

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK  
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Série :.....

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique**

**Spécialité : physique des matériaux**

**Par**

**BOUKENDIR Ibtissam**

**Intitulé**

**Etude des couches minces ZnO dopé au Lithium élaborées par le  
spray pneumatique**

Soutenu le : **22/07 /2019** devant le jury:

|              |            |            |                     |
|--------------|------------|------------|---------------------|
| Président :  | A. BOUAINE | MCA        | Université de Jijel |
| Rapporteur : | Y. BEGGAH  | Professeur | Université de Jijel |
| Examineurs:  | A. SAYOUD  | MCB        | Université de Jijel |
|              | A. LAOUER  | MCB        | Université de Jijel |

# Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier *DIEU* le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à madame *Y. BEGGAH*, professeur à l'université de Jijel, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur *A. BOUAINÉ* Maître de conférences à l'université de Jijel, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur *A. SAYOUD* Maître de conférence à l'université de Jijel, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur *A. LAOUER* professeur à l'université de Jijel, qui a accepté de se participer à mon jury.

Je présente mes chaleureux remerciements à M<sup>elles</sup> *N. ARICHE* doctorante à l'université de Jijel qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.

Je joins aussi mes remerciements à l'équipe du laboratoire L.M.D.M à l'université de Constantine 1 qui ont réalisé les mesures de DRX et de spectroscopie UV-Visible.

Enfin, je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

A tous un grand merci.



## DéDiCaCe

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes chers parents...*

*Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et l'âme de mon père. grâce à vous je suis là,  
et grâce à vous que je serai loin... Vous resterez toujours dans mon cœur.*

*.. Ma sœur et Mes frères pour leurs encouragements et leurs soutiens.*

*.. Mon encadreur F. Beggah*

*..touts mes chers amis "chahra, hanane, souheyla"*

*..tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

# Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Introduction générale.....  | 1  |
| Références .....  | 3  |
| Chapitre1: Généralités sur l'Oxyde de Zinc ZnO                                    |    |
| 1.1 Introduction .....  | 4  |
| 1.2 Oxyde de zinc ZnO .....   | 4  |
| 1.3 Les propriétés de ZnO .....   | 4  |
| 1.3.1 Les propriétés structurales.....  | 4  |
| 1.3.2 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc .....                       | 6  |
| 1.3.3 Propriétés électroniques de ZnO .....                                       | 7  |
| 1.3.4 Les propriétés électriques.....   | 7  |
| 1.3.5 Les propriétés optiques de ZnO.....   | 8  |
| 1.4 Les couches minces .....  | 8  |
| 1.4.1 L'historique des couches minces.....  | 8  |
| 1.4.2 La définition d'une couche mince .....                                      | 9  |
| 1.4.3 Les facteurs affectant sur les propriétés physiques des couches minces..... | 9  |
| 1.4.4 Mécanisme de croissance une couche mince .....                              | 9  |
| 1.4.5 Les Techniques de dépôts des couches minces .....                           | 11 |
| 1.4.5.1 Les techniques de dépôt en phase vapeur .....                             | 12 |
| • Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD).....                     | 12 |
| a. Pulvérisation cathodique .....   | 12 |

|   |    |
|---|----|
| b. Canon à électrons .....  | 13 |
| c. Ablation laser .....   | 13 |
| • Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....            | 14 |
| a. La CVD thermique .....   | 14 |
| b. Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (OMCVD) ..... | 15 |
| c. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) .....     | 15 |
| 1.4.5.2 Les techniques de dépôt en phase liquide (LPD) .....              | 15 |
| a. Dépôt par bain chimique .....  | 15 |
| b. Sol gel .....  | 16 |
| c. Spray pyrolyse.....  | 17 |
| 1.4.6 Les méthodes de caractérisation .....                               | 17 |
| 1.4.6.1 Microscope à force atomique .....                                 | 17 |
| 1.4.6.2 Spectroscopie Raman .....   | 18 |
| 1.4.6.3 Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS).....     | 18 |
| 1.4.6.4 Microscope électronique à balayage (MEB) .....                    | 19 |
| 1.4.6.5 Diffractomètre des rayons X (DRX) .....                           | 20 |
| 1.4.6.6 La méthode des quatre pointes .....                               | 20 |
| 1.4.6.7 Spectrométrie UV-Visible.....                                     | 21 |
| 1.4 Utilisation de ZnO en couches minces .....                            | 21 |
| 1.6 Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....                        | 22 |
| 1.7 Le choix d'un TCO .....   | 22 |
| 1.8 Les applications de l'oxyde de zinc .....                             | 23 |

|   |    |
|---|----|
| 1.8.1 Applications photovoltaïques de ZnO / Cellules Photovoltaïques..... | 23 |
| 1.8.2 Applications optoélectroniques .....                                | 24 |
| • Diodes électroluminescentes .....                                       | 24 |
| 1.8.3 Capteur piézoélectrique .....                                       | 24 |
| 1.8 Les avantages de ZnO .....  | 25 |
| Référence .....   | 26 |

## Chapitre 2: Elaboration des couches minces ZnO par le spray pneumatique

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Introduction .....  | 29 |
| 2.2 Le spray pyrolyse .....   | 29 |
| 2.3 Le spray pneumatique pour l'élaboration des couches minces à base du ZnO..... | 32 |
| 2.3.1 Eléments de montage expérimental utilisé .....                              | 32 |
| 2.3.2 Procédure expérimental .....  | 33 |
| 2.3.2.1 Préparation des substrats .....   | 33 |
| 2.3.2.2 Préparation des solutions.....  | 34 |
| 2.3.2.3 Procédure de dépôt .....  | 37 |
| Référence .....   | 38 |

## Chapitre 3 : caractérisation des couches minces ZnO : résultat et interprétation

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Introduction .....   | 39 |
| 3.2 Propriétés structurales par la diffractomètre des rayons X (DRX) ..... | 39 |
| 3.2.1 Orientation cristallographique des couches de ZnO.....               | 41 |
| 3.2.2 Paramètres de maille .....   | 45 |
| 3.2.3 Détermination de la taille des grains .....                          | 47 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.4 Détermination des contraintes .....   | 48 |
| 3.3 Propriétés optiques par la spectroscopie UV-visible.....                      | 50 |
| 3.3.1 Spectres de transmission UV-visible.....                                    | 51 |
| 3.3.2 Mesure des épaisseurs des couches minces et de l'indice de réfraction ..... | 52 |
| 3.3.3 Mesure du gap optique $E_g$ .....   | 53 |
| 3.3.3.1 Extrapolation de Tauc .....   | 53 |
| 3.3.3. Méthode de la dérivée de la transmittance .....                            | 54 |
| 3.3.4 Calcul de l'indice de réfraction .....                                      | 59 |
| 3.3.5 Détermination de l'énergie d'Urbach (Désordre) .....                        | 61 |
| 3.4 Propriété électrique .....  | 63 |
| 3.4.1 Technique de mesure de la résistivité électrique.....                       | 60 |
| 3.4.2 Calcul de la résistivité électrique avant et après recuit .....             | 65 |
| Références .....  | 67 |
| Conclusion générale .....   | 68 |







# Introduction générale

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur [1] transparent [2] de type II-VI [3] faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [4] avec une conductivité naturelle de type n [5]. Les propriétés fondamentales de ZnO sont son large gap directe (3.27eV) à température ambiante [1,2] et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [6] qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (21 meV) [7]. La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la Terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent dans les cellules solaires en couches minces. Le rôle principal de cette couche est d'être une fenêtre optique et d'éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule.

Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et du photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications scientifiques et industrielles telles que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, les détecteurs à gaz, les électrodes transparentes conductrices et les varistors.

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les films obtenus sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration.

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc pur et dopées au Lithium par spray pyrolyse pneumatique. Les couches élaborées ont subi des caractérisations optiques et électriques.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres, en plus d'une introduction et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc et les couches minces. La première partie a été réservée à l'Oxyde de Zinc et ses propriétés structurales, optiques et électriques. Dans la deuxième partie nous rappelons les couches minces notamment leur définition, leur mécanisme de croissance ainsi qu'une brève description de quelques méthodes et techniques de dépôt et de caractérisation des couches les plus utilisées. On termine ce chapitre en évoquant la notion des TCO ainsi que le critère

de leur choix avec certaines applications du ZnO en couches minces les plus importantes et connues de nos jours.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la méthode de dépôt adoptée dans notre travail pour la réalisation des couches minces de l'Oxyde de Zinc pur et dopé au Lithium, en l'occurrence la technique du spray pyrolyse pneumatique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos couches qui sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la méthode des quatre pointes pour la mesure de la résistivité électrique. Nos résultats sont suivis d'une discussion et interprétation pour clôturer ce chapitre.

**Références**

- [1] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [3] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review*, 68 (2003) 417.
- [4] [www.librecours.org/document/4/402.pdf](http://www.librecours.org/document/4/402.pdf).
- [5] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25 (1986) 776.
- [6] K. Ellmer. *J. App. Phys*, 33 (2000) 17--32.
- [7] J.J Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur, traitement de surface M5*, 4(1989)1655-1660.

## 1.1 Introduction

Ce premier chapitre est une description générale de l'oxyde de zinc sous ses différentes formes. Dans une première partie, nous présentons un état de l'art de certaines de ses principales propriétés, de sa structure cristalline, de ses caractéristiques électriques, optiques et physico-chimiques. Ensuite, on le décrit comme étant un oxyde transparent conducteur (TCO). Dans la deuxième partie, nous présentons une vue générale sur les couches minces ainsi que les différentes méthodes d'élaboration et de caractérisations de ces couches.

## 1.2 Oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau binaire de type II-VI, non toxique, très abondant sur Terre [1]. Il fait partie du groupe 6mm. Dans la nature, il est connu sous le nom de zincite. Ses cristaux de zinc se présentent sous de nombreuses formes en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale et en palettes. En raison de son faible coût et de ces nombreuses applications technologiques, beaucoup de recherches scientifiques ont vu le jour concernant ce matériau.

## 1.3 Les propriétés de ZnO

### 1.3.1 Les propriétés structurales

L'oxyde de zinc situant entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Il se cristallise suivant trois structures différentes selon les conditions d'élaboration,

- la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes,
- la structure cubique zinc blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrat cubique,
- la structure zinc Rock-salt (structure de NaCl) n'est obtenue que sous des pressions très élevées [2].

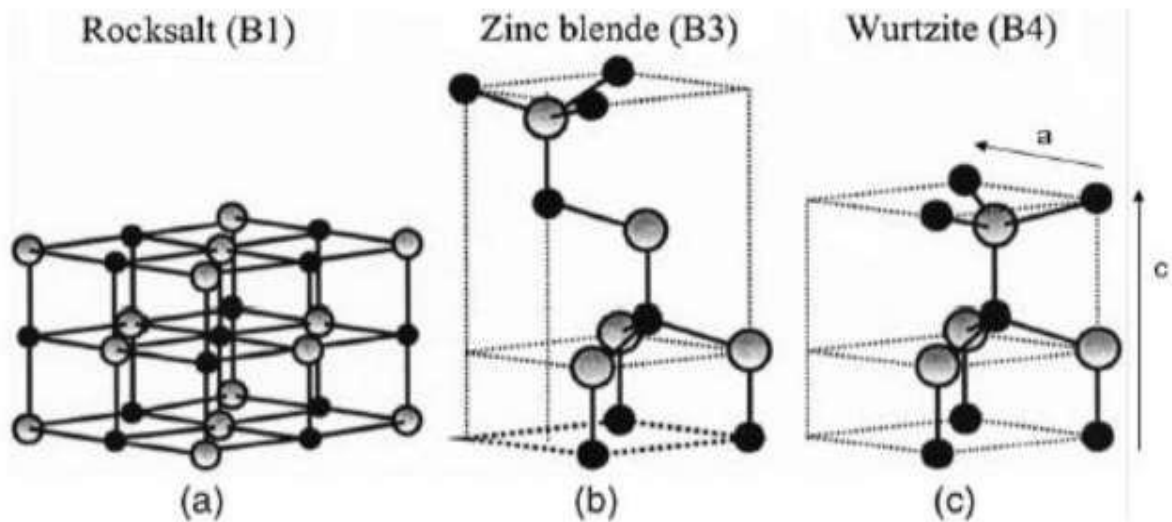


Figure 1.1: Présentation schématique de la structure de ZnO : Les sphères grises représentent les atomes de Zinc et les noires ceux d'oxygène.

Le ZnO se cristallise généralement selon la phase hexagonal wurtzite [3] qui est la plus stable, cette structure contient quatre atomes par maille.

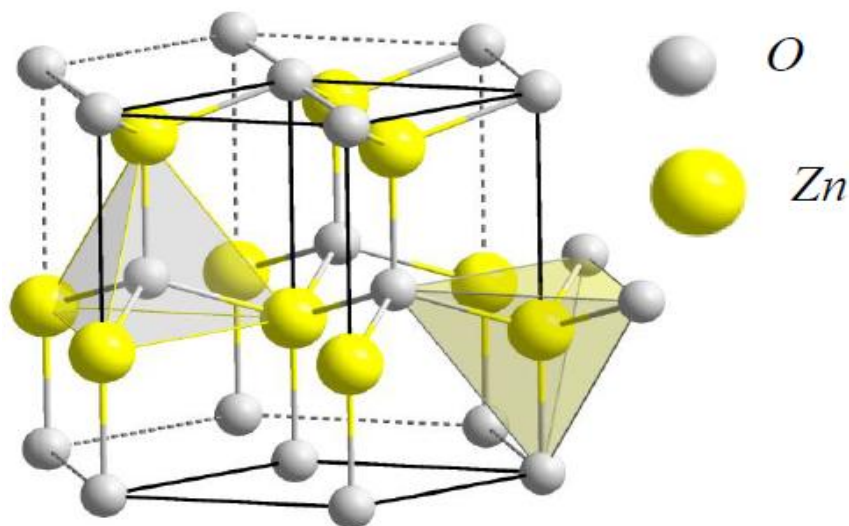


Figure 1.2: Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO [4].

La structure de wurtzite est une structure ouverte comme le montre les valeurs des rayons ioniques du cation et l'anion indiquées dans le Tableau 1.1. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [5] laissant des espaces interstitiels, cela nous permet d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc en termes de semi conductibilité, de luminescence ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [6]. Le Tableau 1.1 résume les caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| Structure  | Wurtzite                      |
| Groupe spatial   | P6mc                          |
| Coordination (Z)   | 4                             |
| Densité volumique (g /cm <sup>3</sup> )                                      | 5,7                           |
| Paramètre cristalline (Å°)   | a= 3,24 , c=5 ,20 [7]         |
| Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> (les plus proche voisins) | Suivant l'axe c d=1,96°A      |
|  | Pour les trois autre d=1,98°A |

Tableau 1.1: Les caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

### 1.3.2 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau 1.2. L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau mais plutôt soluble dans l'acide chloridrique et forme ZnCl<sub>2</sub> et soluble aussi dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Il se volatilise entre 1370C° et 1400C° et se dissocié a 1950°C.

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| La masse molaire                    | 81,37g     |
| Mode réseau                         | Hexagonal  |
| La densité                          | 5,06       |
| La force de liaison chimique Zn-O   | 66Kcal/mol |
| Température de fusion (très élevée) | 1975°C.    |

Tableau 1.2: Les caractéristiques physico-chimiques du ZnO



### 1.3.3 Propriétés électroniques de ZnO

D'après la structure de bande électronique de ZnO, les atomes de zinc sont responsables du transport de charge car leurs niveaux d'énergie sont proches de la bande de conduction tandis que les atomes d'oxygène sont proches de la bande de valence. Ainsi les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. Les configurations électroniques de zinc et de l'oxygène sont [8,9] :

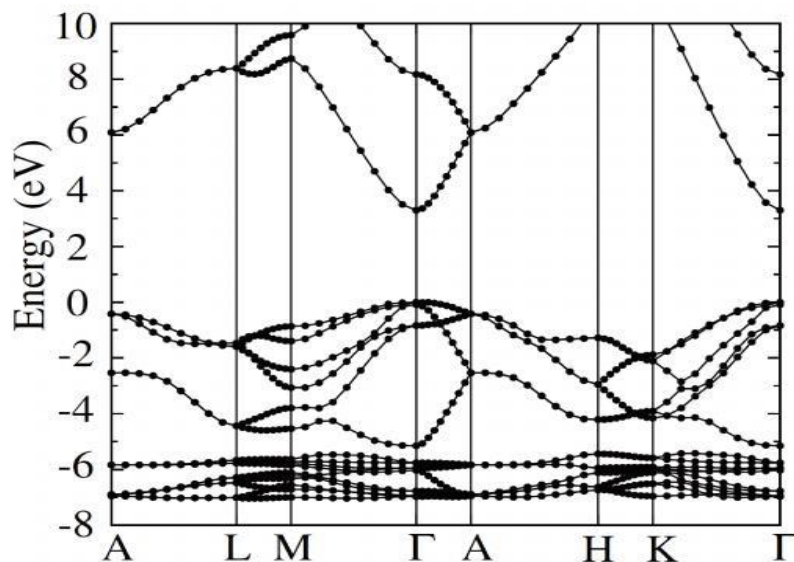


Figure 1.3: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

Les courbes de la Figure 1.3 montrent, dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ), que le matériau de ZnO est un semi conducteur à gap direct [10]. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3,37 eV à 300K [11]. Correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ. Cette bande interdite correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron ; pour le faire passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) assurant une conductivité électrique de ce matériau.

### 1.3.4 Les propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un excellent semi conducteur de type II-VI. Il présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels et/ou des lacunes d'oxygène [12].

Comme ordre de grandeur montrant la variation de sa résistivité en fonction de la température on peut citer les valeurs suivantes à 1073K,  $\rho=67\Omega.m$  et à 1623 K,  $\rho=1.2.10^{-2}\Omega.m$ .

La mobilité dans les couches de ZnO est plus faible que la mobilité en volume de ce matériau. La mobilité dans les couches minces rapportées sont typiquement de l'ordre 20 à 30  $cm^2/V.s$  [13], en outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200 cm^2/V.s$  [14].

### 1.3.5 Les propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive du ZnO est égal à 2 [15]. Par ailleurs, sous sa forme de couche mince, ce dernier varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [16,17].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4eV$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultra violet et le visible.

La transmission des films de ZnO dans le visible est en moyenne supérieure à 80% et elle est sensiblement dépendante de l'épaisseur de la couche déposée du matériau.

Le ZnO présente un intérêt considérable, qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet, d'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces.

