

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE JIJEL

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

par

Guendouz Hassan

Thème :

*Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc
co-dopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin coating*

Soutenu le : 04 / 05 / 2019

Devant le jury :

Président :	Zehani Fouzia	Prof	Univ. Jijel
Encadreur :	Brihi Noureddine	Prof	Univ. Jijel
Co-encadreur :	Bouaine Abdelhamid	MCA	Univ. Jijel
Examineurs :	Sebais Miloud	Prof	Univ. Constantine 1
	Boudine Boubekour	Prof	Univ. Constantine 1
	Zaabat Mourad	Prof	Univ. Oum el-bouaghi

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé aux Laboratoire Physique de la Matière Condensée et Nanomatériaux (LPMCN) et Laboratoire d'Etudes des Matériaux (LEM), Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes honnêtes remerciements et mes grandes gratitudes à *Mr. Noureddine BRIHI*, professeur à l'université de Jijel, d'avoir accepté de superviser ce travail. Sa compétence scientifique, sa disponibilité et les nombreuses discussions ont permis de mener à terme cette thèse.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements et mes sincères appréciations à *Mr. Abdelhamid BOUAINÉ*, Maître de conférence (A) à l'université de Jijel, pour son soutien et son aide incessibles pendant la réalisation de cette thèse. Ses atouts et ses potentiels qu'il m'a manifesté l'ont rendu une source d'inspiration.

Je remercie honnêtement et cordialement *M^{me}. Fouzia ZEHANI*, professeur à l'université de Jijel, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à *Mr. Miloud SBAIS*, professeur à l'université Constantine 1, *Mr. Boubekeur BOUDINE*, professeur à l'université Constantine 1, et *Mr. Mourad ZAABAT*, professeur à l'université d'Oum el-bouaghi, qui m'ont accordé leur acceptation de juger ce travail et de l'examiner.

Enfin, j'adresse mes gratitudes et mes confessions distinguées à ma famille, mes amis et mes collègues pour leur soutien, leur encouragement et leur motivation.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Oxyde de zinc et procédé sol-gel</i>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Propriétés fondamentales de ZnO.....	3
I.2.1. Propriétés structurales.....	3
I.2.1.1. Structure wurtzite.....	3
I.2.1.2. Structure zinc blende.....	4
I.2.1.3. Structure rocksalt.....	5
I.2.2. Propriétés thermiques.....	6
I.2.2.1. Dilatation thermique.....	6
I.2.2.2. Capacité thermique spécifique.....	6
I.2.2.3. Conductivité thermique.....	6
I.2.4. Propriétés électroniques et structure de bande.....	6
I.2.3. Propriétés électriques.....	7
I.2.5. Propriétés optiques.....	7
I.2.7. Dopage de ZnO.....	8
I.2.6. Propriétés piézoélectriques.....	8
I.3. Applications de ZnO.....	9
I.3.1. Cellules solaires.....	9
I.3.2. Diodes LED.....	11
I.3.3. Photodétecteurs UV.....	12
I.3.4. Capteurs du gaz.....	13

I.3.5. Transistors TFT.....	15
I.4. Procédé Sol-gel.....	16
I.4.1. Introduction.....	16
I.4.2. Hydrolyse et condensation d'alkoxyde métallique.....	17
I.4.2.1. Hydrolyse.....	17
I.4.2.2. Condensation.....	17
I.4.3. Vitesse d'hydrolyse et condensation.....	18
I.4.4. Techniques du dépôt de la solution.....	19
I.4.4.1. Spin coating.....	19
I.4.4.2. Dip coating.....	20
I.4.4.3. Tilt coating.....	21
I.4.5.2. Recuit final.....	22
I.4.5.1. Séchage.....	22
I.4.5. Traitement thermique.....	22
I.4.6. Avantages du sol-gel	23
I.4.7. Inconvénients du sol-gel	23

Chapitre II : Techniques de caractérisation

II.1. Diffraction des rayons X.....	24
II.1.1. Introduction.....	24
II.1.2. Analyse du diagramme de diffraction.....	25
II.1.2.1. Taille des grains.....	25
II.1.2.3. Déformation et contrainte.....	26
II.1.2.2. Distance interplanaire et paramètres du réseau.....	26

II.1.3.3. Goniomètre.....	27
II.1.3.1. Source de rayons X et filtre.....	27
II.1.3.2. Fentes.....	27
II.1.3. Instrumentation.....	27
II.1.3.4. Détecteur.....	28
II.3. Spectrométrie ultraviolette-visible.....	29
II.3.1. Introduction.....	29
II.3.2. Analyse du spectre de la transmittance.....	29
II.3.2.1. Gap optique.....	29
II.3.2.2. Energie d'Urbach.....	30
II.3.3. Instrumentation.....	31
II.3.3.1. Sources de lumière.....	31
II.3.3.1.1. Source de lumière visible.....	31
II.3.3.1.2. Source de lumière ultraviolette.....	31
II.3.3.1.3. Source de lumière UV-visible.....	32
II.3.3.2. Monochromateur.....	32
II.3.3.3. Photodétecteur.....	32
II.4. Photoluminescence.....	33
II.4.1. Introduction.....	33
II.4.2. Instrumentation.....	34
II.4.2.1. Source de la lumière.....	34
II.4.2.2. Monochromateur d'excitation.....	34
II.4.2.3. Chambre d'échantillon.....	34

II.4.2.6. Système d'affichage.....	35
II.4.2.5. Détecteur.....	35
II.4.2.4. Monochromateur d'émission.....	35
II.5. Profilemétrie.....	36
II.5.1. Introduction.....	36
II.5.2. Instrumentation.....	36
II.5.2.1. Unité du contrôle.....	36
II.5.2.2. Pickup.....	36
II.5.2.3. Datum.....	36
II.5.2.4. Transducteur, amplificateur et système d'affichage.....	37
II.6. Méthode de quatre pointes.....	38
II.6.1. Introduction.....	38
II.6.2. Facteur de correction.....	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Synthèse des couches minces de ZnO co-dopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin coating.....	40
III.1.1. Matériaux du départ.....	40
III.1.2. Choix et nettoyage des substrats.....	42
III.1.3. Préparation de la solution (sol-gel).....	43
III.1.4. Dépôt, séchage et recuit final.....	46
III.2. Analyse des couches minces de ZnO co-dopé aluminium-étain.....	47
III.2.1. Couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.....	47
III.2.1.1. Propriétés Structurales.....	47

III.2.1.2. Propriétés optiques.....	52
III.2.1.2.1. UV-visible.....	52
III.2.1.2.2. Photoluminescence.....	57
III.2.1.3. Epaisseur et propriétés électriques.....	58
III.2.2. Couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.....	62
III.2.2.1. Propriétés structurales.....	62
III.2.2.2. Propriétés optiques.....	63
III.2.2.2.1. UV-visible.....	63
III.2.2.3. Epaisseur et propriétés électriques.....	68
Conclusion générale.....	69
Références.....	71

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie des semiconducteurs a connu une prospérité rapide dont les différents composants sont devenus plus petits, plus puissants et faciles à fabriquer. Le premier semiconducteur utilisé a été le germanium mais sa basse température de fusion a limité son application à haute température. Le développement de la technologie de la fabrication de silicium a favorisé son utilisation par plusieurs marques commerciales dans le monde [1].

Etant donné que le silicium a failli d'être le candidat de base des circuits intégrés plus répandus et des composants optoélectroniques comme les diodes laser, les regards sont réorientés vers l'arséniure de gallium (GaAs). Ceci manifeste une mobilité supérieure à celle de silicium et un gap optique direct de 1.42 eV ce qui le rend plus adéquat pour l'optoélectronique, les micro-ondes, les transmissions satellite, les mémoires et les microprocesseurs. Cependant, GaAs n'arrive pas à satisfaire la demande croissante aux composants encore plus puissants, plus opérationnels à haute température et surtout capables d'émettre la lumière bleue et ultraviolette. Les semiconducteurs avec large gap exposent des excellentes propriétés électriques et optiques ce qui améliore et élargit énormément leurs applications [1.2.3].

L'oxyde de zinc se caractérise par un large gap de 3.37 eV, une énergie d'exciton de 60 meV, une haute transparence à la lumière visible, une bonne conductivité électrique et une stabilité chimique. L'amélioration de la technologie de la croissance des nanostructures de ZnO peut aboutir à un développement promoteur de l'industrie électronique et optoélectronique comme les cellules solaires, les capteurs du gaz, les diodes LED, les diodes UV-LED et les composants piézoélectriques. Au-delà des applications précédentes, ZnO entre également dans la fabrication des peintures, des plastiques, des produits cosmétiques et des produits pharmaceutiques [4.5].

Les transistors TFT (Thin Films Transistors) à base de ZnO polycristallins ont manifesté des limitations en raison des joints de grains qui affectent leur performance. Par conséquent, l'oxyde de zinc amorphe (a-IGZO) permet de surmonter ce problème en offrant une bonne mobilité et une excellente stabilité servant à fabriquer des transistors TFT modernes utilisés principalement dans les écrans d'affichage à haute définition (LCD et OLED) [6.7].

Dans le cadre de ce travail, notre objectif s'articule sur l'étude des différentes propriétés d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain dont sa structure est une coexistence d'une phase amorphe avec une phase cristalline ou sa structure est entièrement amorphe.

Le premier chapitre est consacré aux propriétés fondamentales d'oxyde de zinc et ses diverses applications dans la technologie. Ainsi, le procédé sol-gel spin coating utilisé pour l'élaboration des films minces de ZnO est exposé en détail.

Le deuxième chapitre inclut les techniques de caractérisation utilisées pour investiguer les propriétés des couches minces élaborées. Ces techniques sont : la diffraction des rayons X, la spectrométrie UV-visible, la photoluminescence, la profilométrie et la méthode quatre pointes.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le processus de la synthèse des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin coating. Ensuite, nous discutons les résultats obtenus en élucidant leur intérêt au développement technologique.

Chapitre I

Oxyde de zinc et procédé sol-gel

Ce chapitre recouvre, dans sa première partie, les différentes propriétés d'oxyde de zinc, le contrôle de ces propriétés par le dopage et l'ensemble des fameux composants à base de ZnO. Ensuite, sa deuxième partie est réservée aux stades principaux du procédé sol-gel utilisé pour l'élaboration des films minces de ZnO.

I.1. Introduction

Récemment, l'oxyde de zinc a attiré une grande attention dans la communauté scientifique comme un matériau du futur. Bien que ZnO ait été étudié depuis 1935, les études intensives sur cet oxyde ne se sont déclenchées qu'après le développement des technologies de la croissance afin de produire des films minces avec haute qualité. Cela a amélioré le fonctionnement des composants électriques et optoélectroniques à base de ZnO. Grâce à son large gap et sa large énergie d'exciton à la température ambiante, l'oxyde de zinc est essentiel pour la fabrication des composants à émission bleue et ultraviolette. [1] Dans la nature, des impuretés comme Mn et Fe sont incorporées à l'oxyde de zinc ce qui le donne une couleur jaune rougeâtre [8].

I.2. Propriétés fondamentales de ZnO

I.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc peut avoir trois structures cristallines différentes.

I.2.1.1. Structure wurtzite

L'oxyde de zinc prend souvent la structure wurtzite hexagonale en raison de sa bonne stabilité (Fig. I.1). Les paramètres de maille de ZnO à la température ambiante sont $a = 3.2495 \text{ \AA}$ et $c = 5.2069 \text{ \AA}$ avec un rapport $c/a = 1.602$ qui dévie légèrement au rapport $c/a = (8/3)^{1/2}$ (ou 1.633) caractérisant la structure wurtzite hexagonale idéale (hcp). Ainsi, la densité d'oxyde de zinc est égale à 5.6 g/cm^3 ce qui correspond à $4.2 \cdot 10^{22}$ molécules de ZnO par cm^3 [8.9].

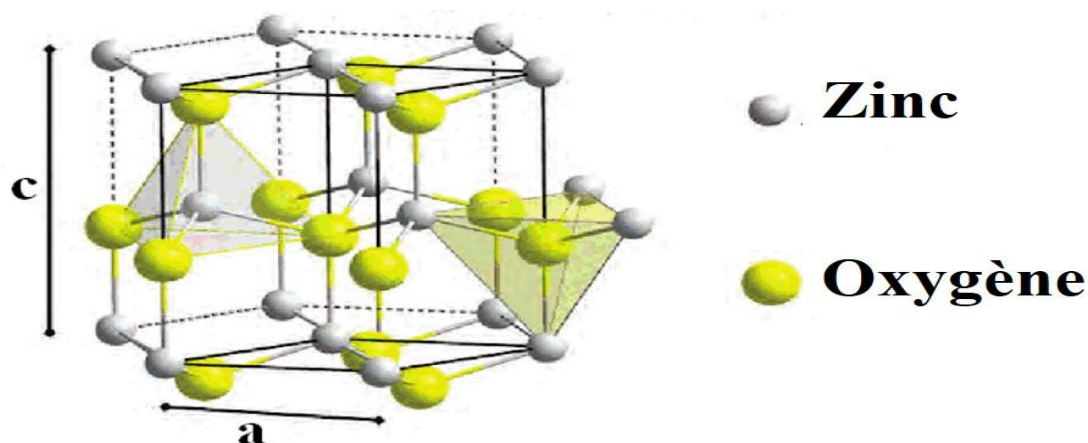


Figure I.1 : Structure wurtzite hexagonale de ZnO [10].

En fait, la structure wurtzite hexagonale de ZnO se compose de l'interpénétration de deux sous réseaux hexagonaux (hcp) de zinc et d'oxygène où chaque atome d'une seule espèce est tétraédriquement coordonné avec quatre atomes de l'autre espèce.

Dans la maille de ZnO, les atomes de zinc et d'oxygène du premier proche voisin forment un tétraèdre dont la longueur de la liaison Zn-O est égale à 1.992 Å le long d'axe c , tandis que la longueur de la liaison Zn-O dans les autres trois directions du ce tétraèdre est égale à 1.973 Å [9].

Le paramètre $u = 0.3825$ représente la fraction du décalage d'un sous réseau par rapport à l'autre le long d'axe c , il est défini comme la longueur de la liaison Zn-O le long d'axe c divisée sur la longueur du paramètre c . En revanche, ce paramètre u est égale à $3/8$ (ou 0.375) pour la structure wurtzite hexagonale idéale dont $uc/a = (3/8)^{1/2}$. Conventionnellement, le zinc occupe les sites (0,0,0.3825) et (0.6667,0.3333,0.8825) tandis que l'oxygène occupe les sites (0,0,0) et (0.6667,0.3333,0.5) [1.9].

I.2.1.2. Structure zinc blende

La structure zinc blende cubique est métastable, elle se forme uniquement par la croissance hétéro-épitaxiale sur des substrats ayant des structures zinc blende cubiques comme ZnS et GaAs/ZnS pour éviter la tendance intrinsèque à se former en phase wurtzite. La structure zinc blende est composée de deux sous réseaux (CFC) décalés l'un à l'autre par un quart du diagonal. Chaque atome d'une seule espèce est tétraédriquement coordonné avec quatre atomes de l'autre espèce (Fig. I.2) [11].

Le paramètre de maille a est égale à 4.60 \AA pour la croissance de ZnO sur un substrat GaAs₃/ZnS [12].

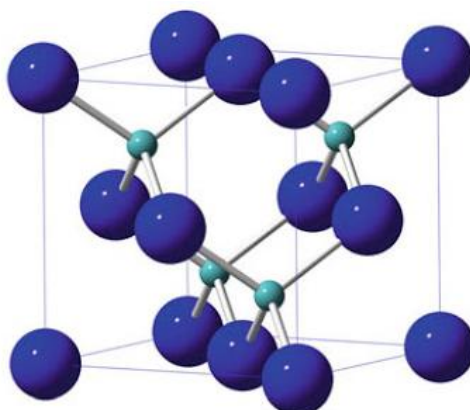


Figure I.2 : Structure zinc blende cubique de ZnO [13].

I.2.1.3. Structure rocksalt

C'est une structure cubique métastable (Fig. I.3), elle s'apparait dès qu'une pression élevée est appliquée sur la structure wurtzite ($\sim 10 \text{ GPa}$) en aboutissant à une réduction importante du volume de la maille ($\sim 17\%$). Lorsque la pression diminue, la phase rocksalt (NaCl) commence à se transformer à la phase wurtzite [11]. La structure rocksalt est composée de deux sous réseaux (CFC) décalés l'un à l'autre par un demi du diagonal. Chaque atome d'une seule espèce est coordonné avec quatre atomes de l'autre espèce [14]. Le paramètre de maille a est égale à 4.28 \AA [12].

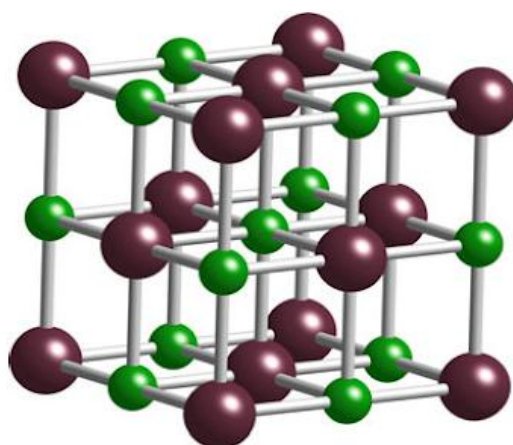


Figure I.3 : Structure rocksalt cubique de ZnO [13].

I.2.2. Propriétés thermiques

Les principales propriétés thermiques sont la dilatation thermique, la capacité thermique spécifique et la conductivité thermique.

I.2.2.1. Dilatation thermique

La température de fusion de ZnO est ~ 1975 °C. La variation de la température influe sur les paramètres du réseau de ZnO. Ceux-ci sont quantifiés par les coefficients de dilatation thermiques notés α_a et α_c pour les dilatations thermiques le long d'axe a et le long d'axe c respectivement. Ces coefficients dépendent de la stœchiométrie, l'existence des défauts et la concentration des porteurs libres. A la température ambiante, $\alpha_a = 4.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11].

I.2.2.2. Capacité thermique spécifique

Les vibrations du réseau, les porteurs libres et les défauts dans un matériau ont une influence sur la capacité thermique spécifique. Pour l'oxyde de zinc, la valeur mesurée de la capacité thermique spécifique est égale à $40.3 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1].

I.2.2.3. Conductivité thermique

C'est une propriété essentielle notamment pour le fonctionnement des composants à haute température. La conductivité thermique mesurée pour ZnO prend des valeurs entre 0.6 et $1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1].

I.2.3. Propriétés électroniques et structure de bande

La structure de bande est exposée dans la première zone de Brillouin de ZnO. Le maxima de la bande de valence et le minima de la bande de conduction se produisent tous les deux au même point Γ ($k=0$) ce qui signale que ZnO est un semiconducteur à gap direct (Fig. I.4). Le bas de la bande de conduction est formé essentiellement par le niveau 4s de Zn tandis que le sommet de la bande de valence est formé par le niveau 2p de O. Expérimentalement, la bande de valence est scindée en trois sous bandes [15].

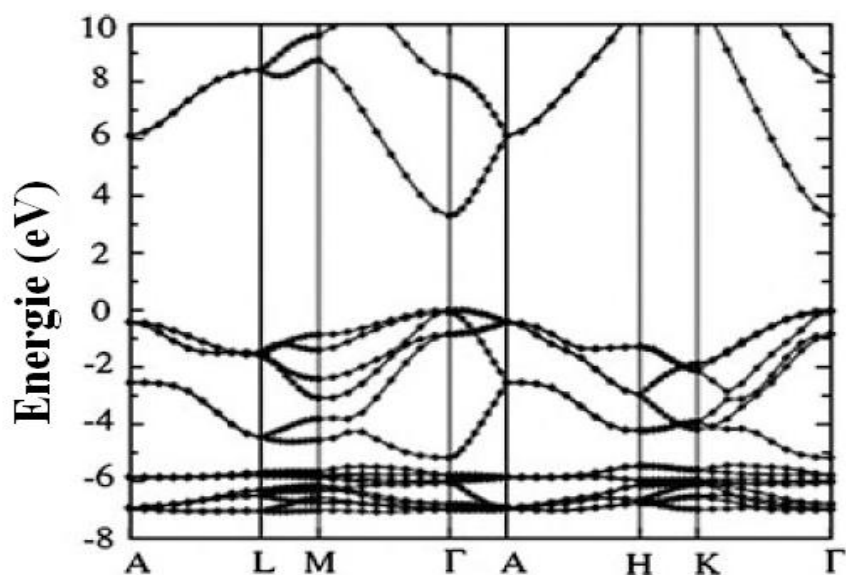


Figure I.4 : Illustration de la structure de bande de ZnO wurtzite [15].

I.2.4. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc intrinsèque manifeste une conduction du type n due aux vacances d'oxygène et zinc interstitiel. Le dopage d'oxyde de zinc augmente la concentration des porteurs libres dont la concentration maximale des électrons pour un dopage du type n est $\sim 10^{20}$ électrons cm^{-3} tandis que la concentration maximale des porteurs pour un dopage du type p est $\sim 10^{19}$ trous cm^{-3} . La masse effective d'électron est $0.24 m_0$ et la masse effective du trou est $0.59 m_0$. La mobilité d'Hall à 300 K est $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour faible conductivité du type n et $5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour faible conductivité du type p [1.5].

