorures en métaletc.) sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Dans ce travail, nous avons utilisé :

Le chlorure de zinc $ZnCl_2$ (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 des couches dopées en Aluminium.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de dopant Al, de sa concentration (1-3-5-7%) dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches ZnO.

➤ Chlorure de zinc $ZnCl_2$:

Comme un précurseur du zinc, le chlorure de zinc est un sel et corps composé ionique, un solide blanc ou incolore. Il est très soluble dans l'eau

Propriétés physiques :

- Nom systématique : Chlorure de zinc.
- Formule moléculaire : $ZnCl_2$
- Masse molaire : 136.3 g/mol.
- Apparence : incolore en monocristal et blanc en solide, hygroscopique.
- Densité et phase $>1 \text{ g/cm}^3$.
- Solubilité dans l'eau 100 g/100 ml (12.5°C).
- Masse volumique: 2.9 g/cm^3 .



Figure (II.3) Sel de chlorure de zinc .

➤ Nitrate d'Aluminium Nonahydrate $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$:

Comme une source de dopant Al Le nitrate d'aluminium est un sel d'aluminium et acide nitrique, il existe normalement comme un hydrate cristallin. Il est préparé facilement par la réaction d'hydroxyde aluminium avec l'acide nitrique.

Propriétés physiques :

- Nom systématique : Nitrate d'Aluminium Nonahydrate.
- Formule moléculaire : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Masse molaire : 375.13 g/mol.
- Apparence : incolore à blanc solide, hygroscopique.
- Densité et phase $>1 \text{ g/cm}^3$.
- Solubilité dans l'eau 60.0 g/100 ml (0°C).
- Point fondant : 73°C.
- Le point d'ébullition : se décompose à 135°C.



Figure (II.4) Sel Nitrate d'Aluminium Nonahydrate.

II.2.5. Dépôt des couches minces :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes: On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (350°C).

Lorsque le chauffage est réalisé, on commence la pulvérisation, 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 thermique qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons.



Figure (II.5) Le montage expérimental utilisé.

II.3. Caractérisation des dépôts :

II.3.1. Caractérisation optiques (la spectroscopie UV-visible)

Pour étudier les propriétés optiques des couches de ZnO nous avons utilisé un spectrophotomètre **UV-visible** automatisé, de type **UV-PC 1700** (Figure II-6), à double faisceau dans la gamme de mesure s'étendent de **(190-1100nm)**, est piloté par un ordinateur.

En théorie l'exploitation ces courbes d'absorption de transmission en fonction de la longueur permet d'estimer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de la bande de valence et l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches déposés sur un substrat transparent. Ces estimation permettent d'étudiée l'influence de la taille nanométrique sur les propriétés optiques [58].

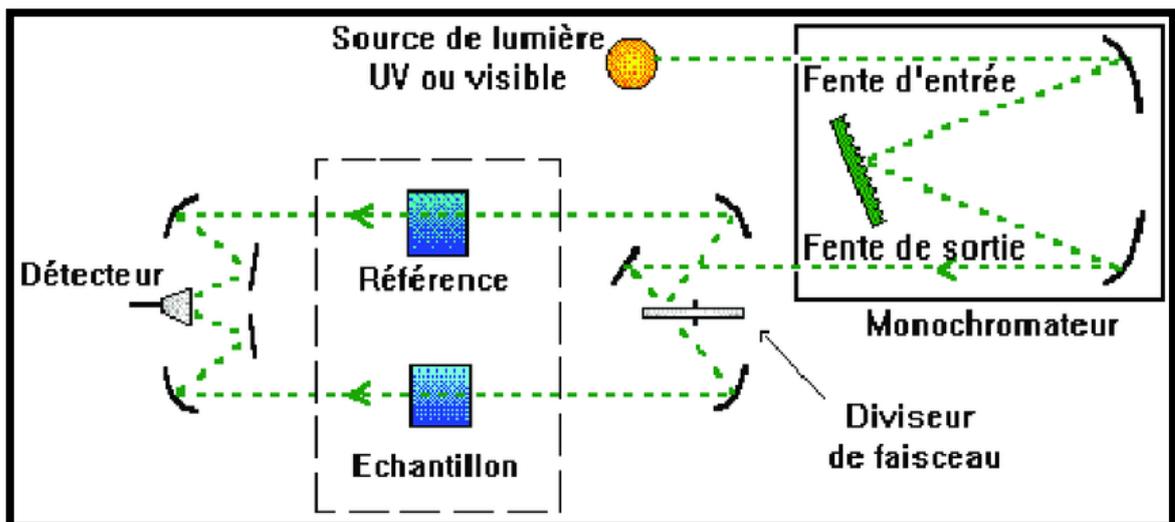


Figure (II-6) Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [59].

Le spectrophotomètre **UV-visible** automatisé, utilisé dans notre travail est de **type UV-PC 1700** (figure II.7) à double faisceau dans la gamme de mesure s'étendent de (190-1100nm).



Figure (II.7) spectrophotomètre UV-PC 1700[60].

II.3.1.1. Détermination du coefficient d'absorption:

L'absorption est due dans les milieux principalement aux interventions avec les vibrations du réseau (Domain infra-rouge) et aux transitions électroniques directes ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), indirectes ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) et dues aux impuretés.

La loi de Beer-Lambert appelée loi de Beer permet de calculer le coefficient d'absorption (α), elle est donnée par:

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{II.1})$$

Les valeurs supérieures de coefficient d'absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) indiquent à les transitions électronique directe par contre les valeurs inférieures indiquent à les transitions électronique indirecte ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [61].

Si la transmittance est exprimée en (%) le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{II.2})$$

Nous pouvons aussi déterminer le coefficient d'extinction qui correspond à la quantité des photons absorber par les électrons du milieu, il est donné par la formule empirique suivante:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.3})$$

Qui est obtenue en négligeant la réflexion ou niveau des interfaces air/couche et couche / substrat.

II.3.1.2. Détermination de l'énergie d'Urbach et l'énergie de gap :

Dans la courbe Figure I-18 on peut distinguer 2 domaines :

Un domaine à faible absorption mais à variation linéaire en coordonnées semi-logarithmiques qui est appelée la région d'Urbach et où le coefficient d'absorption est exprimée par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (\text{II.4})$$

Cela permet de déterminer la pente de la fonction ($\ln \alpha = f(h\nu)$), la valeur donne une idée sur désordre du film. [62].