## 1.4 Les couches minces

### 1.4.1 L'histoire des couches minces

L'utilisation des couches minces a commencé depuis des décennies dans de nombreuses applications en particulier dans le domaine de l'optique comme étant les plus vendues dans la technologie des couches minces à cette époque. Au fil des années, la technologie des couches minces a évolué et a pris de l'importance dans le secteur de la micro-électronique. Aujourd'hui, il est utilisé dans la logique de miniaturisation de divers composants dans de nombreux domaines [18].

### 1.4.2 La définition d'une couche mince

La couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau, elle a une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à quelque micromètre. La couche mince, quelque soit le procédé employé pour sa fabrication est toujours solidaire d'un support pouvant être de nature amorphe comme le verre ou de nature monolithique comme le silicium ou autre.

### 1.4.3 Les facteurs affectant les propriétés physiques des couches minces

Plusieurs facteurs affectent les propriétés physiques des couches minces. En premier lieu, la très faible épaisseur de la couche ce qui perturbe ces caractéristiques [19]. Le second facteur est le support lié à la couche car une couche mince de même matériau d'une même épaisseur à des propriétés différentes en fonction de ce qui est déposé. Le dernier facteur est la contamination de la couche qui résulte des particules de gaz entourant la couche mince. Ce dernier facteur peut être surmonté en soumettant la couche au traitement post-déposition ce qui éliminerait tous les gaz ce qui apporterait des propriétés insignifiantes.

### 1.4.4 Mécanisme de croissance une couche mince

Le processus de croissance d'une couche mince résume en trois étapes [20].

- la nucléation,
- la coalescence,
- la croissance.

#### a. La nucléation

C'est la phase de formation d'ilots stable, chimisorbés et d'une dimension suffisante. Celle-ci résultant du mouvement et de l'interaction d'espèces sur la surface du substrat. Au début, les ilots que l'on appelle les amas ou les noyaux ne sont pas stable thermodynamiquement et tend naturellement à désorber. Toute fois, si le paramètre de dépôts sont des ilots entre en collision les une avec les autres, ces dimension se développeront sensiblement jusqu'à attendre une certain taille pour devenir stable thermodynamiquement.

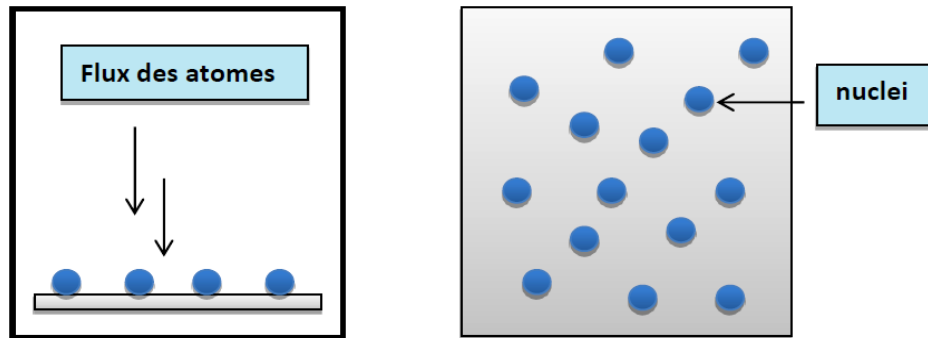


Figure 1.4: Schéma de la nucléation des couches mince : (a) L'arrivée des atomes sur un substrat, (b) la morphologie du substrat.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite : saturation.

### b. La coalescence

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle : la coalescence, les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. On peut pendant cette étape observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens.

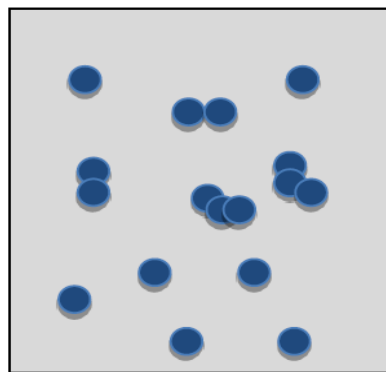


Figure 1.5: Schéma qui représente la coalescence.

### b. La croissance

Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître ne laissant que des trous [20] ou des canaux de faible dimension entre elle, peut à peu une couche continue se forme lorsque ces trous et canaux se remplissent.

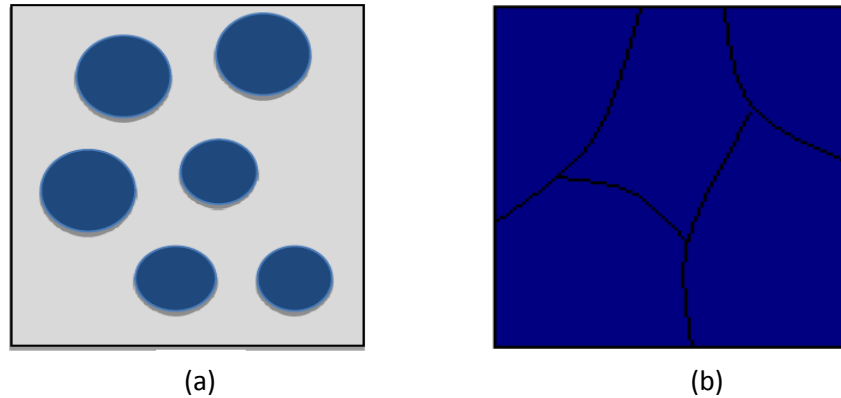


Figure 1.6: La croissance des couches minces : (a) étape après coalescence, (b) la croissance.

#### 1.4.5 Les techniques de dépôts des couches minces

Les techniques de dépôt se distinguent par deux grandes méthodes : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces car chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés. Par exemple, nous définissons:

- Pulvérisation cathodique,
- Canon à électrons,
- Ablation laser,
- La CVD thermique,
- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (OMCVD),
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD),
- Dépôt par bain chimique,
- Spray pyrolyse,
- Sol gel.

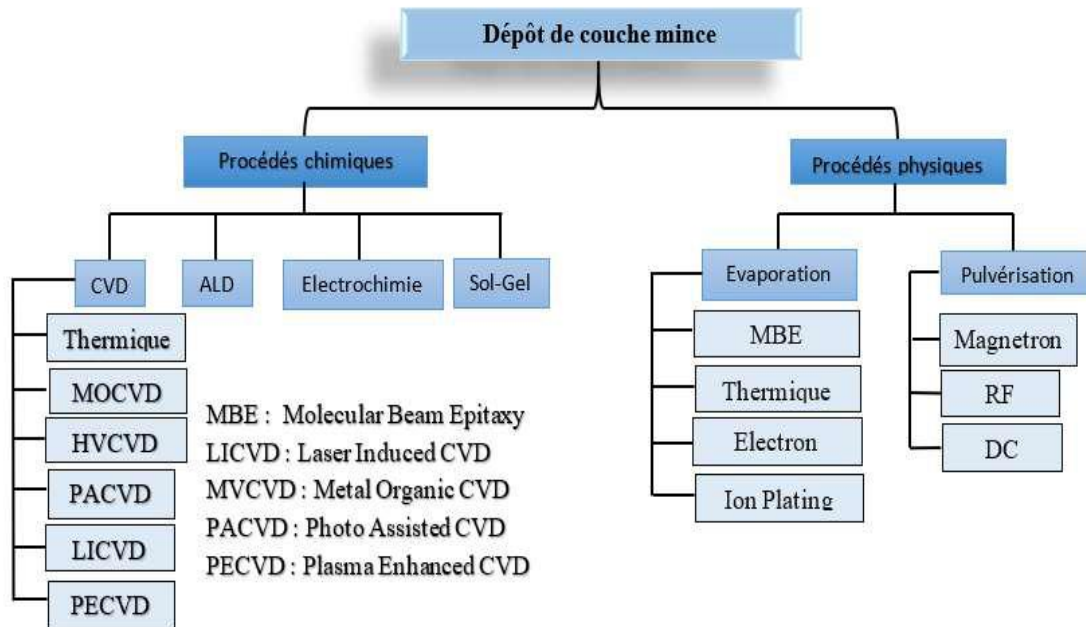


Figure 1.7: Les méthodes d'élaboration des couches minces [21].

#### 1.4.5.1 Les techniques de dépôt en phase vapeur

- **Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

##### a. Pulvérisation cathodique

Le principe de base de cette technique c'est l'injection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible). Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétique. Ces particules sont les ions d'argon (Ar) qui a arraché les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur un substrat (anode). Les ions d'argon créent par l'excitation à haute tension. La cible est fixée sur une électrode refroidie (cathode) et introduit dans une enceinte à vide. Le vide résiduel primaire est de ( $10^{-3}$ -  $10^{-2}$  torr).

Dans certain cas on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisées pour former le matériau que l'on désire obtenir [22].

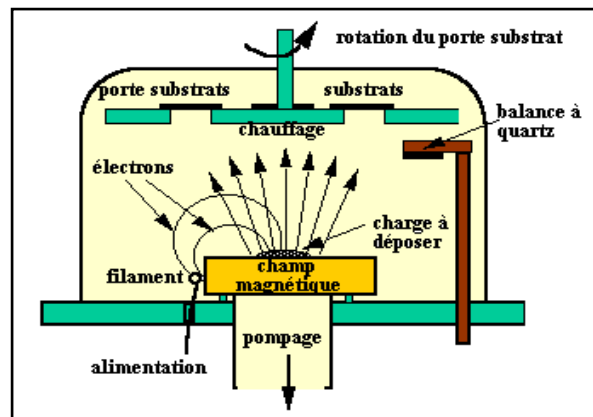


Figure 1.8: Schéma générale d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible.

### b. Canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leurs trajectoires focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible [23]. La figure suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique.

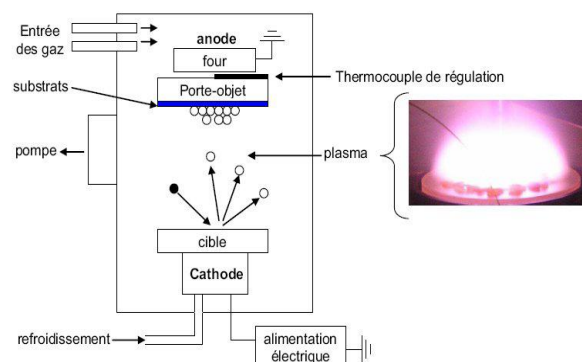


Figure 1.9: Bâti de dépôt par canon à électrons.

### c. Ablation laser

l'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées ont une haute énergie cinétique [24]. La source principale de l'énergie thermique est extrême au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage dans un rayonnement d'un filament chauffant porte à 2000°C à l'intérieur de l'enceinte. L'énergie est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance

élevés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleurs. Ceci est dû à la diminution des défauts et l'augmentation de la taille des grains.

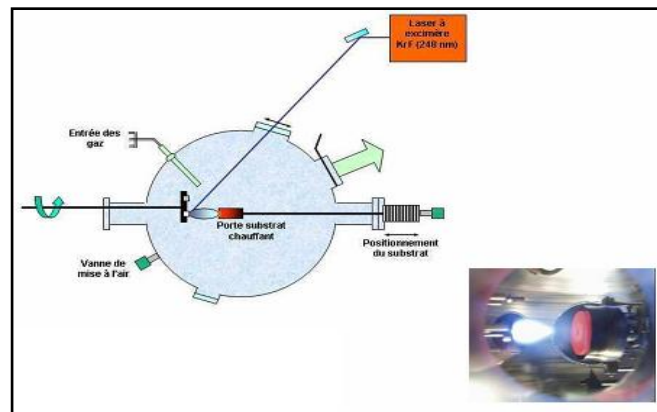


Figure 1.10: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

- **Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

- a. **La CVD thermique**

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique. Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction. Ainsi que, la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Cette température peut être obtenue par :

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence.
- Chauffage par radiation thermique [25].

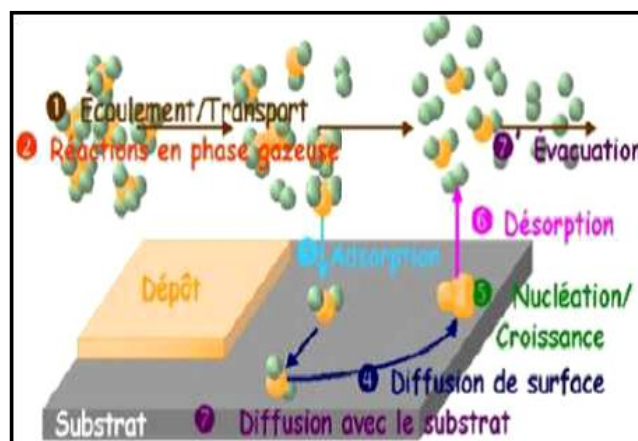


Figure 1.11: Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement.



**b. Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (OMCVD)**

Les précurseurs utilisés sont les composés organo- métalliques qui comportent dans leur structure des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche [25].

**c. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)**

Dans ce procédé le plasma généralement induit par un champ haut- fréquence (microonde ou radiofréquence) interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, telles des ions et des radicaux libres. Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celle d'un procédé CVD classique [25].

**1.4.5.2 Les techniques de dépôt en phase liquide (LPD)****a. Dépôt par bain chimique**

Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façon selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène les particules ou même les ions individuels peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieur à celle exigée pour la nucléation homogène. la nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène.

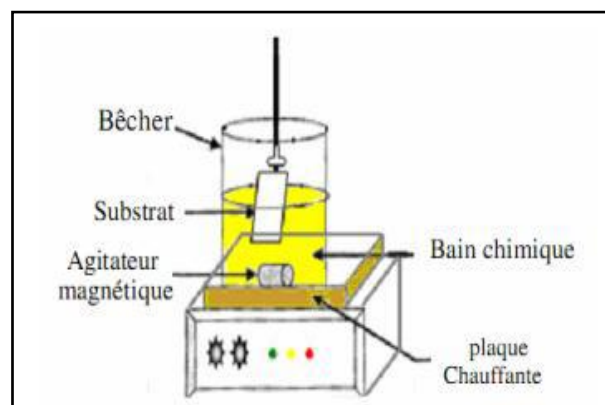


Figure 1.12: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

### b. sol gel

Cette méthode consiste tout d'abord en mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer, au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ce gel dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [26]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes.

- **La méthode de trempage ou "dip coating"** : Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans une solution contenant le « sol » et à le retirer dans les conditions très contrôlées et stable pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

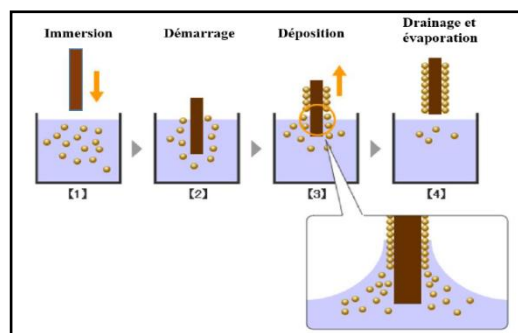


Figure 1.13: Différentes étapes du mécanisme de revêtement par immersion (dip-coating).

- **La méthode de tournette ou "spin coating"** : Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat [26].

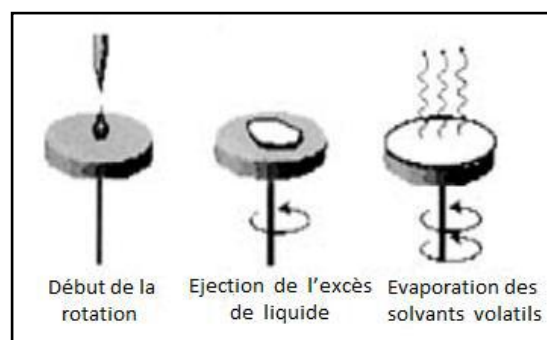


Figure 1.14: Schéma représentant le principe de préparation de film mince par la méthode de tournette.

### c. Spray pyrolyse

La méthode du spray pyrolyse est la technique que nous avons utilisée pour l'élaboration de nos couches minces à base du ZnO. Elle sera décrite en détails au deuxième chapitre.

## 1.4.6 Les méthodes de caractérisation

Afin d'analyser et étudier les différentes propriétés des couches minces, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées telles que les techniques de caractérisation structurale, électrique et optique. Nous résumons dans ce qui suit les principes de base pour chaque technique rencontrée dans nos recherches.

### 1.4.6.1 Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique sert à visualiser la topographie de la surface de l'échantillon de manière quantitative. Cette technique se base sur les interactions entre une pointe montée sur un cantilever et la surface de l'échantillon. La pointe balaie la surface à représenter sur une hauteur selon le paramètre de rétroaction. L'image est reconstituée à partir de cette hauteur. De ces images, nous pouvons observer la morphologie de surface, déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité (La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle permet d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches déposées). Grâce à cette technique, nous pouvons aussi avoir des informations sur la taille des particules, ou encore sur la distance entre les différents joints de grains.

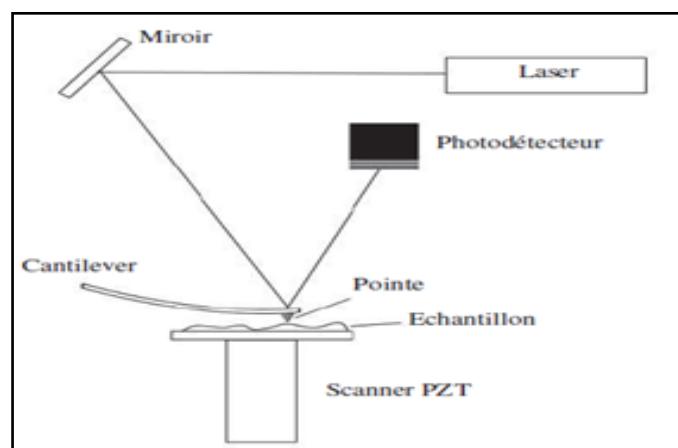


Figure 1.15: Représentation schématique d'un microscope à force atomique en mode contact.

### 1.4.6.2 Spectroscopie Raman

C'est une technique non destructrice qualitative (identification) et quantitative (détermination de la taille des particules) qui renvoie un rayonnement dispersé en longueurs d'onde à partir d'un rayonnement monochromatique Figure avec une différence d'énergie.

Les mesures Raman ont été faites en utilisant un laser de puissance limitée à  $\sim 2\text{mW}$ , donnant un rayonnement de longueur d'onde 532nm. Les spectres ont été collectés à l'aide d'une caméra CCD connectée à un monochromateur équipé d'un réseau de 1800 échelons/mm.