I.2.5. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un semiconducteur transparent dans la région visible avec un large gap direct de 3.37 eV et une énergie d'exciton de 60 meV [5]. Si un électron de la bande de valence absorbe une énergie suffisante pour qu'il puisse atteindre la bande de conduction, un pair électron-trou se produit. La recombinaison de ce pair électron-trou conduit à une émission de photons ayant une énergie correspondant au gap optique. De plus, l'émission visible est due aux défauts qui créent des états électroniques discrets dans la bande interdite, dont trois émissions principales sont distinguées ; l'émission verte (515-530 nm) est attribuée aux vacances d'oxygène,

l'émission jaune-orange (570-600 nm) est attribuée à l'oxygène interstitiel et/ou aux groupes hydroxyles et l'émission rouge (660-680 nm) est attribuée à l'excès en oxygène [16]. Ces propriétés optiques promeuvent la fabrication des cellules solaires, diodes LED, diodes UV-LED et photodétecteurs [5].

I.2.6. Propriétés piézoélectriques

L'alternation des faces positivement chargées (Zn^{2+}) et des faces négativement chargées (O^{2-}) le long d'axe c crée une polarisation. La combinaison d'absence de symétrie d'inversion avec la polarisation conduit à une piézoélectricité de ZnO. Un champ électrique interne est généré en appliquant une force (pression) extérieure et vice versa [10]. Cette propriété basant sur le couplage électromécanique est exploitée pour les composants auto-alimentés [16].

I.2.7. Dopage de ZnO

L'amélioration des propriétés d'oxyde de zinc s'appuie sur le choix des dopants introduits. Le dopage du type n peut être achevé par l'incorporation des éléments donneurs comme B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, F, Cl, I, Sc et Y. Par contre, le dopage du type p est encore un sujet du débat en dépit que certaines études aient annoncé la possibilité de le réaliser en introduisant des éléments accepteurs comme Li, Na, K, Cu, Ag, N, P et As. Le problème du dopage du type p de ZnO est que les accepteurs introduits sont souvent profonds dont l'énergie fournie à 300 K est insuffisante pour les ioniser.

En principe, le bon donneur ou le bon accepteur doit être caractérisé par un rayon ionique proche à celui d'ion hôte (Zn^{2+} ou O^{2-}) afin de conserver la structure du réseau. D'ailleurs, l'électronégativité du dopant doit être proche à celle d'ion hôte pour favoriser son incorporation dans le réseau.

Le co-dopage de deux accepteurs différents ou la combinaison d'une concentration modérée d'un donneur avec une forte concentration d'un accepteur peut conduire à avoir des accepteurs superficiels avec une faible énergie d'ionisation à l'ambiante. Donc, ZnO du type p peut être achevé [5.12].

De plus, le dopage par des métaux de transition ayant des états *d* partiellement remplis comme Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu ou des éléments terres rares ayant des états *f* partiellement remplis comme Eu, Gd et Er va produire un oxyde de zinc semimagnétique [17].

I.3. Applications de ZnO

I.3.1. Cellules solaires

Le développement de la technologie d'énergie solaire réduit la consommation des combustibles fossiles et d'énergie nucléaire qui causent des risques majeurs sur la santé et l'environnement. Une cellule solaire aux couches minces se compose principalement d'une couche absorbante de la lumière, une couche tampon et une couche fenêtre.

La couche absorbante fabriquée de silicium avec un gap indirect de 1.1 eV est relativement moins efficace. Par contre, les couches absorbantes fabriquées de CIGS, CZTS ou CZTSe manifestent une bonne efficacité car leurs gaps sont directs et conviennent avec le spectre solaire (~ 1.5 eV) ce qui améliore l'absorption. Une couche tampon très mince de CdS du type n est souvent utilisée comme une couche de séparation. L'oxyde de zinc avec son large gap est le plus utilisé comme une fenêtre transparente à la lumière incidente [18].

Le principe de la cellule solaire consiste à convertir la lumière du soleil absorbée à une électricité. Les photons incidents avec une énergie supérieure du gap de la couche absorbante génèrent des paires électron-trou dans cette couche. Ces porteurs de charge générés sont séparés par la jonction p-n construite entre la couche absorbante et la couche tampon. Cela crée un voltage du circuit ouvert où son amplitude dépend de la concentration des porteurs de charge générés et séparés. Donc, un courant électrique passe dans les composants branchés aux deux contacts du circuit ouvert [18].

La figure I.5 représente un modèle d'une cellule solaire aux couches minces déposées sur un substrat plus ré pondu fabriqué du verre sodocalcique SLG (Soda-Lime Glass). La couche des nano-bâtonnets de ZnO permet de réduire la réflexion de la lumière incidente au niveau de la surface de la fenêtre AZO ce qui maximise la quantité des photons passants. La couche absorbante p-CZTSe possède une épaisseur relativement élevée afin d'augmenter l'absorption. En revanche, la couche tampon n-CdS se caractérise par une résistance élevée et une épaisseur très mince pour minimiser son absorption. La jonction p-n est fabriquée entre la couche absorbante p-CZTSe et la couche tampon n-CdS.

Les photons incidents traversant les fenêtres transparentes AZO et i-ZnO génèrent des électrons et trous dans la couche p-CZTSe ; les trous générés sont neutralisés par la recombinaison avec les électrons libres de la couche de molybdène Mo ce qui crée des trous dans le contact Mo ; les électrons générés qui sont les porteurs de charge minoritaires sont envoyés vers la couche tampon n-CdS sous l'effet du champ électrique interne de la jonction p-n. Ces électrons sont transportés par l'électrode i-ZnO ayant une résistance modérée et l'électrode AZO afin d'être collectés par le contact Al/Ni. Le voltage du circuit ouvert se produit entre le contact négatif Al/Ni et le contact positif Mo [19.20].

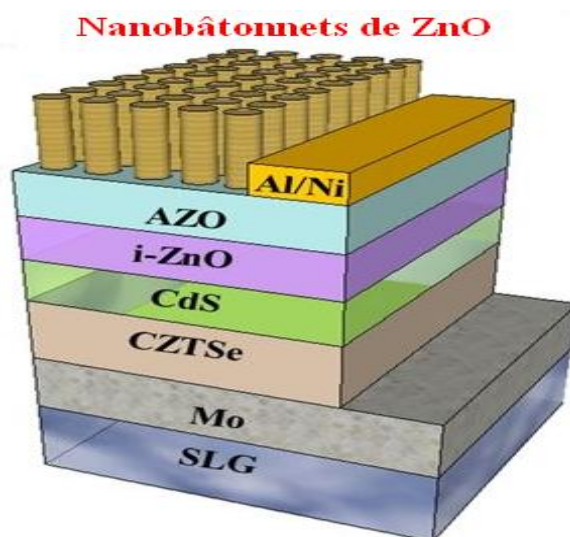


Figure I.5 : Illustration d'une cellule solaire de CZTSe avec une grille de nano-bâtonnets de ZnO [19].

I.3.2. Diodes LED

Les diodes LED à homojonction p-n de ZnO sont considérées les plus efficaces mais leur fabrication demeure un véritable défi parce que ZnO du type p manifeste encore des insuffisances en matière de la concentration des porteurs de charge, la stabilité et la luminescence. De ce fait, des autres semiconducteurs du type p en matière de p-GaN, p-NiO, p-Si, p-SiC, p-CuAlO₂ et p-SrCu₂O peuvent être utilisés avec ZnO du type n pour fabriquer des diodes LED à hétérojonction p-n (Fig. I.6). En effet, il y a une émission inévitable de la lumière de la part de la couche du type p en raison d'existence d'un désaccord de bandes et la différence dans la mobilité des électrons et des trous dans les deux zones n et p. Cela aboutit à une difficulté à produire une émission ultra-violette pure par l'oxyde de zinc.

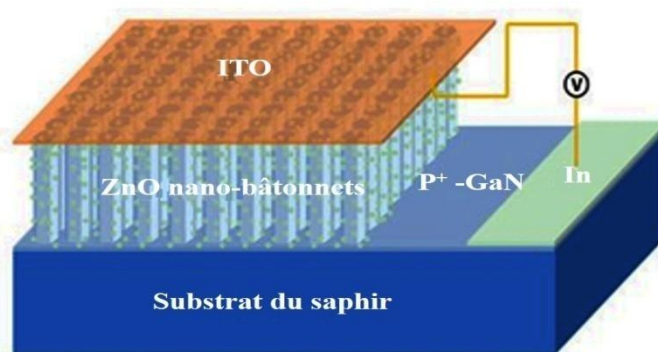


Figure I.6 : Structure de diode LED à hétérojonction p⁺-GaN/n-ZnO [21].

Des diodes LED à hétérojonction métal-isolant-semiconducteur (MIS) ont été développées pour achever une émission entièrement ultraviolette. La couche isolante confine effectivement les électrons libres dans la couche semiconductrice de ZnO du type n. L'ionisation de la couche isolante par l'application d'un champ électrique très élevé permet de créer des paires électron-trou, Les trous sont transportés vers la couche de ZnO sous l'effet du champ électrique pour avoir une recombinaison avec les électrons libres accumulés à l'interface en émettant une lumière UV. Des matériaux isolants avec large gap comme AlN, MgO et SiO₂ peuvent conduire à une émission UV purement de ZnO. La diode LED (Au/SiO_x/n-ZnO) dont l'épaisseur de SiO_x est 100 nm a montré une émission UV [17].

I.3.3. Photodétecteurs UV

Ce type des photodétecteurs est exploité dans plusieurs domaines comme la médecine, l'écologie, la chimie, les communications lumineuses, l'électronique et l'optoélectronique. Ils sont également utilisés pour contrôler et déterminer l'épaisseur de la couche d'ozone [22].

La nouvelle génération des semiconducteurs avec large gap, excellente conductivité, forte résistance aux radiations et haute stabilité chimique ont attiré une grande attention pour la détection des rayonnements UV. Le principe d'un photodétecteur s'appuie sur l'effet photovoltaïque où le signal ultraviolet est converti à un signal électrique. Les rayonnements ultraviolets incidents sur la couche mince de ZnO du photodétecteur génèrent plusieurs paires électron-trou qui sont séparés par le champ électrique interne créé au niveau de la jonction. Les électrons séparés sont entraînés par une polarisation appliquée entre les deux contacts de cette couche mince pour produire un courant électrique (Fig. I.7) [17].

Le photodétecteur UV à base de ZnO possède plusieurs avantages comme la haute photosensibilité et le temps de réponse rapide. Il peut être fabriqué d'une jonction schottky (métal/n-ZnO) (Fig. I.7) ou d'une jonction p-n. Ce dernier type se caractérise par une basse polarisation [17].

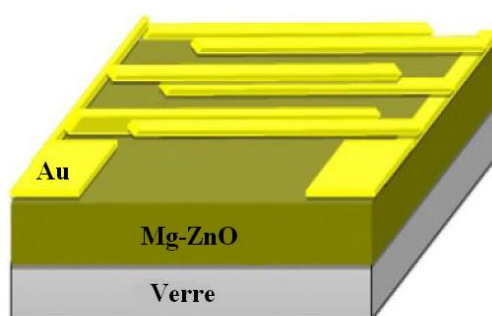


Figure I.7: Structure d'un photodétecteur UV à base de Mg-ZnO [23].

I.3.4. Capteurs du gaz

Un capteur du gaz se dispose de multiples applications dont le contrôle environnemental, la sécurité industrielle, la combustion du carburant pour les automobiles, la détection du feu et de fuite des gaz à domicile et la détection des gaz toxiques dans les mines. Le capteur du gaz semiconducteur à base de ZnO manifeste des bonnes caractéristiques en matière de la haute sensibilité aux basses concentrations des gaz, la stabilité à long terme, la rapidité du temps de réponse, le cout bas et la fabricabilité en petite taille. Cependant, une basse sélectivité des gaz est encore observée par rapport aux autres types des capteurs. Des différents gaz comme NH_3 , H_2 , NO_2 , LPG, CH_4 , CO , H_2S , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{H}_7\text{OH}$ peuvent être détectés par le capteur du gaz à base de ZnO.

Son principe s'appuie sur l'interaction des molécules d'un gaz avec la surface du capteur semiconducteur ce qui aboutit à une variation de la résistance électrique de la couche semiconductrice correspondant à la concentration du gaz détecté. Considérant un capteur ayant une couche de ZnO du type n est exposé à l'atmosphère, l'oxygène s'adsorbe sur la surface de ZnO et devient négativement chargé (O_2^- , O^- , O^{2-}) en arrachant des électrons d'oxyde de zinc. La région de la surface qui a perdue des électrons est définie comme la zone de déplétion des électrons (Fig. I.8.a). Celle-ci s'étroite pour une réaction de réduction dont des électrons sont libérés ce qui diminue la résistance électrique et s'élargit pour une réaction d'oxydation dont des électrons sont capturés ce qui augmente la résistance électrique [24.25].

Lorsque le capteur est exposé à un gaz réducteur comme H_2S , les molécules de H_2S dans l'air réagissent avec les ions d'oxygène pré-adsorbés en surface de ZnO pour former et déclencher les gaz H_2O et SO_2 accompagné d'une libération des électrons au profit de ZnO ce qui diminue sa résistance électrique (Fig. I.8.b) [26].

En revanche, l'exposition du capteur à un gaz oxydant comme NO_2 entraîne l'adsorption et l'ionisation des molécules de NO_2 sur la surface de ZnO en capturant des électrons de ZnO ce qui augmente sa résistance électrique. La réaction des ions de NO_2^- avec les ions d'oxygène pré-adsorbés permet de déclencher les molécules de NO_2 à nouveau (Fig. I.9) [27.28].

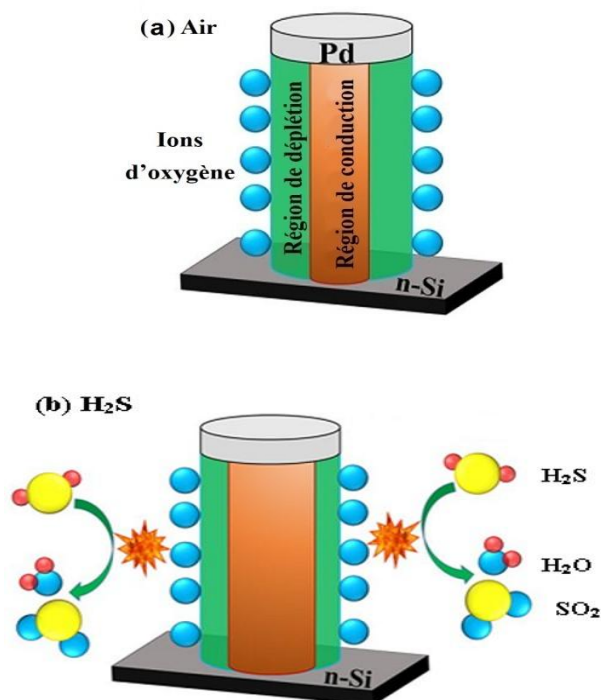


Figure I.8 : Capteur du gaz à base des nano-bâtonnets de n-ZnO, (a) Mécanisme de la détection du gaz O_2 (air), (b) Mécanisme de la détection du gaz H_2S et la variation relative de la zone de déplétion [29].

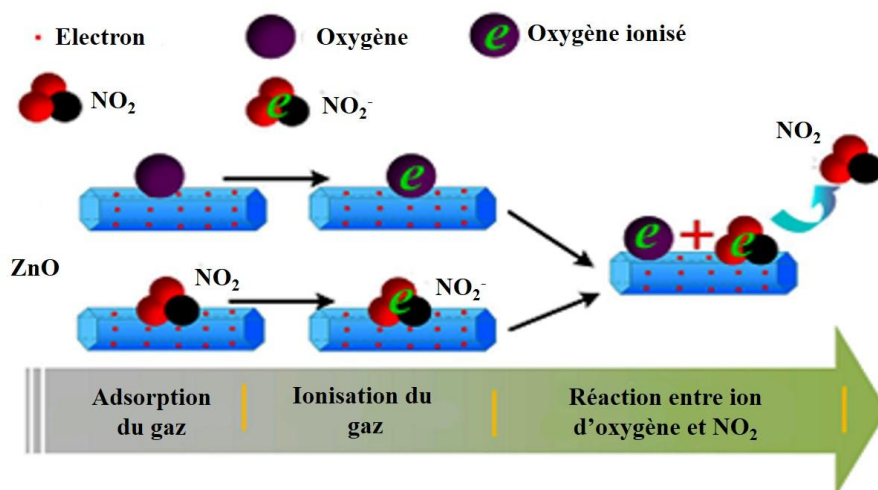


Figure I.9: Mécanisme de la détection du gaz NO_2 par un capteur du gaz à base de nano-bâtonnets de ZnO pur [27].

I.3.5. Transistors TFT

Le développement de la technologie d'affichage revient à l'utilisation des transistors TFT (Thin Films Transistors) à base de ZnO. La couche semiconductrice d'oxyde de zinc tenue comme un canal de conduction entre la source et le drain influe largement sur la performance du transistor. En fait, les TFT fabriqués de ZnO polycristallin présentent certaines limitations à leurs performances en raison d'effet des joints de grains sur ; la mobilité, l'uniformité et la stabilité. Les TFT à base de ZnO amorphe dopé In et Ga (a-IGZO) surmontent ce problème et offrent une excellente performance. Actuellement, la grande marque mondiale Samsung utilise a-IGZO pour fabriquer sa nouvelle génération des écrans d'affichage LCD (Liquid Cristal Display) et OLED (Organic Light Emiting Diode) [6.7].

La figure ci-dessous illustre la structure d'un transistor TFT à base de a-IGZO. La source et le drain sont fabriqués d'aluminium, la couche p⁺-Si est la grille (gate) et la couche SiO₂ est l'isolant de la grille. La couche de passivation HfO₂ améliore la stabilité de la couche mince a-IGZO en empêchant l'interaction de sa surface avec le gaz ambiant. Ainsi, les ions Hf⁴⁺ diffusés réduisent les vacances d'oxygène responsables à l'instabilité [30].

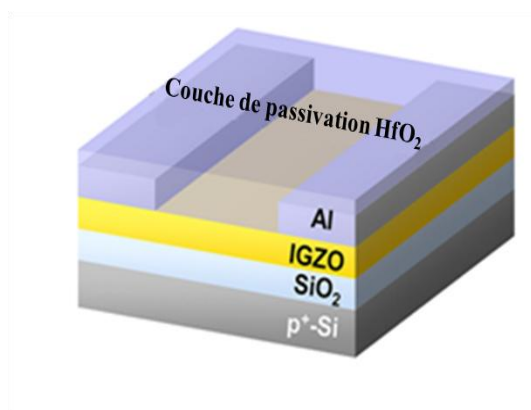


Figure I.10 : Structure d'un transistor TFT à base de a-IGZO [30].

I.4. Procédé Sol-gel

I.4.1. Introduction

Ce processus chimique a attiré une grande attention afin de produire des matériaux inorganiques sous forme des nanopoudres, des couches minces et des fibres. L'élaboration à la température ambiante, le contrôle possible de la composition et la microstructure et l'excellente pureté des matériaux élaborés ont élargi davantage l'utilisation du procédé sol-gel [17.18]. Les précurseurs peuvent être des composés inorganiques comme les sels métalliques ou des composés organiques comme les alkoxydes (alcoolates) métalliques. Ceux-ci sont les plus utilisés depuis leur bonne dissolution dans un solvant alcoolique (eau et alcool) résulte une solution hautement homogène et aboutit à une formation facile d'oxydes métalliques correspondants [31.32]. Un sol est une dispersion de particules colloïdales (1-100 nm) en mouvement Brownien dans un liquide où les forces gravitationnelles sont négligées, un gel est un réseau semi-rigide constitué de particules interconnectées et de pores enfermant le liquide [33.34].

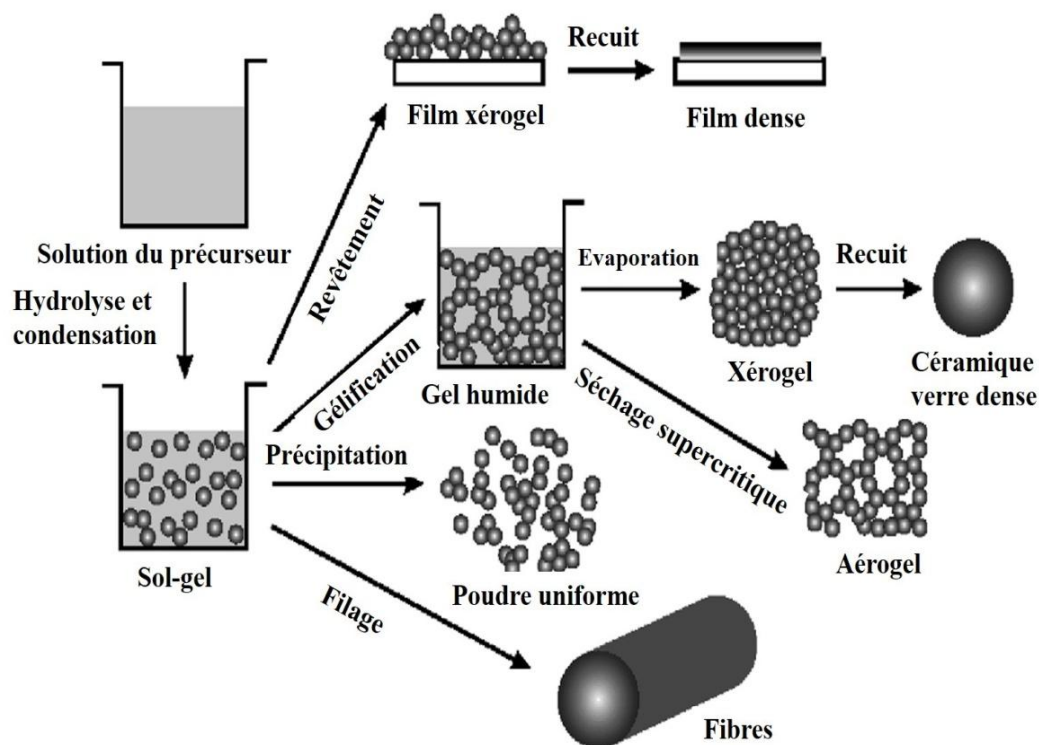


Figure I.11: Différentes étapes du processus sol-gel [32].