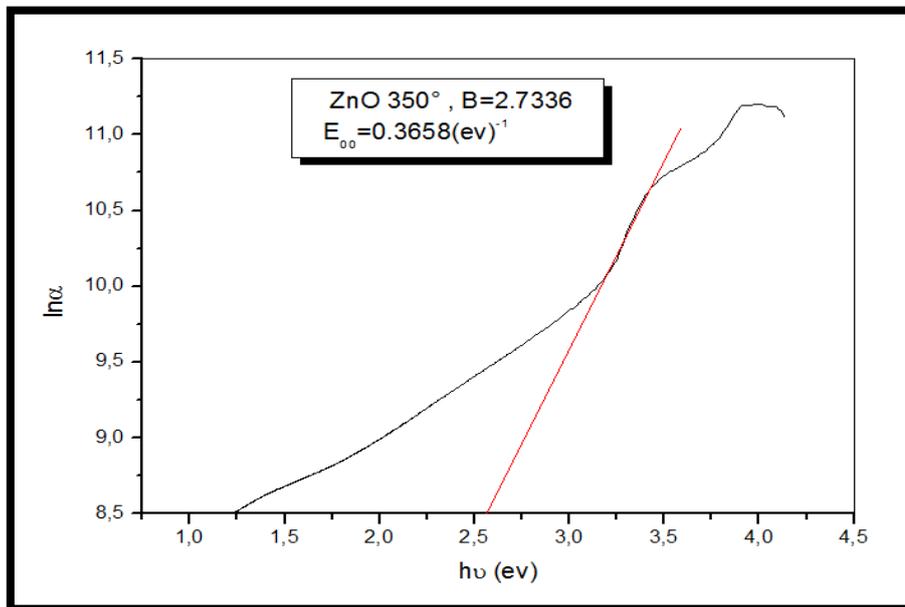


Figure (II.8) La détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de ($\ln \alpha$) en fonction de ($h\nu$)

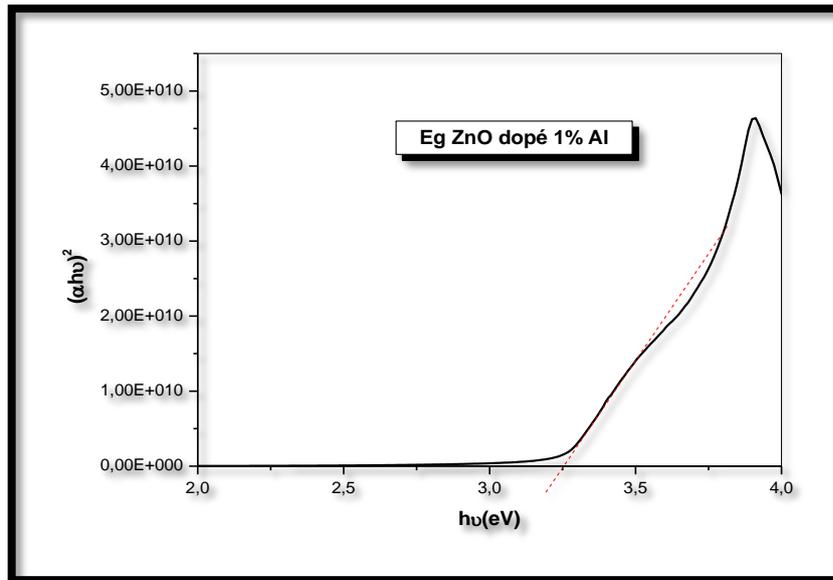
Dans la région de forte absorption ($\alpha > 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), la relation est :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Où, E_g représente le Gap optique du matériau

Le tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ permet de déterminer le gap optique E_g

La constante $B=A.E_g$ représente le seuil d'absorption optique du matériau.



Figure(II-9) Détermination du gap à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

II.3.2. Caractérisation Structurale (Diffraction de rayons X (DRX)) :

Pour la caractérisation de ZnO , nous avons utilisé principalement la diffraction des RX qui est une méthode d'analyse des structures basée sur la diffusion élastique des RX par les structures cristallisées.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie du cuivre de valeur $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$.

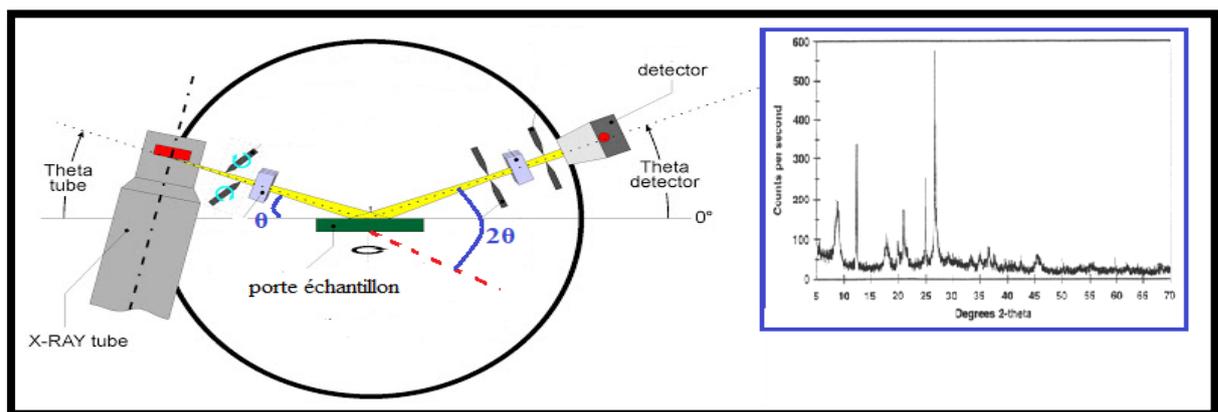


Figure (II.10) Schéma de principe du diffractomètre (DRX) à compteur [63].

II.3.2.1. Principe de l'analyse par DRX

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. La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.6})$$

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire, c'est à dire distance entre deux plans cristallographiques,

θ : l'angle d'incidence et donc l'angle de réflexion par rapport à ces plans.

λ : la longueur d'onde des photons X incidents.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

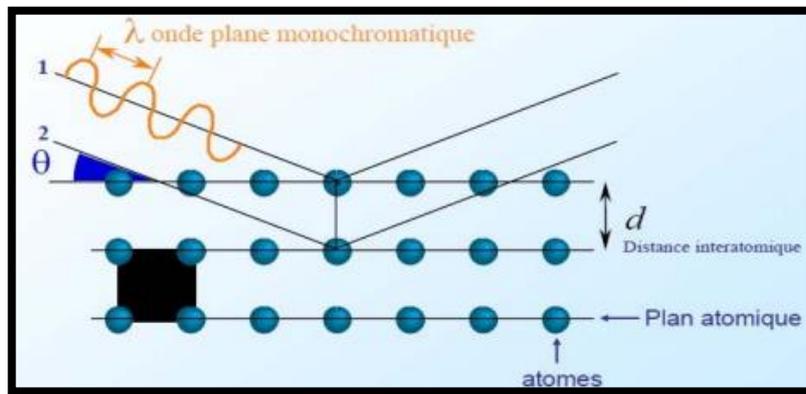


Figure (II-11) Schéma représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg.