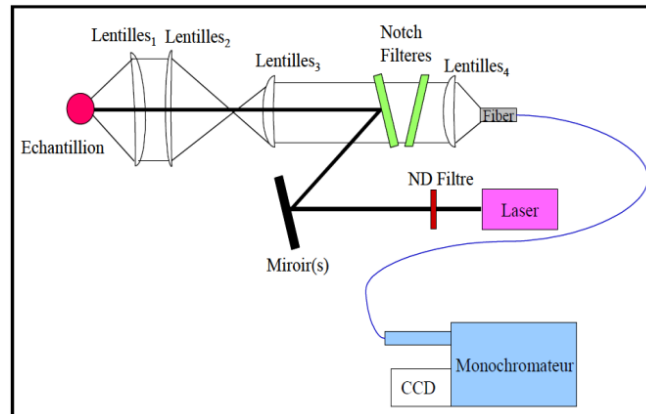


Figure 1.16: Représentation schématique du dispositif de Raman.

### 1.4.6.3 Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions RBS est une méthode d'analyse quantitative non destructive employée pour analyser les matériaux en couches minces. Elle se caractérise par une bonne résolution en profondeur (en mode aléatoire) et une grande sensibilité aux défauts cristallographiques.

Le principe de la technique RBS est basé sur les interactions élastiques d'un faisceau mono énergétique incident de particules  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) avec l'échantillon à analyser. Lors de l'interaction de l'ion incident avec un atome de l'échantillon «cible», il y a diffusion élastique coulombienne entre les deux particules. L'ion incident perd alors une partie de son énergie cinétique et peut être rétrodiffusé à un angle  $\theta$  par rapport à la direction du faisceau incident. L'analyse des particules énergétiques rétrodiffusées élastiquement par ces atomes, permet d'identifier les atomes et connaître leur position en profondeur ainsi que leur concentration et de déterminer l'épaisseur de la couche.

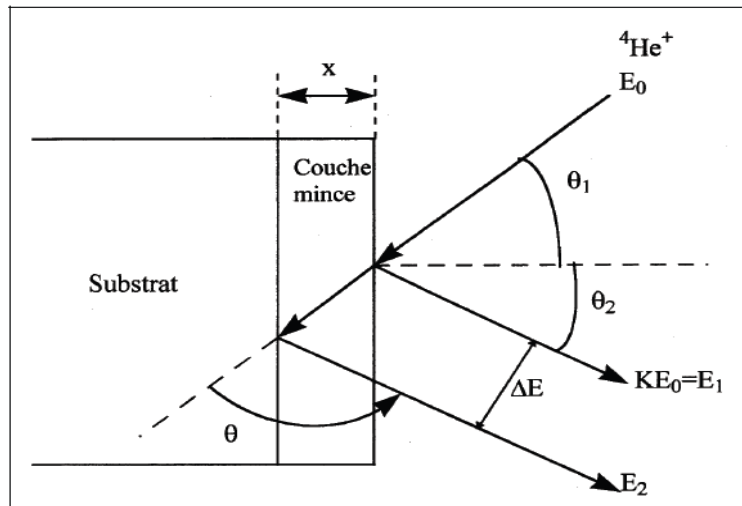


Figure 1.17 Principe de l'analyse par RBS.

#### 1.4.6.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique puissante d'observation de la microstructure (état de la surface, la morphologie) des couches minces. Cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 KV) d'électrons sur l'échantillon à observer. Ce faisceau peut balayer point par point la surface de l'échantillon suivant deux directions de la surface de l'objet. A partir des images MEB prises sur ces films on peut déterminer aussi la taille des grains.

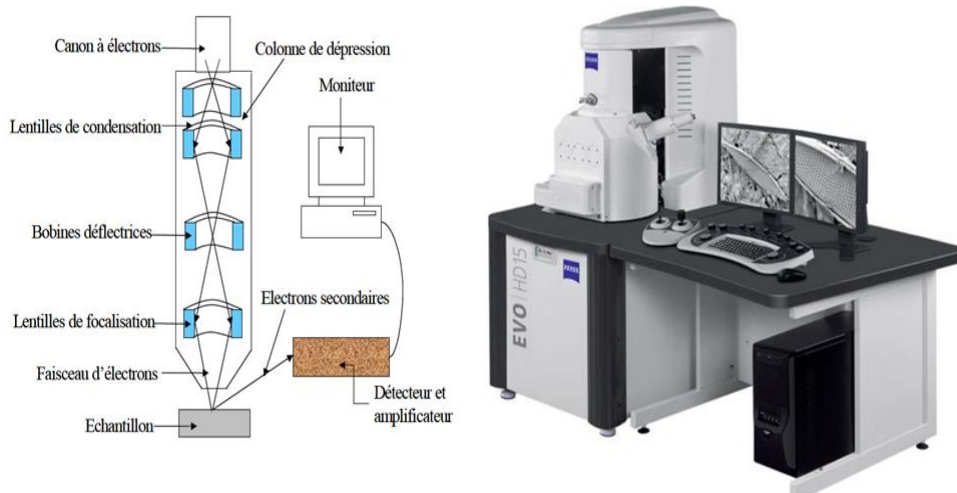


Figure 1.18: A droite, vue schématique du Microscope Electronique à Balayage. À gauche, image du microscope électronique à balayage (SEM) Quanta TM 250 FEG

### 1.4.6.5 Diffractomètre des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle, les paramètres de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression). Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ .

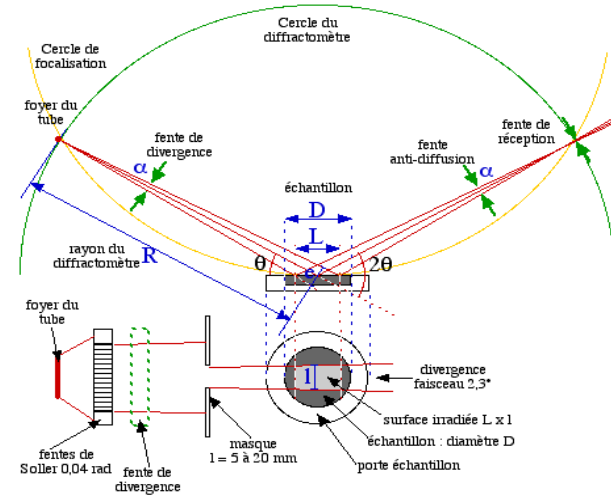


Figure 1.19: Schéma de principe du diffractomètre.

### 1.4.6.6 La méthode des quatre points pour mesure de résistivité électrique

La méthode des quatre points est une méthode expérimentale utilisée pour un lingot, pour une tranche, ou pour une couche déposée sur un substrat isolant. Le principe de cette méthode est le suivant : une sonde composée de quatre pointes métallique en tungstène, alignées ou disposées en carré et espacées de 1mm sont appliquées sur la surface de l'échantillon en son centre. On injecte un courant alternatif (I) dans la couche à partir des deux pointes externes, se sont les deux pointes alignées ou deux pointes adjacentes dans le cas des pointes disposer en carré et on collecte la différence de potentiel (V) entre les deux autres (les deux pointes interne).

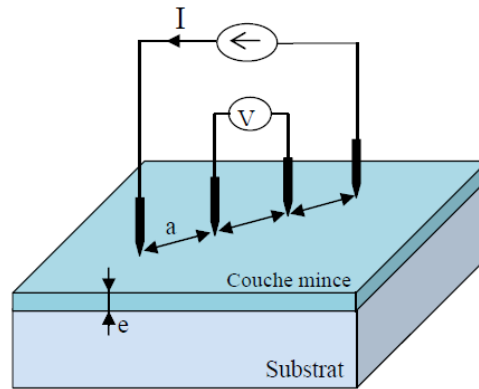


Figure 1.21: Schéma d'un dispositif de quatre pointes.

### 1.4.6.7 Spectrométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler avec de faibles quantités de matière, déposée en couches minces ou en suspension

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon.

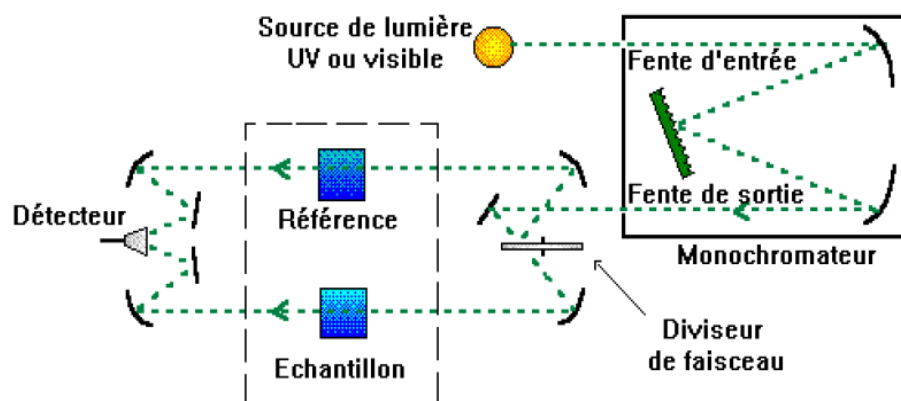


Figure 1.20: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Il faut noter que les trois derniers techniques seront plus détaillées dans le chapitre 3.

## 1.5 Utilisation de ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [27], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs

mécaniques [28] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [29].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [30,31].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [32] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [33] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [34].

### 1.6 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [35]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs (TCO) dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la (BC) est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparent à la lumière visible [36].

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant long temps le SnO<sub>2</sub> l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [44]. Ce dernier TCO fera l'objet de notre étude dans ce travail de mémoire.

### 1.7 Le choix d'un TCO

Le choix d'un TCO particulier va dépendre de l'application visée. A l'heure actuelle, les films d'indium dopés à l'étain (ITO) présentant des résistivités de l'ordre  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  et



facilement mise en œuvre. Sous forme de couches minces sont largement utilisés dans les applications d'électrodes transparentes [37].

Cependant si la demande en TCO grandit avec l'émergence de nouvelles technologies comme pour l'affichage (écran LCD, Plasma, OLED...) ou encore l'éclairage à faible consommation (éclairage OLED), le prix d'indium augmente sans cesse. Cette augmentation des coûts et l'épuisement prévu, ont poussé les chercheurs au développement de nouveaux TCO. Les semi-conducteurs à gap direct, en particulier, ont attiré beaucoup d'attention du fait de leurs faibles coûts.

Le choix du candidat idéal est basé sur le respect d'un cahier des charges dont les points critiques sont une conductivité élevée, une transmission dans le visible importante et un coût de mise en œuvre réduit.

## 1.8 Les applications de l'oxyde de zinc

### 1.8.1 Applications photovoltaïques de ZnO / Cellules Photovoltaïques

En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé pendant ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. L'idée que le ZnO possède un gap aux environs de 3,37 eV qui est situé dans le proche UV (fonction de transparence en lumière visible) et peut être dopé avec des fortes concentrations ainsi que sa bonne conductivité électrique ont rendu le ZnO une option très intéressante pour les applications nécessitant des électrodes transparentes. Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante, elle sert aussi à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile (Figure 1.4).

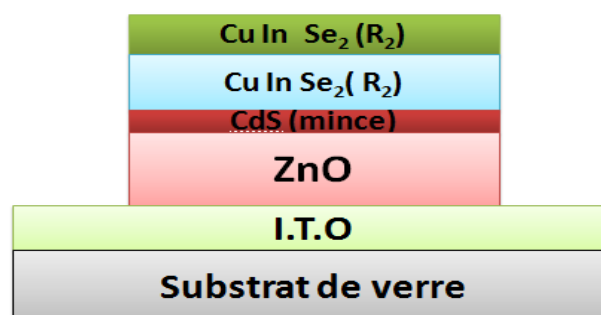


Figure 1.22: La structure de base d'une cellule solaire

### 1.8.2 Applications optoélectroniques

Beaucoup d'efforts ont été fait dans le domaine des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tels que le ZnO en optoélectronique. Ces efforts visent à produire des détecteurs ultraviolets et des diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Ces derniers permettent de réduire la longueur d'onde du faisceau émis et donc le stockage de données en grande densité [38]. Les couches minces de ZnO peuvent également être utilisées pour la réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW.

- **Diodes électroluminescentes :**

L'oxyde de zinc trouve sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu grâce à son large gap direct (3,37eV) [39], cette émission lumineuse peut se produire même à température ambiante dans le cas de ZnO grâce sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV) [40,41]. Jusqu'à maintenant des études portent sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN et surmonter les difficultés de réalisation des couches stables de type p qui sont nécessaires à la réalisation des LED [42].

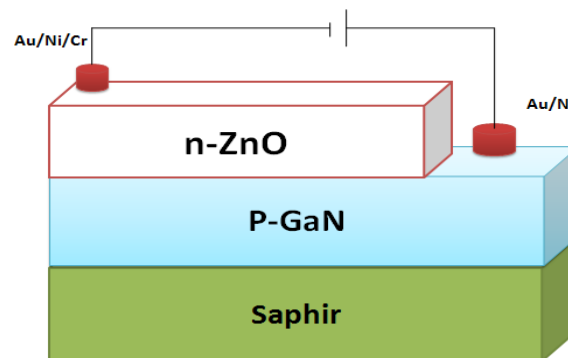


Figure 1.23: Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO

### 1.8.3 Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteurs de pression [43].

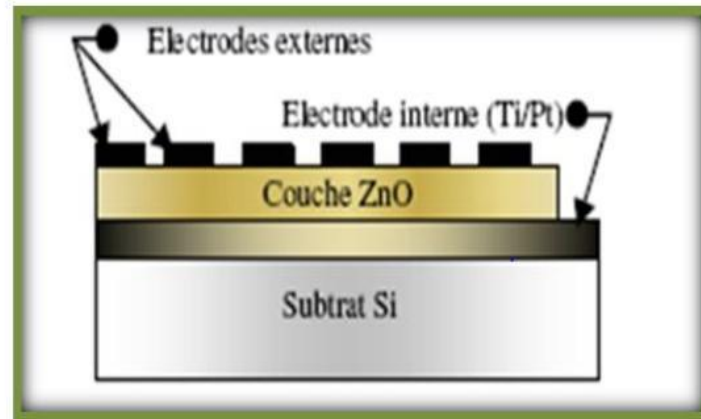


Figure 1.24: Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO

### 1.9 Les avantages de ZnO

Les principaux avantages de ZnO peuvent être résumés comme suit:

- ✓ Grande disponibilité dans la nature.
- ✓ Grand gap direct  $\sim 3,37$  eV à 300°K.
- ✓ Une conductivité thermique élevée ( $W=0,54$  W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- ✓ Sa bonne résistance aux hautes températures, hautes pressions et radiations haute énergie.
- ✓ Une mobilité de dérivé qui sature à des champs plus élevés que le GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Une large photo-réponse.
- ✓ Ses propriétés piézoélectriques grâce à sa structure würtzite non centro-symétrique.
- ✓ La plus grand énergie de liaison d'excitons de tous les semi conducteurs ( $E_1=60$ meV à 550 K°).



**Références**

- [1] A. El Hichou, M. Addou, A. Bougrine, R. Dounia, J. Ebothé, M. Troyou, M. Amrani Cathodoluminescence properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by spray pyrolysis *Materials Chemistry and Physics* 83. 43- 47 (2004).
- [2] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. liu, A. blanche Teke, *JOURNAL OF APPLIED PHUSICS* 98. 041301 (2005)
- [3] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestein, H. Varghese, J-L. Gardette, *Euro. Polym. J.* vol. 38 (2002) 1349.
- [4] <http://physique.unice.fr/sem6/20132014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [5] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002).
- [6] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phys.I. III France* 4, (1994) 1243-1251.
- [7] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 627.
- [8] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann and J. Geurts, “ Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications ”, Springer, 2010.
- [9] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999)
- [10] B.N. Pawar, S.R. Jadkar and M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [11] Hu-Jie Jin , Min-Jong Song , Choon-Bae Park , A novelphenomenon : p-Type ZnO :Al films deposited on n-Si substrate ,*Physica B* 404 ,1097–1101 , 2009.
- [12] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25 (1986) 776.
- [13] J. D. Merchant and M. Cocivera, *Chem. Mater.*, vol. 7, pp. 1742–1749, 1995.
- [14] D. C. Look, *Mat. Sci. And Eng. B*, vol. B80, pp. 383–387, 2001.
- [15] A. Dutta, S. Basu, *Mater. Chem . Phys .* 34 (1993) 41.
- [16] C. Guillen, J. Herrero, *Vacuum*, 84 (2010) 924.
- [17] S. Uthanna, T. K. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, *Optical Materials*, 19 (2002) 461.
- [18] B.D. Terris, T. Thomson: “*Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media*”, *J. Phys. D: Appl. Phys*; 38 (2005), R 199.
- [19] L. Holland, *Vacuum deposited thin films*, Chapman & Hall, London (1966).
- [20] A. Richard, A.A. Durant. *Les interactions ions énergétiques-solides*, édition INFINE.
- [21] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, ‘*Thin Film Technology Handbook*’, III series McGraw-Hill, 640 p, 1998.
- [22] C. Gao, H. Shen, L. Sun, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6750-6755.

- [23] D.C.Paine, T.Whitson, D.Janiac, R.Boresford, C.O.Yang, J.appl.Phys, 85 12 (1999).
- [24] S.M. Kaczmarek, Pulsed laser deposition- Today and tomorrow SPIE Vol. 3187.0277-786X/97
- [25] A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications- *Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.*
- [26] Certech,Cahier Technologique (Sol-Gel), REGION WALLONNE, P: 6, 41,43.
- [34] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., **B 50** (1994), 10715.
- [27] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, **17** (1997) 339.
- [28] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback J.App.Phys., **85** (1999) 2595.
- [29] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., **94** (2003) 7768.
- [30] J.F. Guillemoles, A. Lusson. P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, AdvancedMaterial, **6** (1994) 379.
- [31] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (1999) 418.t54] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., **B75** (2000) 190.
- [32] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., **B75** (2000) 190.
- [33] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai andT. Yamamoto, Thin Solid Films, **451-452** (2004) 212.
- [34] H.Kawazoe, M.Yasnkawa, H.Hyodo, M. Kurita, H.Yangi, and H. Hosono, ‘‘P-type electrical conduction in transparent thin film of CuAlO<sub>2</sub>’’, Nature, Vol. 389 ,PP, 939-942, oct 1997.
- [35] T. Aoki, Y. Shinzu, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer laser Doping, physica status solidib, 229, 2, 91 (2001)
- [36] D.S. Ginley and C. Bright, ‘transparent conductiong oxides’’, MRS Bulletin PP15-18, Aug.2000.
- [37] K. Ellmer, R. Mientus, Thin Solid Film 516 (2008) 4620-4627.
- [38] S. UTHANNA, T.K. SUBRAMANYAM, B. S. NAIDU, G. M. RAO, Optical Materials 19, 461-469, (2002).
- [39] Hu-Jie Jin , Min-Jong Song , Choon-Bae Park , A novelphenomenon : p-Type ZnO :Al films deposited on n-Si substrate ,Physica B 404 ,1097–1101 , 2009.
- [40] M.A. Kastner, Physics Today 24 (1993) 46–51.