La figure I.11 élucide les étapes nécessaires du procédé sol-gel pour produire des diverses formes de matériaux.

D'après cette figure, le chemin menant à obtenir des couches minces d'oxyde métallique comprend trois stades fondamentaux : élaboration de solution, dépôt de solution sur substrat et traitement thermique.

I.4.2. Hydrolyse et condensation d'alkoxyde métallique

En général, la réaction d'hydrolyse donne un sol et les réactions de condensation donnent un gel [33].

I.4.2.1. Hydrolyse

L'hydrolyse d'alkoxyde métallique $M(OR)_x$ inclut une réaction avec l'eau présente dans l'alcool utilisé comme un solvant pour former des groupes M-OH comme indiqué ci-dessous [18] :



Le mécanisme de cette réaction comprend l'addition du groupe hydroxyle (OH^-) négativement chargé à l'ion du métal (M^+) positivement chargé en produisant l'hydroxyde métallique $M(OR)_{x-1}(OH)$. Ainsi, le proton (H^+) est transféré au groupe alkoxyde extrait (OR^-) en formant l'alcool correspondant (ROH) où R est le groupe alkyle [31].

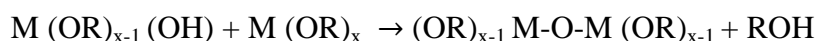
I.4.2.2. Condensation

La condensation a lieu lorsque les particules du sol résultant de l'hydrolyse se réunissent afin de former des nouvelles particules caractérisées par des liaisons métal-oxygène-métal (M-O-M). Celles-ci s'interconnectent en construisant un réseau du gel dont sa viscosité dépend du taux de la gélation.

Les deux réactions de condensation suivantes permettent d'établir des liaisons M-O-M en déclenchant des molécules d'alcool ou d'eau respectivement [18.32] :

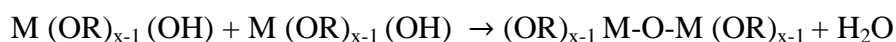
- **Alkoxolation**

Un groupe M-OH et un groupe M-OR produisent des liaisons M-O-M et libèrent l'alcool correspondant ROH



- **Oxolation**

Deux groupes M-OH produisent des liaisons M-O-M et libèrent l'eau (H₂O)



En dépit qu'un gel est déjà formé, les réactions de condensation peuvent se continuer à une longue durée. Cela signifie que des autres particules d'oxyde métallique (M-O-M) s'apparaissent et rejoignent le réseau principal du gel ce qui rend ce réseau plus grand et plus rigide. Ce phénomène est appelé le vieillissement du gel [35].

I.4.3. Vitesse d'hydrolyse et condensation

La vitesse d'hydrolyse et condensation influent sur les propriétés du produit final, cette vitesse dépend des paramètres suivants :

- **Electronégativité et groupe alkoxyde**

Les métaux ayant une faible électronégativité et les petits groupes alkoxydes (OR) favorisent l'hydrolyse rapide dont une précipitation incontrôlable peut avoir lieu [36].

- **Structure moléculaire du précurseur**

La structure moléculaire du précurseur dépend d'encombrement stérique des groupes alkoxydes (les ligands). Les précurseurs ayant un petit nombre de ligands alkoxydes s'hydrolyse rapidement. En revanche, les précurseurs ayant un grand nombre de ligands alkoxydes s'hydrolyse lentement [33.37].

- **Acidité (pH)**

La variation de l'acidité de la solution en utilisant des catalyseurs acides ou basiques influe énormément sur la vitesse d'hydrolyse et de condensation.

Dans un milieu acide où il y a une abondance des électrophiles H^+ , la rapidité d'hydrolyse vis-à-vis le lentement de la condensation entraîne à la formation d'un produit final dense constitué des chaînes polymériques (particules fines) avec des petits pores.

Dans milieu basique où il y a une abondance des nucléophiles OH^- , l'hydrolyse est plus lente par rapport à rapidité de la condensation ce qui conduit à la formation d'un produit final moins dense constitué de clusters interconnectés (grandes particules) et de larges pores [33.37].

I.4.4. Techniques du dépôt de la solution

Il y a trois techniques qui sont souvent utilisées pour déposer une solution sur un substrat.

I.4.4.1. Spin coating

Cette méthode du dépôt permet d'avoir des couches minces uniformes. D'après la figure I.12, le dépôt par spin coating se divise en quatre étapes [38] :

- **Déposition** : Certaines gouttes de solution sont déposées sur le centre de la surface du substrat [39].
- **Spin-up** : La vitesse de la rotation est préalablement déterminée selon la viscosité de la solution à déposer. Une fois la rotation commence, la solution s'écoule vers les extrémités du substrat sous l'effet de la force centrifuge où l'excès du liquide qui arrive au périmètre, quitte le substrat en contribuant à l'amincissement du film [39].
- **Spin-off** : Le film s'amincit ce qui rend l'écoulement très lent en raison de la balance entre la force centrifuge poussant à l'extérieur et les forces du frottement (adhésion) avec la surface du substrat. Dans cette étape, l'épaisseur du film demeure uniforme [39].

- **Evaporation** : Une portion du solvant contenu dans ce film mince s'évapore. De ce fait, l'existence des interfaces vapeur-liquide produit une pression capillaire qui travaille à dégager la vapeur du solvant et repositionner les nanoparticules ce qui minimise davantage la taille du film mince [40].

L'épaisseur de ce film mince dépend de la vitesse de rotation, la concentration de solution, la viscosité de la solution et le taux d'évaporation [41].

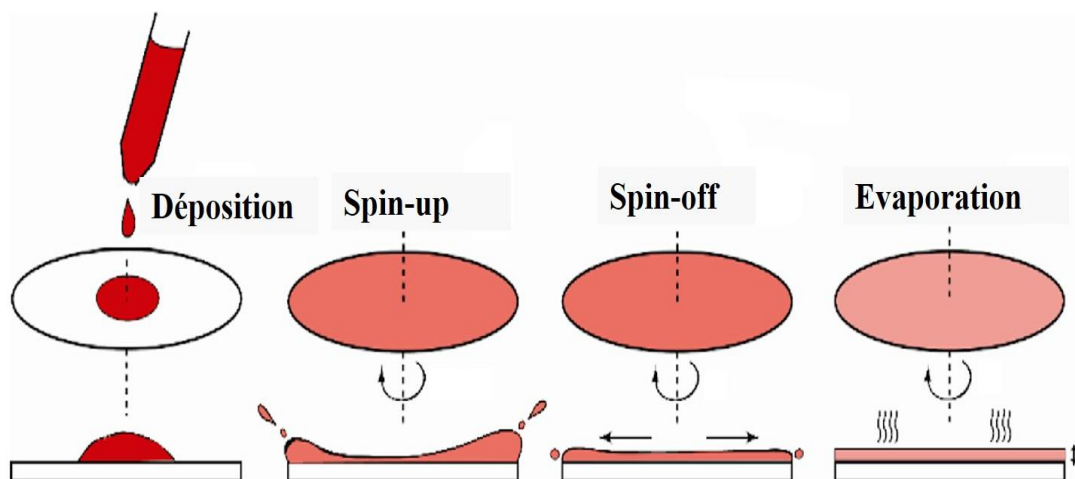


Figure I.12: Principe de la méthode spin coating [38].

I.4.4.2. Dip coating

Le substrat est immergé dans la solution puis il est retiré avec une vitesse constante sous une humidité et une température contrôlables pour obtenir une couche mince avec une épaisseur uniforme (Fig. I.13). La portion vaporisée du solvant se déclenche et les nanoparticules réarrangent sous l'effet capillaire dès le retrait d'échantillon [40]. La vitesse du retrait et la viscosité de la solution gouvernent l'uniformité d'épaisseur désirée. Néanmoins, il est difficile d'achever une bonne uniformité de grandes épaisseurs. Cette technique du dépôt permet de réaliser un revêtement sur une seule face aussi bien que sur les deux faces du substrat [42].

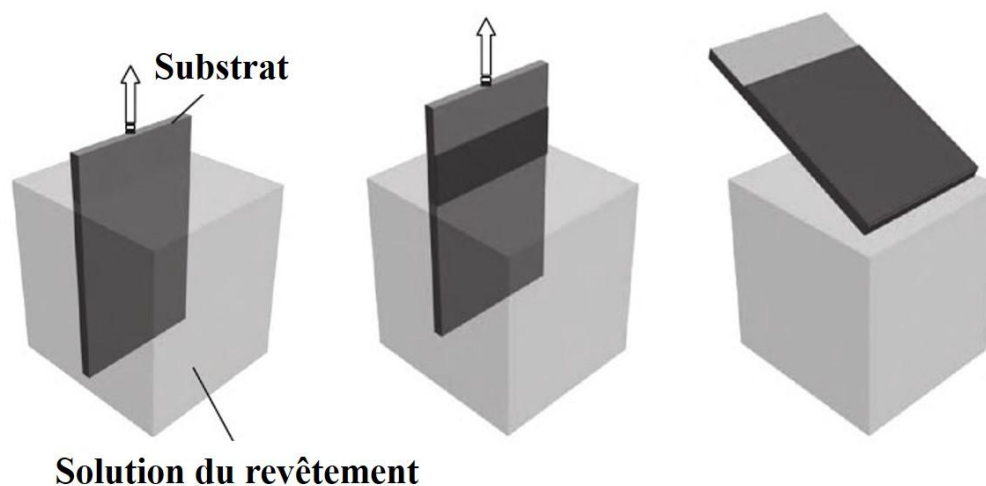


Figure I.13 : Principe de la méthode dip coating [42].

I.4.4.3. Tilt coating

Certaines gouttes de la solution sont déposées sur le bord supérieur d'un substrat légèrement tilté (incliné). La force de gravité tire continuellement ces gouttes vers le bord inférieur du substrat afin qu'elles soient totalement diffusées sur la surface du substrat (Fig. I.14). L'évaporation d'une portion du solvant aussi bien que le réarrangement des nanoparticules commence du côté haut vers le côté bas du substrat ce qui rend la plupart des défauts se positionnent dans ce côté bas. Pour ce type de dépôt, le substrat utilisé ne doit pas être très lisse [40].

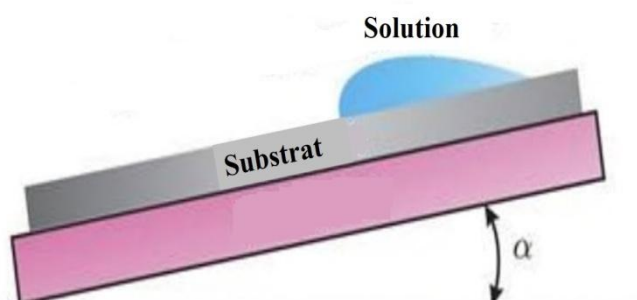


Figure I.14 : Principe de la méthode tilt coating [40].

I.4.5. Traitement thermique

Cette étape inclut le séchage et le recuit final.

I.4.5.1. Séchage

Il permet d'éliminer complètement le solvant et les autres composés volatiles. Selon la voie du séchage du gel, deux différents gels peuvent être obtenus [36].

- **Xérogel**

Un xérogel se forme lorsque le séchage du gel est réalisé sous une température ambiante et une pression atmosphérique. Le réseau du gel, dans ce cas, rétrécit dû à la diminution de taille des pores dans lesquelles le solvant vaporisé s'échappe par la pression capillaire produite à l'interface liquide-vapeur. Ceci entraîne une augmentation remarquable de la densité du gel séché (Fig. I.11).

- **Aérogel**

Un aérogel se forme dès l'application d'un séchage supercritique en utilisant un autoclave fournissant une température supérieure à celle critique du solvant et une haute pression. Ces conditions aboutissent à un rétrécissement minimal du réseau du gel car les pores restent intacts. En fait, il n'y a pas d'interface liquide-vapeur depuis le solvant s'évapore et se déclenche très vite ce qui explique l'absence de pression capillaire. La densité du gel séché demeure quasiment constante (Fig. I.11).

I.4.5.2. Recuit final

C'est la dernière étape du processus sol-gel où les pores sont éliminés et les atomes réarrangent pour obtenir un matériau plus dense.

I.4.6. Avantages du sol-gel

Les principaux avantages du sol-gel sont [43] :

- Basse température caractérisant ce procédé réduit énormément la dégradation thermique des matériaux et aboutit à une haute pureté et excellente stœchiométrie.
- Facilité d'achever un dopage homogène et contrôlable en raison de la miscibilité des précurseurs alkoxydes.
- Souplesse aux conditions chimiques dont l'acidité est contrôlée en servant de catalyseurs.
- Matériaux hautement poreux sont possibles à élaborer.
- Modification des conditions du vieillissement et du séchage permet d'achever la taille des pores et la rigidité mécanique désirées.
- Propriétés optiques des matériaux élaborés sont prometteuses.
- Production facile des matériaux spéciaux en matière des films, des fibres et des poudres.

I.4.7. Inconvénients du sol-gel

Les principaux inconvénients du sol-gel sont [43] :

- Majorité de précurseurs sont couteux et sensibles à l'humidité.
- Vieillissement et séchage prudents prennent une longue durée.
- Séchage peut causer le rétrécissement et la fissuration des matériaux.

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Ce chapitre regroupe les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différentes propriétés d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain. La diffraction des rayons X permet d'extraire des informations sur la cristallinité de la structure, la déformation, la contrainte et la taille des grains. La spectrométrie UV-visible a pour but d'exposer le taux de la transparence des films minces, leurs gaps et leurs énergies d'Urbach. La photoluminescence détermine les émissions éventuelles de la lumière par les échantillons. La profiémétrie et la méthode quatre-pointes sont appliquée pour estimer l'épaisseur et la résistivité électrique respectivement.

II.1. Diffraction des rayons X

II.1.1. Introduction

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique incident sur les plans atomiques d'un matériau cristallin (Fig. II.1). L'interférence constructive des rayons X diffractés apparaît dès que la différence de marche entre ces rayonnements est égale à un nombre entier de la longueur d'onde selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (II. 1)$$

Où n est un nombre entier positif décrivant l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde de rayons X monochromatique incident, d est l'espacement interplanaire et θ est l'angle entre les rayons X incidents et les plans de diffraction.

Cette technique de caractérisation permet de déterminer la structure du cristal et son degré de cristallinité, de savoir l'orientation des monocristaux, de savoir l'orientation préférée des polycristaux, d'identifier les cristaux, de calculer les paramètres du réseau, de calculer la taille des grains et de calculer la déformation et la contrainte [44].

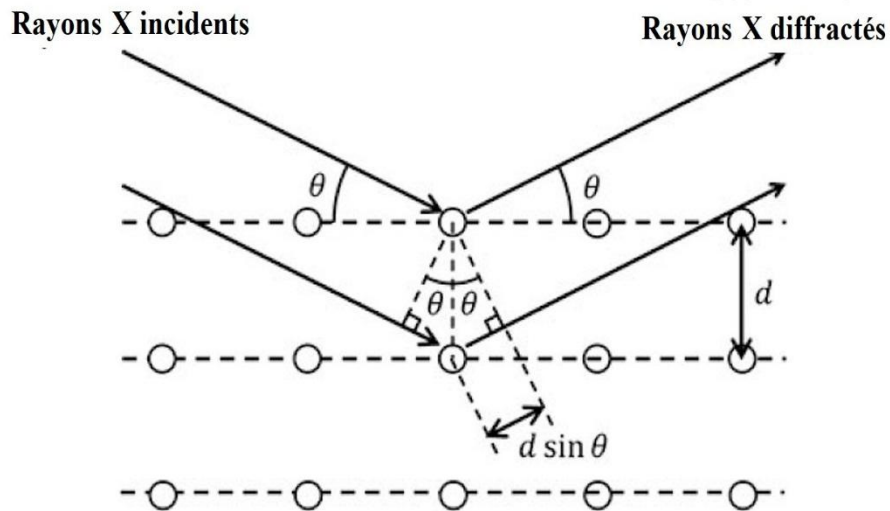


Figure II.1: Schéma illustrant le principe de la diffraction des rayons X [45].

II.1.2. Analyse du diagramme de diffraction

Les informations principales qui sont récoltées d'un diagramme de diffraction sont :

II.1.2.1. Taille des grains

La taille des grains (D) est calculée en servant de la formule de Scherrer qui s'exprime comme [46] :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

Tel que :

k : Constante qui est égale à 0.9.

λ : Longueur d'onde des rayons X utilisées.

β : Largeur à mi-hauteur (FWHM: Full Width Half Maximum).

θ : Angle de diffraction.

II.1.2.2. Distance interplanaire et paramètres du réseau

La distance interplanaire pour une structure hexagonale s'écrit comme [47] :

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

Cette formule permet de calculer les paramètres du réseau a et c en prenant les orientations (100) et (002) respectivement.

II.1.2.3. Déformation et contrainte

La déformation (ε) selon l'axe (z) perpendiculaire sur la surface du film mince s'écrit comme [8] :

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (II.4)$$

Où $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille fourni par la carte JCPD pour ZnO monocristallin.

La contrainte σ dans un film ayant une structure hexagonale peut être calculée en basant sur le modèle de la contrainte biaxiale. Il s'exprime comme [4] :

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{c_{13}} \varepsilon \quad (II.5)$$

Tel que : $C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$ et $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$ sont les modules d'élasticité (Young) pour ZnO monocristallin [11].

II.1.3. Instrumentation

Un diffractomètre se compose principalement d'une source de rayons X, un filtre, des fentes, un goniomètre et un détecteur (Fig. II.2).

II.1.3.1. Source de rayons X et filtre

Dans le tube cathodique, un filament de tungstène (cathode) chauffé génère des électrons qui sont accélérés par un voltage élevé pour bombarder un matériau cible (anode) qui est généralement le cuivre. Ces électrons énergétiques entrent en collision avec les atomes de la cible en produisant des émissions continues de rayons X dus à la perte de leur énergie [45]. De plus, les électrons ayant une énergie suffisamment élevée délogent les électrons profonds appartenant aux niveaux K des atomes de la cible en produisant des émissions caractéristiques de rayons X dites $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ et K_{β} dont leurs longueurs d'onde sont égales à 1.544, 1.540 et 1.392 Å respectivement [48].

Un filtre de nickel est choisi de façon qu'il absorbe fortement le rayonnement K_{β} et laisse passer les rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ [49]. Ceux-ci sont, à leur tour, séparés par un cristal quasi parfait monochromateur de quartz ou de germanium en déviant leurs trajectoires de sorte que seulement le rayonnement le plus intense $K_{\alpha 1}$ arrive à l'échantillon en traversant la fente [50].

II.1.3.2. Fentes

Les fentes sont en général créées dans des matériaux hautement absorbants comme le tantale ou le molybdène afin d'absorber les rayonnements qui ne s'orientent pas vers la fente [51]. Devant l'échantillon, ces fentes servent à contrôler l'aire irradiée sur la surface d'échantillon en ajustant le faisceau monochromatique qui la traverse par la minimisation de la divergence et la collimation des rayons (réduction de largeur de fente) [48].

II.1.3.3. Goniomètre

Il fait tourner l'échantillon à une position angulaire bien déterminée (θ) par rapport au faisceau monochromatique ajusté incident [48].

II.1.3.4. Détecteur

Les rayons X diffractés par l'échantillon placé à une orientation satisfaisant la loi de Bragg interfèrent constructivement. Pour avoir une bonne résolution, le faisceau diffracté est également ajusté par une série de fentes avant qu'il soit détecté par le détecteur placé à un angle (2θ) par rapport au faisceau monochromatique incident. Le signal enregistré est affiché comme un pic dont son intensité dépend de l'arrangement atomique dans cette orientation [52].

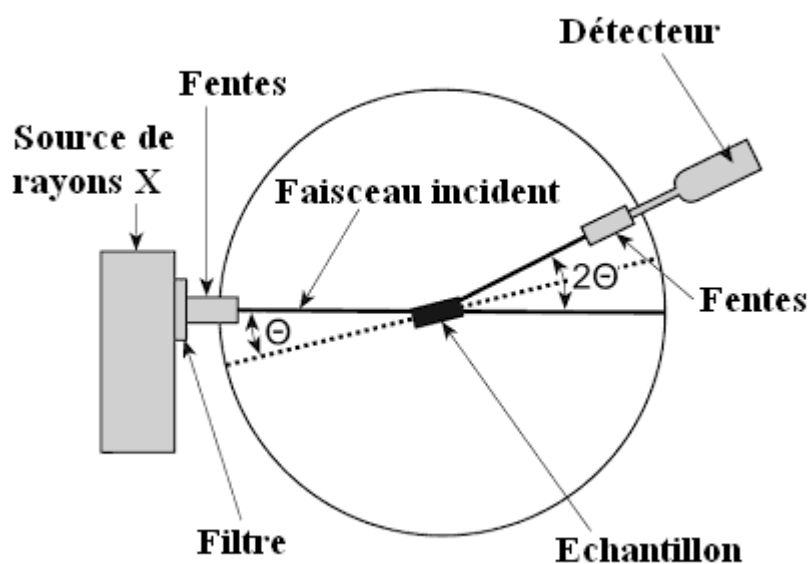


Figure II.2 : Schéma simplifié d'un diffractomètre de rayons X en géométrie de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) [53].