II.3.2.2. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille:

A partir de la position angulaire des raies dans le diagramme expérimental de diffraction et par comparaison avec des abaques théoriques traçant la fonction, les différents plans de diffraction (hkl) sont identifiées. Ceci permet alors d'identifier la nature du réseau de Bravais de calculer les paramètres **a**, **b** et **c** du réseau et de les comparer avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée ASTM. Dans notre cas où le réseau est de type hexagonal

La relation entre les distances inter-réticulaires et la paramètres du maille est la suivante

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.7})$$

II.3.2.3. Détermination de la taille des cristallites :

La taille des cristallites de nos poudres a été déterminée en utilisant la relation de Scherrer [58] suivante:

D: représente le diamètre des cristallites supposés sphériques, est la longueur d'onde du faisceau utilise, la position angulaire de la raie et β largeur à mi-hauteur exprimées en radians

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.8})$$

D : Taille des cristallites(nm).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : Angle de diffraction.

β : Largeur à mi-hauteur (radian).

II.3.2.4 Analyse des contraintes à l'intérieur des couches:

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des positions angulaires des raies de diffraction par rapport à celles d'un cristal non contraint. Ces variations des positions angulaires se traduisant directement sur les valeurs des paramètres de maille a et c tirés à partir de la relation(II.7).

En effet l'utilisation de raie **(002)** permet de calculer la valeur de paramètre c.

La comparaison avec les valeurs attribuées au cristal on peut avoir une idée sur l'état des contraintes des poudres

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

$$\sigma = \left\{ 2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right\} \epsilon_{zz} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Avec : } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99C_{33}^{\text{cristal}}}{(1-\epsilon_{zz})^4} \quad (\text{II.10}) \quad \text{et} \quad \epsilon_{zz} = \frac{c_0-c}{c_0} \quad (\text{II.11})$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [64]

$C_{11}= 209.7\text{GPa}$, $C_{12} = 121.1\text{GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$, $C_{33} = 210.9\text{GPa}$, $C_0=5.207\text{A}$.

Chapitre I II

Résultats & discussions

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus de nos travaux à partir de 5 échantillons d'oxyde de zinc ZnO pure et dopées aluminium à (1,3,5 et 7%) déposés par spray pyrolyse sur des substrats en verre à 350°C et avec le chlorure de zinc comme précurseur du zinc.

Une détermination des épaisseurs des couches d'oxyde de zinc est obtenue au moyen des spectres de transmittance afin de déduire la cinétique de croissance. En outre, les couches de ZnO:Al ont subies des séries de caractérisations structurales et optiques.

La caractérisation structurale est réalisée par diffractomètre rayons X (DRX) à partir desquels nous déterminons la taille des cristallites D et les contraintes σ .

La caractérisation optique est achevée au moyen d'un spectromètre UV-VIS (190-1100) pour mesurer la transmittance dans le domaine du visible afin, de déduire le gap optique E_g , et le désordre (l'énergie d'Urbach) E_{00} .

III. Caractérisations des couches minces ZnO:Al

III.1. Vitesse de croissance :

La figure (III.1) représente la variation de vitesse de croissance en fonction du taux du dopage. La vitesse de croissance a été estimée en divisant l'épaisseur de la couche déposée par le temps de dépôt (5min).

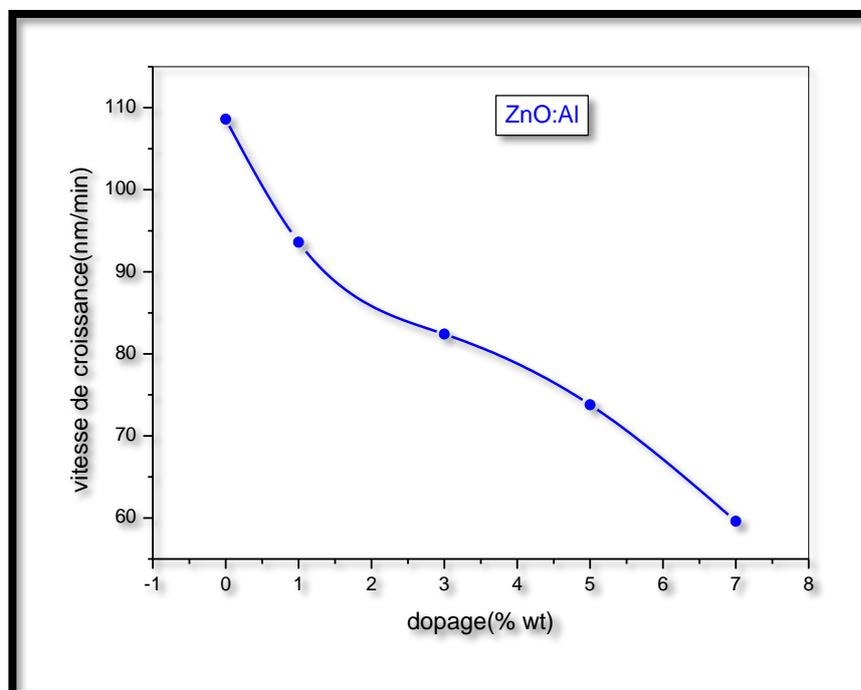


Figure (III.1) Variation de la vitesse de croissance en fonction du taux de dopage.

Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de croissance est très sensible aux taux de dopage; la vitesse de croissance diminue de 108,6nm/min à 59,6nm/min l'augmentation de l'épaisseur de couche diminue quand le taux de dopage augmente. Cette variation est dû aux atomes de Al qui prennent les sites interstitielles [65], sachant que $r_{Zn^{2+}} = 0,074 \text{ nm}$ et $r_{Al^{3+}} = 0,054 \text{ nm}$ [66]. D'autre part l'énergie de formation de chlorure de zinc est différente de l'énergie de formation de source de dopage.

III. 2- Caractérisations structurales :

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Pour déterminer la taille des cristallites et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X. La Figure (III.2) ci-dessous montre une série de diffractogrammes des rayons X des films minces de ZnO purs et dopés aluminium dont la concentration est de (1%,3%,5% et 7%) par spray pyrolyses.

Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite 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° et qui signifie que l'axe cristallographique c, perpendiculaire au substrat, est celui de la croissance des couches ZnO:Al.