- [41] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* 411 (2002) 60–64.
- [42] J.Y. LEE, J.H. LEE, H.S. KIM, C.-H. LEE, H. -S. AHN, H.K. CHO, Y.Y. KIM, B.H. KONG, H.S. LEE, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », *Thin Solid Films*, pp. 5157-5160, 517, (2009).
- [43] Gérald. FERBLANTIER, Alain. FOUCARAN, « Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques », CEM2- CNRS, (2007).

## 2.1 Introduction

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et en poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [1].

La pulvérisation chimique réactive « SPRAY » a été développée en 1966 par Chamberlin et Skarman [2] pour déposer des couches de CdS et de CdSe. Cette technique fait partie des méthodes de dépôt chimique. Elle est très simple à réaliser et relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons.

Notre choix a été motivé au regard de nombreux avantages parmi lesquels nous citons:

- la rapidité et la simplicité de mise en œuvre [3],
- le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir,
- la bonne qualité des couches minces préparées par cette technique,
- le faible coût de la technique,
- l'obtention des couches de grande surface comme le cas des cellules solaires ou d'écrans plats [4],
- le non utilisation du vide.

Dans ce chapitre, nous exposons une présentation théorique sur la méthode du spray pyrolyse. Ensuite, nous présentons toutes les démarches expérimentales qu'on a effectué pour réaliser nos échantillons à base d'oxyde de zinc ZnO pur et dopé au Lithium.

## 2.2 Le spray pyrolyse

Le spray pyrolyse consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche. Il s'agit de sprayer des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition)



[5]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [6], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [7].

Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse (On note que l'atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribuées dans l'air), on cite par exemples :

- Pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [8], C'est la méthode que nous avons utilisé pour déposer nos couches.
- Ultrasonique [9],
- électrostatique [10].

La Figure 2.1 donne une représentation schématique de la technique du spray pyrolyse. Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. La production de l'aérosol se fait par des vibrations ultrasoniques ou par des gaz porteurs [11] sous pression. Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé [12] ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métallique et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas d'autres composés. Certains de ces système utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer. Le dispositif possède deux entrées :une première destinée pour l'introduction de la solution contenant l'élément à déposer et, une deuxième destinée pour l'entrée de gaz, par suite il y a deux orifices à partir desquels sortent la solution et le gaz introduits dans le dispositif. Les diamètres des deux doivent être les plus petits possible afin d'avoir un bon jet.

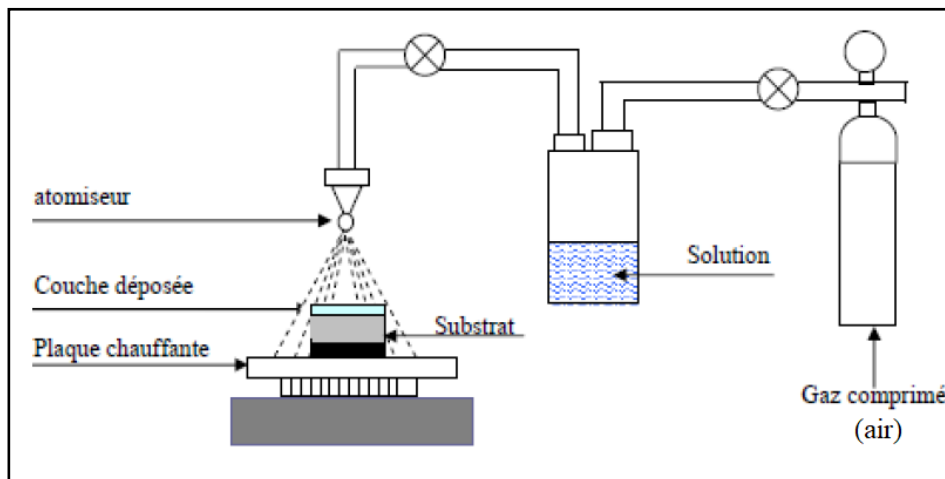


Figure 2.1 Schéma du dispositif du spray

La procédure de dépôt consiste à ce que la solution arrive à l'orifice de jet, elle est arrachée de ce dernier et sprayer par le gaz porteur en de très fines gouttelettes. Ces dernières forment un cône dont l'angle d'ouverture ( $\alpha$  sur la Figure 2.2) qui dépend de la pression du gaz. Le diamètre des gouttelettes dépend de la pression du gaz ainsi que de la vitesse d'écoulement de la solution, pour cela ces deux paramètres doivent être ajustés d'une manière à avoir de très fines gouttelettes pour qu'elles puissent s'évaporer rapidement lorsqu'elles atteignent le substrat chauffé. La hauteur du dispositif ( $d$ ) par rapport au substrat doit être ajustée de telle sorte que la base du cône formé par des gouttelettes recouvre entièrement le substrat (Figure 2.2).

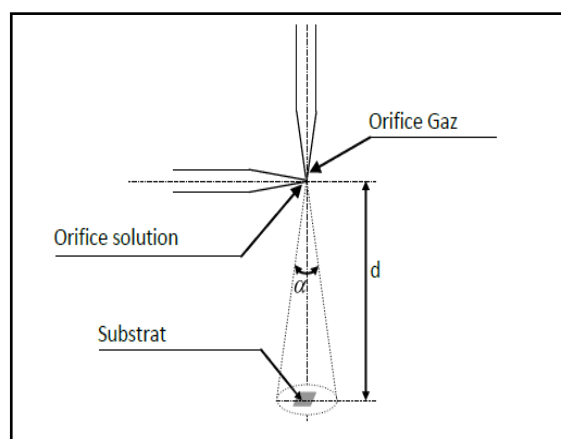


Figure 2.2: Détail des orifices de jet

Il possède deux entrées une première destinée pour l'introduction de la solution contenant l'élément à déposer et, une deuxième destinée pour l'entrée de gaz. Il y a deux orifices à partir desquels sortent la solution et le gaz introduits dans le dispositif. Les diamètres des deux doivent être les plus petits possible afin d'avoir un bon jet.

Les paramètres qui influent sur les propriétés des couches déposées sont, la température du substrat, le flux de la solution, la distance substrat-orifice de jet, la concentration de l'élément dopant dans la solution et la concentration de l'élément de base dans la solution. Certains auteurs ont rapporté aussi, l'influence de la durée au bout de laquelle la solution est préparée avant le dépôt [13].

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

- a. Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- b. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

## 2.3 Le spray pneumatique pour l'élaboration des couches minces à base du ZnO

### 2.3.1.1 Eléments de montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un banc expérimental de dépôt de couche mince par « spray pyrolyse ». Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le dispositif du système de dépôt, que nous avons contribué à sa mise au point, est illustré sur la Figure 2.1 ci-dessous:



Figure 2. 3: Montage expérimental du système de spray pyrolyse pneumatique monté pour l'élaboration des couches minces de ZnO.

Les principaux éléments du montage sont :

**Un compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 1 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

**Un atomiseur** ou **un nébuliseur** : (bec) qui sous l'effet de la pression permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

**Un porte substrat** : qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié **thermocouple de type (K)**. Cette température peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 380°C.

**Un thermorégulateur :** qui permet de fixer la température de travail.

**Un chronomètre ou une minuterie :** qui permet de vérifier la durée de dépôt.

**Alimentation électrique.**

**Supports.**

Les conditions expérimentales fixes sont

- pour une température de substrat égale à 380 °C,
- une distance bec-substrat fixé à 25 cm.
- Le temps de dépôt nécessaire est 4-5 minutes.

## 2.3.2 Procédure expérimental

### 2.3.2.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisées sont des lames de verre de surface carrée  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

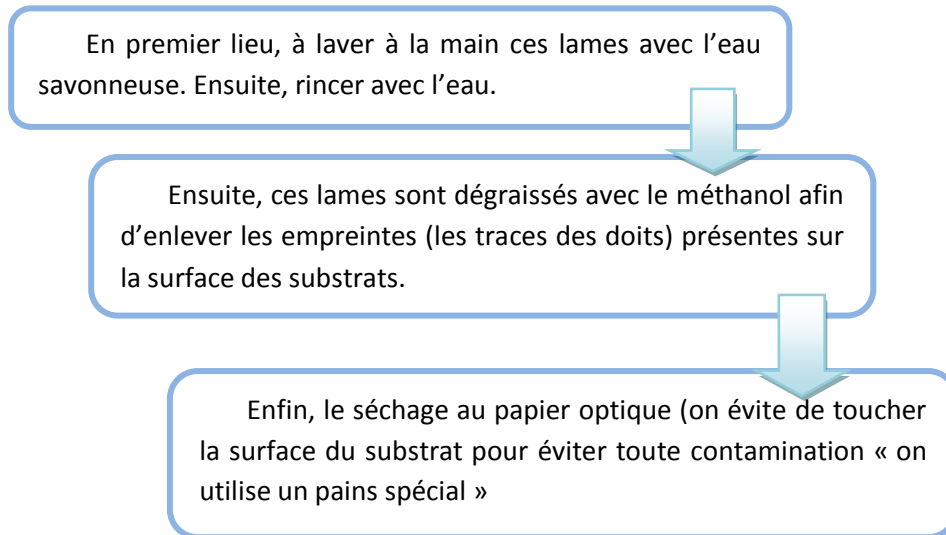
- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat+couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (380°C) jusqu'à la température ambiante (~25°C) ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon. Dans notre cas, le problème ne se pose pas car leurs coefficients de dilatation sont très proches, d'où une minimisation des contraintes sur l'interface. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié à la contrainte compressive causée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé. Les coefficients moyens sont [14]:

$$\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1},$$

Il faut remarquer que le verre est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologie, ses emplois sont variés.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, il permet éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et

à son uniformité. Donc avant d'utiliser nos lames de verre pour nos dopage un nettoyage de ces derniers est effectué. Ce nettoyage consiste :



Après toutes ces étapes du nettoyage des substrats, on place ces derniers sur le port substrat pour réaliser le dépôt.

### 2.3.2.2 Préparation des solutions


Nous avons préparé des solutions pour des couches de ZnO pur et des couches de ZnO dopées aux Lithium pour pouvoir étudier l'effet du dopage sur l'ensemble des propriétés physiques de ce matériau.

Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique, ces masses sont introduites dans un bicher pour les dissoudre dans un volume de 25 ml de méthanol. L'ensemble est agité pendant quelques minutes à l'aide d'un agitateur magnétique.

#### a. Solution pour la couche mince ZnO pure

Pour la préparation de la solution de la couche de ZnO pur nous avons utilisé l'acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) comme matériau source et dont les propriétés sont résumées dans le tableau 2.1. et illustré par le schéma de la Figure 2.4. Il est dissout dans un volume de méthanol égale à 25 ml afin d'avoir une solution d'une concentration de 0.25 moles /l.

Tableau 2.1: Propriétés physiques de l'acétate de zinc

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <b>l'acétate de zinc</b> |  |
| Apparence :              | Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique                                  |
| La formule moléculaire   | $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  |
| État physique            | Solide   |
| Densité                  | 1,735 g/ml à 20°C  |
| Point de fusion          | 237°C.   |

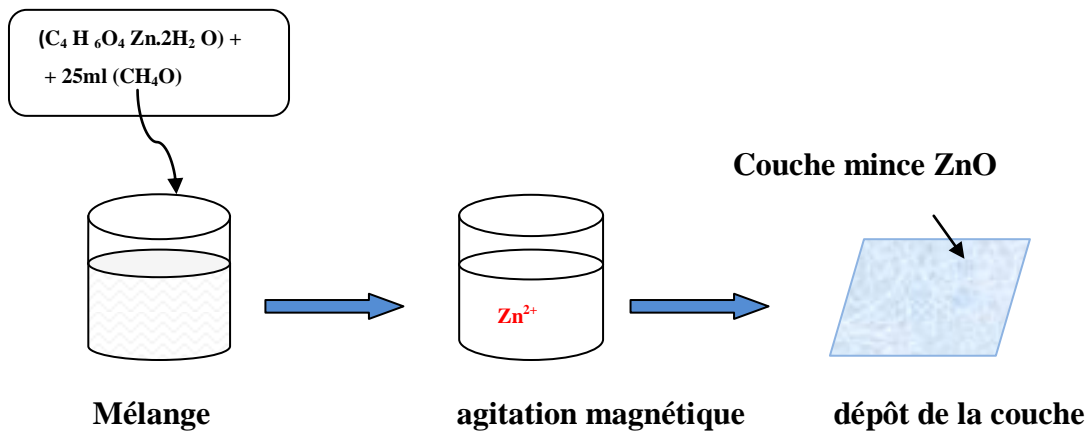



Figure 2. 4 : schéma des étapes de préparation des solutions pour le dépôt des couches minces du ZnO pur

**b. Solutions pour les couches minces dopées au Lithium**

En plus de la couche mince ZnO pure, nous avons préparé une série de couches ZnO dopées Lithium. Nous avons utilisé des sels de chlorure de Lithium LiCl (voir tableau 2.2) comme source de dopant. L'objectif de notre travail est d'étudier les effets de variation le taux de dopage avec différents pourcentage (5%, 10% et 15%) de Lithium sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO.

Tableau 2.2 Propriétés physiques de chlorure de lithium.

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b>Chlorure de lithium</b> |  |
| La formule moléculaire     | LiCl   |
| Etat physique              | solide   |
| Masse molaire              | 42,40 (g/mole),  |
| Densité                    | 2,1 g/ml à 20°C  |
| Point de fusion            | 605 à 614°C.   |

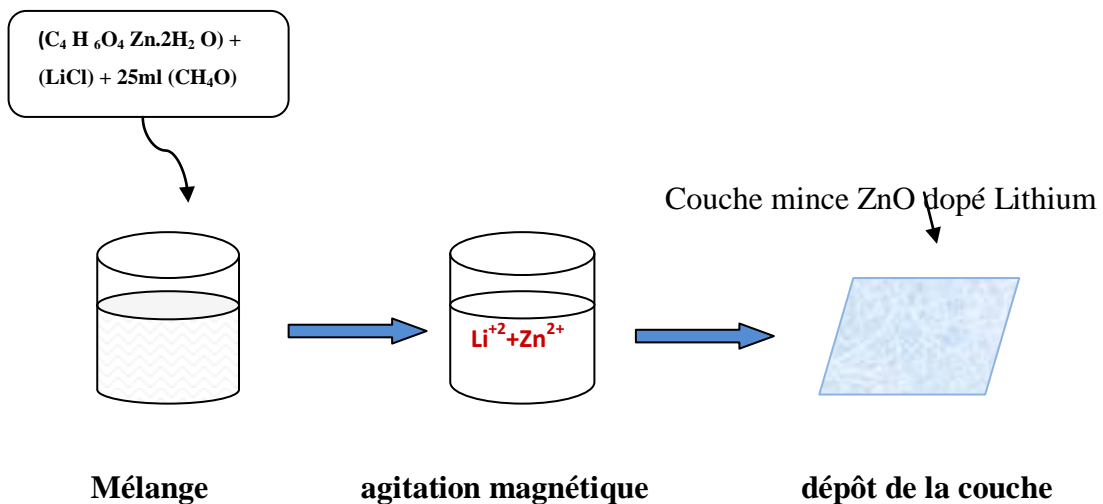


Figure 2. 5 : schéma des étapes de préparation des solutions pour le dépôt des couches minces du ZnO dopé lithium.

### 2.3.2.3 Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions, l'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes :

1. On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, et pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température de 380°C choisi pour le dépôt.
2. Lorsque le chauffage est réalisée, on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie sur la solution qui subit des agitations et remontée jusqu'au bec, on régule le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt.
3. En fin du processus de dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté, On laisse les substrats refroidir au dessous du porte substrat jusqu'au la température ambiante (le refroidissement doivent être réalisé progressivement afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les substrats (le verre)). Ensuite, on récupère nos échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires

Il faut remarquer que les couches déposées étaient transparentes et ayant une bonne adhérence aux substrats de verre.

Le fait de transparence de nos échantillons purs et dopées lithium peut remarquer à l'œil. La Figure 2.4 montre cette transparente.

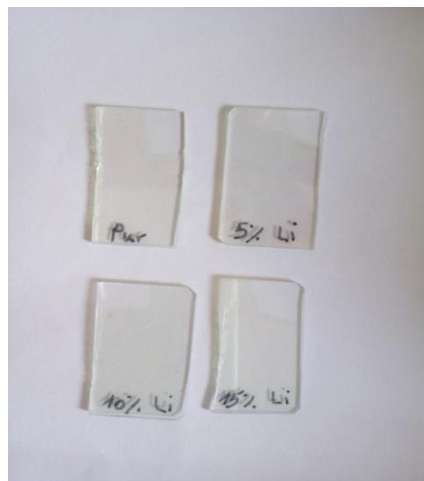


Figure 2.6: Nos échantillons après le dopage



**Références**

- [1] H. Mathieu et H. Fanet “Physique des semi-conducteurs et des composants,électroniques” ISBN10 : 2-10-051643-4, 6e édition 2009.
- [2] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman: “*Chemical spray deposition process for inorganic films*”, J. Electrochem Soc; 113, (1966), pp 86-89.
- [3] M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Keller, H. Barad, P.M. Sberna, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 132 (2015) 549–556.
- [4]. M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, *Appl. Phys.Lett.* 87, 133103 (2005).
- [5] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu , E. Enache-Pommer , J. E. Boercker , C. Barry Carter , U.R. Kortshagen , D.J. Norris , and E.S. Aydil, “Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices” *Nano Lett*, vol. 7, pp. 1793-1798, (2007).
- [6] D. Vaufrey, “Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / Semiconducteurs organiques,” Thèses Doctorat, UMR CNRS, (2003).
- [7] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto and A.Ortiz-Conde, “Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration” *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE*,vol. 2, pp. 1156 1161, (1991).
- [8] B. Lokhande, and M. Uplane, “Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films,” *Applied Surface Science*, vol.167, pp. 243- 246, (2000).
- [9] S. Roy, and S. Basu, “Improved zinc oxide film for gas sensor applications,” *Materials Science Centre*, vol. 25, pp. 513–515, (2002).
- [10] P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes<sup>1</sup>, C. Lao<sup>1</sup> and Z. L.Wang, “Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices,” vol. 309, pp. 1700- 1704, (2005).
- [11] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57(2002) 573-579.
- [12] P. Duval, *high vacuum production in the microelectronics industry*, elsevier, amsterdam, (1988).
- [13] S ROY and BASU ;*Ball. Mater.Sci.*,Vol.25, No. 6, November 2002,pp.513-515. ©Indian Academy of science.
- [14] D.Vaufry, thèse de doctorat, Université de Lyon (2003).