II.3. Spectrométrie ultraviolette-visible

II.3.1. Introduction

La spectrométrie UV-visible mesure la transmittance d'un échantillon irradié par des rayonnements électromagnétiques dont leurs longueurs d'onde couvrent les régions ultraviolette et visible. La région ultraviolette s'étend de 10 à 400 nm, elle est subdivisée en région ultraviolette loin dite la région du vide (10-200 nm) et en région ultraviolette proche dite la région du quartz (200-400 nm). En revanche, la région visible s'étend de 400 à 800 nm. L'absorption des rayonnements dans la région UV-visible par un échantillon entraîne à des excitations d'électrons en produisant des transitions vers des niveaux électroniques supérieurs. La loi de Beer-Lambert permet de mesurer l'absorbance de la lumière (A) via la formule suivante [54].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (II.6)$$

Tel que :

I_0 : Intensité initiale des rayonnements monochromatiques.

I : Intensité des rayonnements monochromatiques transmis.

T : Transmittance.

II.3.2. Analyse du spectre de la transmittance

II.3.2.1. Gap optique

Le gap optique des couches minces d'oxyde de zinc est estimé en utilisant l'équation de Tauc [55] :

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (II.7)$$

Tel que :

α : Coefficient d'absorption.

$h\nu$: Energie du photon incident.

C : Constante de proportionnalité.

E_g : Energie du gap optique.

Le coefficient d'absorption est donné par la formule [55] :

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (II.8)$$

Où T est la transmittance et d est l'épaisseur de couche mince.

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ contre $h\nu$ vers l'absorption nulle donne la valeur d'énergie de gap optique [56].

II.3.2.2. Energie d'Urbach

L'énergie d'Urbach (E_U) représente la largeur de la queue des états de défauts localisés dans la bande interdite [57], elle permet d'estimer le désordre dans un matériau en servant l'équation suivante [58] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (II.9)$$

Où α_0 est une constante.

L'énergie d'Urbach est l'inverse de la pente de la partie linéaire de courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ [59].

II.3.3. Instrumentation

Un spectromètre UV-visible mesure la transmittance d'un échantillon en comparant l'intensité des rayonnements monochromatiques transmis avec l'intensité initiale. Il se compose principalement d'une source de la lumière, des fentes, un monochromateur (grating ou prisme), des miroirs et un photodétecteur (Fig. II.3).

II.3.3.1. Sources de lumière

La lumière produite doit être continue et intense afin de mesurer le spectre complet d'absorption dans la région UV-Visible.

II.3.3.1.1. Source de lumière visible

La lampe tungstène émet des rayonnements dans le domaine visible mais son efficacité devient faible à haute température car le tungstène s'évapore et l'épaisseur du filament diminue ce qui réduit la durée de vie de ce type des lampes. Ainsi, Le tungstène évaporé se précipite sur le verre en conduisant à une diminution de rayonnements émis. L'ajout de vapeur d'halogène (iode) permet de faire retourner le tungstène évaporé au filament chaud ce qui augmente l'efficacité et donne une longue durée de vie de la lampe et réduit la condensation du tungstène évaporé sur le verre enveloppant la lampe [60]. De plus, l'émission de la lampe tungstène halogène peut s'étendre jusqu'à l'UV (spectromètres modernes) [61].

II.3.3.1.2. Source de lumière ultraviolette

La lampe à gaz d'hydrogène ou de deutérium à basse pression émet des rayonnements continus entre 160 et 375 nm dès l'excitation électronique de ce gaz en appliquant une haute tension. La lampe au deutérium est plus puissante et intense que celle d'hydrogène. Ces lampes doivent être enveloppées du quartz car le verre absorbe aux longueurs d'onde inférieures de 350 nm [61].

II.3.3.1.3. Source de lumière UV-visible

La lampe à gaz d'xénon à haute pression est la plus utilisée. Elle se caractérise par une longue durée de vie et une émission comprenant l'infrarouge et l'UV-visible lors de l'application d'une haute tension. L'épaisseur du quartz enveloppant les lampes au xénon est grande par rapport aux lampes au deutérium. Lorsque les rayonnements produits ont des longueurs d'ondes inférieures de 250 nm, l'absorption du quartz commence à augmenter ce qui réduit leur intensité [60,62].

II.3.3.2. Monochromateur

C'est un élément de dispersion (décomposition) de la lumière comme le prisme ou le grating de la diffraction. Celui-ci est le plus utilisé en raison de sa haute efficacité par rapport au prisme. La lumière polychromatique produite par la source lumineuse se dirige vers la fente d'entrée à l'aide d'un miroir concave. Cette lumière ajustée par la fente précédente tombe sur un grating de diffraction concave pour qu'elle soit dispersée, en réfléchissant, à des rayonnements en différentes longueurs d'onde [62,63].

La rotation du monochromateur permet de sélectionner et faire passer seulement le faisceau monochromatique ayant la longueur d'onde désirée à travers la fente de sortie qui l'ajuste également [61]. Ce faisceau monochromatique est alternativement transmis et réfléchi par un disque rotatif à section du miroir (rotating light chopper). De ce fait, il en résulte deux faisceaux identiques, un faisceau s'oriente vers la référence en servant d'un miroir et l'autre s'oriente vers l'échantillon [64].

II.3.3.3. Photodétecteur

Le photodétecteur enregistre alternativement les intensités des faisceaux lumineux passant à travers l'échantillon ou la référence en basant sur la mesure de l'intensité du courant électrique créé. Le placement des miroirs sert à gouverner la trajectoire des faisceaux lumineux et maintenir l'alternation d'enregistrement. Le miroir à grille ajuste les deux faisceaux monochromatiques alternatifs pour optimiser la résolution du photodétecteur [64,65].

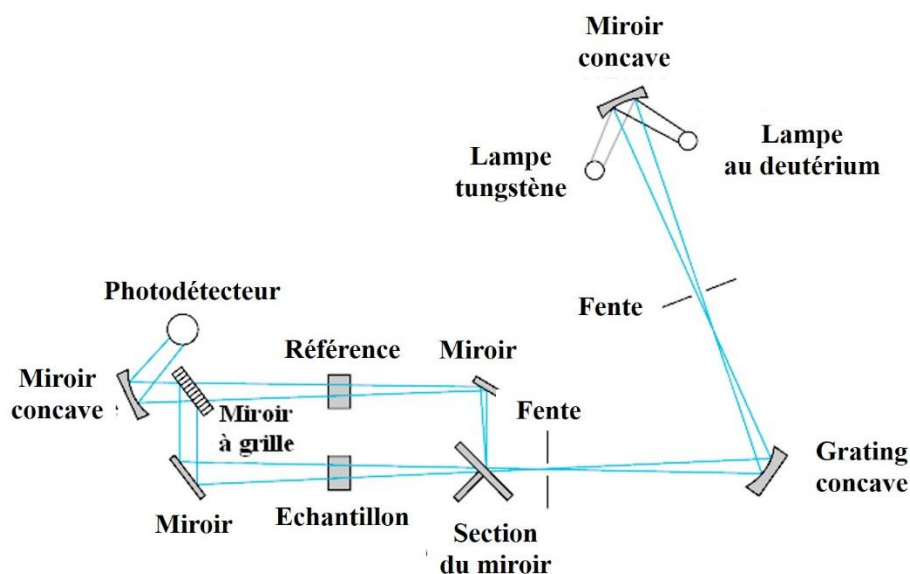


Figure II.3 : Schéma simplifié d'un spectromètre UV-visible à double faisceau [65].

II.4. Photoluminescence

II.4.1. Introduction

La spectroscopie de la photoluminescence s'occupe de l'émission de la lumière d'un échantillon irradié par un faisceau monochromatique. Cette technique est adéquate pour la caractérisation des matériaux organiques et inorganiques dans un état solide, liquide ou gazeux. Les propriétés d'émission d'échantillon sont caractérisées par : l'intensité d'émission, la longueur d'onde d'émission et la largeur du pic d'émission. La photoluminescence permet de connaître le gap du matériau, les mécanismes de la recombinaison et les niveaux électroniques des impuretés [66].

L'absorption des photons monochromatiques ayant une énergie suffisamment supérieure au gap du matériau ciblé induit une transition des électrons excités de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Les électrons libres dans la bande de conduction relaxent thermiquement en descendant au bas de la bande de conduction et les trous libres dans la bande de valence relaxent thermiquement en montant au sommet de la bande de valence. Ce processus de la relaxation thermique génère un une chaleur (émission non-radiative) [67].

Plusieurs mécanismes de la recombinaison menant une émission de la lumière sont constatés [68] :

- La recombinaison d'un électron libre au bas la bande de conduction avec un trou libre au sommet de la bande de valence. Cela génère une émission de la lumière dont son énergie correspond au gap d'échantillon.
- la recombinaison d'un électron libre dans la bande de conduction avec un trou du défaut profond localisé dans la bande interdite (activateur proche de BV).
- la recombinaison d'un électron du défaut superficiel (piège proche de BC) avec un trou du défaut profond ou avec un trou dans bande de valence.
- la transition stimulée, par la chaleur ou la lumière, d'un électron du défaut superficiel vers la bande de conduction conduit à une recombinaison stimulée entre cet électron localisé dans la bande de conduction et le trou du défaut profond.
- la recombinaison d'un électron excité du dopant (impureté) avec un trou dans un niveau électronique inférieur appartenant à ce dopant (luminescence extrinsèque).

II.4.2. Instrumentation

Un spectromètre de la photoluminescence se compose principalement des éléments suivants (Fig. II.4) [69.70] :

II.4.2.1. Source de la lumière

Une lampe de xénon est souvent utilisée pour produire une lumière dont sa longueur d'onde s'étend du domaine ultraviolet proche jusqu'à le domaine infrarouge proche.

II.4.2.2. Monochromateur d'excitation

Son rôle s'appuie sur la sélection de la lumière ayant la longueur d'onde désirée pour exciter l'échantillon.

II.4.2.3. Chambre d'échantillon

Dans laquelle l'échantillon est fixé sur un support et les rayonnements parasites sont absorbés par un revêtement noir.

II.4.2.4. Monochromateur d'émission

Cet élément sélectionne seulement la lumière émise par l'échantillon ayant la longueur d'onde désirée à être détectée.

II.4.2.5. Détecteur

La lumière filtrée est détectée et convertie à un signal électrique.

II.4.2.6. Système d'affichage

Les signaux électriques sont enregistrés et affichés comme un spectre d'émission.

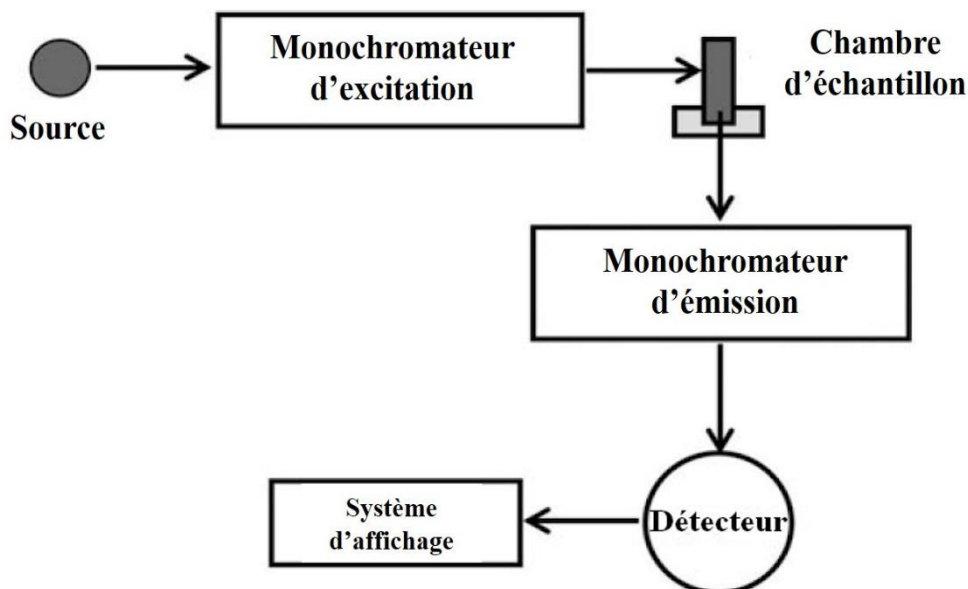


Figure II.4 : Schéma simplifié d'un spectromètre de la photoluminescence [69].

II.5. Profilométrie

II.5.1. Introduction

La profilométrie permet de mesurer la rugosité et l'épaisseur de la surface des films minces. Un stylus en contact avec la surface examine les irrégularités en donnant un profil de surface contenant des pics et des vallées. Le stylus est fabriqué d'un matériau dur comme le diamant avec un rayon de la pointe qui varie entre 0.05 et 50 μm . La résolution latérale dépend du rayon de la pointe tandis que la résolution verticale dépend de la vibration d'instrument et du bruit électrique. Le poids (force) minimum qui maintient le stylus en contact avec la surface est choisi de sorte que cette surface ne soit pas déformée pendant le scan notamment pour les spécimens mous. Le poids appliqué sur le stylus est souvent entre 0.1 et 50 mg. Le scan peut être réalisé en fixant l'échantillon et en mettant en mouvement le stylus sur la surface ou l'inverse [71.72].

II.5.2. Instrumentation

Un profilomètre se compose principalement d'une unité de contrôle, un pickup, un stylus, un datum, un transducteur et un système d'affichage (Fig. II.5).

II.5.2.1. Unité du contrôle

Cette unité permet de contrôler, via le pickup, le contact du stylus avec la surface en appliquant une force adéquate et met en mouvement le stylus sur la surface avec une vitesse constante pendant le balayage [73].

II.5.2.2. Pickup

Il comprend le transducteur, le stylus et son support [74].

II.5.2.3. Datum

C'est une surface référence lisse dont mouvements en haut et en bas du stylus sont tracés par rapport à elle [75].

II.5.2.4. Transducteur, amplificateur et système d'affichage

Le transducteur peut être un inducteur, une condensateur ou un cristal piézoélectrique [75]. Son rôle se manifeste à détecter et à convertir les mouvements mécaniques verticaux du stylus examinant la surface d'échantillon aux signaux électriques. Ceux-ci sont amplifiés, numérisés et affichés en tant qu'un diagramme d hauteurs [74].

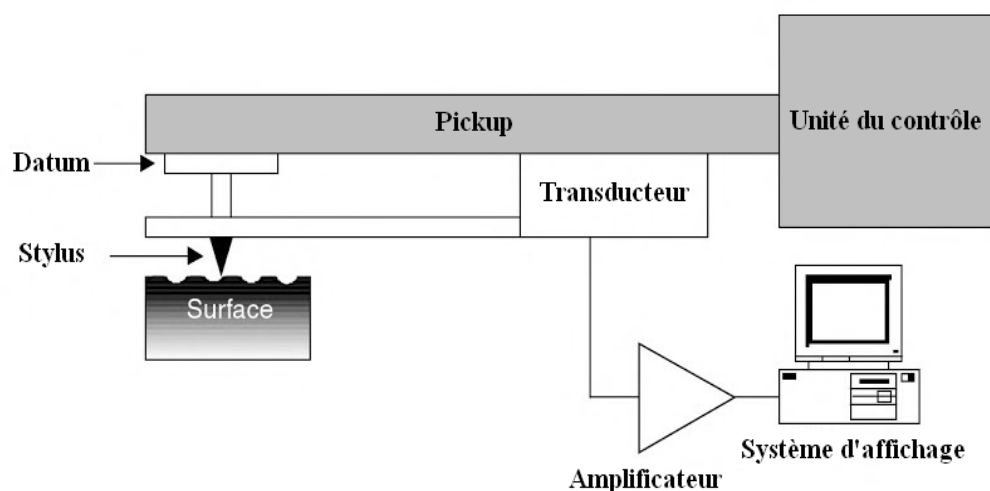


Figure II.5 : Schéma simplifié d'un profilemètre [76].

II.6. Méthode de quatre pointes

II.6.1. Introduction

La résistivité d'un matériau est mesurée par la méthode quatre pointes. Son principe consiste à placer quatre sondes colinéaires et équidistantes sur la surface d'un échantillon. Un courant électrique à une intensité bien déterminée est fourni à travers les deux sondes extérieures et le voltage créé est tenu entre les deux sondes intérieures ce qui permet de mesurer la résistance (Fig. II.6).

En effet, le passage du courant électrique dans les deux sondes intérieures conduit à l'apparition des voltages parasites. Pour surmonter cette difficulté, un voltmètre à une impédance d'entrée très élevée (10^{12} ohms ou plus) est placé entre les deux sondes intérieures afin d'empêcher ou de minimiser extrêmement le passage du courant électrique dans ces deux électrodes intérieures. De ce fait, les voltages parasites sont éliminés ce qui donne une valeur précise de la résistance mesurée. Celle-ci sert à calculer la résistivité de l'échantillon dont son épaisseur est connue [77.78].

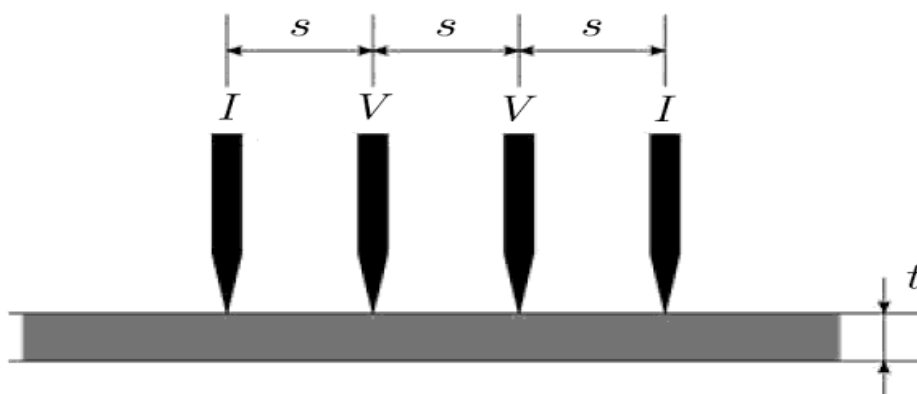


Figure II.6 : Schéma illustrant le principe de la méthode quatre pointes colinéaires

[79].

Lorsque l'échantillon est semi- infinie où ses dimensions sont grandes, la résistivité (ρ) s'écrit [80] :

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (II.10)$$

Où :

s : Espacement entre les sondes.

V : Voltage mesuré entre les sondes intérieures.

I : Courant électrique traversant les sondes extérieures.

II.6.2. Facteur de correction

Le cas d'un échantillon à une géométrie fine, un facteur de correction géométrique (F) doit être introduit dans la formule précédente pour corriger l'erreur qui apparait sur la résistivité, on écrit donc [80] :

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (II.11)$$

Pour un échantillon dont son épaisseur (t) est très inférieure de l'espacement entre les sondes ($t \ll s$), le facteur de correction géométrique s'exprime comme [77] :

$$F = \frac{t/s}{2 \ln 2} \quad (II.12)$$

Par conséquent, la formule de la résistivité devient [77] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \frac{V}{I} = 4.532 t R \quad (II.13)$$

Où R est la résistance électrique.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre porte sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain et la discussion des résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation. Pour élaborer la première gamme de ZnO co-dopé Al-Sn, l'aluminium est maintenu à une concentration de 2 at.% et l'étain est introduit avec des concentrations de 1, 2, 3 et 5 at.%. En revanche, la deuxième gamme de ZnO co-dopé Sn-Al est élaborée par le maintien de la concentration d'étain à 2 at.% et l'ajout d'aluminium avec des concentrations de 1, 2, 3, 4 et 5 at.%. L'effet du co-dopage aluminium-étain sur les propriétés structurales, optiques et électriques d'oxyde de zinc est investigué par les techniques : DRX, UV-visible, photoluminescence, profilométrie et quatre pointes.

III.1. Synthèse des couches minces de ZnO co-dopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin coating

III.1.1. Matériaux du départ

- **Acétate de zinc dihydraté**

L'acétate de zinc est utilisé comme une source de zinc, il se caractérise par :

- Formule moléculaire : $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.
- Apparence : poudre blanche cristalline.
- Odeur : faible odeur acétique.
- Masse molaire : 219,51 g/mol.
- Densité : 1,84 g/cm³.
- Point de fusion : 237 °C.

- **Nitrate d'aluminium**

Le nitrate d'aluminium est utilisé comme une source d'aluminium, il se caractérise par :

- Formule moléculaire : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (anhydre).
- Apparence : cristaux blancs solides.

- Odeur : sans odeur.
- Masse molaire : 212.996 g/mol.
- Densité : 1.401 g/cm³.
- Point de fusion : 66 °C.

- **Chlorure d'étain**

Le chlorure d'étain est utilisé comme une source d'étain, il se caractérise par :

- Formule moléculaire : SnCl₂.2H₂O.
- Apparence : poudre solide cristalline blanche.
- Odeur : sans odeur.
- Masse molaire : 225.63 g/mol.
- Densité : 2.71 g/cm³.
- Point de fusion : 37.7 °C.
- Point d'ébullition : 652 °C.

- **Isopropanol**

L'isopropanol est utilisé comme un solvant, il se caractérise par :

- Formule moléculaire : (CH₃)₂CHOH.
- Apparence : liquide incolore.
- Odeur : forte odeur
- Masse molaire : 60,1 g/mol.
- Densité : 0,785g/cm³ à 25 °C.
- Point de fusion : -89.5 °C.
- Point d'ébullition : 82 °C.

- **Ethanol**

L'éthanol est utilisé comme un solvant, il se caractérise par :

- Formule moléculaire : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- Apparence : liquide incolore.
- Odeur : légère odeur
- Masse molaire : 46.068 g/mol.
- Densité : 0.789 g/ cm^3 à 20 °C.
- Point de fusion -114 °C.
- Point d'ébullition : 78 °C.

- **Mono-éthanolamine**

Le mono-éthanolamine est un stabilisateur, il se caractérise par :

- Formule moléculaire : (MEA : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)
- Apparence : incolore à jaune.
- Odeur : odeur ammoniacale.
- Masse molaire : 61,08 g/mol.
- Densité : 1.012 g/ cm^3 à 25 °C.
- Point de fusion 10-11 °C.
- Point d'ébullition : 170 °C.