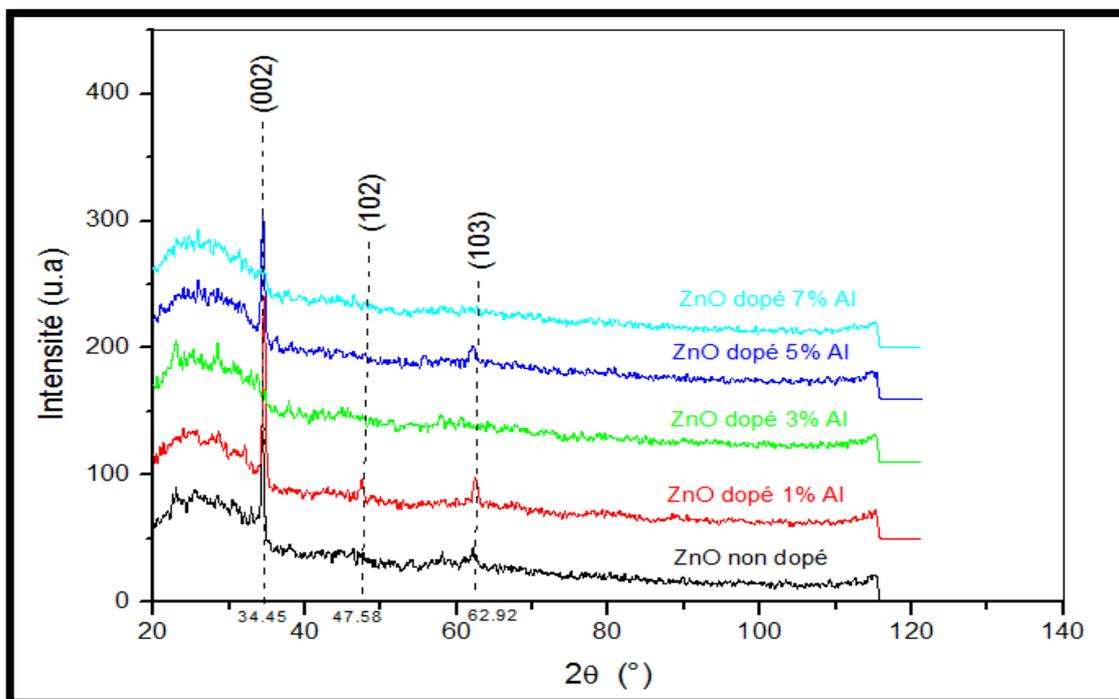


Figure (III.2) spectres de diffraction X des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages en Al.

III.2.2. Taille des cristallites :

La taille des cristallites dans nos couches est estimée par la formule de Scherrer selon l'équation (II.8) où la taille moyenne des cristallites (D) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur de pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO:Al

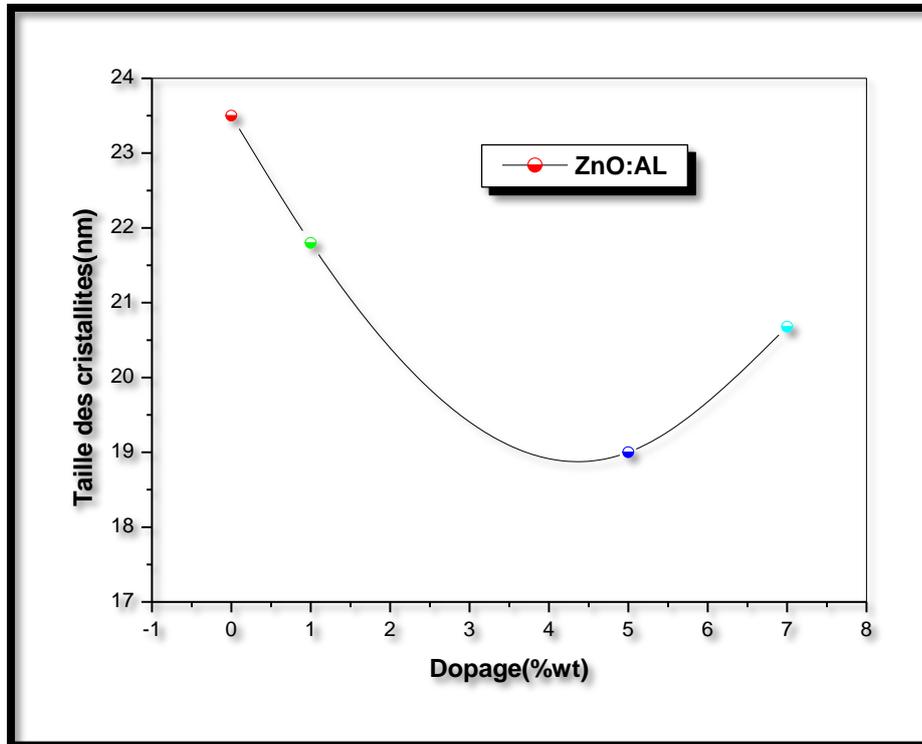


Figure (III.3) : Évolution de la taille des cristallites des couches ZnO avec la concentration du dopage

Les résultats de la variation de la taille des cristallites en fonction du dopage sont illustrés sur la figure (III.3). On observe une réduction de la taille des cristallites entre le pourcentage de dopage 0 et 5%, cette réduction est peut être dû à l'émergence d'autres pics (102) et (103) [4]; et puis on observe une croissance entre le pourcentage de dopage 5 et 7% causée par l'amélioration de la cristallinité [11].

III.2.3. Étude des contraintes:

D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à 34° . Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre -2.207 GPa et 1.387 GPa comme le montre la Figure III.4. La présence des contraintes extensives est

probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle).