### 3.1 Introduction

Après le dépôt de nos couches minces, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de nos paramètres de dépôts (variation de taux de dopages) sur certaines propriétés de nos couches minces d'oxyde de zinc pur et dopée au Lithium, déposées par le spray pyrolyse pneumatique.

Dans ce chapitre, on expose les deux méthodes de caractérisation que nous avons utilisées pour investiguer certaines propriétés de nos couches, en l'occurrence la spectroscopie UV-visible pour la détermination des propriétés optiques essentiellement le gap optique et l'énergie d'Urbach ainsi que l'épaisseur des couches par la méthode des interférences et, la technique des quatre pointes pour la mesure de la résistivités électrique avant et après recuit.

### 3.2 Propriétés structurales par la diffractomètre des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les films, facile à mettre en œuvre et non destructive. Elle peut s'utiliser de façons routinières pour la plupart des composés cristallisés. Elle permet de déterminer la nature, les paramètres ainsi que les orientations des phases présentes dans les films.

L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Si l'on connaît la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau des rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle  $\theta$  l'équidistance  $d$  et ainsi identifier la nature du cristal.

Cette distance nommée  $d_{hkl}$ , est donnée par la loi de Bragg où les indices  $hkl$  désignent la direction considérée dans le cristal :

$$2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

avec,

$n$  : Ordre de la diffraction,

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X,

$d$  : distance interréticulaires,

$\theta$ : demi angle de déviation.

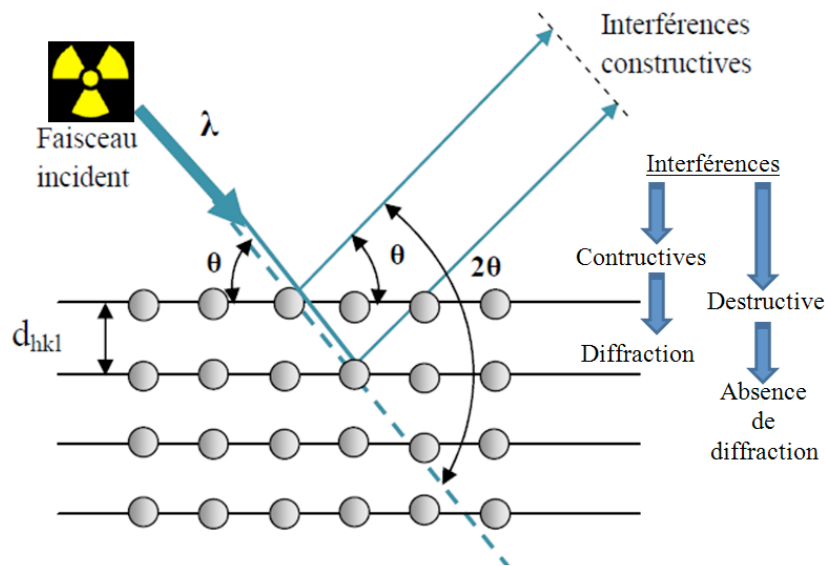


Figure 3.1: Schéma de diffraction de Bragg.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Les raies constituant les spectres obtenus sont comparées aux tables internationales. On peut alors, par comparaison avec ses fiches identifier les plans (hkl) de diffraction, l'orientation cristallographique des couches étudiées et retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans notre étude, on a été utilisé un diffractomètre (Figure 3.2) disponible aux laboratoires L.M.D.M à l'université de Constantine 1, en utilisant la géométrie Bragg Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), la radiation X utilisée est la raie  $K_{\alpha}$  d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) ainsi que le diffractomètre de l'unité de recherche de la même université.



Figure 3.2: Image du diffractomètre disponible au laboratoire L.M.D.M (Univ. Constantine 1)

### 3.2.1 Orientation cristallographique des couches de ZnO

Nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre (mentionnée précédente). Les résultats obtenus pour nos couches à l'aide de ce dernier sont illustrés dans la Figure 3.3.

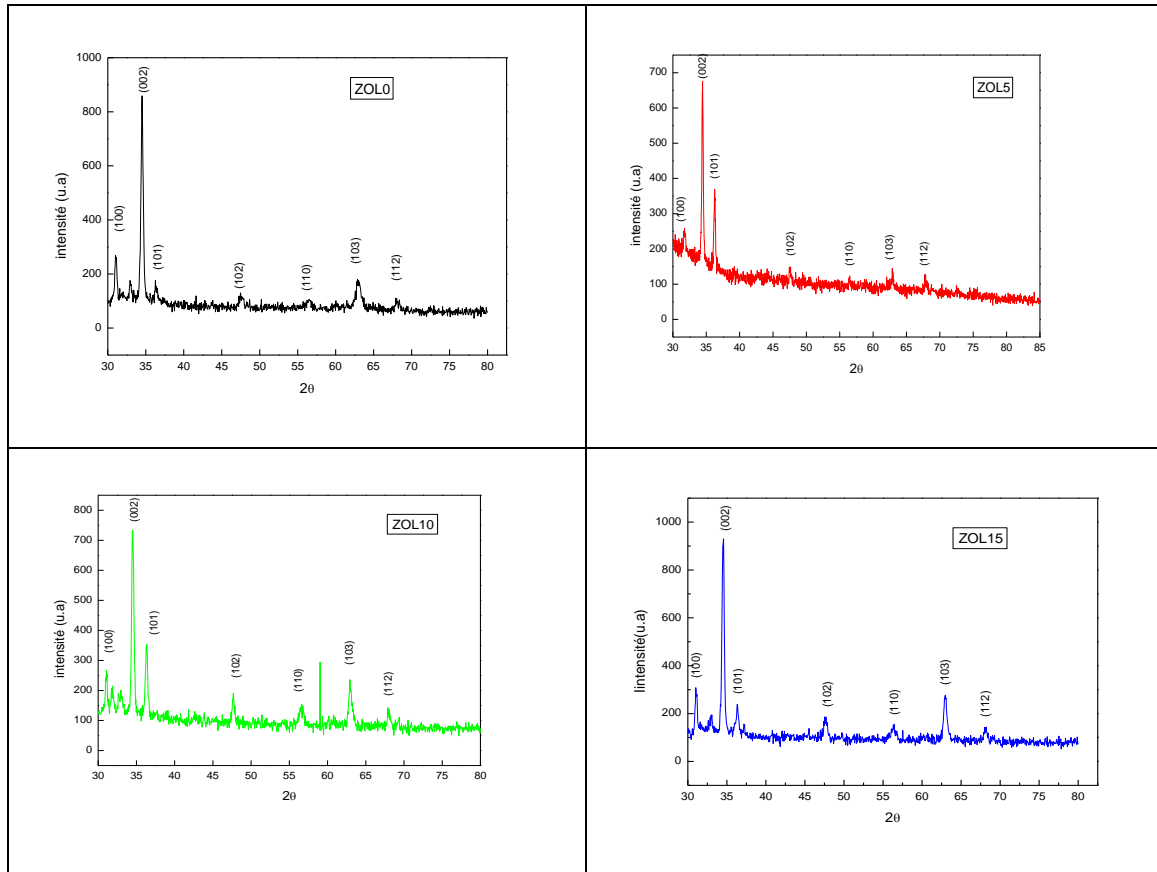


Figure 3.3: Diffractogrammes des couches minces ZnO pour différents taux de dopage par Lithium.

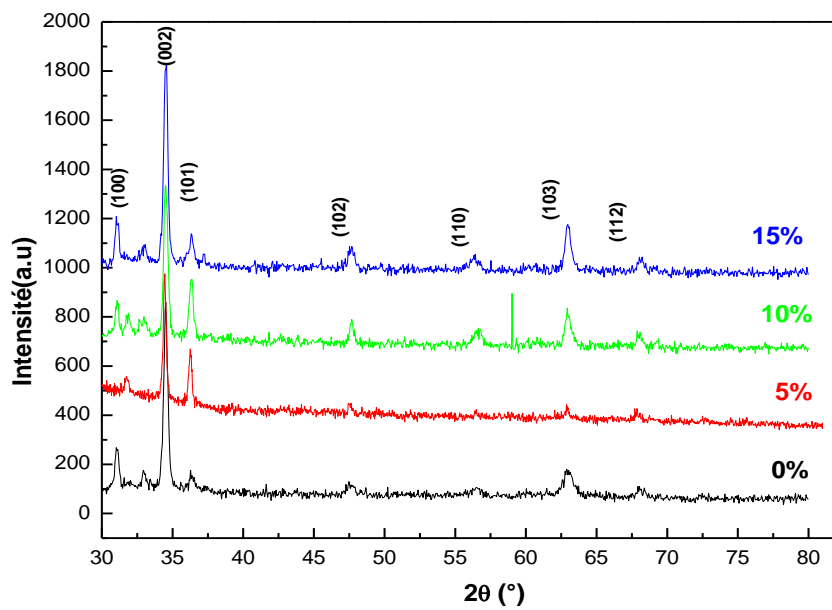


Figure 3.4: Diffractogramme générale de tous les échantillons.

En comparant les positions des pics de ces spectres avec celles rapportés sur le fiche (JCPDS 36-1451) relative propre au ZnO (Figure 3.5).

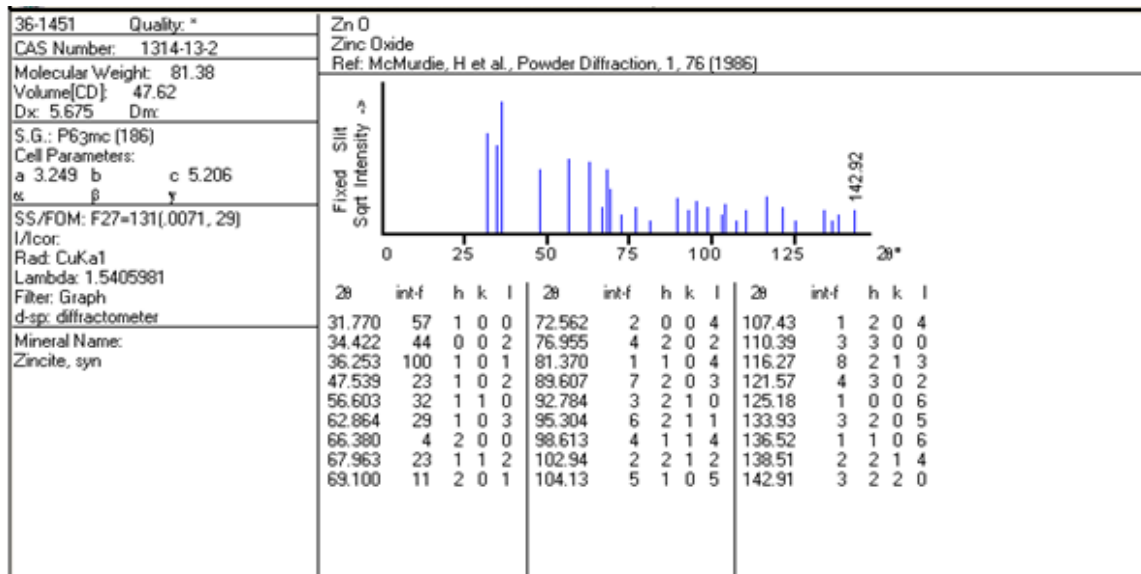


Figure 3.5: Spectre de diffraction des rayons X par une poudre de ZnO stochiométrique (JCPDS 36-1451).

A partir de la comparaison entre les résultats obtenus (figure 3.3) et la fiche JCPDS 366-1451 de ZnO stochiométrique (figure 3.4). On peut déduire que nos films minces sont polycristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite. Ces films sont bien cristallisés, préférentiellement orientés selon la direction de croissance c perpendiculaire aux plans (002) à  $2\theta = 34.422^\circ$  fiche (JCPDS 36-1451), pour laquelle l'axe est perpendiculaire au substrat.

Ces spectres de diffraction des rayons X montrent l'influence du taux de dopage sur les évolutions des pics qui caractérisent les orientations dans le réseau. D'après ces derniers, il est évident que l'intensité des pics croit considérablement avec l'augmentation des épaisseurs des couches ZnO.

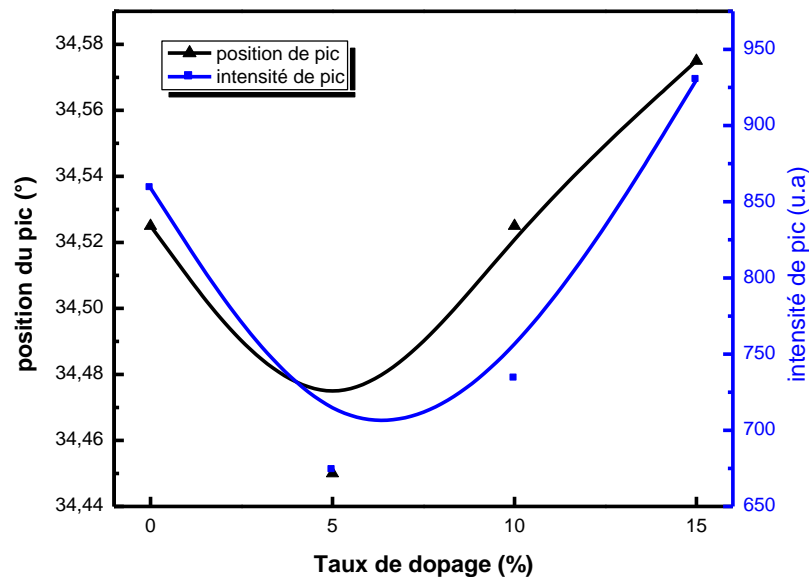
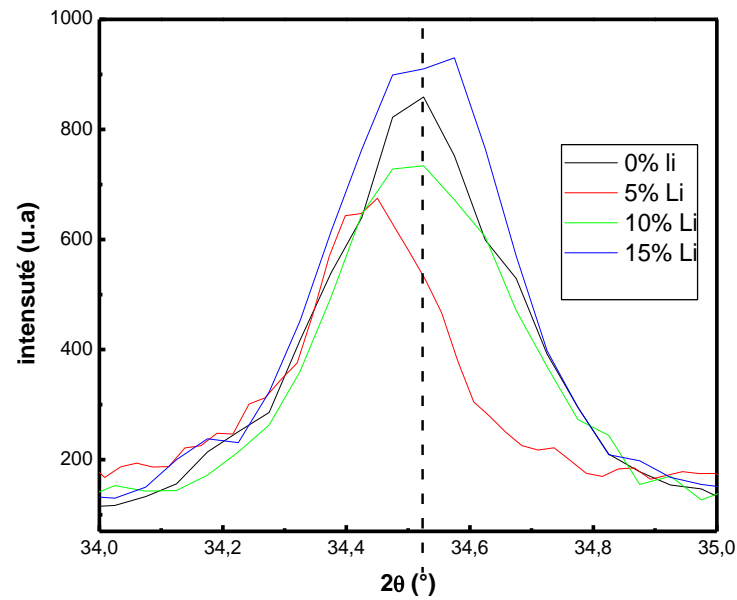


Figure 3.6: Variation de l'intensité et le position de pic et l'intensité de pic (002)

Sur la Figure 3.6 nous avons signalé la variation d'intensité maximale (002). On remarque à forte dopage entre (5% et 15%) que l'intensité de pic augmente avec la concentration en Lithium. Ceci peut être attribué à la modification de la croissance monocristalline comme suggère par Chu et al [1].

Comme le montre la Figure, la position de pic (002) le pic a légèrement décale progressivement vers les angles plus élevés avec l'augmentation du taux de dopage. Le décalage de pic à été rapporte par plusieurs auteurs travaillant sur ZnO dopée Li [2, 3,4].

Le décalage du pic (002) vers un angle plus élevé ou plus bas confirme l'incorporation de Li dans le réseau dans les sites interstitiels ou substitutionnels.

Dans notre cas, un premier décalage est noté avec les faibles taux de dopage 0%-5% vers les angles les plus faible comme indique la Figure. Ceci suggère [3] que Li est principalement incorporé dans les sites interstitiels.

Pour les taux de dopage qui variant entre 5% et 15%, le décalage observé vers les angles les plus élevée suggère que le Lithium de rayon atomique  $\text{Li}^+ = 0,6 \text{ \AA}$  est principalement incorporé dans des sites de Zn de rayon atomique  $\text{Zn}^{+2} = 0,74 \text{ \AA}$ . Les mêmes résultats ont été trouvés par Ashfiqul et al

### 3.2.2 Paramètres de maille

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres de maille a et c avec les valeurs théoriques ( $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$  de ZnO dans la fiche JCPDS 36-1451) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée

Le tableau 3.1: résume les variations des positions des pics  $2\theta$  et des paramètres d et c des films minces ZnO non dopés et dopés au lithium suivant le plan (002).



| Dopants (%)                               | $2\theta_{(002)}(^{\circ})$ | Distances interréticulaire $d_{(002)}(\text{Å}^{\circ})$ | Paramètre c ( $\text{Å}^{\circ}$ ) |
|---|-----------------------------|--|------------------------------------|
| 0   | 34,525                      | 2,595722   | 5,191444                           |
| 5   | 34,450                      | 2,6012   | 5,202400                           |
| 10  | 34,525                      | 2,595722   | 5,191444                           |
| 15  | 34,575                      | 2,592081   | 5,184163                           |
| Valeur théorique<br>Fiche (JCPDS 36-1451) | 34,422                      | —  | 5,206                              |

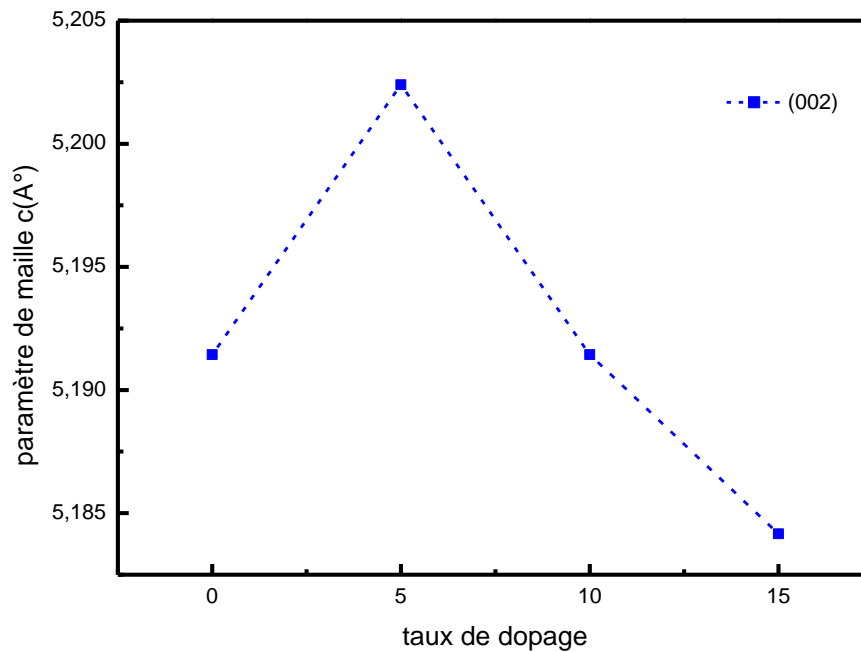


Figure 3.7: Variation du paramètre de la maille c en fonction de taux de dopage

A partir de cette courbe on observe que le paramètre moyen des mailles c est diminué avec l'augmentation de taux de dopage 5% et 15%. Cette diminution est due probablement à l'augmentation des contraintes compressive.