III.1.2. Choix et nettoyage des substrats

En outre du bas cout de la fabrication, les substrats du verre présentent une excellente transparence à la lumière visible ce qui les rendent très adéquats pour étudier les propriétés optiques des couches minces déposées. Néanmoins, la température du recuit ne doit pas excéder 500 °C afin d'éviter le ramollissement du substrat.

Afin d'optimiser la déposition, le substrat utilisé doit être plan, homogène en épaisseur et ne comprend pas des rayures. De plus, l'adhésion d'éventuelles particules sur le substrat comme la poussière et l'humidité est souvent inévitable ce qui implique un bon nettoyage avant d'entamer la procédure de la déposition.

Les étapes principales du nettoyage du substrat sont résumées ci-dessous :

- Lavage par l'eau distillé.
- Rinçage dans un bain d'acétone pendant cinq minutes.
- Lavage par l'eau distillée
- Rinçage dans un bain d'éthanol pendant cinq minutes.
- Lavage par l'eau distillée.
- Séchage par un papier particulier.

III.1.3. Préparation de la solution (sol-gel)

La solution de ZnO codopé aluminium-étain a été élaborée par la méthode sol-gel. Au début, La concentration d'aluminium a été maintenue à 2 at.% et l'étain a été incorporé avec des concentrations de 1, 2, 3 et 5 at.%. Après, la concentration d'étain a été fixée à 2 at.% et l'aluminium a été pris avec des concentrations de 1, 2, 3, 4 et 5 at.%. Pour chaque codopage, l'acétate de zinc a été dissout dans 5 ml d'isopropanol et le nitrate d'aluminium et le chlorure d'étain ont été ensemble dissouts dans 5 ml d'éthanol. Ces deux mixtures ont été regroupées afin d'avoir une mixture totale du volume de 10 ml. Celle-ci a été stabilisée par quelques gouttes de MEA pour empêcher la précipitation puis elle a été placée sur une plaque chauffante avec un agitateur magnétique à une température de 60 °C pendant 2 heures afin d'obtenir une solution finale homogène et transparente dont sa molarité est égale à 0.1 mol/l (Fig. III.1).

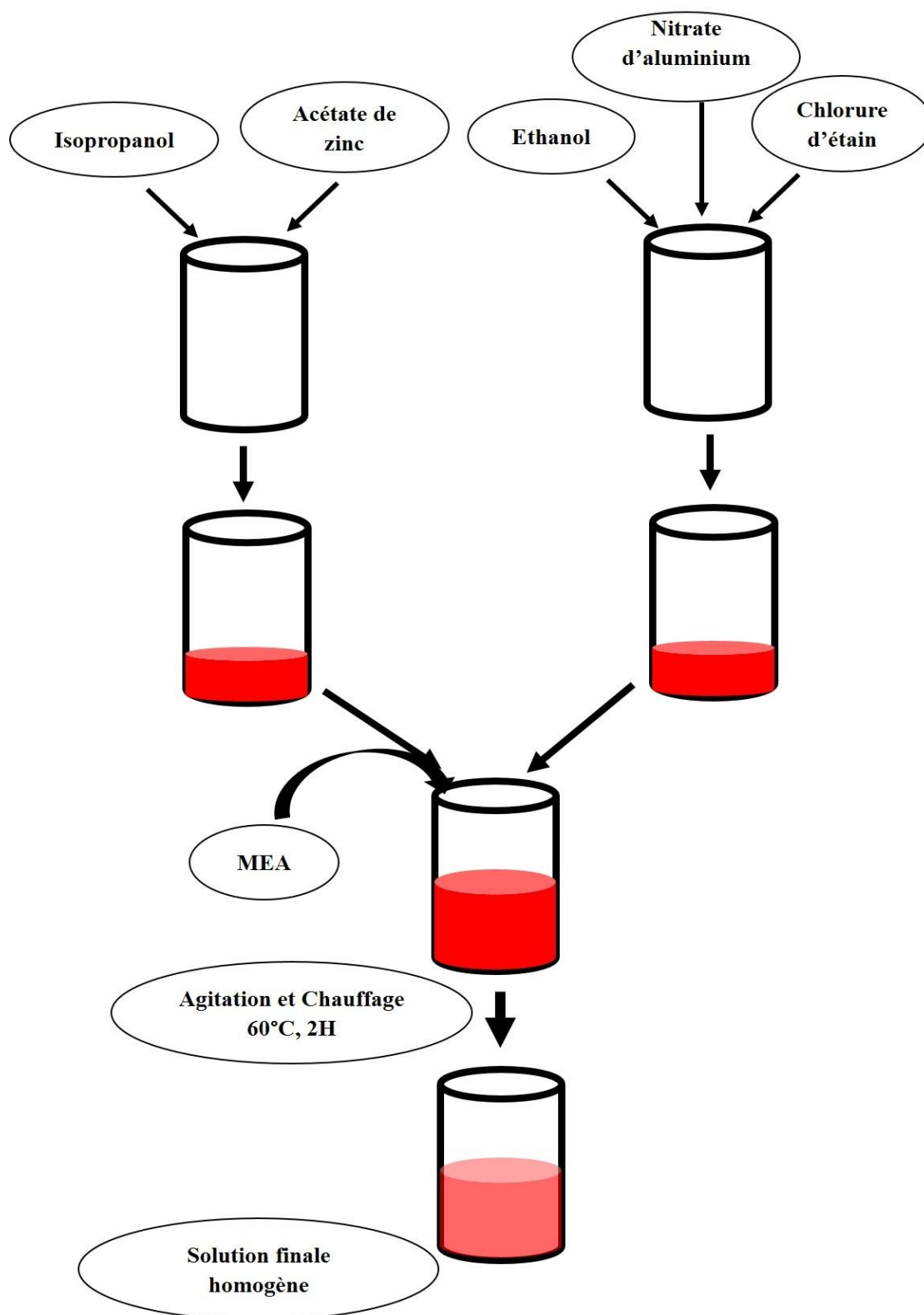
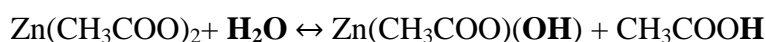


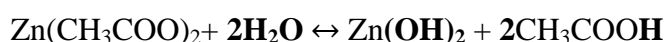
Figure III.1 : Illustration des étapes de la préparation de la solution (sol-gel).

L'acétate de zinc réagit avec l'eau présente dans isopropanol pour former un sol contenant l'hydroxyde de zinc $Zn(CH_3COO)(OH)$ et l'acide acétique correspondant CH_3COOH . Le rôle d'alcool isopropanol est de favoriser la réaction d'acétate de zinc avec l'eau. Lorsque le solvant est seulement l'eau, l'acétate de zinc est moins miscible.

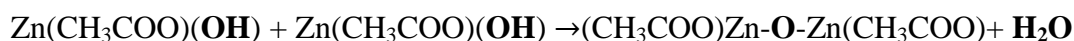
La réaction d'hydrolyse d'acétate de zinc est donnée par :



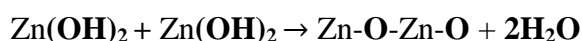
Et/ou



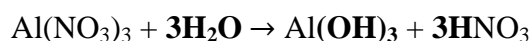
Pendant la condensation, les hydroxydes de zinc $Zn(CH_3COO)(OH)$ (et/ou $Zn(OH)_2$) se réagissent afin de former un gel contenant des nanoparticules de ZnO accompagnées des résidus organiques et d'eau selon l'équation suivante :



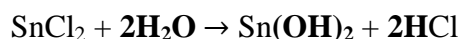
Et/ou



La dissociation du nitrate d'aluminium dans l'eau présente dans l'éthanol produit l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et l'acide nitrique (HNO_3) selon l'équation suivante :



La dissociation du chlorure d'étain dans l'eau présente dans l'éthanol produit l'hydroxyde d'étain $Sn(OH)_2$ et le chlorure d'hydrogène (HCl) selon l'équation suivante :



Pour que les atomes d'Al et Sn substituent les sites de Zn, les hydroxydes ($Al(OH)_3$) et $Sn(OH)_2$ participent à la réaction de condensation précédente avec les hydroxydes de zinc pour former des liaisons Al-O-Zn et Sn-O-Zn.

III.1.4. Dépôt, séchage et recuit final

La déposition de la solution sur des substrats du verre a été réalisée par la technique spin coating. Une légère quantité de la solution a été déposée sur un substrat du verre puis elle a été mise en rotation avec une vitesse de 2200 rpm pendant 30 secondes pour produire une couche mince. Celle-ci a été séchée à 300 °C pendant 5 minutes afin d'éliminer les résidus organiques. Cette opération a été répétée 9 fois en vue d'atteindre l'épaisseur requise. En fin, les couches minces obtenues ont été placées dans un four pour réaliser le recuit final à 500 °C pendant 1 heure pour éliminer des éventuels résidus organiques et densifier les couches minces (Fig. III.2).

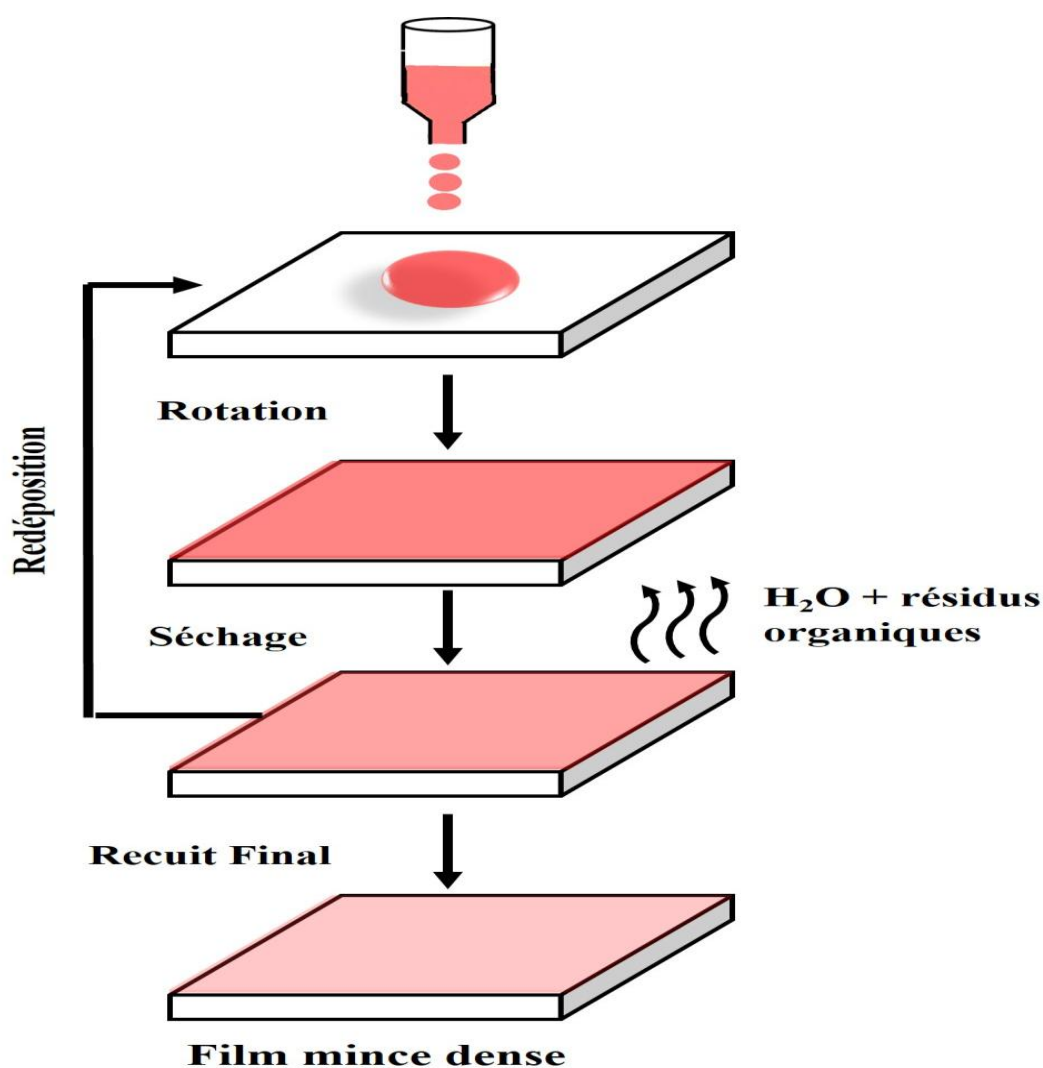


Figure III.2 : Illustration des étapes du dépôt, du séchage et du recuit final d'un film mince.

III.2. Analyse des couches minces de ZnO co-dopé aluminium-étain

Dans ce qui suit, l'expression ZnO co-dopé Al-Sn représente le cas d'Al constant et Sn varié. En revanche, l'expression ZnO co-dopé Sn-Al représente le cas de Sn constant et Al varié.

Les couches minces sont d'abord caractérisées par la technique DRX pour étudier les propriétés structurales, ensuite par la spectrométrie UV-Visible et la photoluminescence afin d'investiguer les propriétés optiques et finalement par la profilométrie et la méthode quatre pointes pour les mesures d'épaisseur et de la résistivité électrique respectivement.

III.2.1. Couches minces de ZnO codopé Al-Sn

La concentration d'Al est fixée à 2 at.% et la concentration de Sn est variée de 1, 2, 3 et 5 at.%.

III.2.1.1. Propriétés Structurales

Les propriétés structurales des couches minces de ZnO codopé Al-Sn ont été caractérisées par le diffractomètre "Xpert powder diffractometer" en utilisant les rayons X de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) (Fig. III.3).

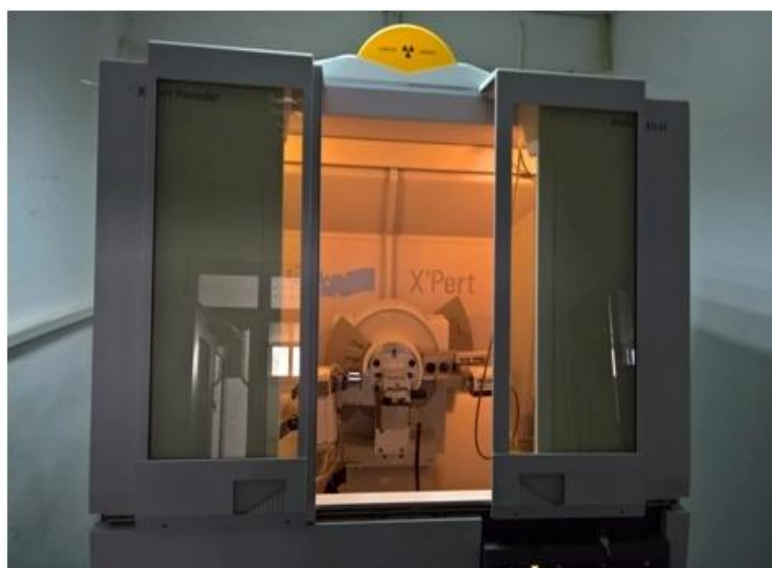


Figure III.3 : Diffractomètre des rayons X Xpert powder diffractometer.

D'après les spectres de diffraction des rayons X illustrés dans la figure III.4, les couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite (JCPDS-Card No-36-1451). En fait, le co-dopage d'oxyde de zinc avec l'aluminium et l'étain peut aboutir à la formation des phases secondaires en matière de SnO, SnO₂, SnO₃ ou Zn₂SnO₄ [81.82.83]. Dans cette expérience, les pics de diffraction correspondant à ces oxydes sont absents. La croissance des films minces de ZnO co-dopé Al-Sn est favorisée le long d'axe-c perpendiculaire sur le plan (002).

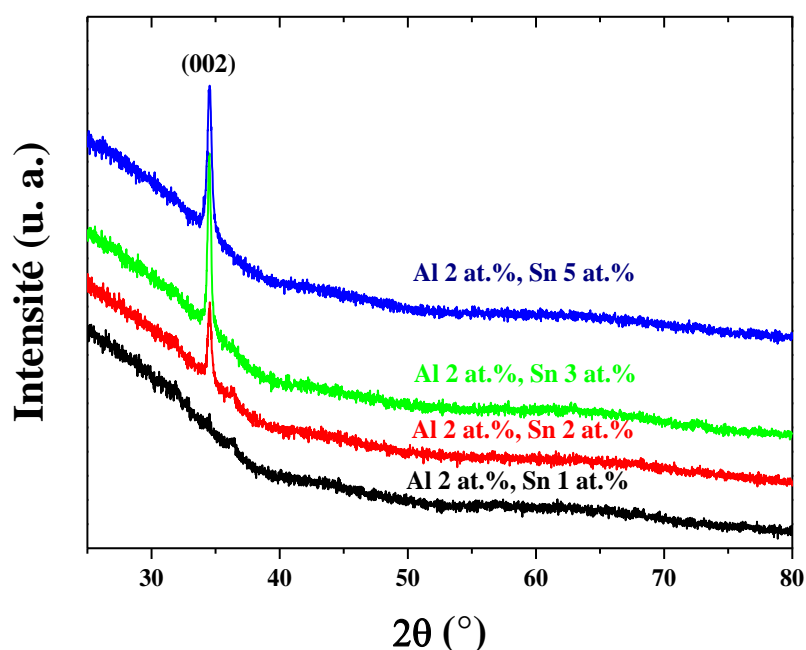


Figure III.4 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

Au cas de la couche mince de ZnO co-dopé avec la concentration Al 2 at.%, Sn 1 at.%, une déformation considérable de la structure est constatée due à la concentration élevée d'Al par rapport à celle de Sn. Jeong et al. Rapportent que l'introduction d'aluminium déforme la structure de ZnO [84].

La cristallinité des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn s'améliore au fur et à mesure que la concentration de Sn augmente (2 et 3 at.%) car le rayon ionique de Sn^{4+} (0.69 Å) est plus proche à celui de Zn^{2+} (0.74 Å) par rapport au rayon ionique de Al^{3+} (0.54 Å) [82.85]. Par conséquent, l'étain qui substitue les sites de zinc produit moins de déformation.

Cependant, la cristallinité de ZnO co-dopé avec la concentration Al 2 at.%, Sn 5 at.% manifeste une légère diminution. Ceci est attribué à l'effet de la contrainte où la petite différence entre les rayons ioniques de Sn^{4+} et Zn^{2+} s'accumule et devient influente et la quantité de Sn substituant les sites de zinc et la quantité des dopants agglomérés dans les joints de grains augmente [86.87].

Le décalage à la position du pic (002) vers des angles de diffraction supérieurs à l'angle standard 34.45° (JCPDS-Card No-36-1451) montre la substitution des dopants Al et Sn dans les sites de zinc en produisant une déformation du réseau. Ce décalage est expliqué au fait que les rayons ioniques des dopants sont inférieurs de celui de zinc [84].

La taille de grain (D) de ZnO co-dopé Al-Sn le long de la direction (002) est calculée par la formule de Scherrer [88] :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III.1)$$

Tel que :

k est une constante ($k = 0.9$), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur du pic et θ est l'angle de diffraction liée au pic (002).

Les valeurs de β ont été calculées par le logiciel HighScore couple avec le diffractomètre Xpert powder.

Dans le tableau III.1, la couche mince de ZnO co-dopé Al 2 at.%, Sn 1 at.% dispose de la plus petite taille de grain (27.09 nm). D'ailleurs, le nombre de ces grains cristallins est infiniment faible selon l'intensité de la diffraction enregistrée.

La plus grande taille de grain (46.45 nm) est observée pour la couche mince de ZnO co-dopé Al 2 at.%, Sn 2 at.%. Le maintien de la concentration d'Al à 2 at.% et l'incorporation de Sn avec 3 et 5 at.% conduit à la diminution de la taille de grain à 38.09 et 29.62 nm respectivement accompagnée d'une amélioration de l'intensité de diffraction ce qui implique une augmentation au nombre des grains.

Echantillons	2θ (°)	(hkl)	β (°)	D (nm)
Al 2 at. %, Sn 1 at. %	34.524	(002)	0.3070	27.09
Al 2 at. %, Sn 2 at. %	34.547	(002)	0.1791	46.45
Al 2 at. %, Sn 3 at. %	34.524	(002)	0.2184	38.09
Al 2 at. %, Sn 5 at. %	34.538	(002)	0.2808	29.62

Tableau III.1 : Angle de diffraction (2θ), la largeur à mi-hauteur (β) et la taille de grain (D) le long du plan (002) des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

La substitution des dopants dans les sites de zinc entraîne à un changement au paramètre du réseau.

La distance interplanaire ($d_{(hkl)}$) est calculée en utilisant la loi de Bragg [89] :

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

Avec n est l'ordre de la diffraction du plan (hkl).

La formule ci-dessous permet de calculer le paramètre du réseau (c) [90] :

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

Selon cette formule, la distance interplanaire est égale à $c/2$ pour le plan (002).

Le calcul de la déformation (ε) le long d'axe-c s'articule sur a formule suivante [91] :

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (III. 4)$$

Avec $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ (JCPDS-Card No-36-1451).

La contrainte dans une structure hexagonale wurtzite est calculée par la formule suivante [88] :

$$\sigma_{film} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{C_{13}} \varepsilon \quad (III. 5)$$

Avec : $C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$ et $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$ sont les modules d'élasticité de ZnO [92].

Dans le tableau III.2, les valeurs du paramètre du réseau des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn sont inférieures à la valeur standard de la structure hexagonale wurtzite de ZnO ($c_0 = 5.205 \text{ \AA}$). Ce résultat est attendu parce que les rayons ioniques des dopants Al^{3+} et Sn^{4+} sont inférieurs au rayon ionique de Zn^{2+} [93.94]. De ce fait, un état de la contrainte caractérise les grains de ZnO co-dopé Al-Sn [88.95].