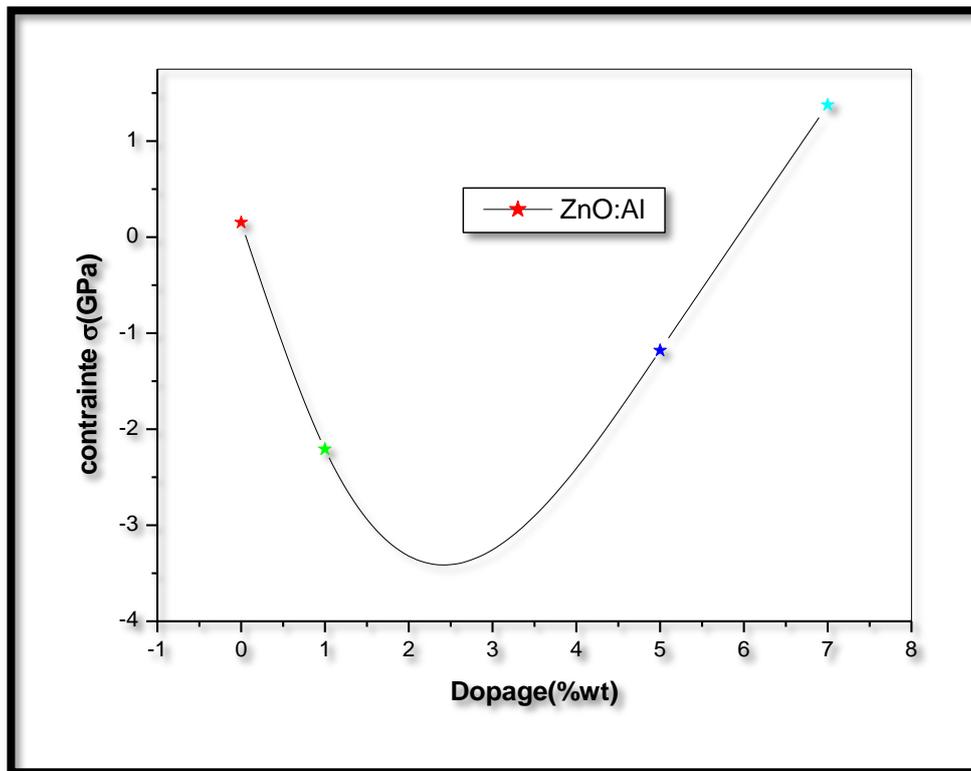


Figure (III.4) La variation des contraintes des couches minces de ZnO:Al en fonction de taux de dopage.

III.3. Caractérisations optiques:

III.3.1.les spectres de la transmittance optique:

La figure (III.5) représente les spectres de transmittance, en fonction de la longueur d'onde, des couches de ZnO pure et dopées Al (1,3,5 et 7%) déposées par spray pyrolyse, à 350 C° pendant 5 min. Tous les spectres sont caractérisés par l'existence de deux régions :

➤ **la région de forte absorption ($\lambda < 400$ nm)**: cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO dû à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On peut exploiter la transmission dans cette région pour déterminer le gap. On observe, d'autre part, un décalage du seuil d'absorption avec la variation de taux de dopage, ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres avec l'augmentation de taux du dopage dans nos couches.

Dans les taux de dopage forte, les échantillons ont des faibles épaisseurs et moins homogène, on n'observe pas les franges d'interférence nécessaires au calcul d'épaisseur.

On peut également en déduire la nature des gaps, qu'ils soient directs (lorsque la diminution de transmittance dans cette région est brutale) ou indirecte (la baisse de transmittance est dégradée).

➤ **La région de haute transparence ($\lambda > 400$ nm):** On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne à l'ordre de 60% à 85%, ceci confère aux nos couches de ZnO dopé et non dopé le caractère de transparence dans le visible, comme l'on a observé par l'œil.

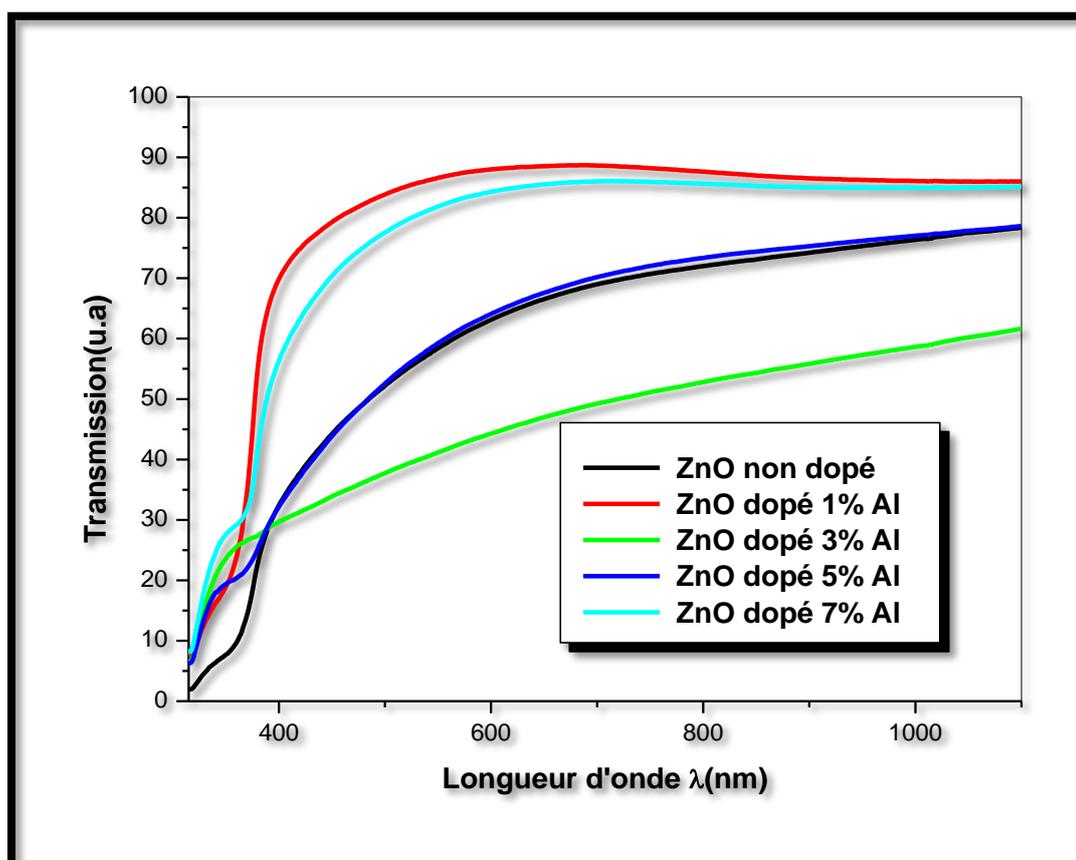


Figure (III.5): spectres de transmission des films de ZnO pure et dopés avec $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ préparés à différents taux de dopage en fonction de la longueur d'onde.

III.3.2. Gap optique :

A partir des spectres de transmissions (Figure III.6) nous pouvons extraire les valeurs de gap pour différents échantillons de ZnO:Al suivant la loi de Tauc (équation II.5).