On note que la valeur de paramètre c pour le taux dopage 5% Lithium ( $c= 5,202\text{Å}^{\circ}$ ) est bon accord avec celle annoncé dans la fiche (JCPDS 36-1451) de ZnO stœchiométrique ( $c = 5, 206\text{Å}^{\circ}$ ).

### 3.2. 3 Détermination de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des diffractions en utilisant la relation de Scherrer suivante [5,6] :

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos \theta_{hkl}} \quad (3.3)$$

où,

D : est la taille moyenne des cristallites exprimée en nm,

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian,

$\theta$ : est l'angle de diffraction en degrés,

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X en Å.

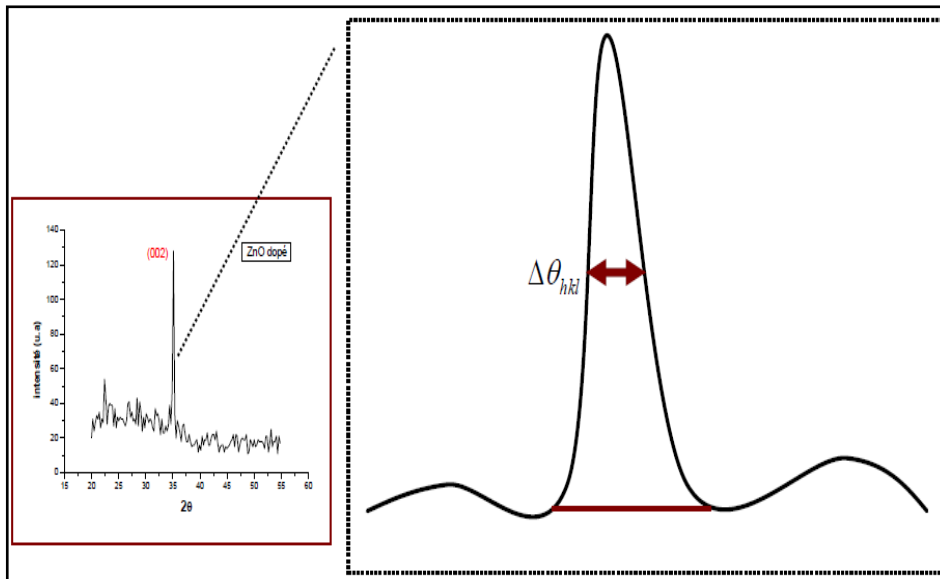


Figure 3.8: illustration montrant la définition de  $\Delta\theta_{hkl}$  ou  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Les tailles des cristallites en fonction de taux de dopage en Li sont regroupées dans le Tableau 3.2 et illustré dans la Figure 3.9

Tableau 3.2 résume les résultats de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des films ZnO dopés et non dopés au Lithium selon le plan (002).

| Dopants (%) | Position du pic (2θ) (002) (°) | FWHM(°) | Taille des cristallites (nm) |
|-------------|--------------------------------|---------|------------------------------|
| 0           | 34,525                         | 0,28858 | 30,12312                     |
| 5           | 34,450                         | 0,20777 | 41,08                        |
| 10          | 34,525                         | 0,28935 | 30,042967                    |
| 15          | 34,575                         | 0,27035 | 32,158728                    |

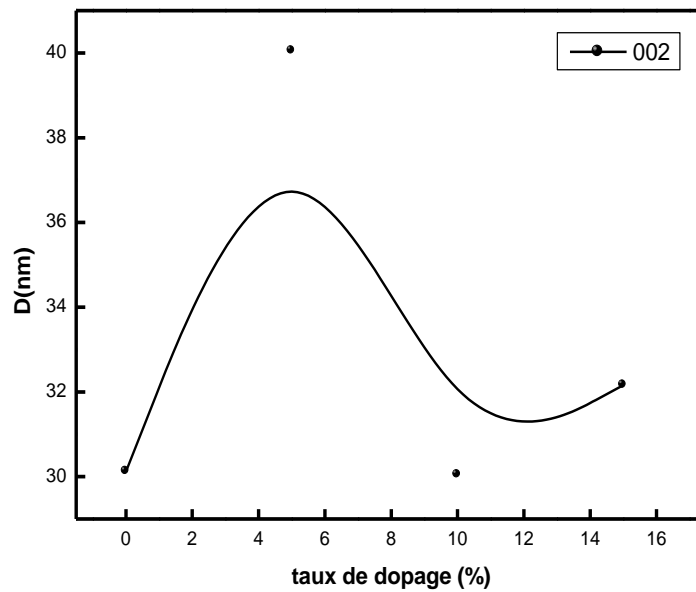


Figure 3.9: Variation des tailles des cristallites en fonction de taux de dopage

### 3.2.4 Détermination des contraintes

La mesure des paramètres de maille donne une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique du paramètre de maille de ZnO  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ .

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

$$\sigma = \left[ 2 \cdot C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33}^{couch\ he}}{C_{13}} \right] \cdot e_{zz} \quad (3.4)$$

$$C_{33}^{couch\ he} = \frac{0,99 \cdot C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (3.5)$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c} \quad (3.6)$$

Pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209.7, 121.1, 105.1 et 210.9 GPa [7].

Les résultats qu'on a obtenus sont résumés dans le Tableau 3.3 et illustré dans la Figure 3.10

| Dopant (%) | Contraintes (GPa) |
|------------|-------------------|
| 0          | -1,224            |
| 5          | -0,258            |
| 10         | -1,224            |
| 15         | -1,854            |

Tableau 3.3: les contraintes en fonction de taux de dopage.

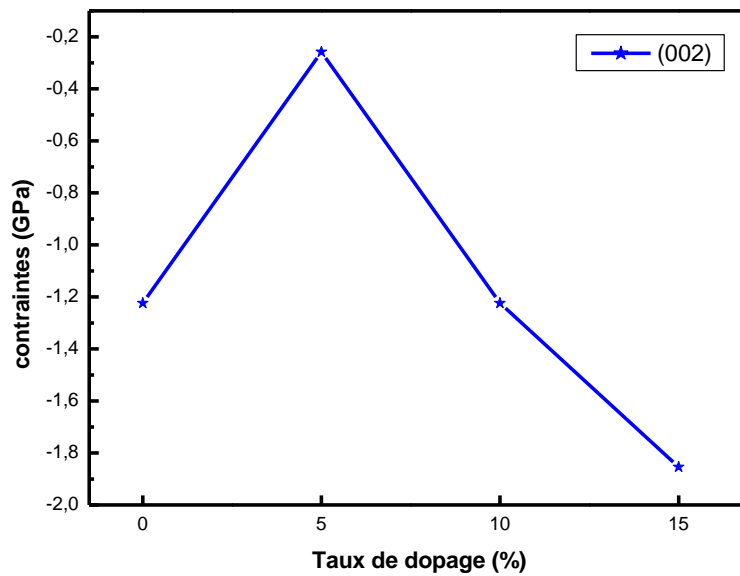


Figure 3.10: Variation des contraintes en fonction de taux de dopage.

Pour le dopage 5% en Li (Figure 3.10), on observe une diminution des contraintes. A partir de cette valeur, on constate qu'il y a une augmentation de la valeur des contraintes

(contraintes compressives) en fonction du taux de dopage en lithium. Cette augmentation est due à la diminution du paramètre de maille  $c$ .

Elle est due probablement aussi la diminution de la taille moyenne des cristallites. Cette dernière engendre l'augmentation des joints des grains qui vont créer des défauts dans le réseau cristallin, ces derniers provoquent l'augmentation des contraintes

### 3.3 Propriétés optiques par la spectroscopie UV-visible

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'Urbach...). Pour cela, nous avons utilisé le spectromètre UV-Visible. Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde

Les mesures de transmission optique effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 800 nm représenté sur la Figure 3.11.



Figure 3.11: Image de spectrophotomètre.

### 3.3.1 Spectres de transmission UV-visible

Les spectres de transmittance correspondant à nos échantillons pur et dopés Lithium avec les pourcentages 0%, 5%, 10%, et 15% sont représentés sur la Figure 3.12.

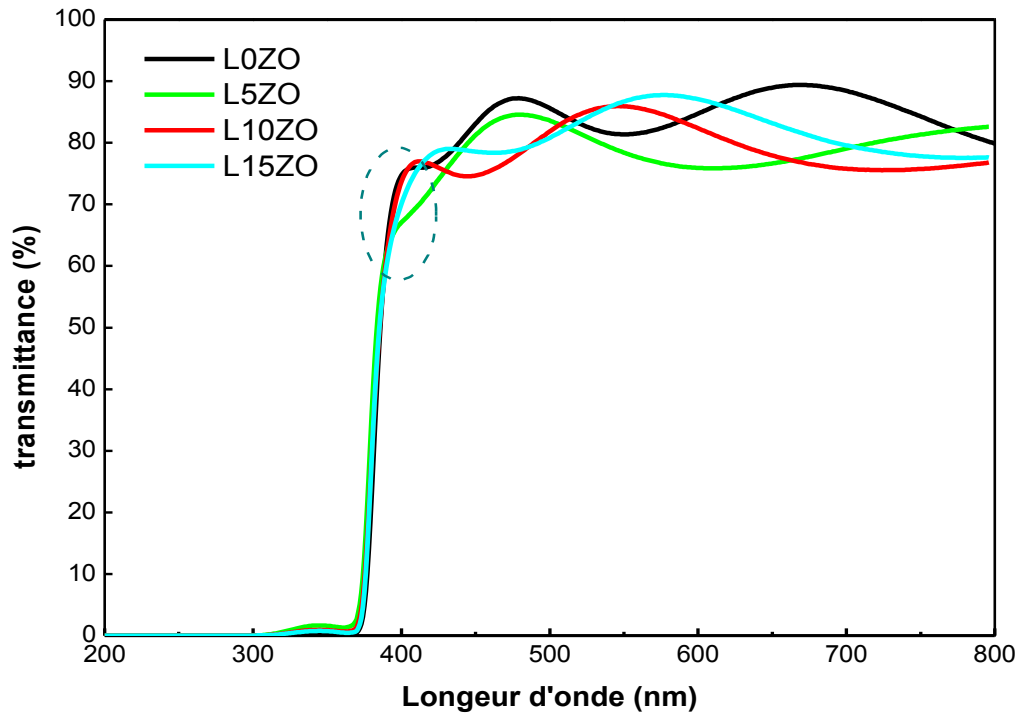


Figure 3.12: Spectres de transmittance des couches minces ZnO pour différents taux de dopage en pourcentages 0%, 5%, 10%, et 15% de Lithium.

On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne à l'ordre de 75% à 90% à des longueurs d'ondes supérieures à 380 nm. Ceci confère aux couches de ZnO dopé et non dopé, le caractère de transparence dans le visible. Donc, transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

On observe, dans cette gamme de longueur d'onde, des ondulations des courbes appelées les franges d'interférences qui sont dues à la réflexion multiple aux niveaux des interfaces couche/substrat et couche/air. Ce résultat indique que nos films sont homogènes et présentent des surfaces lisses.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans les films ZnO due à la transition électronique entre la bande

de valence et la bande de conduction. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique et le désordre.

### 3.3.2 Mesure des épaisseurs des couches minces et de l'indice de réfraction

L'épaisseur des dépôts est mesurée par la méthode des franges d'interférence. Dans le cas où la couche est d'une épaisseur mesurable et présente une surface lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure 3.13). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation (3.7) [1]:

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1)} \quad (3.7)$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation (3.8) [2]:

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.8)$$

$S$  : indice de réfraction du substrat ( $S=1,54$ )

$N_{1,2}$  : peut être calculé par la relation suivante:

$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} \right] + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (3.9)$$

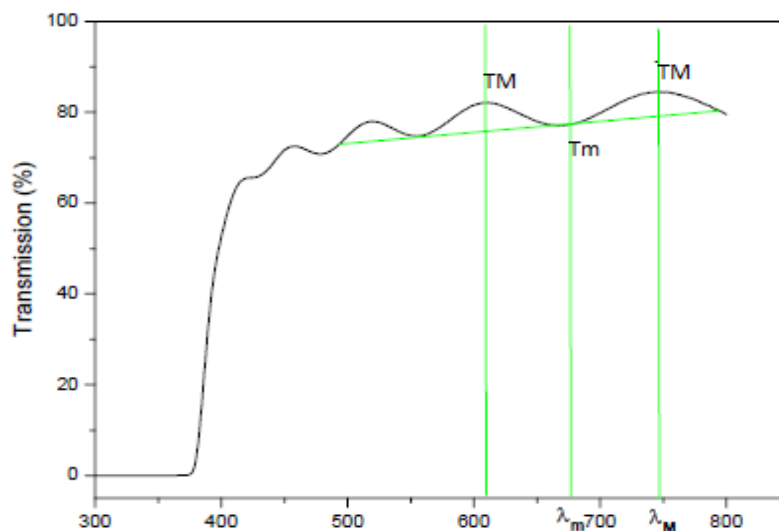


Figure 3.13: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

Le calcul de l'épaisseur se fait à partir des courbes expérimentales données en figure 3.12 et des relations (3.7), (3.8) et (3.9). Le Tableau 3.4 regroupe les épaisseurs calculées et la Figure 3.14 illustre leur variation en fonction du dopage.

Tableau 3.4: Epaisseurs des couches minces de ZnO pur et dopées

| % Li  | Epaisseurs (nm) |
|-------|-----------------|
| 0     | 581,35          |
| 5     | 419,08          |
| 10    | 581,20          |
| 15.23 | 609,75          |

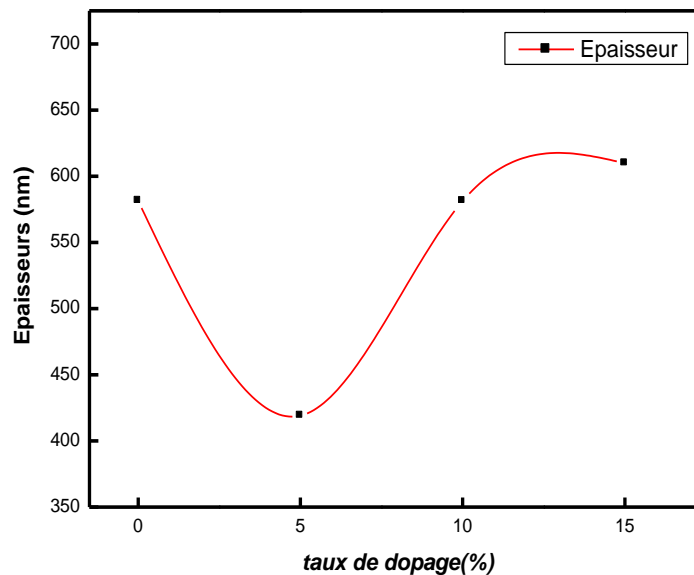


Figure 3.14: Variation d'épaisseur des couches ZnO pour les différents taux de dopage

On constate que les épaisseurs des couches minces ont, en moyenne, des valeurs approchées et que la couche à 5% Li admet la plus faible valeur. Cette non uniformité de l'épaisseur est due à la méthode de dépôt qui n'est pas contrôlable.

### 3.3.3 Mesure du gap optique $E_g$

#### 3.3.3.1 Extrapolation de $T_{auc}$

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique  $E_g$ .

Selon la loi de Beer-Lambert :



$$T = e^{-\alpha d} \quad (3.10)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau d, n,  $\lambda$  et le gap optique  $E_g$ .

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [9] où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  pour transition directes par la relation (3.12)

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.12)$$

A : constante.

$E_g$ : gap optique (eV).

$h\nu$ : énergie de photon (eV).

$\alpha$ : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

Si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , la valeur de  $E_g$  est obtenue expérimentalement en extrapolant à  $\alpha = 0$ , sachant que

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})} \quad (3.13)$$

$h\nu$ : énergie de photon (KeV).

h: constante de Planck =  $6.6 \cdot 10^{-34}$  J.s.

C: vitesse de la lumière (m/s).

### 3.3.3.2 Méthode de la dérivée de la transmittance

On peut utiliser aussi la méthode de la dérivée de la transmittance pour calculer le gap optique.