Echantillons	$d_{(002)}$ (Å)	c (Å)	Déformation (10^{-3})	Contrainte (GPa)
Al 2 at. %, Sn 1 at. %	2.596	5.192	-2.497	1.133
Al 2 at., Sn 2 at. %	2.594	5.188	-3.383	1.534
Al 2 at. %, Sn 3 at. %	2.596	5.192	-2.497	1.133
Al 2 at. %, Sn 5 at. %	2.595	5.190	-2.882	1.307

Tableau III.2 : Paramètre du réseau, la distance interplanaire, la déformation et la contrainte des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

ZnO co-dopé avec la concentration Al 2 at.%, Sn 1 at.% possède la moindre contrainte en raison de la faible substitution de dopants dans les sites de zinc où il y a un petit nombre de petits grains cristallins dans une structure presque amorphe. La contrainte la plus élevée s'apparait pour la concentration Al 2 at.%, Sn 2 at.% à cause de la forte substitution des dopants dans les sites de zinc.

Le co-dopage avec la concentration Al 2 at.%, Sn 3 at.% réduit la contrainte de sorte que sa valeur devient égale à celle obtenue pour la concentration Al 2 at.%, Sn 1 at.%. Ce résultat revient à la diminution des dopants substitutionnels et la quantité des dopants agglomérés dans les joints des grains est relativement insuffisante pour créer une forte contrainte. ZnO co-dopé avec la concentration Al 2 at.%, Sn 5 at.% manifeste une augmentation de la contrainte due à la quantité élevée des dopants agglomérés dans les joints des grains.

III.2.1.2. Propriétés optiques

III.2.1.2.1. UV-visible

Les mesures de la transmittance des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn ont été réalisées par le spectromètre UV-visible à double faisceau SHIMADZU UV-3101PC (Fig. III.5).

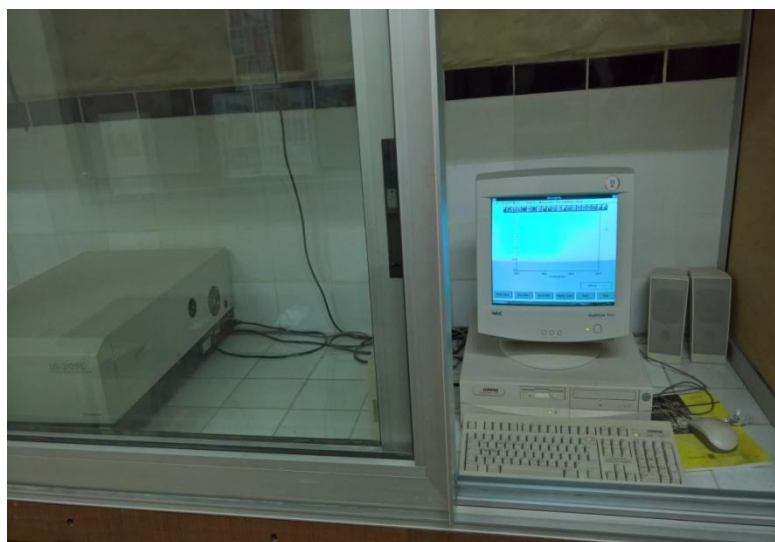
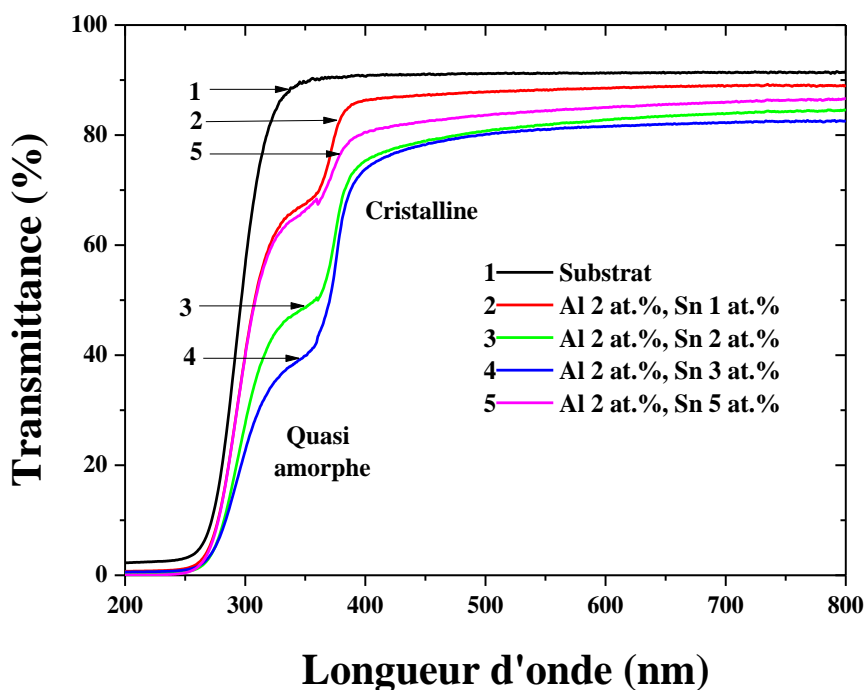


Figure III.5 : Spectromètre UV-visible à double faisceau SHIMADZU UV-3101PC.

La transmittance des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn est plus de 80 % dans la région visible en offrant une application en tant que des fenêtres transparentes. De plus, ZnO co-dopé avec la concentration Al 2 at.%, Sn 1 at.% expose une transmittance supplémentaire de 60 % dans la région ultraviolette proche (300-400 nm) ce qui le rend promoteur pour la fabrication des diodes à émission de la lumière ultraviolette (UV-LED). Chacune de ces couches minces se compose de deux phases de ZnO co-dopé Al-Sn dont leur croissance a été simultanée ; la phase cristalline désigne la transition principale et la phase ayant des grains extrêmement fins (phase quasi amorphe) désigne la transition secondaire (Fig. III.6).

Bien que la transmittance avec deux phases (deux gaps) soit déjà observée pour des couches minces amorphes de ZnO dopé Al [96] et pour le revêtement du verre par ZnO [97], la phase amorphe est souvent minoritaire si bien qu'elle est négligeable. Dans notre cas, la phase quasi amorphe (la queue) occupe une portion importante dans la structure entière.



- **Gap optique**

Le gap optique est estimé en utilisant l'équation de Tauc suivante [98.99] :

$$Ah\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (III.6)$$

Avec A , $h\nu$, C et E_g sont l'absorbance, l'énergie du photon, la constante de la proportionnalité et le gap optique respectivement.

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet d'estimer la valeur du gap optique [100].

Les valeurs du gap optique des phases cristallines de ZnO co-dopé Al-Sn sont égales à 3.23, 3.18, 3.18 et 3.15 eV lorsqu'Al est maintenu à 2 at.% et Sn est introduit avec 1, 2, 3 et 5 at.% respectivement (Fig. III.7 et Fig. III.8). Cette diminution du gap est expliquée par l'apparition des états localisés dans la bande interdite proche de la bande de conduction, originaires des défauts intrinsèques et extrinsèques (dopants) [101.102].

Les valeurs du gap optique des phases ayant des grains extrêmement fins (phases quasi amorphes) de ZnO co-dopé Al-Sn sont égales à 3.95, 3.68, 3.66 et 3.94 eV quand Al est fixé à 2 at.% et Sn est incorporé avec 1, 2, 3 et 5 at.% respectivement (Fig. III.7). Cette augmentation du gap des phases quasi amorphes par rapport au gap des phases cristallines est due à l'effet de Moss-Burstein [103]. Ainsi, il est suggéré que l'amorphisation produite par les concentrations Al 2 at.%, Sn 1 at.% et Al 2 at.%, Sn 5 at.% diffère clairement à l'amorphisation produite par les concentrations Al 2 at.%, Sn 2 at.% et Al 2 at.%, Sn 3 at.%.

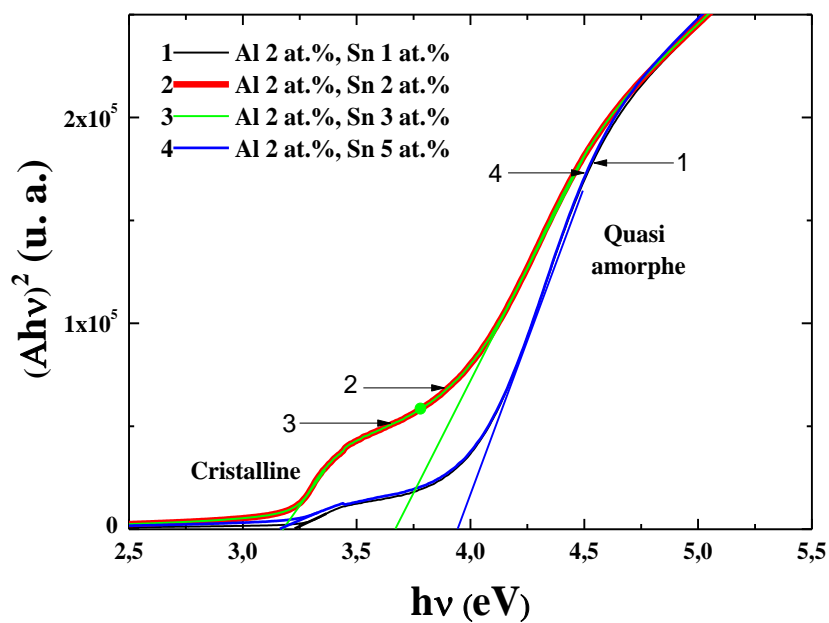


Figure III.7 : Gap optique des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

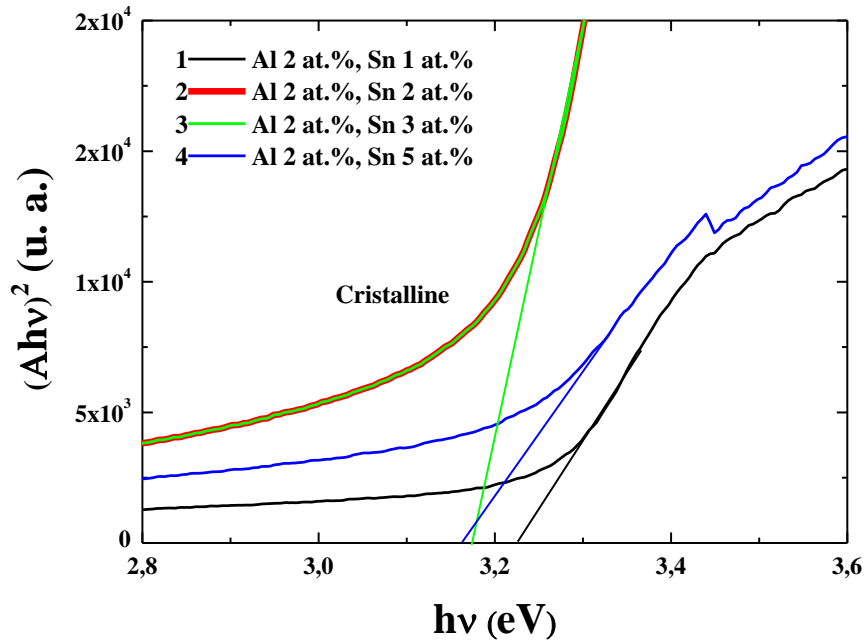


Figure III.8 : Agrandissement illustrant le gap optique de la phase cristalline des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

- **Energie d'Urbach**

L'énergie d'Urbach (E_U) est définie comme la largeur de la queue des états électroniques localisés dans la bande interdite. Elle permet d'estimer le désordre électronique en utilisant la formule suivante [98]

$$A = A_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (III.7)$$

Avec A_0 est une constante.

L'énergie d'Urbach est l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln(A)$ en fonction de $h\nu$.

La notion d'énergie d'Urbach est applicable aux matériaux cristallins et aussi aux matériaux amorphes. Il est rapporté dans la littérature que l'énergie d'Urbach est calculée pour estimer la largeur des états électroniques de défauts aux plusieurs matériaux amorphes comme le silicium hydrogéné amorphe a-Si:H [104], le carbure de silicium hydrogéné amorphe a-SiC:H [105], le nitrure de silicium hydrogéné amorphe a-SiN_x:H [101] et ZnO amorphe co-dopé indium gallium a-IGZO [106]. Dans notre étude, le désordre dans les deux phases cristalline et amorphe de ZnO co-dopé Al-Sn a été investigué en servant de la règle d'énergie d'Urbach.

L'énergie d'Urbach des phases cristallines de ZnO codopé Al-Sn est égale à 250, 298, 336 et 466 meV lorsqu'Al est maintenu à 2 at.% et Sn est introduit avec 1, 2, 3 et 5 at.% respectivement. Le désordre dans les phases cristallines augmente avec l'augmentation de la concentration d'étain (Fig. III.9).

L'énergie d'Urbach des phases ayant des grains extrêmement fins (phases quasi amorphes) de ZnO co-dopé Al-Sn est égale à 632, 1056, 1418 et 651 meV quand Al est fixé à 2 at.% et Sn est incorporé avec 1, 2, 3 et 5 at.% respectivement (Fig. III.9). L'allure d'amorphisation dépend de l'interaction entre la phase quasi amorphe, le substrat amorphe et la phase cristalline.

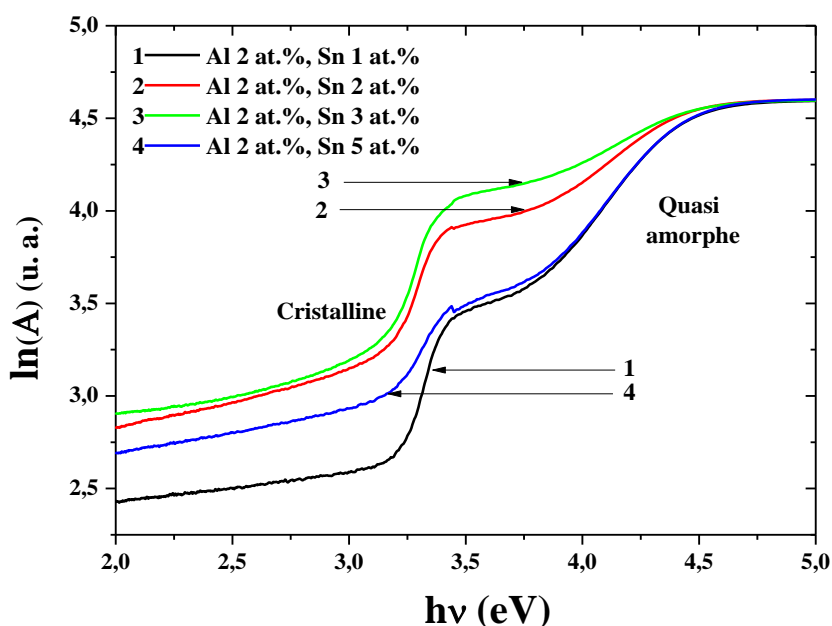


Figure III.9 : Energie d'Urbach des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

III.2.1.2.2. Photoluminescence

Les échantillons sont irradiés par un faisceau monochromatique ayant une longueur d'onde égale à 290 nm.

Selon la figure III.10, l'émission de la recombinaison excitonique correspondant au gap de la phase quasi amorphe localisée autour 364 nm est constatée uniquement pour les concentrations Al 2 at.%, Sn 1 at.% et Al 2 at.%, Sn 5 at.% où le taux de la phase quasi amorphe est relativement élevé. Par conséquent, la phase quasiment amorphe donne une émission ultraviolette. L'émission de la recombinaison excitonique correspondant au gap de la phase cristalline est située autour 396 nm. L'intensité de cette émission violette pour les concentrations Al 2 at.%, Sn 2 at.% et Al 2 at.%, Sn 3 at.% est supérieure à celle pour les concentrations Al 2 at.%, Sn 1 at.% et Al 2 at.%, Sn 5 at.%. L'émission bleue observée autour 468 nm est due à la transition de Zn_i^+ à V_{Zn} , son intensité est presque identique pour toutes les concentrations. Deux émissions vertes sont observées ; l'émission verte observée autour 511 nm est attribuée à la transition de BC à V_0^+ tandis que l'émission verte observée autour 552 nm est attribuée soit à la transition de Zn_i (superficiel) à V_0^+ soit à la transition de BC à O_i .

L'intensité de la première émission verte demeure proche pour toutes les concentrations sauf pour la concentration Al 2 at.%, Sn 2 at.% où il y a une légère diminution. L'intensité de la deuxième émission verte reste presque inchangée. L'émission orange observée autour 601 nm est due à la transition de Zn_i (superficiel) à O_i . Cette forte émission orange n'est pas affectée par la variation de la concentration du co-dopage [107.108]. A l'encontre des phases cristallines, nous signalons l'absence des émissions correspondant aux éventuels états localisés dans la bande interdite des phases quasi amorphes.

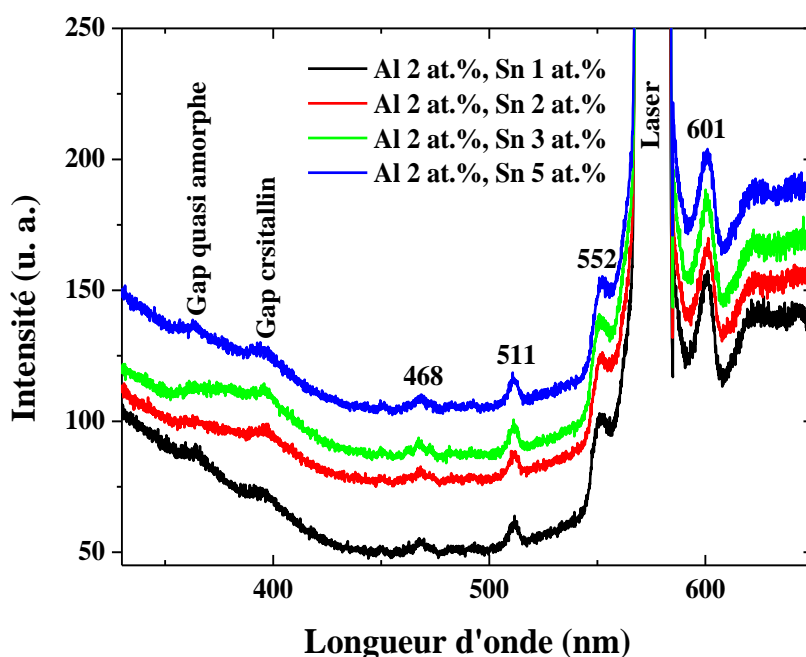


Figure III.10: Spectres de la photoluminescence des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

III.2.1.3. Epaisseur et propriétés électriques

Les mesures de l'épaisseur et de la résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn ont été effectuées par le profilomètre Dektak 150 (Fig. III.11) et l'appareil de quatre pointes JANDEL (Fig. III.12) respectivement.



Figure III.11 : Profilomètre Dektak 150.



Figure III.12 : Appareil de quatre pointes JANDEL.

La résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn manifeste des valeurs à l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ où l'épaisseur est égale à 200 nm. Les valeurs de la résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn sont représentées dans la figure III.13.

La substitution des dopants dans les sites de zinc augmente la concentration des porteurs libres de charge ; un ion de Sn^{4+} fournit quatre électrons dont deux électrons sont libres, tandis qu'un ion d' Al^{3+} fournit trois électrons dont un électron est libre. Par ailleurs, le co-dopage Al-Sn produit davantage des vacances d'oxygène et de zinc interstitiel qui se comportent comme des donneurs [91.109]. La résistivité est inversement proportionnelle avec la concentration des porteurs de charge (n) et la mobilité (μ) [110].

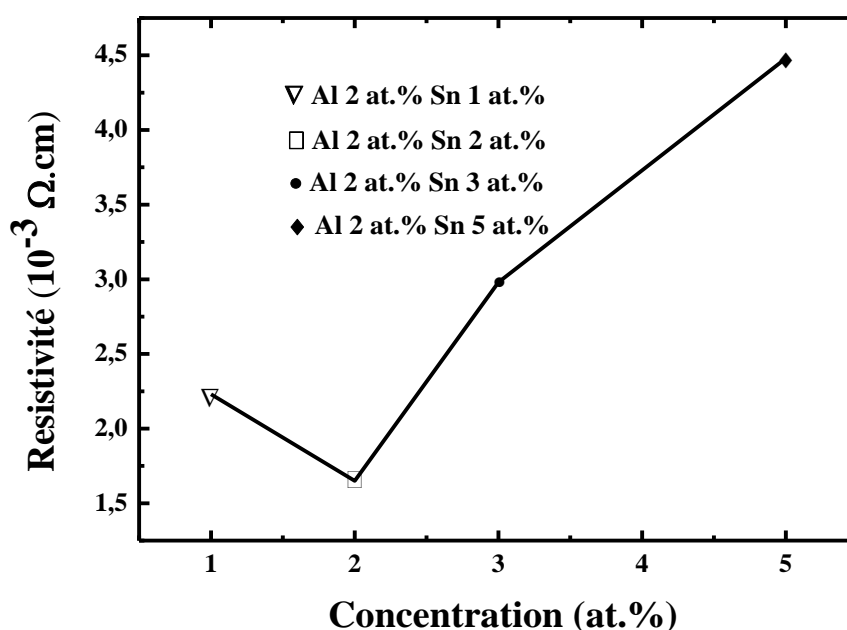


Figure III.13 : Variation de la résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn.

Pour la concentration Al 2 at.%, Sn 1 at.% où la phase quasiment amorphe est la dominante, la résistivité est égale à $2,23 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ce qui rend cette couche mince prometteuse pour la technologie des transistors TFT. Une basse résistivité est aussi observée pour les couches minces de a-IGZO amorphe [110].