Sur la Figure (III.7) nous avons présenté la variation du gap optique en fonction de taux de dopage :

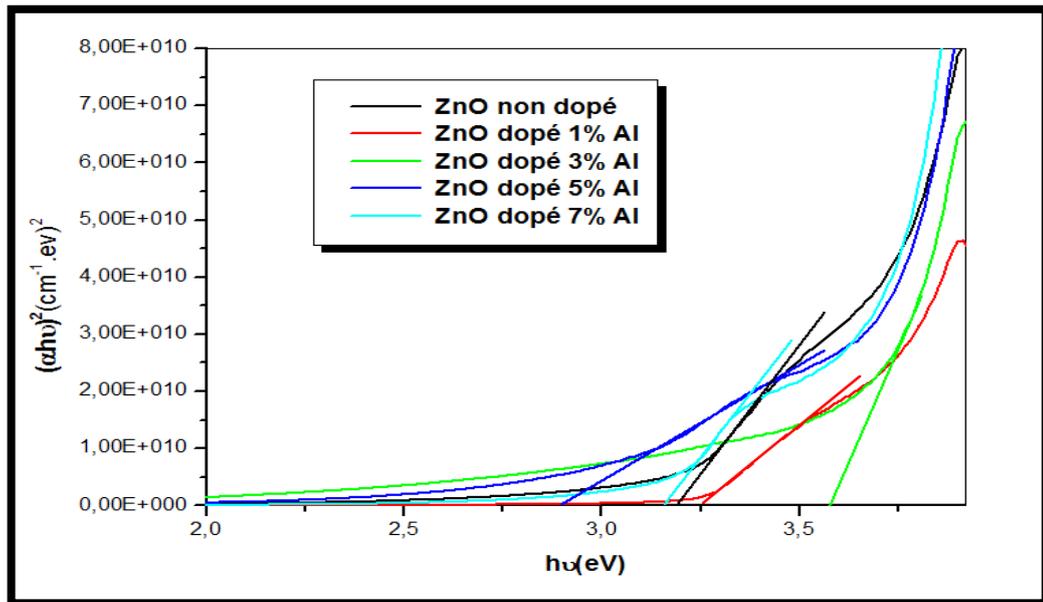


Figure (III.6) Détermination du gap d'énergie partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$

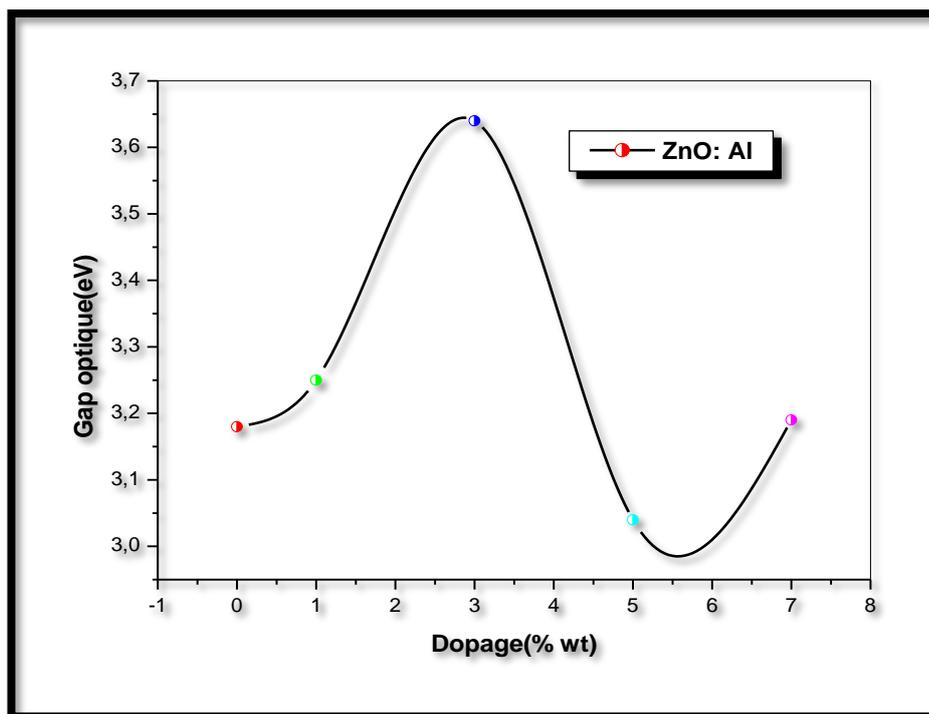


Figure (III.7) Variation du gap optique en fonction de taux de dopage

Nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO pur et dopé par Al pour différents pourcentages de dopage (1,3,5,7%).

Les valeurs de la bande interdite calculée pour nos couches de ZnO:Al varient entre 3,0 eV et 3,66eV.

Comme on peut le voir sur la courbe de variation du gap optique en fonction du taux de dopage, l'addition du dopant a tendance à augmenter légèrement le gap pour les faibles taux de dopage de 0% à 3%, en effet, cette augmentation du gap est dû aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impuretés (dopage)[4] et probablement causée par l'augmentation du nombre des porteurs libres. Ceci est éventuellement; le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de l'aluminium qui sont incorporées dans le site interstitielles [67].

Pour les fortes concentrations d'aluminium 3% à 7% on assiste à une diminution du gap optique, cette diminution peut être interpréter par la dégradation de la qualité cristalline ou par la formation de la phase de l'alumine Al_2O_3 [68].

Dans la littérature, l'effet du dopage au Al sur la bande interdite des films de ZnO est controversé; certains auteurs ont observé un rétrécissement de la bande interdite [69-70] d'autres auteurs ont observé un élargissement de la bande interdite [71-72] en augmentant la concentration de Al. Dans notre cas, le gap optique augmente brusquement de valeur 3,18 eV pour ZnO non dopé vers la valeur 3,66 eV pour ZnO:Al avec taux de dopage égal à 3wt% Al et diminue jusqu'à 3,00 eV pour le taux de dopage égal à 7wt% Al

En général, le changement de la bande interdite d'énergie peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires.

(1) Le premier phénomène est appelé le décalage **Burstein-Moss**: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage [73, 74];

(2) La diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'insertion de l'aluminium dans la matrice de ZnO, ceci peut être dû au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO[75]. Ce phénomène devient dominant au-dessus d'une concentration seuil et correspond à l'augmentation du désordre introduit par dopage.

III.3.2. 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.8), cet écart est connu sous le nom 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 [4].