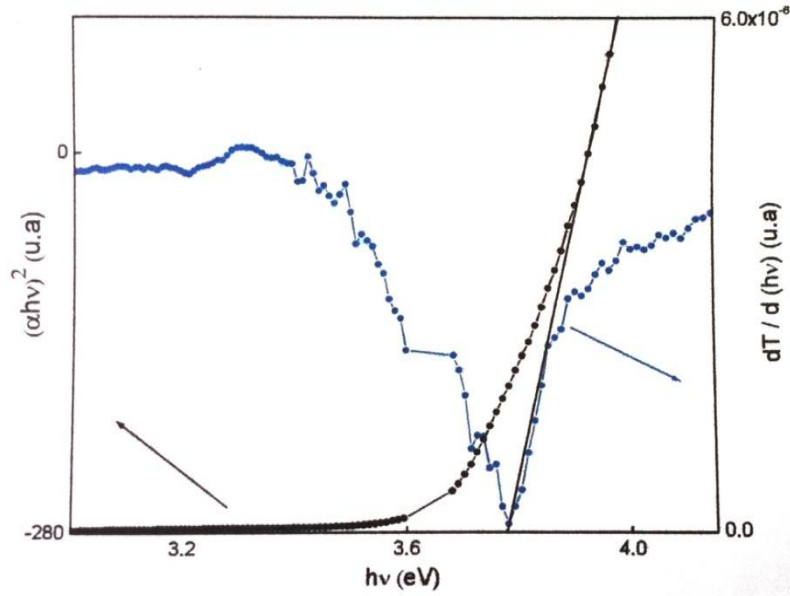
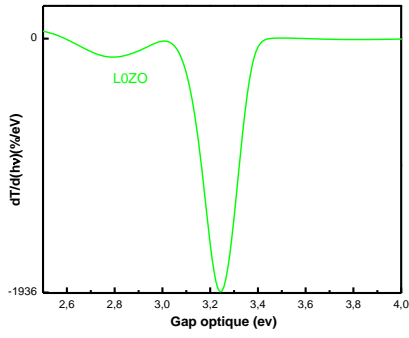
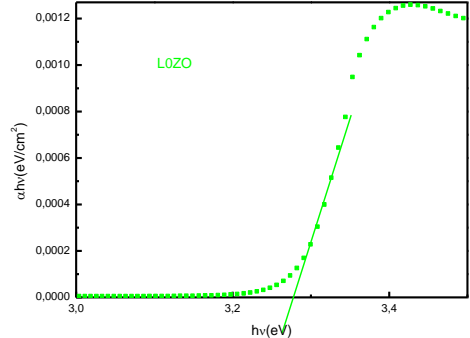
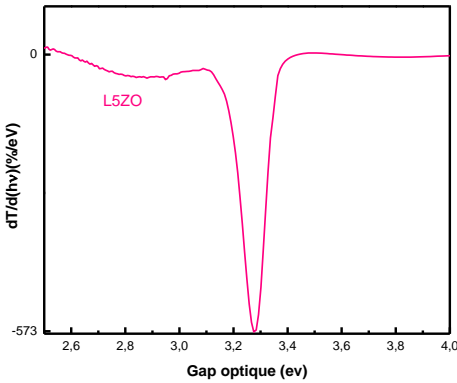
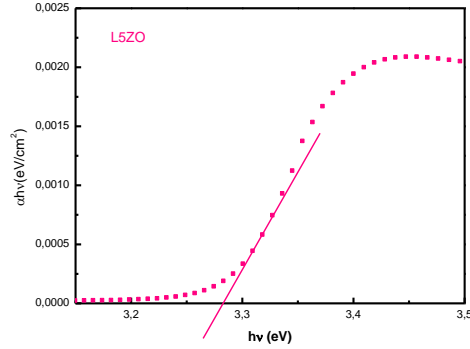


Figure. 3.15: Détermination du gap optique par la méthode de la dérivée de transmittance accompagné de l'extrapolation de T<sub>auc</sub>

En utilisant les deux méthodes décrites pour le calcul du gap  $E_g$ , on porte les résultats dans les Figures (3.16) et le Tableau 3.5 suivants :

|  |   |
|--|---|
|  <p style="text-align: center;">-1 -</p>  |  <p style="text-align: center;">-1 -</p>  |
|  <p style="text-align: center;">-2 -</p> |  <p style="text-align: center;">-2 -</p> |
| <p>Théorique -1- : L0ZO , -2- : L5ZO</p>   | <p>Extrapolation -1- : L0ZO , -2- : L5ZO</p>  |

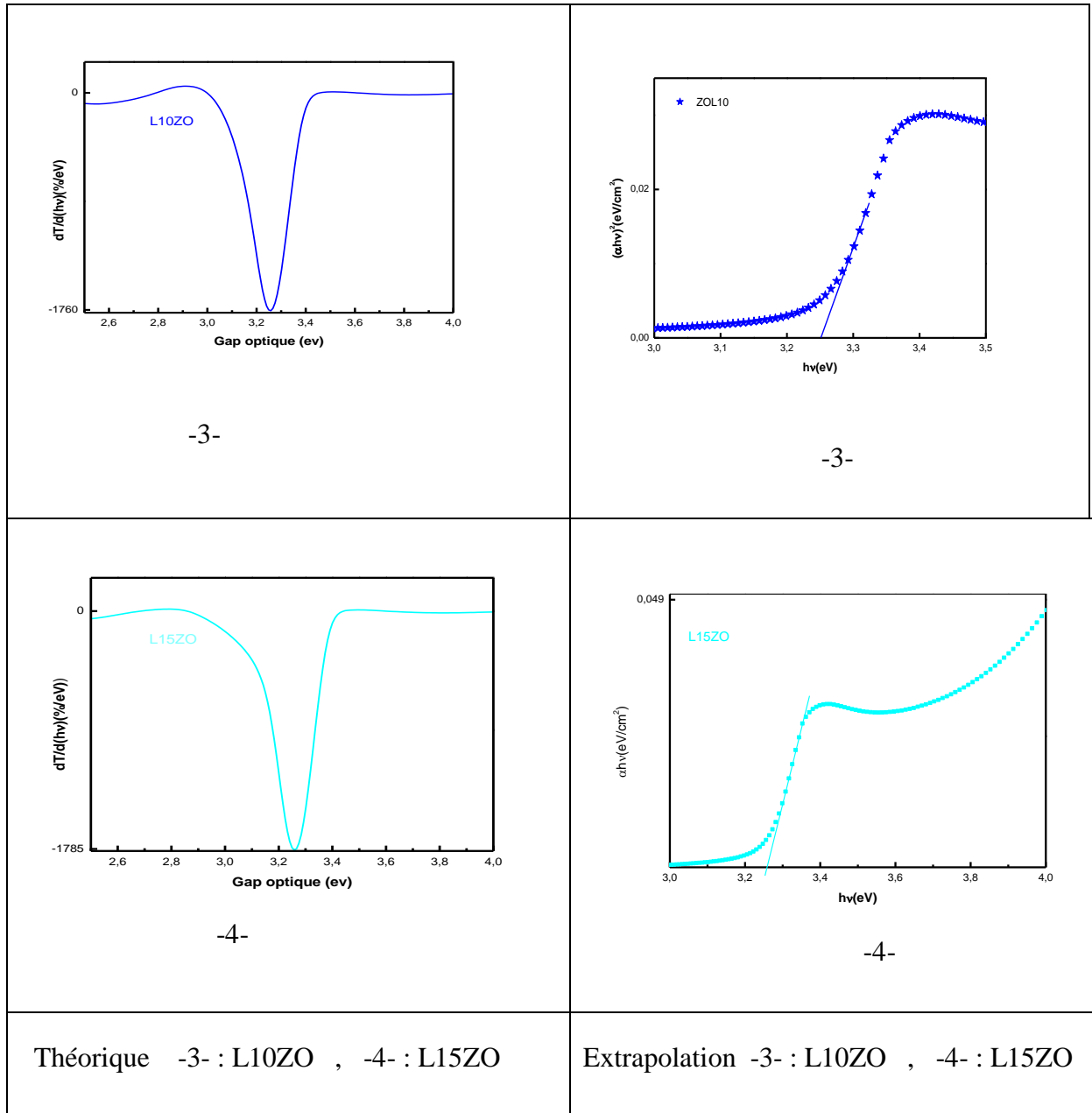


Figure 3.16: Calcul du gap optique par la méthode de la dérivée et la méthode d'extrapolation de Tauc pour les couches minces ZnO à 0%, 5%, 10% et 15% Li .

Tableau 3.5: Variation de gap en fonction de taux de dopage

| Dopant (%Li) | Gap optique calculé par extrapolation | Gap optique calculé par dérivation |
|--------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 0            | 3,246                                 | 3.25                               |
| 5            | 3,27                                  | 3.28                               |
| 10           | 3,258                                 | 3.26                               |
| 15           | 3,258                                 | 3.26                               |

On observe que les valeurs du gap obtenus par la méthode d'extrapolation sont presque les mêmes que les valeurs du gap calculées par dérivation.

Or reporte sur la Figure 3.17 les valeurs du gap optique calculées par extrapolation. On peut constater que les valeurs de la bande interdite de nos couches ZnO non dopé et dopées Li se situent entre 3,25 et 3,27eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [10] et restent proches de la valeur  $E_g$  du matériau ZnO massif qui est égale à 3,3 eV.

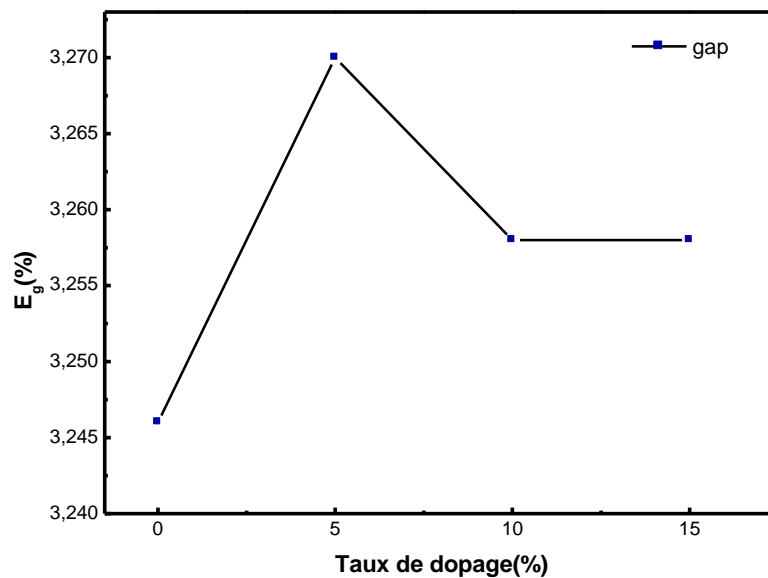


Figure 3.17: La variation du gap optique en fonction de taux de dopage.

Pour les taux de dopage varié entre 0% et 5% en Li, on observe que le gap optique augmente avec l'augmentation de concentration du dopant. On remarque que le taux de dopage en lithium qui varie entre 5% et 10% provoque la contraction de l'intervalle optique. Cela varie de 3,27 e V dans le film de ZnO dopée 5% à 3,25 e V dans un film dopé à 10%.

SALAH et al [3] ont remarqué la légère diminution de l'espace optique après l'introduction de lithium en ZnO. Même en cas de dopage au lithium élevée ; Ardyanian et al [8] ont observé une bande interdite se rétrécissant d'environ 0,02 e V par incorporation de Li. Ce qui est égale à la variation de 0,02 e V dans notre cas. À partir de 5% on observe que les valeurs de gap restent inchangées

L'augmentation du gap optique pour les couches dopées est principalement due à l'effet de remplissage de bandes connu sous le nom de l'effet de Burstein-Moss[3,11] (voir la Fig. 3.17) qui fait augmenter le gap optique avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, ceci est causé par le remplissage des états de la bande de conduction par les porteurs en excès issue des impuretés due à la faible densité d'états du ZnO au voisinage du minimum de la bande de conduction.

On voit donc ici l'effet bénéfique du dopage sur une des propriétés optiques du ZnO, puisqu'un élargissement du gap permet de repousser la limite des longueurs d'onde au-dessous de laquelle le ZnO n'est plus transparent.

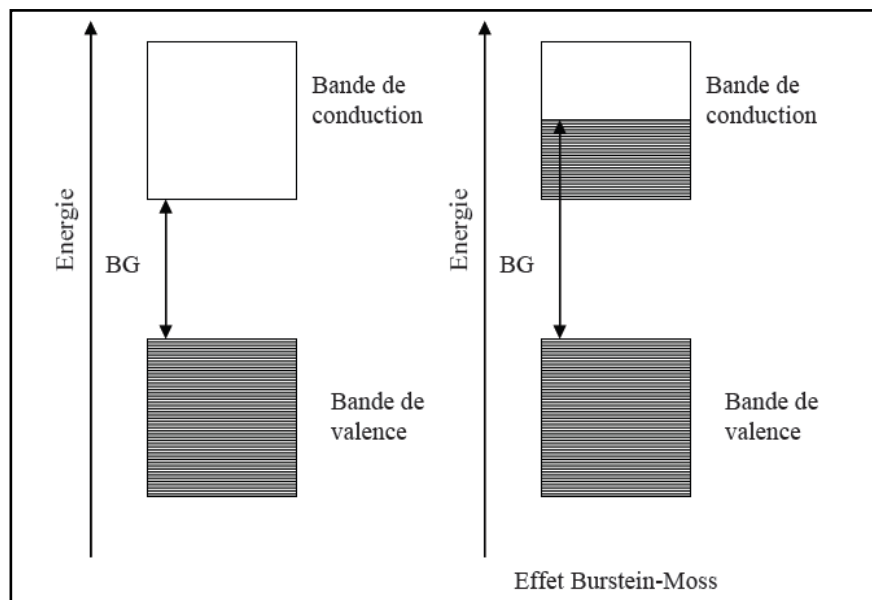


Figure 3.18: Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur

### 3.3.4 Calcul de l'indice de réfraction

Les valeurs de l'indice de réfraction sont calculées à partir la relation de Ravindra suivante :

$$n = 4.08 - 0.62 \times E_g \quad (3.14)$$

À l'aide de cette relation on peut mesurer la valeur de l'indice de réfraction  $n$ . Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 3.6 suivant

Tableau 3.6 : Indice de réfraction des couches minces ZnO en fonction du taux de dopage

| Dopants | L'indice de réfraction |
|---------|------------------------|
| Pur     | 2,065                  |
| 5% Li   | 2,0464                 |
| 10% Li  | 2,0588                 |
| 15% Li  | 2,0588                 |

La Figure 3.19 ci-dessous représente la variation de l'indice de réfraction en fonction du taux de dopage.

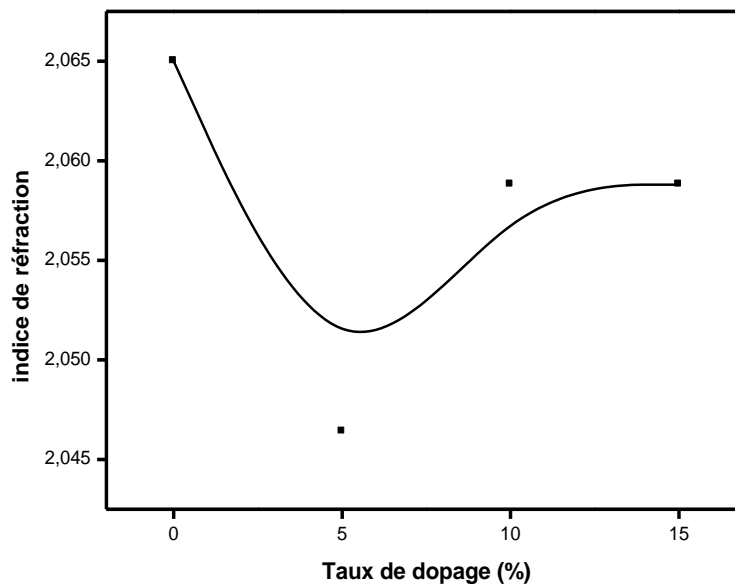


Figure 3.19 : représente la variation de l'indice de réfraction des couches minces du ZnO en fonction du taux de dopage.

Nous constatons que l'indice de réfraction augmente/diminue avec le taux de dopage en Lithium. En effet, il s'étale entre 2,0464 pour ZnO à 5% Li et 2,065 pour ZnO à 0% Li. Ces valeurs sont globalement en bon accord avec ceux données par la littérature.

### 3.3.5 Détermination de l'énergie d'Urbach (Désordre)

Dans les matériaux cristallins l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angle de liaison se produisent dans le matériau, il y a apparition de ce qu'on appelle « un désordre »

Dans ce cas, les bandes décrites dans le cas de réseau cristallin et délimitées par  $E_V$  et  $E_C$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour les énergies supérieures à  $E_V$  et inférieures à  $E_C$ , se trouvent les états étendus.

Lorsque le désordre devient trop important par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau, les queues peuvent s'empiéter. Il a défini alors la notion de paramètre d'Urbach qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les localisés de la bande de conduction.

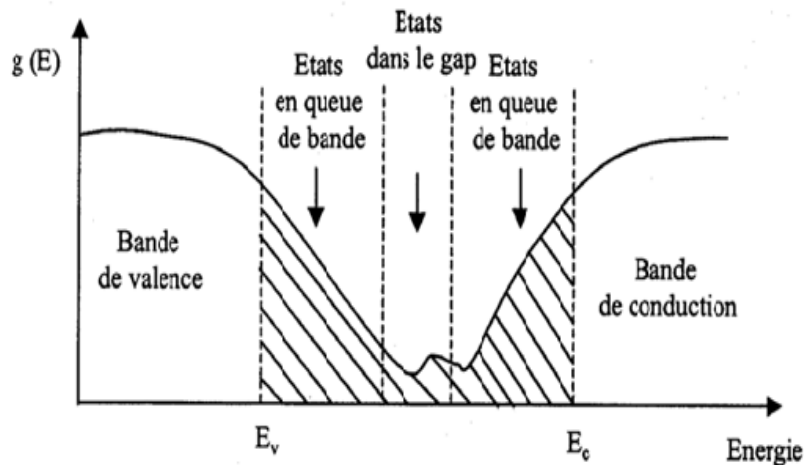


Figure 3.20: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes: empiètement des queues dans les bandes.

L'énergie d'Urbach est reliée à la pente des queues de bandes des états localisés qui s'étendent dans le gap, cette valeur est donc une image du désordre dans le réseau ; plus l'énergie d'Urbach est importante plus la densité d'états localisés s'étend profondément dans le gap et plus les défauts du film sont importants.

D'après le coefficient d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3.15)$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_U} \quad (3.16)$$



$$\ln \alpha = \left(\frac{1}{E_U}\right) hv + \ln \alpha_0 \quad (3.17)$$

$E_U$  : L'énergie d'Urbach

À partir des spectres de transmittance En trace  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$  pour déterminer la valeur de  $E_U$ . nous avons déduit le désordre  $E_U$  dans les couches minces de ZnO pur et dopé Li.