La couche mince de ZnO co-dopé Al 2 at.%, Sn 2 at.% possède la plus basse valeur de la résistivité qui est égale à $1,65 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Ceci est attribué, d'un part, à l'augmentation de la concentration d'étain.

D'autre part, l'augmentation de la taille des grains de phases cristallines réduit le nombre des joints de grains agissant comme une barrière au transport des électrons. Par conséquent, la mobilité des électrons augmente [83.106].

Les valeurs de la résistivité augmentent à $2.98 \cdot 10^{-3}$ et $4.48 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le co-dopage des couches minces de ZnO avec les concentrations Al 2 at.%, Sn 3 at.% et Al 2 at.%, Sn 5 at.% respectivement. Cela est attribué à la diminution de la mobilité des électrons libres. Cette mobilité diminue, d'un part, due à la concentration élevée du co-dopage qui produit une augmentation des impuretés ionisées agissant comme des centres de collision [82.111.112]. D'autre part, elle diminue due à l'augmentation du nombre des joints de grains parce que la taille des grains réduit comme il est confirmé par les spectres DRX [81.106.110.112].

III.2.2. Couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al

La concentration de Sn est fixée à 2 at.% et la concentration d'Al est variée de 1, 2, 3,4 et 5 at.%.

III.2.2.1. Propriétés Structurales

Les propriétés structurales des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al ont été caractérisées par le diffractomètre "Xpert powder diffractometer" en utilisant les rayons X de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) (Fig. III.3).

L'analyse par DRX montre que les couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al se composent des grains trop fins si bien que ces couches minces peuvent être considérées amorphes (Fig. III.14). L'influence du substrat amorphe et la différence importante entre le rayon d'ion Al^{3+} (0.54 \AA) et le rayon d'ion Zn^{2+} (0.74 \AA) contribuent largement à l'amorphisation de ces couches minces [113].

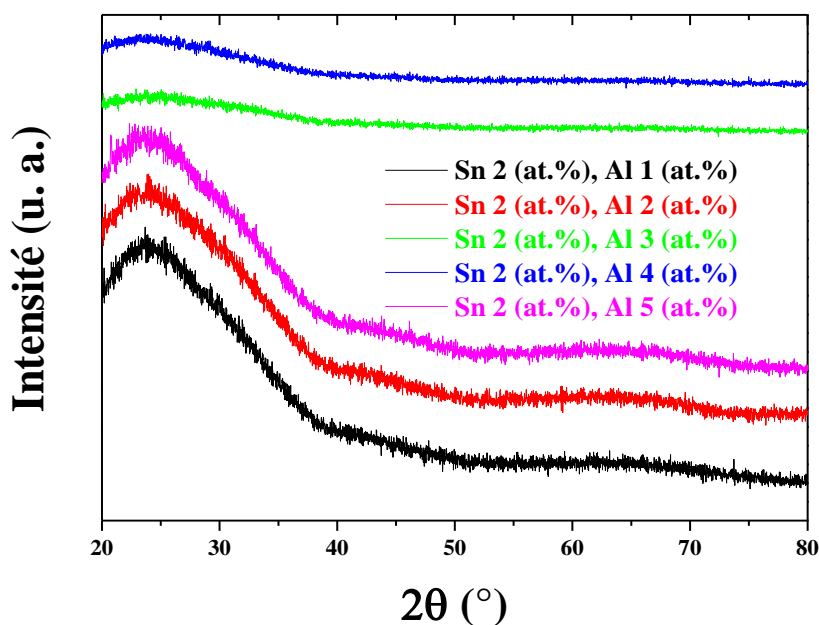


Figure III.14 : Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

III.2.2.2. Propriétés optiques

III.2.2.2.1. UV-visible

Les mesures de la transmittance des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al ont été réalisées par le spectromètre UV-visible à double faisceau SHIMADZU UV-3101PC (Fig. III.5).

Les couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al (considérées amorphes) révèlent une haute transmittance entre 85 et 89 % dans la région visible. Ainsi, la haute transmittance dans la région ultraviolette proche est atteinte avec succès ce qui promeut la fabrication des diodes UV-LED.

Selon les spectres de la transmittance, les couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al possèdent deux phases différentes exempt pour la concentration Sn 2 at.%, Al 3 at.% où il y a une seule phase (Fig. III.15) ; la phase dominante a une tendance de simuler l'amorphisation du substrat tandis que la phase minoritaire a une tendance de prendre sa propre amorphisation.

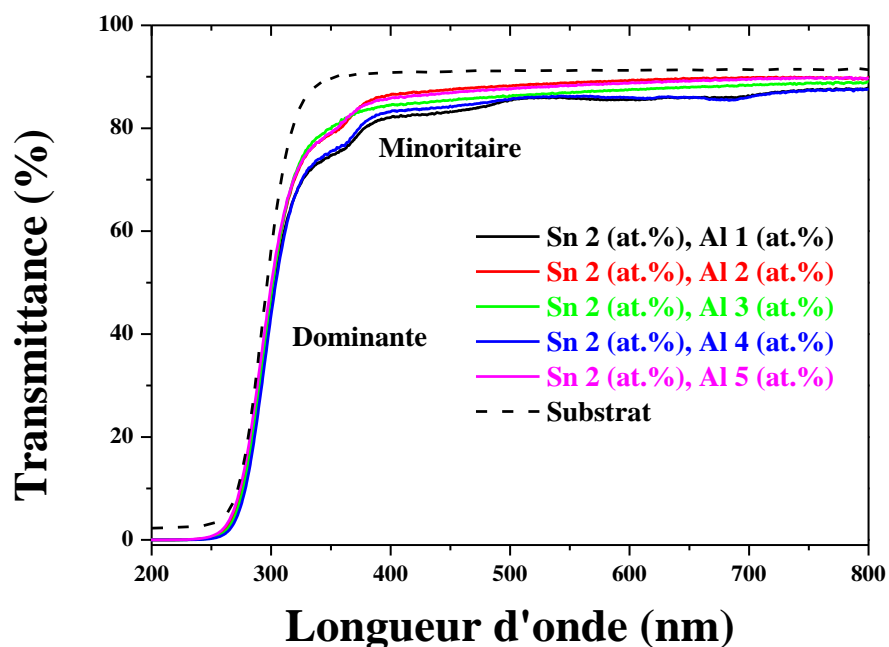


Figure III.15 : Spectres de la transmittance des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

- **Gap optique**

Le gap optique est estimé en utilisant l'équation de Tauc (*Eq. III. 6*).

Les couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al ayant deux phases différentes se caractérisent par l'existence de deux gaps optiques.

Le gap optique de la phase minoritaire augmente de 3.05 à 3.16 eV lorsque Sn est fixé à 2 at.% et Al est introduit avec 1 et 2 at.% respectivement en raison d'effet de Moss-Burstein [103]. Le co-dopage avec la concentration Sn 2 at.%, Al 4 at.% rend ce gap égal à 3.08 eV. Cette diminution est attribuée à l'existence des états de défauts localisés dans la bande interdite [101.102]. Le gap optique de la phase minoritaire de ZnO co-dopé avec la concentration Sn 2 at.%, Al 5 at.% est égal à 3.13 eV en révélant une nouvelle augmentation (*Fig. III.16* et *Fig. III.17*).

Un ultralarge gap distingue les phases dominantes des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé Sn-Al. Les valeurs du gap sont 4.00, 4.03, 4.01, 4.00 et 4.02 eV lorsque l'étain est incorporé avec un taux constant de 2 at.% et l'aluminium varie de 1 à 5 at.% respectivement (*Fig. III.16*).

Bien que la concentration d'aluminium augmente, les valeurs du gap demeurent proches. L'ultra-élargissement au gap de ces films minces considérés amorphes est dû à l'influence du substrat du verre amorphe ayant un ultralarge gap. Il s'agit que ces films minces ont simulé l'amorphisation et l'ultralarge gap du substrat amorphe.

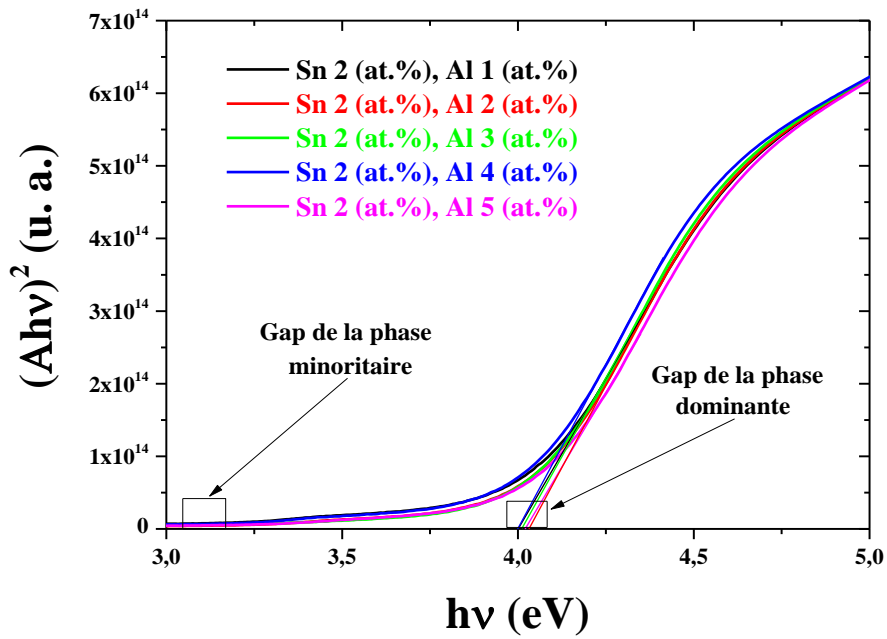


Figure III.16 : Gap optique des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

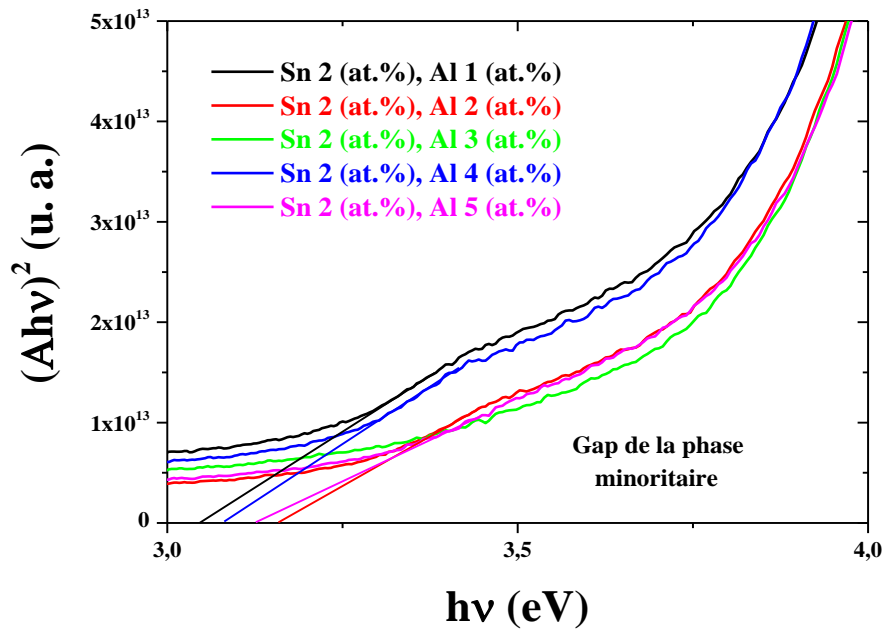


Figure III.17 : Agrandissement illustrant le gap optique de la phase minoritaire des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

- **Energie d'Urbach**

L'énergie d'Urbach (E_U) est estimée en utilisant la formule (III.7).

La phase minoritaire de couche mince de ZnO co-dopé avec la concentration Sn 2 at.%, Al 1 at.% possède le plus grand désordre où l'énergie d'Urbach est égale à 693.50 meV. Le désordre dans la phase minoritaire diminue pour la concentration Sn 2 at.%, Al 2 at.% qui produit une énergie d'Urbach égale à 621.66 meV. L'augmentation de la concentration du co-dopage à Sn 2 at.%, Al 4 at.% augmente à nouveau l'énergie d'Urbach à 673.76 meV. Cette énergie rediminue et devient égale à 629.10 meV pour la concentration Sn 2 at.%, Al 5 at.%. (Fig. III.18).

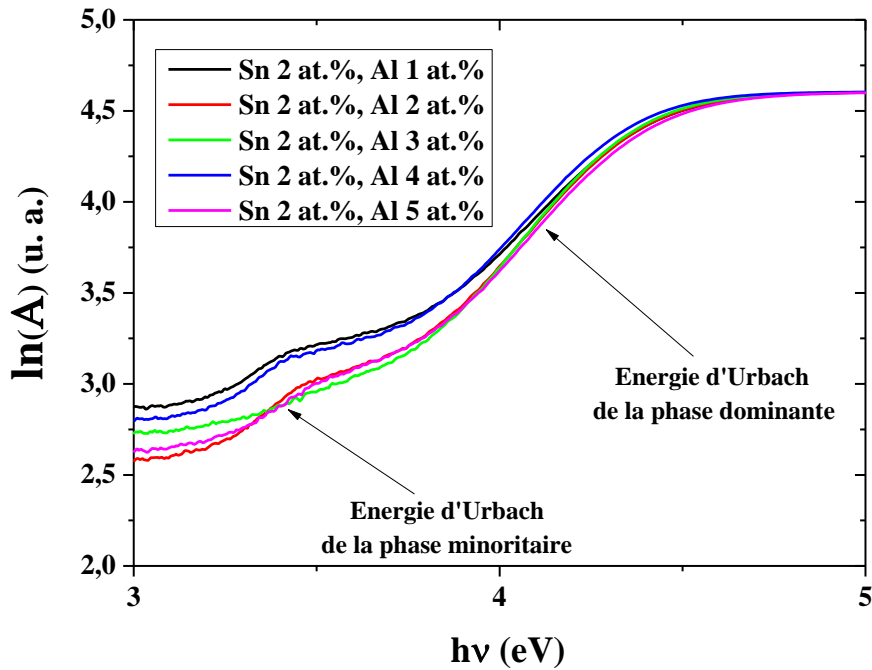


Figure III.18 : Energie d'Urbach des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

La phase dominante dispose d'une énergie d'Urbach égale à 490.56, 437.36 et 421.58 meV pour les concentrations ayant Sn est fixé à 2 at.% et Al est introduit avec 1, 2 et 3 at.% respectivement. Ce résultat indique une diminution au désordre. Le co-dopage avec la concentration Sn 2 at.%, Al 4 at.% augmente le désordre dans la phase dominante dont l'énergie d'Urbach est égale à 463.96 meV. Ce désordre réduit pour la concentration Sn 2 at.%, Al 5 at.% en prenant une valeur égale à 445.87 meV (Fig. III.18 et Fig. III.19).

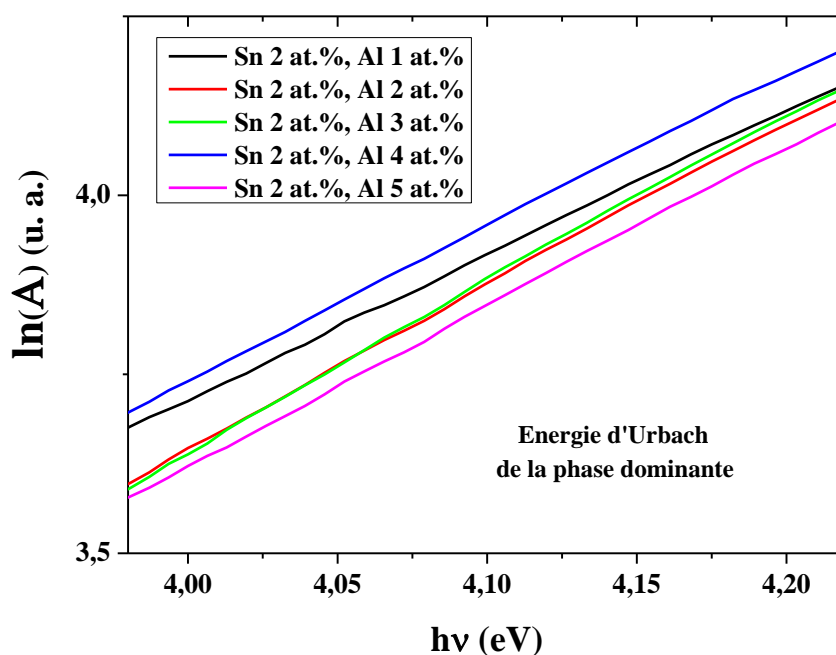


Figure III.19 : Agrandissement illustrant l'énergie d'Urbach de la phase dominante des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

III.2.2.3. Epaisseur et propriétés électriques

Les mesures de l'épaisseur et de la résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al ont été effectuées par le profilmètre Dektak 150 (Fig. III.11) et l'appareil de quatre pointes JANDEL (Fig. III.12) respectivement.

La résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al est dans l'ordre de 10^{-2} Ω .cm où l'épaisseur est égale à 200 nm. Les valeurs de la résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al sont représentées dans le tableau III.3. La résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du co-dopage en raison de l'augmentation de la concentration des porteurs de charge libres.

Echantillons	Résistivité (Ω . cm)
Sn 2 at. %, Al 1 at. %	$2.90 \cdot 10^{-2}$
Sn 2 at. %, Al 2 at. %	$2.13 \cdot 10^{-2}$
Sn 2 at. %, Al 3 at. %	$1.15 \cdot 10^{-2}$
Sn 2 at. %, Al 4 at. %	$8.96 \cdot 10^{-3}$
Sn 2 at. %, Al 5 at. %	$6.71 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.3 : Valeurs de la résistivité des couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail aborde l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin coating. Les couches minces préparées sont réparties en deux gammes ; la première gamme comprend les couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn auxquelles la concentration d'aluminium est maintenue à 2 at.% et la concentration d'étain est prise à 1, 2, 3 et 5 at.% ; la deuxième gamme comprend les couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al auxquelles la concentration d'étain est fixée à 2 at.% et la concentration d'aluminium varie de 1, 2, 3, 4 et 5 at.%. La caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain est réalisée par différentes techniques comme : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie UV-visible, la photoluminescence, la profilométrie et la méthode quatre pointes.

Quant à la première gamme, les couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite et manifestent une croissance préférée le long de l'orientation (002). L'analyse par la spectrophotométrie UV-visible montre la haute transparence de ces couches minces à la lumière visible. D'après les spectres de la transmittance, chaque couche mince se compose d'une phase quasi amorphe et une phase cristalline ce qui conduit à l'apparition de deux gaps. Les phases quasi amorphes possèdent un gap entre 3.66 et 3.95 eV, tandis que les phases cristallines possèdent un gap entre 3.15 et 3.23 eV. La couche mince de ZnO co-dopée avec la concentration Al 2 at.%, Sn 1 at.% se caractérise par une domination de la phase quasi amorphe et une transmittance relativement élevée dans la région ultraviolette (60 %). Le désordre dans les phases quasi amorphes est plus élevé que le désordre dans les phases cristallines. Les spectres de la photoluminescence indiquent l'existence d'une émission ultraviolette signalée uniquement aux deux concentrations Al 2 at.%, Sn 1 at.% et Al 2 at.%, Sn 5 at.%, une émission violette avec différentes intensités, une émission bleue avec des intensités très proches, une première émission verte avec des intensités restant constantes exempt pour la concentration Al 2 at.%, Sn 2 at.%, une deuxième émission verte avec des intensités largement inchangées et une forte émission orange dont son intensité demeure quasiment identique pour toutes les concentrations. L'épaisseur des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn est égale à 200 nm et la valeur de la résistivité électrique est dans l'ordre de 10^{-2} et 10^{-3} Ω .cm.

Conclusion générale

Pour la deuxième gamme, les couches minces de ZnO co-dopé Sn-Al sont considérées amorphes et révèlent une excellente transmittance dans les régions visible et ultraviolette. Les spectres de la transmittance indiquent la possibilité d'avoir deux phases différentes dans la même couche mince ; La phase largement dominante possède une amorphisation similaire à celle du substrat du verre et la phase minoritaire possède une propre amorphisation. Le gap des phases minoritaires est donné entre 3.05 et 3.16 eV. Un ultralarge gap distinguant les phases dominantes est constaté entre 4.00 et 4.03 eV. Le désordre dans les phases minoritaires est plus élevé que le désordre dans les phases dominantes. La valeur de la résistivité électrique des couches minces de ZnO co-dopé Al-Sn possédant une épaisseur qui est égale à 200 nm est dans l'ordre de 10^{-2} et 10^{-3} Ω .cm.

L'amorphisation des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain améliore la transmittance notamment dans la région ultraviolette et donne un ultralarge gap. Cela rend ces couches minces prometteuses à la fabrication des cellules solaires, diodes LED, diodes UV-LED et photodétecteurs UV. Ainsi, ZnO co-dopé Sn-Al amorphe est un bon concourant de fameux ZnO co-dopé In-Ga amorphe (a-IGZO) pour fabriquer les transistors TFT utilisés dans les écrans d'affichage modernes. Cependant, Les recherches doivent se poursuivre afin d'améliorer davantage les propriétés électriques de ZnO co-dopé Sn-Al amorphe.