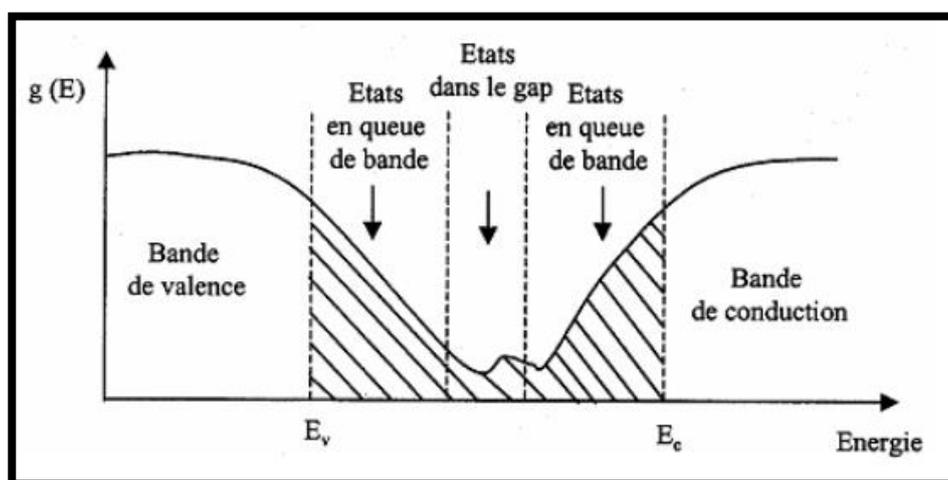


Figure (III.8) Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [4].

Nous avons rapporté la variation du désordre de nos films $ZnO:Al$ en fonction de taux de dopage comme le montre la Figure(III.9). Nos valeurs de l'énergie d'Urbach (0,23-0,39 eV) sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,1-0,6 eV) Bougrine et al [76] ont interprété l'énergie d'Urbach E_{00} comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite. L'étude a montré qu'il y'a une augmentation de E_{00} avec le pourcentage de dopage[77]. Song *et al* [78] proposent, comme interprétation à cette variation, les niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc [4].

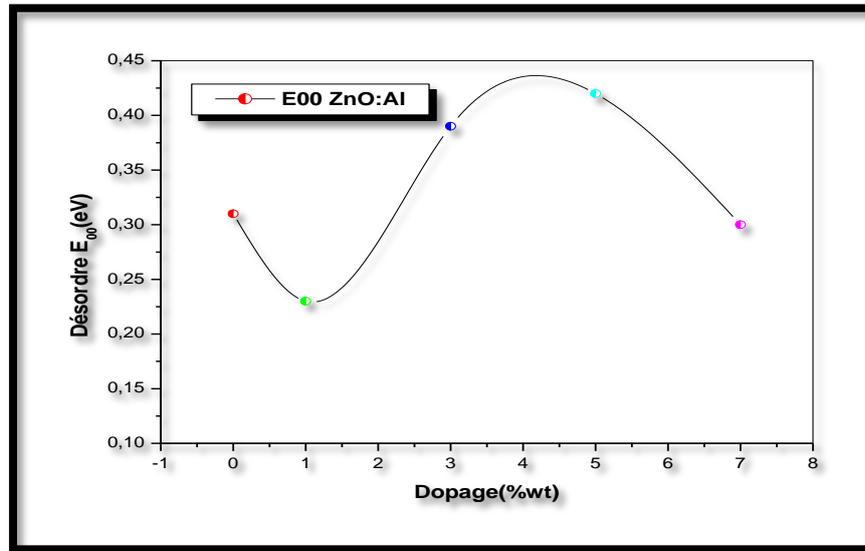


Figure (III.9) Variation de désordre en fonction de taux de dopage.

Comme on peut le voir, pour nos films déposés on remarque une réduction puis une augmentation du désordre.

L'énergie d'Urbach de ZnO:Al est minimale pour un taux de dopage égale à 1% et maximale pour un taux de dopage égale à 3 %.

Conclusions générales

Conclusions générales:

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium élaborées par spray pyrolyse. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé des substrats de verre chauffés à la température 350C, et une solution de chlorure de zinc $ZnCl_2$ comme précurseur et en utilisant $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ comme source de dopant. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon le taux de dopage, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc ZnO dopées et non dopées 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.

Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence du taux de dopage sur les propriétés structurales et optiques.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO non dopés et dopés obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une diminution de la taille des cristallites entre 0-5wt% puis une augmentation de la taille pour 5-7wt%.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO dopées et non dopées sont aussi modifiées par le pourcentage de dopage.

L'augmentation de la largeur de la bande interdite (gap optique) avec le pourcentage de dopage s'explique par l'augmentation du nombre des porteurs libres et la diminution suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants.

L'augmentation de l'énergie d'Urbach se traduit par l'augmentation du désordre structural et l'amélioration de la stœchiométrie.

Références

- [1] HAMZAOUI Nassima, Thèse doctorat, (2018), Université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie
- [2] MOKHTARI Hamza, Thèse doctorat, (2019), Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie
- [3] NGUYEN H.L, Thèse doctorat, (2004), université Paris XI, France.
- [4] HAFDALLAH Abdelkader, Thèse de Magister, (2007), Université Mentouri-Constantine, Algérie.
- [5] IBRAHIM Missoum, Thèse doctorat, (2016), Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [6] SMAALI Ahlem, CHERAIET Roumeissa, Mémoire de master, (2017), Université Larbi Tebessi Tebessa, Algérie.
- [7] El KAIM Abdellah, Thèse de Magister, (2015), Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [8] W. R. Grove, "*On the electrochemical polarity of gases* ", book, (1852).
- [9] AMARA Saad, Thèse doctorat, (2015), Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [10] https://www.researchgate.net/figure/2-Schema-du-principe-de-lablation-laser-pulse-et-photographie-dune-plume-plasma_fig29_280899768
- [11] BOUAICHI Fouad, Mémoire de Magister, (2010), Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie.
- [12] KAMILI Kenza, Mémoire de Magister, (2013), Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie.
- [13] BOULMELH Salah, Thèse doctorat, (2015), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.
- [14] H. Mathieu et H. Fanet "Physique des semi-conducteurs et des composants, électroniques" ISBN10, 6eme édition (2009).
- [15] BEDIA Asma, Thèse doctorat, (2015), Université Abou bakr Belkaid- Tlemcen, Algérie.
- [16] Garnier Jérôme, Thèse doctorat, (2009), Artset Métiers Paris Tech (École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers), France.
- [17] CEDRIC Mastail, Thèse doctorat, (2009), Université Paul Sabatier -Toulouse III, France.
- [18] KHANTOUL Ahmed Réda, Thèse doctorat, (2018), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.
- [19] KAIS Daoudi, Thèse doctorat, (2003), Université Claude Bernard, Lyon 1, France.
- [20] YNINEB Fayssal, Thèse doctorat, (2015), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.