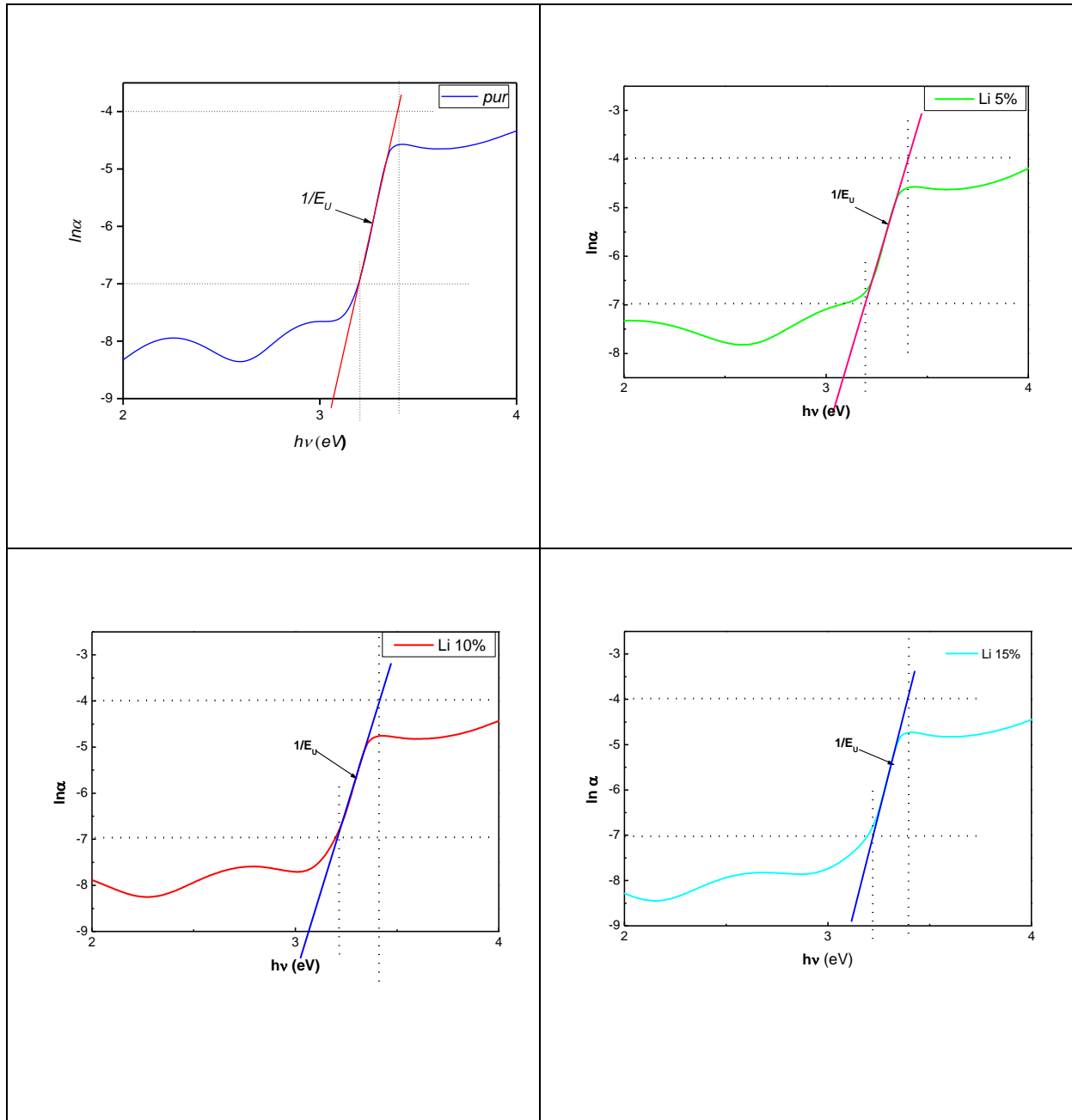


Figure 3.21 : Détermination de l'énergie d'Urbach.

Les valeurs de l'énergie d'Urbach  $E_U$  en fonction du taux de dopage en Li sont groupées dans le tableau 3.7 et tracées sur la Figure 3.22

| Dopants | $E_U$ (eV) |
|---------|------------|
| Pur     | 0,062      |
| 5%      | 0,076      |
| 10%     | 0,066      |
| 15%     | 0,056      |

Tableau 3.7: L'énergie d'Urbach  $E_u$  des couches minces ZnO en fonction de taux de dopage.

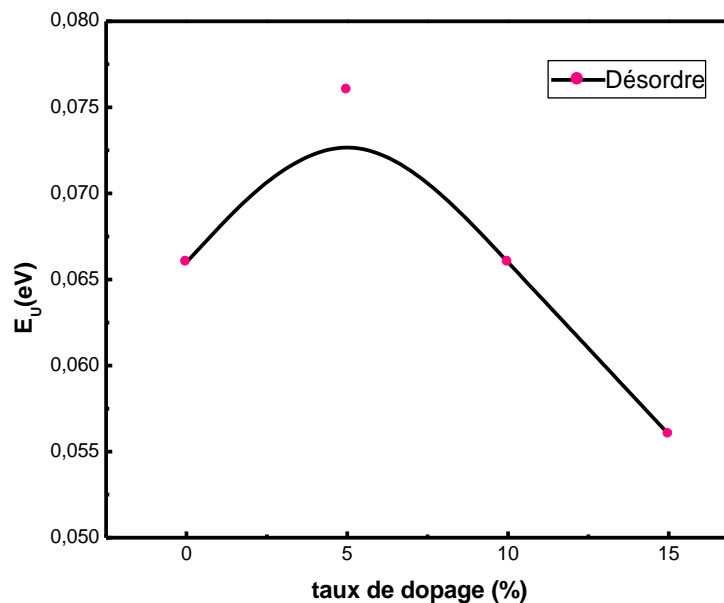


Figure 3.22: Variation de l'énergie d'Urbach en fonction du dopage.

La Figure 3.22 montre une diminution du désordre entre les dopages 5 et 15% en lithium, cette diminution est compatible avec l'augmentation de l'épaisseur.

### 3.4 Propriété électrique

#### 3.4.1 Technique de mesure de la résistivité électrique

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Cette méthode est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction

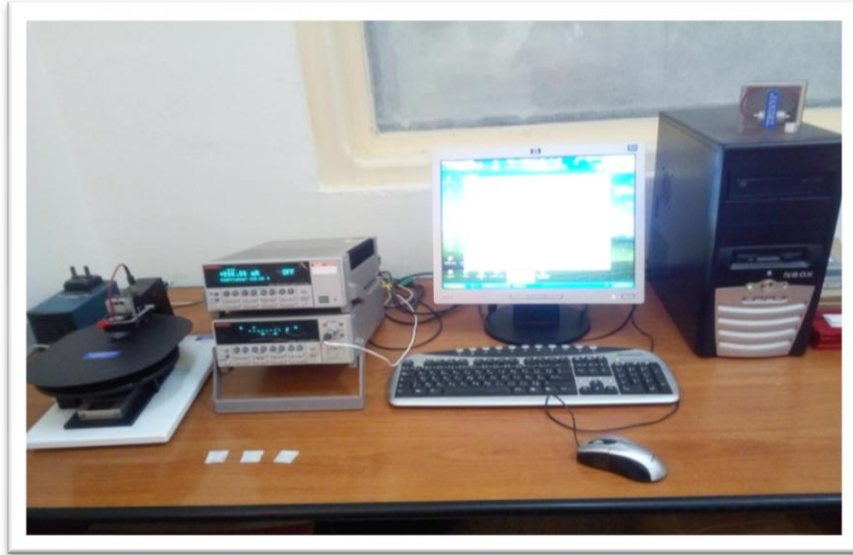


Figure 3.23: Dispositif de mesure de la résistivité par la méthode quatre pointes.

Cette technique utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée  $R_{\blacksquare}$  très rapidement couplées à une mesure d'épaisseur pour déterminer la résistivité ( $\rho$ ) des films et /ou d'un semi conducteur massif. Ces derniers sont donnés par la relation :

$$R_{\blacksquare} = 4.53 * \frac{V}{I} \quad (3.18)$$

et

$$R_{\blacksquare} = \frac{\rho}{e} \quad (3.19)$$

Donc

$$\rho = 4.53 * e * \frac{V}{I} \quad (3.20)$$

V : représentant la tension mesurée (v) ;

I : le courant imposé (A) et l'épaisseur e des films (cm) ;

R: Resistance carrée exprimée en  $\Omega.cm$  ;

$\rho$ : Résistivité exprimée en  $\Omega.cm$  ;

e: Épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

### 3.4.2 Calcul de la résistivité électrique avant et après recuit

L'effet de dopage en lithium sur la résistivité électrique de couches minces de ZnO avant et après recuit a été étudié. Les mesures sont faites par la méthode des quatre points à l'aide la relation (3.20).

Les résultats numériques des calculs de la résistivité  $\rho$  en fonction de taux de dopage sont donnés dans le Tableau 3.8.

| Dopage (%Li)  | 0     | 5      | 10     | 15     |
|---|-------|--------|--------|--------|
| Résistivité avant recuit ( $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | 8,278 | 8,271  | 13,190 | 7,896  |
| Résistivité après recuit ( $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | 6,918 | 41,106 | 21,068 | 21,151 |

Tableau 3.8 : Les valeurs de la résistivité électrique  $\rho$  mesurées par la méthode de quatre points.

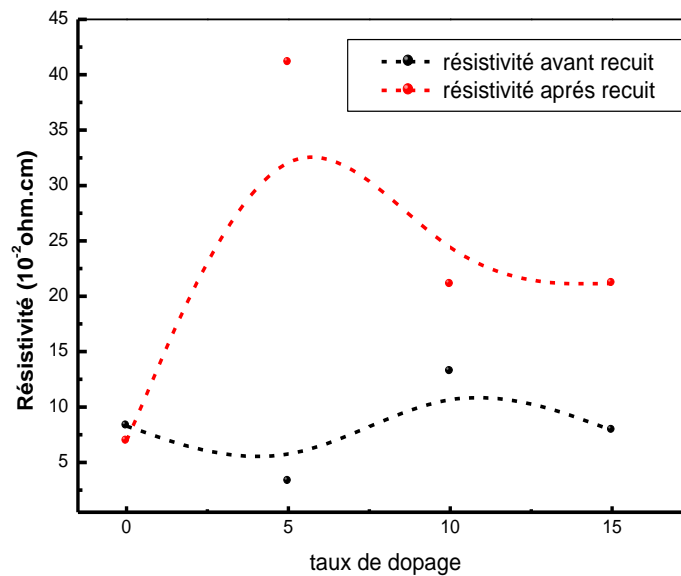


Figure 3.24 : Variation de la résistivité électrique de ZnO en fonction de taux de dopage en lithium.

D'après la Figure 3.24, on constate que toutes les couches avec les différentes concentrations du dopant, ont une résistivité du même ordre de grandeur de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Pour les échantillons non recuits, le minimum de résistivité est atteint pour le dopage de 5% en Li avec une valeur de  $3,271 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . On constate aussi que la résistivité ( $\rho$ ) de couche de ZnO non dopé a la valeur de  $8,278 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . Avec le dopage elle diminue jusqu'à atteindre la valeur de  $3,271 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  pour 5 % en Li puis commence à augmenter à un maximum de  $13,190 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  pour 10% en dopage.

La diminution de la résistivité pour les couches dopées 15% Li peut être interprétée par l'amélioration de la cristallinité comme le montre les résultats de la DRX et l'augmentation de la taille des grains.

Après recuit on constate que le traitement thermique post dépôt influe sur la résistivité électrique des films ZnO purs et dopés Li. On remarque une augmentation de la résistivité. les mêmes résultats ont été trouvé par L.M. Trinca et al.

Asmar et al. [12] ont attribué cette augmentation à l'oxydation du ZnO durant le recuit en présence d'air. Ils ont montré que la résistivité du ZnO peut avoir des valeurs de  $1,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $1,3 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  pour des températures de recuit post dépôt de 27 °C, 550 °C et 750 °C respectivement.



**Les références**

- [1] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1117
- [2] M. Ardyanian, N. Sedigh, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 1309
- [3] M. Salah, S. Azizi, A. Boukhachem, C. Khaldi, M. Amlouk, J. Lamloumi, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 10439.
- [4] R.A. Rakkesh, S. Balkumar, *Process Appl. Ceram.* 8 (2014) 7.
- [5] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 1974; 35:613.
- [6] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* (1981), 6-11.
- [7] T.B. Bateman, *Applied Physics*, 33 (11) (1962) 3309.
- [8] A. BOUGRINE, A. EL HICHOU, M. ADDOU, J. EBOOTHÉ, A. KACHOUNA, M. TROYON, *Material Chemistry and Physics.* 80 (2003) 438-445.
- [9] B. D. Vreizbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, « *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system* », *Phys. Status Solidi B*, 2015, p. 1-11
- [10] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar energy materials & solar cell.*
- [11] *John.C Inkson (1984). "ch. 9.5, page 210". Many-Body Theory of Solids. ISBN 0-306-41326-4.*
- [12] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films, *Thin Solid Films* 473 (2005) pp. 49-53.

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude des couches minces ZnO dopé au Lithium, élaborées par le spray pneumatique. Le but de ce travail est d'étudier essentiellement les effets du dopage par le Lithium sur les propriétés structurales, optique et électriques des couches minces réalisées.

Les conditions expérimentales de cette technique qui se fait en atmosphère à l'air libre ont une grande influence sur les propriétés physiques des couches minces élaborées. Ils ont été optimisés dans des travaux ultérieurs.

Les échantillons ont été déposés sur des substrats en verre, à une température de 380°C. Deux solutions ont été indépendamment préparées, l'une à base de Zinc et l'autre à base de Lithium en utilisant l'acétate de Zinc comme source des cations  $Zn^{2+}$  et le chlorure de Lithium comme source des cations  $Li^{1+}$  (dopant). La source d'oxygène est puisée à partir de l'air comprimée.

L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations. La diffraction des rayons X nous a permis l'étude structurale pour déduire les paramètres de maille, la taille des cristallites et les contraintes. La spectroscopie UV-Visible et grâce aux spectres de transmittance nous a permis de calculer le gap optique, l'indice de réfraction et le désordre. De plus cette technique nous a permis de calculer les épaisseurs de nos couches minces. La résistivité électrique de ces couches a été mesurée par la méthode des quatre pointes.

L'analyse structurale nous révèle que nos couches minces ZnO non dopés et dopés obtenues sont polycristallines avec une structure hexagonale de type wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. La position des pics de nos échantillons subit un léger décalage. Les spectres de diffraction montrent que le dopage n'a pas une grande influence sur la structure cristalline puisque les valeurs calculées de l'axe c sont proches de la valeur théorique. Le dopage améliore la cristallinité des couches étant donné que la taille des cristallites a augmenté comparativement à sa taille pour la couche mince ZnO non dopé. Les valeurs des contraintes sont toutes négatives ce qui suggère la présence de contraintes compressives.

L'étude des spectres de la transmission optique ont montré que les couches présentent une transparence comprise entre 75 et 90% dans le visible, il faut noter aussi que la présence



des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant que nos films ont des surfaces lisses et homogènes. Ils nous ont permis de déduire les valeurs des épaisseurs. Les méthodes d'extrapolation de Tauc et de dérivée pour calculer le gap optique montre que le dopage n'a pas une influence sur ce gap puisque ces valeurs varient entre 3,25 à 3,28 eV en restant proche de la valeur théorique 3,3 eV. Notons que la plus grande valeur de désordre est atteint dans le cas de la couche dopée à 5% Li.

La résistivité électrique pour tous nos échantillons est de l'ordre  $10^{-2}$  ( $\Omega$ .cm). Il faut noter que cette résistivité a augmenté après recuit.

Finalement, on peut dire que nos échantillons présentent des qualités de grande transparence dans le visible et de résistivité électrique acceptable deux critères qui peuvent leur attribuer le titre TCO nécessaire pour une application photovoltaïque.

## Résumé

L'intérêt croissant pour les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques s'est accentué ces dernières années. Les couches minces attirent une attention considérable dans ce contexte, elles sont actuellement très étudiées en raison de leur application forte et potentielle. L'oxyde de zinc ZnO est un candidat bien connu et approprié pour la couche d'oxyde transparent conductrice (TCO) des cellules solaires à base de films minces.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques de films minces de ZnO purs et dopés au lithium pour différents pourcentages (5%, 10% et 15%). Nos échantillons sont déposés avec une méthode de spray pyrolyse pneumatique qui utilise l'air comme gaz vecteur.

Les mesures DRX révèlent que toutes les couches sont polycristallines et que les atomes sont disposés dans une structure wurtzite avec l'orientation préférentielle (002). Tous les films présentent un pourcentage élevé de transmittance dans le visible d'environ 80%, avec des franges d'interférences dans tous les échantillons. La valeur de la bande interdite optique ne change pas beaucoup et l'énergie d'Urbach diminue avec le dopage. La résistivité des films LZO a une valeur moyenne de  $10^{-2}$  ohm.cm. Elle augmente après le recuit des échantillons à 500 ° C pendant une heure et demie.

D'après ces résultats, nos échantillons semblent être un bon candidat comme matériau TCO et approprié pour les applications photovoltaïques.

## ملخص

الاهتمام المتزايد تجاه الأجهزة الضوئية والأجهزة الإلكترونية البصرية قد تحسن في السنوات الأخيرة. تحظى الأفلام الرقيقة باهتمام كبير في هذا السياق ، حيث يتم دراستها حالياً بشكل كبير بسبب تطبيقها القوي و المتشعبة. أكسيد الزنك ZnO هو مرشح مناسب معروف لطبقة أكسيد موصل شفاف (TCO) من الخلايا الشمسية المركبة ذات الأغشية الرقيقة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة من ZnO المخدرة والمنشطة بالليثيوم لنسب مئوية مختلفة (5% و 10% و 15%). وترسب عينات بطريقة رذاذ الانحلال الحراري و المستخدم للهواء كغاز ناقل.

تكشف دراسات XRD أن جميع الطبقات متعددة الكريستالات وأن الذرات مرتبة في هيكل ورزيت ذي اتجاه تفضيلي (002). تُظهر جميع الأفلام نسبة نفاذية عالية تبلغ حوالي 80% في النطاق المرئي مع هامش التداخل في جميع العينات. لا تتغير قيمة فجوة النطاق البصري كثيراً وتنخفض طاقة Urbach مع تزايد نسبة التطعيم. معدل مقاومة أفلام LZO يبلغ متوسط قيمة  $10^{-2}$  أوم-سم. يزداد بعد تعرض العينات لدرجة حرارة تساوي 500 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف.

من خلال هذه النتائج ، يبدو أن عيناتنا مرشحة جيدة كمادة TCO والأنسب لتطبيقات المجال الكهروضوئية.

## **Abstract**

The growing interest towards photovoltaic and optoelectronic devices has improved in the recent years. The thin films take the considerable attention in this context, they are currently highly studied because of its strong and potential application. The zinc oxide **ZnO** is a well known suitable candidate for the Transparent Conducting Oxide (**TCO**) layer of thin film compound solar cells.

The objective of this work is to study the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films pur and doped with Lithium for different percentages ( 5%, 10% et 15%) . Our samples are deposited with pneumatic spray pyrolysis method witch uses air as carrier gas.

The XRD studies reveals that all the layers are polycrystalline and the atoms are arranged in a wurtzite structure with the preferential orientation (002). All films exhibit a high transmittance percentage around 80 % in the visible range with interferences fringe in all samples .The value of the optical band gap do not change a lot and the Urbach energy decreases with doping. The resistivity of the LZO films has an average value of  $10^{-2}$  ohm.cm. It increases after the annealing of samples at 500°C for one hour and half.

From these results, our samples seem to be a good candidate of TCO material and most suitable for photovoltaic field applications.