Références

Références

- [1] C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications, First Edition, Elsevier, Hong Kong, (2006).
- [2] C. Y. Chang, F. Kai, GaAs High-Speed Devices Physics Technology and Applications, Wiley, USA, (1994).
- [3] M. Razeghi, The MOCVD Challenge a Survey GaInAsP-GaAs for Photonic and Electronic Device Applications, Volume 2, IOP Publishing, UK, (1995).
- [4] P. Mele, T. Endo, S. Arisawa, C. Li, T. Tsuchiya, Oxide Thin Films Multilayers and Nanocomposites, Springer, Switzerland, (2015).
- [5] X. W. Sun, Y. Yang, ZnO Nanostructures and Their Applications, CRC Press, USA, (2012).
- [6] S. Somiya, Handbook of Advanced Ceramics Materials Applications Processing and Properties, Second Edition, Elsevier, USA, (2013).
- [7] S. Kugler, K. Shimakawa, Amorphous Semiconductors, Cambridge, UK, (2005).
- [8] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, Zinc Oxide from Fundamental Properties towards Novel Applications, Springer, Germany, (2010).
- [9] T. Steiner, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, Artech House, USA, (2004).
- [10] J. I. Owen, Growth Etching and Stability of Sputtered ZnO: Al for Thin Film Silicon Solar Cells, Jülich, Germany, (2011).
- [11] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide Fundamentals Materials and Device Technology, Wiley, Germany, (2009).
- [12] M. Henini, Molecular Beam Epitaxy from Research to Mass Production, Elsevier, USA, (2013).
- [13] C. B. Carter, M. G. Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Springer, USA, (2013).

- [14] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications*, Springer, Germany, (2008).
- [15] M. S. R. Rao, T. Okada, *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*, Springer, India, (2014).
- [16] Y. L. Wang, *Piezoelectric ZnO Nanostructure for Energy Harvesting, Volume 1*, ISTE, UK, (2015).
- [17] Y. Zhang, *ZnO Nanostructures Fabrication and Applications*, Royal Society of Chemistry, UK, (2017).
- [18] S. B. K. Moorthy, *Thin Film Structures in Energy Applications*, Springer, Switzerland, (2015).
- [19] F. Lai, J. Yang, W. Liao, S. Kuo, *Enhanced Omnidirectional and Weatherability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells with ZnO Functional Nanorod Arrays*, *Sci. Rep.* (2017) 1–9.
- [20] S. R. Kodigala, *Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials Growth and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ Thin Films and Their Solar Cells*, Elsevier, USA, (2014).
- [21] J. Lu, Z. Shi, Y. Wang, Y. Lin, Q. Zhu, Z. Tian, J. Dai, S. Wang, C. Xu, *Plasmon-Enhanced Electrically Light-Emitting from ZnO Nanorod Arrays / p-GaN Heterostructure Devices*, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–7.
- [22] V. K. Khanna, *Nanosensors Physical Chemical and Biological*, CRC Press, USA, (2012).
- [23] T. H. Meen, S. D. Prior, A. D. K. T. Lam, *Innovation Communication and Engineering*, CRC Press, USA, (2014).
- [24] D. K. Aswal, S. K. Gupta, *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*, Nova, USA, (2007).
- [25] Y. L. Lin, C. M. Kyung, H. Yasuura, Y. Liu, *Smart Sensors and Systems*, Springer, Switzerland, (2015).

- [26] N. M. Vuong, N. D. Chinh, B. T. Huy, Y. Lee, CuO-Decorated ZnO Hierarchical Nanostructures as Efficient and Established Sensing Materials for H₂S Gas Sensors, *Nat. Publ. Gr.* (2016).
- [27] Z. Yin, X. Wang, F. Sun, X. Tong, C. Zhu, Q. Lv, D. Ye, S. Wang, W. Luo, Y. Huang, Aligned Hierarchical Ag / ZnO Nano-Heterostructure Arrays via Electrohydrodynamic Nanowire Template for Enhanced Gas-Sensing properties, *Sci. Rep.* (2017) 1–10.
- [28] S. Rackauskas, N. Barbero, ZnO Nanowire Application in Chemoresistive Sensing : A Review, *Nanomaterials*, (2017) 1–13.
- [29] M. Kumar, V. S. Bhati, S. Ranwa, J. Singh, Pd / ZnO Nanorods Based Sensor for Highly Selective Detection of Extremely Low Concentration Hydrogen, *Sci. Rep.* (2017) 1–9.
- [30] S. Hong, S. P. Park, Y. Kim, B. H. Kang, J.W. Na, H. J. Kim, Low-Temperature Fabrication of an HfO₂ Passivation Layer for Amorphous Indium – Gallium – Zinc Oxide Thin Film Transistors Using a Solution Process, *Sci. Rep.* (2017) 1–9.
- [31] S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxides Catalysis, Volume 1*, Wiley, Germany, (2009).
- [32] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles inorganic solvents Synthesis Formation Assembly and Application*, Springer, Germany, (2009).
- [33] D. Levy, M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook Synthesis and Processing, Volume 1*, Wiley, Germany, (2015).
- [34] T. F. Tadros, *Handbook of Colloid and Interface Science Basic Principles of Dispersions, Volume 2*, De Gruyter, Germany, (2018).
- [35] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing*, CRC Press, USA, (2007).
- [36] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, K. Putyera, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, USA, (2004).
- [37] J. A. Aegerter, *Sol-Gel Technology for Glass Producers and Users, First Edition*, Kluwer, Germany, (2004).

- [38] R. Faller, T. Jue, M. L. Longo, S. H. Risbud, Handbook of Modern Biophysics Biomembrane Frontiers Nanostructure Models and the Design of Life, Humana Press, USA, (2009).
- [39] K. H. Stern, Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, First Edition, Chapman and Hall, UK, (1996).
- [40] D. L. Andrews, G. D. Scholes, G. P. Wiederrecht, Comprehensive Nanoscience and Technology, First Edition, Elsevier, USA, (2011).
- [41] K. Puttlitz, P. A. Totta, Area Array Interconnection Handbook, Kluwer, USA, (2001).
- [42] S. Zhang, Handbook of Nanostructured Thin films and Coatings Functional Properties, CRC Press, USA, (2010).
- [43] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, CRC Press, USA, (2001).
- [44] G. Cao, Y. Wang, Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications, Second Edition, Volume 2, World Scientific, USA, (2011).
- [45] H. Kanematsu, D. M. Barry, Corrosion Control and Surface Finishing Environmentally Friendly Approaches, Springer, Japan, (2016).
- [46] A. Bohre, K. Awasthi, Immobilization of Radioactive Waste in Ceramic Based Hosts, Germany, (2014).
- [47] C. Suryanarayana, Experimental Techniques in Materials and Mechanics, CRC Press, USA, (2011).
- [48] B. Rupp, Biomolecular Crystallography Principles, Practice and Application to Structural Biology, Garland Science, India, (2010).
- [49] S. Suryanarayana, M. G. Norton, X-Ray Diffraction a Practical Approach, Springer, USA, (1998).
- [50] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, Powder Diffraction Theory and Practice, RSC Publishing, UK, (2008).

- [51] R. Guinebretière, X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, ISTE, UK, (2007).
- [52] Y. Waseda, E. Matsubara, k. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallograpy Introduction, Examples and Solved Problems, Springer, Germany, (2011).
- [53] R. J. Schaetzi, M. L. Thompson, Soils Genesis and Geomorphology, Second Edition, Cambridge, USA, (2015).
- [54] L. D. S. Yadav, Organic Spectroscopy, Springer, Netherlands, (2005).
- [55] S. S. Alias, A. A. Mohamed, Synthesis of Zinc Oxide by Sol-Gel Method for Photoelectrochemical Cells, Springer, Singapore, (2014).
- [56] R. W. Buckley, Progress in Solid State Chemistry Research, Nova, USA, (2007).
- [57] A. K. Shukla, Analytical Characterization Methods for Crude Oil and Related Products, Wiley, India, (2018).
- [58] A. Tibrewala, Piezoresistive Effect in Diamond-like Carbon Films, Cuvillier, Germany, (2006).
- [59] S. Raoux, Phase Change Materials Science and Applications, Springer, USA, (2009).
- [60] H. H. Perkampus, UV-VIS Spectroscopy and its Applications, Springer, Germany, (1992).
- [61] O. G. Palanna, Engineering Chemistry, McGraw-Hill Offices, India, (2009).
- [62] J. Kenkel, Analytical Chemistry for Technicians, Fourth Edition, CRC Press, USA, (2014).
- [63] J. Cazes, Ewing's Analytical Instrumentation Hand Book, Third Edition, CRC Press, USA, (2004).
- [64] W. W. Parson, Modern Optical Spectroscopy with Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry, Second Edition, Springer, Germany, (2015).
- [65] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition, Cengage learning, USA, (2016).

- [66] M. Che, J. C. Védrine, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts from Structure to Surface Reactivity, Volume 1, Wiley-VCH, Germany, (2012).
- [67] I. P. Herman, Optical Diagnostics for Thin Film Processing, Academic Press, USA, (1996).
- [68] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Lanczer, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Second Edition, Springer, Switzerland, (2015).
- [69] S. K. Kulkarni, Nanotechnology Principles and Practices, Third Edition, Springer, India, (2015).
- [70] C. S. S. R. Kumar, UV-vis and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer, Germany, (2013).
- [71] G. W. Stachowiak, A.W. Batchelor, G.B. Stachowiak, Experimental Methods in Tribology, Elsevier. B. V., Netherlands, (2004).
- [72] D. Malacara, Optical Shop Testing, Third Edition, Wiley, USA, (2007).
- [73] P. C. Sharma, a Text Book of Production Engineering, S. Chad & Company. LTD, India, (2009).
- [74] Y. Zaho, G. C. Wang, T. M. Lu, Characterization of Amorphous and crystalline Rough Surfaces: Principles and Applications, Academic Press, USA, (2001).
- [75] P. F. Kane, G. B. Larrabee, Characterization of Solid Surfaces, Plenum Press, USA, (1974).
- [76] M. Braunovic, V. V. Konchits, N. K. Myshkin, Electrical Contacts Fundamentals Applications and Technology, CRC Press, USA, (2006).
- [77] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, Third Edition, Wiley, USA, (2006).
- [78] A. G. Baca, C. I. H. Ashby, Fabrication of GaAs Devices, The Institution of Electrical Engineers, UK, (2005).
- [79] L. Callegaro, Electrical Independence Principles, Measurements, and Applications, CRC Press, USA, (2013).

- [80] B. G. Ycobi, *Semiconductor Materials an Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, USA, (2004).
- [81] K.J. Chen, F.Y. Hung, Y.T. Chen, S.J. Chang, Z.S. Hu, Surface Characteristics, Optical and Electrical Properties on Sol-gel Synthesized Sn-doped ZnO Thin Film, *Mater. Trans.* 51 (2010) 1340–1345.
- [82] M.I. Lee, M.C. Huang, D. Legrand, G. Lerondel, J.C. Lin, Structure and Characterization of Sn, Al Co-doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Sol-gel Dip-coating Process, *Thin Solid Films* 570 (2014) 516–526.
- [83] X. Tian, Z. Pan, H. Zhang, H. Fan, X. Zeng, C. Xiao, G. Hu, Z. Wei, Growth and Characterization of the Al-doped and Al-Sn Co-doped ZnO Nanostructures, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6497–6502.
- [84] S. H. Jeong, S. Kho, D. Jung, S.B. Lee, J.H. Boo, Deposition of Aluminum-doped Zinc Oxide Films by RF Magnetron Sputtering and Study of their Surface Characteristics, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 187–192.
- [85] F.Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, Structural, Optical and Electrical Properties of Sn-doped Zinc Oxide Transparent Films Interesting for Organic Solar Cells (OSCs), *Energy Procedia* 74 (2015) 539–546.
- [86] J.H. Lee, B.O. Park, Transparent Conducting ZnO:Al, In and Sn Thin Films Deposited by the Sol-gel Method, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94–99.
- [87] C. Manoharan, G. Pavithra, S. Dhanapandian, P. Dhamodaran, B. Shanthi, Properties of Spray Pyrolysed ZnO:Sn Thin Films and their Antibacterial Activity, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 141 (2015) 292–299.
- [88] Z. Pan, X. Tian, G. Hu, C. Xiao, Z. Wei, S. Wu, Z. Li, J. Deng, Investigation of Optical and Electronic Properties in Al-Sn Co-doped ZnO Thin Films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 587–592.
- [89] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Effects of Annealing on Properties of ZnO Thin Films Prepared by Electrochemical Deposition in Chloride Medium, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1895–1907.

- [90] O. F. Farhat, M. M. Halim, M. J. Abdullah, M.K.M. Ali, N. K. Allam, Morphological and Structural Characterization of Single-crystal ZnO Nanorod Arrays on Flexible and Non-flexible Substrates, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 720–725.
- [91] E. Senadim, H. Kavak, R. Esen, The Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 6391–6400.
- [92] T. B. Bateman, Elastic Moduli of Single-crystal Zinc Oxide, *J. Appl. Phys.* 33 (1962), 3309.
- [93] A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu, Site Location of Al-dopant in ZnO Lattice by Exploiting the Structural and Optical Characterization of ZnO: Al Thin Films, *Results Phys.* 6 (2016) 133–138.
- [94] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, J. Hojo, Distribution and Solubility Limit of Al in Al₂O₃ Doped ZnO Sintered Body, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115 (2007) 254–258.
- [95] O. Lupan, L. Chow, S. Shishiyanu, E. Monaico, T. Shishiyanu, V. Sontea, B. Roldan Cuenya, A. Naitabdi, S. Park, A. Schulte, Nanostructured Zinc Oxide Films Synthesized by Successive Chemical Solution Deposition for Gas Sensor Applications, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 63–69.
- [96] H. Chou, M. S. Yang, C. P. Wu, Y.C. Tsao, B. J. Chen, T. F. Liao, S. J. Sun, J. W. Chiou, Extended Wide Band Gap Amorphous Aluminium-doped Zinc Oxide Thin Films Grown at Liquid Nitrogen Temperature, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44 (2011), 205404.
- [97] S. K. Evstropiev, Y. A. Gatchin, K. S. Evstropyev, E. B. Romanova, Spectral Properties of ZnO and ZnO-Al₂O₃ Coatings Prepared by Polymer-salt Method, *Opt. Eng.* 55 (2016), 047108.
- [98] Y. Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, B. Gasmi, Effect of Deposition Rate on the Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* 126 (2015) 2481–2484.

- [99] K. Jang, H. Park, S. Jung, N. Van Duy, Y. Kim, J. Cho, H. Choi, T. Kwon, W. Lee, D. Gong, S. Park, J. Yi, D. Kim, H. Kim, Optical and Electrical Properties of 2wt.% Al₂O₃-doped ZnO Films and Characteristics of Al-doped ZnO Thin-film Transistors with Ultra-thin Gate Insulators, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2808–2811.
- [100] Y. Wang, W. Tang, J. Liu, L. Zhang, Stress-induced Anomalous Shift of Optical Band Gap in Ga-doped ZnO Thin Films: Experimental and First-principles Study, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015), 162101.
- [101] F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, I. Sieber, Thermally Induced Changes in the Optical Properties of SiN_x:H Films Deposited by the Electron Cyclotron Resonance Plasma Method, *J. Appl. Phys.* 86 (1999), 2055.
- [102] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step Synthesis of ZnO Nanosheets: a Blue-white Fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 470.
- [103] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633.
- [104] M. Stutzmann, The Defect Density in Amorphous Silicon, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* 60 (1989) 531–546.
- [105] T. Nguyen-Tran, V. Suendo, P. Roca i Cabarrocas, Optical Study of Disorder and Defects in Hydrogenated Amorphous silicon Carbon Alloys, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), 011903.
- [106] C.-S. Chuang, T.-C. Fung, B. G. Mullins, K. Nomura, T. Kamiya, H.-P.D. Shieh, H. Hosono, J. Kanicki, P-13: Photosensitivity of Amorphous IGZO TFTs for Active-matrix Fat-panel Displays, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 39 (2008) 1215–1218.
- [107] R. Khokhra, B. Bharti, H. N. Lee, R. Kumar, Visible and UV Photo-detection in ZnO Nanostructured Thin Films via Simple Tuning of Solution Method, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15032.
- [108] V. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, T. Soga, V. Dutta, H. C. Swart, Rare Earth Doped Zinc Oxide Nanophosphor Powder: A Future Material for Solid State Lighting and Solar Cells, *ACS Photonics* 4 (2017) 2613–2637.

- [109] G.H. Kim, B. Du Ahn, H.S. Shin, W.H. Jeong, H.J. Kim, H.J. Kim, Effect of Indium Composition Ratio on Solution-processed Nanocrystalline InGaZnO Thin Film Transistors, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 233501.
- [110] C.M. Hsu, W.C. Tzou, C.F. Yang, Y.J. Liou, Investigation of the High Mobility IGZO Thin Films by Using Co-sputtering Method, *Materials (Basel)* 8 (2015) 2769–2781.
- [111] N. H. Tran Nguyen, T. H. Nguyen, Y. Liu, M. Aminzare, A.T.T. Pham, S. Cho, D. P. Wong, K.-H. Chen, T. Seetawan, N. K. Pham, H. K.T. Ta, V.C. Tran, T. B. Phan, Thermoelectric Properties of Indium and Gallium Dually Doped ZnO Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 33916–33923.
- [112] K. C. Park, D.Y. Ma, K. H. Kim, The Physical Properties of Al-doped Zinc Oxide Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films* 305 (1997) 201–209.
- [113] H. Guendouz, A. Bouaine, N. Brihi, Biphasic Effect on Structural, Optical, and Electrical Properties of Al-Sn Codoped ZnO Thin Films Deposited by Sol-gel spin-coating Technique, *Optik (Stuttg)* 158 (2018) 1342–1348.

تحضير وتحليل رقائق أكسيد الزنك ذي التطعيم المشترك بالألمنيوم والقصدير بواسطة تقنية محلول هلام

ملخص

قمنا في هذا البحث بتحضير وتحليل رقائق أكسيد الزنك ذي التطعيم المشترك بالألمنيوم والقصدير بواسطة تقنية محلول هلام . تم دراسة الرقائق المحضرة على مساند زجاجية بواسطة تقنيات تتمثل في: انعراج الأشعة السينية ومطيافية فوق البنفسجية والمرئية ومطيافية الانبعاث الضوئي بالامتصاص ومعايرة قياس العمق وطريقة المجسات الأربعة.

أظهرت نتائج التحليل أن الرقائق ذات تركيز ثابت من الألمنيوم وتركيز متغير من القصدير تكون بنيتها مشتركة بلورية وشبه لا بلورية أما الرقائق ذات تركيز ثابت من القصدير وتركيز متغير من الألمنيوم فتكون بنيتها لا بلورية. الفاصل الطاقى الفائق العرض والشفافية العالية التي تمتد من المجال المرئي إلى المجال فوق البنفسجي يمكن بلوغهما بواسطة الرقائق التي تحاكي مساند الزجاج في بنيتها اللا بلورية. الرقائق المطعمة بتركيز ثابت من الألمنيوم وتركيز متغير من القصدير تنتج انبعاثا قويا للضوء البرتقالي. المقاومة الكهربائية للرقائق التي تتميز ببنية مشتركة بلورية وشبه لا بلورية تكون أدنى من تلك التي بنيتها لا بلورية.

رقائق أكسيد الزنك ذي التطعيم المشترك بالألمنيوم والقصدير لها تطبيقات واعدة في مجال صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء والصمامات الثنائية الباعثة للضوء فوق البنفسجي وكواشف الضوء فوق البنفسجي وصمامات العبور المكونة من رقائق.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، ألمنيوم، قصدير، محلول هلام، فاصل طاقي فائق العرض.

Elaboration and characterization of aluminum-tin co-doped zinc oxide thin films by sol-gel spin coating technique

Abstract

In this work, we elaborated and characterized aluminum-tin co-doped zinc oxide thin films by sol-gel spin coating technique. These thin films deposited on glass substrates are characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrometry, photoluminescence, profilometry, and four-point probe method.

Analysis results indicate that the thin films having a constant concentration of aluminum and a variable concentration of tin are composed from two phases crystalline and roughly amorphous, meanwhile the thin films having a constant concentration of tin and a variable concentration of aluminum are considered amorphous. The ultrawide gap and the high transparence extending from visible region to ultraviolet one are possible to achieve by the thin films simulating the glass substrates amorphous feature. ZnO co-doped thin films having a constant concentration of tin and a variable concentration of aluminum supply a strong orange emission. The electrical resistivity of ZnO thin films constituted from a coexistence of two phases crystalline and roughly amorphous is lower than that of ZnO thin films considered amorphous.

Aluminum-tin co-doped zinc oxide thin films possess promising applications in the industry of solar cells, LED diodes, UV-LED diodes, UV photodectors, and thin films transistors (TFT).

Keywords : ZnO, Aluminum, Tin, Sol-gel, Ultralarge gap.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d'oxyde de zinc codopé aluminium-étain par la technique sol-gel spin coating. Ces couches minces déposées sur des substrats du verre sont caractérisées par différentes techniques en matière de : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie UV-visible, la photoluminescence, la profilmétrie et la méthode quatre pointes.

Les résultats d'analyse montrent que les couches minces ayant une concentration constante d'aluminium et une concentration variable d'étain se composent de deux phases cristalline et quasi amorphe, tandis que les couches minces ayant une concentration constante d'étain et une concentration variable d'aluminium sont considérées amorphes. L'ultralarge gap et la haute transparence qui s'étend de la région visible vers la région ultraviolette sont possibles à atteindre par les couches minces qui simulent l'allure amorphe des substrats du verre. Les couches minces de ZnO co-dopé avec une concentration constante d'étain et une concentration variable d'aluminium fournissent une forte émission orange. La résistivité électrique des couches minces de ZnO constitué de deux phases cristalline et quasi amorphe est inférieure à celle des couches minces de ZnO qui sont considérées amorphes.

Les couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain ont des applications prometteuses à l'industrie des cellules solaires, diodes LED, diodes UV-LED, photodétecteurs UV et transistors en couches minces (TFT).

Mots clés : ZnO, Aluminium, Etain, Sol-gel, Ultralarge gap.