- [21]BOUHSSIRA Noua, Thèse doctorat, (2013), Université de Frères Mentouri Constantine, Algérie.
- [22]K.-M.-K. Srivatsa,D. Chhikaraand M.-S. Kumar, J. Mater. Sci. Technol, 27 (2011) 701-706.
- [23]HAFDALLAH Abdelkader, Thèse doctorat, (2016), Université Frères Mentouri Constantine, Algérie.
- [24]HAMMACHI Sonia, Mémoire master,(2017), Université M'hamed Bougara Boumerdès, Algérie.
- [25] MAACHE Ahmed, Thèse doctorat, (2021), UniversitéFerhat Abbas -Sétif 1,Algérie.
- [26]Yan . Mei . JIANG , Thèse Doctorat, (1992), Université Paris Sud,France.
- [27] J.-H. Lee, B.-W. Yeo, and B.-O. Park, Thin Solid Films, 457 (2004) 333-337.
- [28] A. Zaier, F. OumElaz, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar and M. S. Aida, Material Science in Semiconductor Processing, 12 (2009) 279-284.
- [29] T. P. Rao, M. C. S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman and C. Sanjeeviraja, Physica B: Condensed Matter, 405(2010)2226- 2231.
- [30] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, Journal of crystal growth, 281 (2005) 571-576.
- [31] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, 401 (2007) 399–403.
- [32] S. Y. Myong, and K. S. Lim, Solar Energy Materials and Solar Cells 86 (2005) 105-112.
- [33] J.Chul Lee, V. Dutta, J. Yoo, J. Yi, J. Song and K. Hoon Yoon, Superlatticesand Microstructures, 42 (2007) 369-374.
- [34] M. D. McCluskey, S.J. jokela, Appl. Phys, 106 (2009) 071101- 071113.
- [35] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A.Voigt, Appl. Phys.Lett, 68 (1996) 403–405.
- [36] KERMICHE. F, TAABOUCHE. A , HANINI. F , MENAKH. S , BOUABELLOU. A, BOUACHIBA. Y, KERDJA. T, BENZAZZOUZ. Ch , BOUAFIA. M and AMARA. S, International Journal of Nanoparticles, 6 (2013) 93 -102.
- [37] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanuja, Progress in Natural Science : Materials International, 24 (2014) 142-149.
- [38] LAALOUCHE Salima, BACHAR Linda, Mémoire de master,(2020), Université Mohamed Khider Biskra, Algérie.
- [39] BAOUIA raounek, AMMARI Samira, Mémoire de master,(2020), Université Mohamed Khider-Biskra ,Algérie.
- [40] HELALI Kamélia, Thèse de Magister, (2012), Université de Tizi-Ouzou, Algérie.

- [41] SOFIANI Zouhair, Thèse de doctorat, (2007), Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail.
- [42] CLOTAIRE Chevalier César, Thèse de doctorat, (2013), Université Paris-Est, France.
- [42] DEBUY Véronique, ADJADJ Ahmed, "DéTECTEUR fixe de gaz sulfure d'hydrogène(H₂S) " Livre, Version 2 – Décembre 2016.
- [44] F. Caillaud, A. Smith & J.F. Boumard, Jour of Europ. Ceram. Societ, 9 (1992) 447-452.
- [45] www.Crhea.Cnrs.fr/Crhea/ZnO.OptoSpin.Html.
- [46] L. Wnled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikno Okuyama and Noboru Tohge, J. Appl. Phys, 37 (1998) 288-290.
- [47] A. Andriamasinady, R. Belakhmima, R. Mamiarijaona, et R. Rabevala, Journal.innov.res. appl. Sci, 9 (2019) 64-79.
- [48] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, (1999), Université Paul Sabatier-Toulouse, France.
- [49] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Science Direct, Physica, 35 (2006) 131-138.
- [50] M. Hee Choi, T. Young Ma, Materials letters, 61(2007) 2127-2600.
- [51] G. K. Wehner, Phys. Rev, 377(1971) 690.
- [52] E. Stauffer, Science & Justice, 40 (2003) 29-43.
- [53] DILMI Smail et TALI Ibrahim, Mémoire de master, (2018), Université Mohamed BOUDHIAF M'sila, Algérie.
- [54] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, S. Nezir, mater chem phys 106(2007) 227-230.
- [55] R. Schrodter, Thèse doctorat, (2001), Université Blacksburg, Virginie.
- [56] Franz-Josef Haug, Thèse de doctorat, (2001), Swiss Federal Institute of technology Zurich, Suisse.
- [57] ABED Siham, Thèse de magister (2005), Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [58] S. Benramache, B. Benhaoua, Super lattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.
- [59] DARANFAD Ouarda, Thèse de Magister, (2007), Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [60] MAHCENE Chaima et KHECHBA Asma, Mémoire de master, (2021), Université Larbi Tebessi, Tebessa, Algérie
- [61] Zuheer Naji Majeed, Abdul Majeed, Iyada Ibraheem, Suzan Abdullah hasan, Thèse de Doctorat, (2011), Université Annaba .

- [62] A .Douayar, P. Prieto, G. Schmerber, K. Nouneh, R . Diaz, I. Chaki, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain, A .Belayachi, Z. Sekkat, A. Slaoui, A. Dinia, and M. Abd-Lefdil, the european physical journal applied physics, 61 (2013) 103-104.
- [63]BEN MBAREK Ihsen, Mémoire de Master, (2009), École nationale d'ingénieurs de Tunis, Tunisie.
- [64]MOUSTAGHFIR Abdellah, Thèse de doctorat, (2004), Université Blaise Pascal.
- [65] H. Mondragó n-Suárez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres, Applied Surface Science, 193 (2002) 52-59.
- [66]Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park ,Materials science and engineering B, 106(2004)242–245
- [67]GAHTAR ABD ELOUAHAB, Mémoire de Magister, (2010), Centre Universitaire El Oued.
- [68] Saàd Rahmane , Thèse de doctorat,(2008) Université de Biskra .
- [69] S. Aksoy, Y. Calglar, S. Ilican, M. Calgar, Opt. Appl. 40 (2010) 7–14.
- [70] H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Opt. Laser Technol. 41 (2009) 630–633.
- [71] Chueh-Jung Huang, Hsiuping Journal ,16 (2008) 151–162.
- [72] N. Rajarshi Krishna, N. Siddhartha Sankar, Sensors Transducers J, 108 (2009)168–179.
- [73] E. Burstein, Phys. Rev, 93 (1954) 632.
- [74] C.E. Kim, P. Moon, S. Kim, J.M. Myoung, H. Woo Jang, J. Bang, I. Yun, Thin Solid Films, 518 (2010) 6304–6307.
- [75] K. Leary, S. Zukotynski, J.M. Perz, J. Non-Cryst Solids 210 (1997) 249-253.
- [76]A. Bougrine, A.EL Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A.Kachouna, M.Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [77]B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwam, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1779-1782
- [78]J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) 219-224.

